β-NMR-Untersuchungen und Modell zur umladungsinduzierten Dynamik von interstitiellem Bor in Silizium

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

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dirk Peters
aus Fredeburg

Marburg / Lahn
2002

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
angenommen am 24.10.2002

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Ackermann

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. H. J. Jänsch

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2002

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 : Einleitung **1**

Kapitel 2 : Experimentelle und theoretische Grundlagen der β-NMR **4**

2.1 Die β-NMR Methode----------4

2.2 Zusammenhang zwischen Asymmetrie und Polarisation----------5

2.3 Experiment-Realisierung----------8

2.3.1 Experimenteller Basisaufbau----------8

2.3.2 Erweiterter Aufbau: optische Komponenten----------10

2.4 Besonderheiten der Methode---------- 10

2.5 Energieniveaus und Resonanzlinien----------12

2.6 Detektion von Sonden-Bewegung ---------- 15

Kapitel 3 : Charakterisierung der Proben **19**

3.1 Befestigung und Orientierung der Proben ----------21

3.2 Beeinflussung der Grunddotierung durch die Implantation ---------- 22

3.2.1 CV-Messungen ----------22

3.2.2 Ursachen der Grunddotierungsbeeinflussung---------- 29

Kapitel 4 : Das System Bor in Si - Einführung **32**

4.1 Substitutionelles Bor in Si ---------- 33

4.2 Interstitielles Bor in Si----------33

4.2.1 Elektronische Eigenschaften des B_i-Defekts ---------- 35

4.2.2 Frühere β-NMR-Ergebnisse zum Wanderungsverhalten von B_i ---------- 36

Kapitel 5 : β-NMR-Messungen **38**

5.1 Integrale Gesamtasymmetrie in Abhängigkeit von der Temperatur ---------- 38

5.1.1 n-Typ Probe 5d ---------- 40

5.1.2 p-Typ Proben 2b/2c ---------- 42

5.1.3 p^+-Proben 1a/1b ---------- 43

5.1.4 n^+-Probe 6 ---------- 45

5.2 Temperatur-induzierte Reorientierung von interstitiellem Bor ---------- 46

5.3 Licht-induzierte Reorientierung von interstitiellem Bor ---------- 48

5.4 Interstitielles Bor in stark *n*-leitendem Silizium ---------- 52

Kapitel 6 : Ladungsträgerunterstützte Wanderung 55

6.1 Möglichkeiten ladungsträgerbeeinflusster Defekt-Bewegung ---------- 58

6.1.1 Ladungszustand-Mechanismus----------58

6.1.2 Bourgoin-Corbett Mechanismus (BC) ----------58

6.1.3 Rekombinationsbeschleunigte Bewegung ---------- 60

6.2 Sprungratendetektion des interstitiellen Bors---------- 63

6.3 Shockley-Read-Hall-Ansatz zur ladungsträgerinduzierten Reorientierung-------67

Kapitel 7 : Anwendung des SRH-Modells auf Messungen am interstitiellen Bor 73

7.1 Beschreibung der Daten mit dem Modell rein thermisch aktivierter Reorientierungssprünge (*csm*-Ansatz) ----------76

7.2 Datenanpassung mit dem p-0-p-Modell----------83

7.3 Datenanpassung mit dem p-m-p Modell----------85

7.4 Beschreibung von lichtintensitätsabhängigen Messungen mit dem *csm*-Modell 85

7.5 Anwendung des *csm*-Modells auf die Gesamtasymmetrie-Daten----------89

Kapitel 8 : Diskussion und Schlussfolgerungen 94

8.1 Leitfähigkeitstyp-Konvertierung von bestrahltem *p*-Si ----------94

8.2 Analyse der ladungsträgerinduzierten Reorientierungsraten---------- 95

8.3 Vergleich mit DLTS-Arbeiten zum Ausheilen von interstitiellem Bor in Si----104

8.4 Mikroskopisches Bild von Defekt-Konfigurationen und ladungsträgerinduzierter Wanderung----------107

8.5 Schlussfolgerung----------119

Anhang A----------**120**

Anhang B----------**121**

Anhang C---------- **123**

Literaturverzeichnis ---------- **i**

Kapitel 1 : Einleitung

Bor ist das bedeutendste Dotierelement in der Halbleiter-Bauelementefabrikation auf Silizium-Basis. Das Verständnis seines Diffusionsverhaltens ist deshalb wesentlich zur Modellierung von Fabrikationsprozessen, wie z.B. der technologisch bedeutsamen Ionen-Implantation zur Dotierung von Halbleitern und der Dotierung mittels Eindiffundieren selbst. Andererseits kann ungewolltes Diffundieren in manche Bereiche des Halbleitermaterials zu Schädigungen und Degradation führen, so dass Kenntnisse zur Entstehung und Vermeidung dieser Prozesse wichtig sind.

Trotz der enormen technologischen Bedeutung des Systems Bor in Silizium und zahlreicher experimenteller wie theoretischer Arbeiten zu diesem Thema, ist der mikroskopische Mechanismus der B-Diffusion bis heute noch nicht genau verstanden.

Die mikroskopischen Eigenschaften von interstitiellem Bor (B_i) in Silizium wurden insbesondere von Watkins und Mitarbeitern experimentell mittels ESR- und DLTS-Messungen untersucht ([Wat 75], [Har 86], [Har 87]). Interstitielles Bor wurde dort jedoch nicht durch in-situ-Implantation wie in unserem Experiment (s. Kap. 2) erzeugt, sondern durch Elektronen-Bestrahlung bei kryogenen Temperaturen bereits B-dotierter Proben.

Auch aus unserer Arbeitsgruppe selbst existieren mehrere Arbeiten zum System B in Si und speziell zu interstitiellem B in Si (s. z.B. [Fis 91], [Fra 93], [Fra 94 a, b]). Deren wesentliche Ergebnisse werden im Laufe dieser Arbeit vorgestellt. In Anbetracht neuerer Erkenntnisse können nun frühere Interpretationen erweitert und neu bewertet werden.

Die wesentliche Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird, ist die Induzierung von Reorientierungs-Sprungprozessen unter Einfluss von Ladungsträgern.

Ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Typen ladungsträgerinduzierter Wanderungsmechanismen ist nicht nur aus Sicht der reinen Grundlagenforschung von erheblichem Interesse. Es ist darüber hinaus unbedingt erforderlich in Hinblick auf

Degradationserscheinungen in Halbleitern, besonders für opto-elektronische und, gerade im Fall des Siliziums, für photovoltaische Anwendungen.

In diesem Zusammenhang kommt auch ein weiterer Aspekt dieser Arbeit zum Tragen, nämlich die Beobachtung des Einflusses von Strahlenschäden auf die elektronischen Eigenschaften von Silizium. Das Thema steht nicht zwingend in Zusammenhang mit dem Schwerpunktthema dieser Arbeit, der Dynamik von interstitiellem Bor in Si. Vielmehr stellt es einen eigenen, in aktueller Literatur ebenfalls stark diskutierten, Forschungsbereich dar (vgl. z.B. [Kha 00]). Da jedoch die β-NMR-Untersuchungen zur B_i-Reorientierung eine hohe Sensitivität auf durch Implantation verursachten Strahlenschaden aufweisen, berührt die Arbeit auch dieses benachbarte Forschungsgebiet.

Die Untersuchungsmethode, mit der das dynamische Verhalten von B_i in Si gemessen wurde, ist die als Implantations-β-NMR (beta-radiation detected nuclear magnetic resonance: β-strahlungsdetektierte kernmagnetische Resonanz) bezeichnete Methode, eine besondere Variante der klassischen NMR.

β-NMR ist als eine nukleare Sondenmethode geeignet zur Untersuchung von Einbauplätzen und der Dynamik implantierter Ionen in Festkörpern. Insbesondere läßt sich mit ihr das dynamische Verhalten von implantiertem Bor in Silizium hervorragend untersuchen.

In einem gegenüber früher (s. z.B. [Mai 92]) erweiterten Messaufbau besteht u.a. die Möglichkeit zur Lichtbestrahlung der Probe während der Bor-Implantation. Die dabei auftretenden Effekte bzgl. der Messungen an interstitiellem Bor in Silizium wurden in einer Arbeit der Arbeitsgruppe erstmals von Marbach beobachtet [Mar 93]. Die Bedeutung dieser „Licht-Effekte“ und der Zusammenhang mit Diffusionsverstärkung von interstitiellem Bor, werden nun erstmals anhand neuer und erweiterter systematischer Untersuchungen erklärt.

Insbesondere wird ein theoretisches Modell vorgestellt, das auf der Störstellen-Rekombinationsstatistik von Ladungsträgern nach Shockley, Read und Hall (SRH-Statistik, [Sho 52] und [Hal 52]) basiert.

Es zeigt sich, dass hiermit eine sehr gute Beschreibung unserer Messungen möglich ist, wodurch ein quantitatives Verständnis der Korrelation von Ladungsträger-Umladeraten und hieraus resultierenden B_i-Sprungraten erhalten wird.

Kapitel 2 : Experimentelle und theoretische Grundlagen

2.1 Die β-NMR Methode

Die β-NMR-Messtechnik ist eine Methode der Nuklearen Festkörperphysik. Mit ihr lassen sich mikroskopische Eigenschaften von implantierten Sondenatomen, sowie deren Wechselwirkungen mit inneren Feldern des Wirts-Kristalls und mit externen Feldern untersuchen. Insbesondere können Informationen über den Einbauplatz der implantierten Sonden gewonnen werden. Weiterhin ist es möglich, über das dynamische Verhalten, d.h. die mikroskopische Bewegung im Kristallgitter, sowie über die nähere Umgebung der Sonde (z.B. Gitterdefekte) Aussagen machen zu können.

Aufbauend auf dem Nachweis der Paritätsverletzung bei der schwachen Wechselwirkung[1] durch Wu ([Wu 57]) gelang es Connor erstmals β-Strahlung in einem NMR-Experiment als Polarisationsnachweis einzusetzen [Con 59]. Damit ergab sich eine mögliche Nutzung dieser Eigenschaft β-aktiver Kerne für die Untersuchung festkörperphysikalischer Fragestellungen. In [Ack 83] wird eine ausführliche Beschreibung der β-NMR-Methode und der verschiedenen Arten zur Erzeugung kernspinpolarisierter radioaktiver Sonden gegeben.

Die Erzeugungsmethode von kernspinpolarisiertem ^{12}B, die in der hier vorgestellten Arbeit verwendet wurde, ist eine Kernreaktion, die durch den Beschuss hochenergetischer Ionen (in diesem Fall Deuteronen d^+) auf ein geeignetes Targetmaterial (hier: ^{11}B) und anschließender Rückstoßimplantation erzielt wird. Diese, auch als Beschleuniger- oder Implantation-β-NMR bezeichnete Variante, wird seit langem in unserer AG zur Untersuchung an Metallen und Halbleitern verwendet. Einen umfassenden Überblick der Anwendung dieser Methode zur Untersuchung von Punktdefekten in Halbleitern findet man z.B. bei [Itt 93] und [Itt 99].

[1] Gemeint ist damit die asymmetrische Zerfallscharakteristik: Der β-Zerfall erfolgt bevorzugt parallel oder antiparallel zur Polarisationsrichtung polarisierter Kerne.

2.2 Zusammenhang zwischen Asymmetrie und Polarisation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung des Systems Bor in Si wurde ausschließlich das β-zerfallende Isotop ^{12}B (Lebensdauer τ = 29,4 ms, Kernspin I = 1) als Sonde verwendet. Es lässt sich durch eine Kernreaktion ^{11}B(d, p)^{12}B erzeugen, indem ein unpolarisierter d^+-Strahl mit einer Energie E_d = 1,5 MeV auf ein dünnes Target aus natürlichem Bor (80 % ^{11}B, 20 % ^{10}B) trifft. Durch die Kernreaktion bekommt das ^{12}B-Atom einen Impuls, der zum Verlassen des Targets und zur Implantation in die etwa 5 cm entfernte Probe ausreicht. Durch selektives Ausblenden der Sondenatome bis auf einen Rückstoßwinkel bzgl. des d^+-Strahls von 45 ± 6 ° wird ein polarisiertes Kernensemble erhalten, das in die Probe gelangt. Die benutzten, nach [Pfe 67] und [Tan 76] optimalen, Parameter Einschussenergie E_d und Rückstoßwinkel führen zu einer maximalen dipolaren Polarisation, deren Richtung senkrecht zu der von d^+-Strahl- und Rückstoßrichtung aufgespannten Ebene steht [Cha 59].

Die longitudinale dipolare Polarisation P eines Kernensembles mit Kernspin I ist definiert als:

$$P = \frac{1}{I} \sum_{m=-I}^{I} m \cdot p_m \tag{2.1}$$

wobei: m = magnetische Quantenzahl,

p_m = relative Besetzungszahl,

I = Kernspin (= 1 für ^{12}B).

Die für uns relevante Besetzungswahrscheinlichkeit der m-Unterzustände der Kernspins von

$$p_{-1} = p_0 = 0,3 \; ; \; p_1 = 0,4 \tag{2.2}$$

folgt aus den speziell gewählten Kernreaktions-Parametern E_d = 1,5 MeV und Rückstoßselektionswinkel 45 °. Damit resultiert eine im Experiment beobachtbare max. Polarisation $P = p_1 - p_{-1}$ = 10 %.

^{12}B zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. 20 ms zu ^{12}C:

$$^{12}\mathrm{B} \rightarrow {}^{12}\mathrm{C} + \beta^{-} + \bar{\nu}_e \,. \tag{2.3}$$

Zwischen der Winkelverteilung der emittierten β^--Zerfallsstrahlung und der dipolaren Polarisation gilt nach [Wu 59] der Zusammenhang:

$$W(\alpha) = \frac{\bar{v}}{c} \cdot A \cdot P \cdot \cos(\alpha) \tag{2.4}$$

mit $\bar{v}$ = mittlere Elektronengeschwindigkeit,

c = Lichtgeschwindigkeit,

A = Asymmetriefaktor des Zerfalls (= -1 für ^{12}B),

α = Winkel zwischen Emissions- und Polarisationsrichtung.

Die Asymmetrie des β-Zerfalls ist definiert als

$$a_\beta = \frac{W(0°) - W(180°)}{W(0°) + W(180°)} \,. \tag{2.5}$$

Dabei ist $W(0°)$ die Winkelverteilung der β-Emission in Richtung Zähler "Nord"[1] und $W(180°)$ die Winkelverteilung in Richtung des Zählers “Süd“. Aus den Gleichungen (2.4) und (2.5) folgt die Proportionalität zwischen Asymmetrie und Polarisation:

$$a_\beta = \frac{\bar{v}}{c} \cdot A \cdot P \,. \tag{2.6}$$

Wegen der direkten Proportionalität werden die Begriffe Asymmetrie und Polarisation im weiteren synonym verwendet.

Reale Messgröße im Experiment sind die in Richtung $\alpha = 0°$ und $\alpha = 180°$ detektierten Zähl-Ereignisse der β-Zerfalls-Elektronen, so dass mit (2.5) gilt

[1] „Nord“ und „Süd“ in Anlehnung an die Pole des statischen Magnetfeldes B_0.

$$a_\beta = \frac{Z(0°) - Z(180°)}{Z(0°) + Z(180°)}. \tag{2.7}$$

Ohne depolarisierende Einflüsse, wie z.B. Hochfrequenzeinstrahlung, stellt $a_\beta =: a_0$ ein integrales Signal aller polarisierten Kerne ohne spektrale Auflösung dar. Berücksichtigt werden muss jedoch, dass i. A. apparative Asymmetrien[1] den Wert a_0 um einen konstanten Offset a_{app} verschieben, so dass gilt

$$a_{\exp} = a_0 + a_{app}\,. \tag{2.8}$$

Zur spektralen Auflösung unterschiedlicher Bor-Spezies wird depolarisierende Hochfrequenz (HF) eingestrahlt, wodurch bei der Resonanzfrequenz des betreffenden ^{12}B-Kerns Asymmetrie vernichtet wird. Falls die Festlegung einer absoluten Asymmetrie-Grundlinie erforderlich ist[2], kann zu jedem gemessenen $a_{\exp}$ unter HF-Einstrahlung $(=: a_{down})$ auch die Asymmetrie $a_{\exp}$ ohne HF-Einstrahlung $(=: a_{up})$ gemessen und die Differenz der beiden Werte gebildet werden:

$$a_{\nu_j} = a_{up} - a_{down_j}\,. \tag{2.9}$$

Die Indizes „up“ und „down“ kennzeichnen den Erhalt, bzw. die Zerstörung der Polarisation (in diesem Fall durch depolarisierende HF), „*j*“ indiziert die jeweilige Resonanzfrequenz .

In dieser Arbeit werden zudem Messungen vorgestellt, in denen eine (teilweise oder ganze) Vernichtung von Polarisation nicht nur durch HF, sondern durch die Folgen von Lichteinstrahlung erzielt wird. Bei diesen „Lichteffekt“-Messungen wird die Asymmetrie einmal ohne Lichteinstrahlung ($a_{o.L.}$) und im nächsten Messpunkt, bei sonst unveränderten Parametern (z.B. zusätzlicher depolarisierender HF zur Detektion der Restasymmetrie), unter Licht (a_{Licht}) gemessen.

---

[1]Verursacht z. B. durch unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektoren, Schwankungen der d^+-Strahllage, unterschiedliche Targetqualität, etc. .

[2] Dieses bedeutet gleichzeitig die Eliminierung apparativer Asymmetrie.

In Analogie zur obigen HF-Referenz (2.9) gilt dann für die durch Licht induzierte Polarisationsänderung Δa_{Licht}:

$$\Delta a_{Licht} = a_{o.L.} - a_{Licht} \; . \tag{2.10}$$

Je nach evtl. eingestrahlter HF bezieht sich Δa_{Licht} nur auf eine bestimmte resonante Kernspezies ($\Delta a_{Licht,j}$) oder, ohne weitere Spezifizierung, auf den Lichteffekt an der integralen Gesamtasymmetrie (=: $\Delta a_{Licht,0}$).

2.3 Experiment-Realisierung

2.3.1 Experimenteller Basisaufbau

Alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurden am Strahlenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Die dort eingesetzte EZR-Ionenstrahlquelle zur Erzeugung des Deuterium-Strahls wird in [Kei 96] vorgestellt. Die Beschleunigung zunächst negativ geladener D^--Ionen erfolgt durch einen Tandem-Beschleuniger (General Ionex-Corp., s. [Arn 77]), den die Ionen, zu d^+ umgeladen, mit 1,5 MeV verlassen. Sie treffen dann im eigentlichen β-NMR-Spektrometer auf das Target aus natürlichem Bor, wo es zur Kernreaktion $^{11}B(d, p)^{12}B$ kommt.

Die Polarisation des nach Rückstoßselektion in die Probe gelangenden ^{12}B-Kernensembles wird durch ein statisches Magnetfeld $\vec{B}_0$, das die Quantisierungsachse vorgibt, aufrechterhalten. Mittels einer die Probe umgebenden HF-Spule können einzelne Übergänge zwischen den *m*-Niveaus induziert werden, die zur Gleichbesetzung und damit zu Polarisationsabbau führen. Die β-Ereignisse des innerhalb der Probe zu ^{12}C zerfallenden ^{12}B werden in Richtung Nord und Süd detektiert und über Lichtleiter zur Signalverstärkung an Photomultiplier (PM) geleitet, um anschließend elektronisch weiterverarbeitet zu werden.

Eine exakte Beschreibung der wesentlichen Messkammer-Bestandteile ist in [Mai 92] enthalten. Zwischenzeitlich vorgenommene Modifikationen betreffen z.B. Geometrieveränderungen der HF-Spule sowie den Tieftemperaturaufbau, der in seiner aktuellen Version in [Thi 98] vorgestellt wird. Die ursprüngliche Detektoreinheit wurde während

der Messungen zu dieser Arbeit durch eine Variante ersetzt, in der die Szintillatoren direkt über kurze Plexiglasstreifen an neue, magnetfeldtauglich einsetzbare PM, angekoppelt werden. Hierdurch konnte vor allem ein deutlich besseres Signal-Rauschverhältnis der einzelnen Pulse erzielt werden. Ein Prinzipbild des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 2.1.

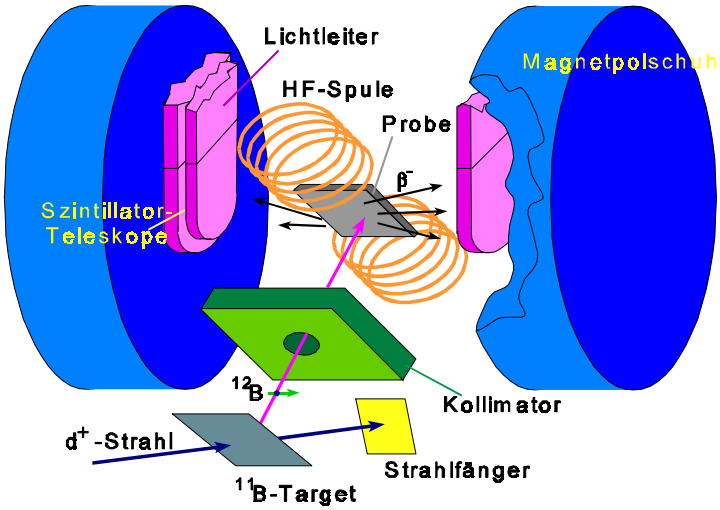


Abb. 2.1: Prinzipbild des Experimentaufbaus (aus [Mai 98]).

Die Bor-Targets bestehen in der aktuellen Variante aus einer ca. 7500 Å dünnen Aluminium-Folie, auf die ^{nat}B (Schichtdicke ca. 4500 Å) aufgedampft wurde. Der gesamte Folientargetbereich mit der verwendeten Geometrie für die Strahlausblendung wird in [Mai 92] beschrieben. Leichte Modifikationen werden in [Fül 98] erläutert. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit dieser Variante der „Folientargets“ zur ^{12}B-Produktion durchgeführt.

Das ebenfalls in [Fül 98] beschriebene „massive“ oder „Reflexions“-Target, bei dem die ^{nat}B-Schicht auf ein Tantalblech aufgedampft wurde, kam hier nicht mehr zum Einsatz. Rezzaki hat gezeigt [Rez 99], dass beim massiven Target ein relativ zum Folientarget um den Faktor 10^3 bis 10^4 größerer Anteil des d^+-Primärstrahls rückgestreut und in die Probe implantiert wird. Der dadurch erzeugte Strahlenschaden führte wegen großer Verringerung der Ladungsträger-Lebensdauer zu einer Unterdrückung der Asymmetrie-Beeinflussung durch Lichteinstrahlung. Gerade diese „Negativ“-Messungen des

Lichteffekts haben jedoch im Nachhinein zum Verständnis der Ursachen des Lichteinflusses auf das B_i^+-Signal beigetragen.

2.3.2 Erweiterter Aufbau: optische Komponenten

Erste Experimenterweiterungen, durch die es möglich wurde, während der Messung, und damit unter Implantationsbedingungen im Hochvakuum, die Probe temporär mit Licht zu bestrahlen, werden in [Mar 93] vorgestellt. Hier wurde erstmals ein Aufbau eingesetzt, in dem sich eine Halogenlampe außerhalb der Messkammer befand, und das Licht durch ein Quarzglasfenster und über einen reflektierenden Aluminium-Wölbspiegel innerhalb der Kammer auf die Probe geleitet wurde. Diese Variante bietet eine einfache Möglichkeit, wahlweise beliebige Filterkombinationen in den (Licht-) Strahlengang zu bringen, und damit sowohl intensitätsabhängig wie auch spektral aufgelöst messen zu können. Wie bei [Thi 98] erstmals beschrieben, kam als Lichtquelle bei allen in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Licht-Messungen eine 150 W Xe-Kurzbogenlampe zum Einsatz. Mit ihr ist im Vergleich zur Halogenlampe eine höhere Lichtausbeute im UV- und sichtbaren Spektralbereich möglich.

2.4 Besonderheiten der Methode

Wichtige spezielle Merkmale der β-NMR Methode lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Erzeugung aus einer Kernreaktion mit anschließender Winkelselektion liefert hohe Werte für die Kernspinpolarisation (ca. 10%), die unabhängig ist von der um viele Größenordnungen kleineren rein thermischen Gleichgewichtspolarisation eines klassischen NMR-Experimentes ($P \approx 10^{-6}$).

2. Die Implantation erfolgt in situ, d.h. zeitgleich zur Messung der Asymmetrie. Daher sind Implantations-, Ausheil- und Messtemperatur identisch. Temperschritte, die in anderen Experimenten zwischen Implantation und Messung erfolgen können, sind hier aufgrund der kurzen Sondenlebensdauer von τ_β = 29,4 ms nicht möglich.

Andererseits ist das Experiment für Beobachtungen der Sonden-Wechselwirkungen im Zeitfenster zwischen $0{,}1 \cdot \tau_\beta$ und $10 \cdot \tau_\beta$ kurz nach der Implantation besonders sensitiv.

3. Die Energieverteilung der ^{12}B-Ionen resultiert direkt aus der Kernreaktion und dem Winkelbereich der Rückstoßselektion, sowie aus den Energieübertragungen im Reaktionstarget. Eine kontinuierliche Verteilung der kinetischen Energie zwischen 0 und 500 keV [Mai 98] führt zu einer homogenen Implantationstiefe in Si bis ca. 1,2 µm.[1]

4. Ein sehr niedriger erforderlicher ^{12}B-Implantationsfluss von ca. $6 \bullet 10^5$ cm^{-2}s^{-1} entspricht einer Gleichgewichts-Konzentration von lediglich ca. $2 \bullet 10^8$ cm^{-3} im effektiven Probenvolumen. Das bedeutet: Es gibt kein Überlappen der durch die Ionenspuren der Implantation verursachten Defektkaskaden. Eine direkte Wechselwirkung der Sonden sowie verschiedener Schädigungswolken untereinander kann deshalb ausgeschlossen werden. Die Wechselwirkungen mit selbstproduzierten Punktdefekten der eigenen Schädigungskaskade können jedoch Einfluss auf den Einbauplatz und das Diffusions- und Ausheilverhalten des ^{12}B haben. Wie in [Fül 01] beschrieben, kann gerade dieser Aspekt genutzt werden, um die ^{12}B-Sonde selbst die eigene Defektkaskade ausmessen zu lassen.

5. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen des ^{12}B und seines stabilen Zerfallsprodukts ^{12}C beeinflussen speziell diese eingebrachten Verunreinigungen die elektrischen Probeneigenschaften nicht direkt. Eine wesentliche Korrektur wird jedoch gegenüber früheren Annahmen erforderlich: Im Gegensatz zu der in [Fra 94a] herausgestellten Voraussetzung, wird durch weitere implantationsbegleitende Prozesse und Produkte die Grunddotierung bei Halbleiter-Proben unter Umständen beeinflusst. In Kap. 3 und 8 wird diese korrigierte Annahme diskutiert, da sie maßgebliche Konsequenzen auf die in Kap. 7 vorgestellte Datenanpassung hat.

---

[1] Nach Simulation der Implantationsprofile mit dem Programm SRIM [Zie 00].

2.5 Energieniveaus und Resonanzlinien

Quantenmechanisch lässt sich die Wechselwirkung eines Sondenspin Systems *I* mit internen und externen elektromagnetischen Feldern durch einen Spin-Hamiltonoperator beschreiben. Er besteht aus einem Dipol-Anteil H_D für die magnetische Zeeman-WW (ZWW) und einem Quadrupol-Anteil H_Q für die elektrische Quadrupol-WW (QWW):

$$H = H_D + H_Q. \tag{2.11}$$

Für die magnetische Wechselwirkung der Bor-Kerne mit dem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$ gilt für den Fall reiner Zeeman-WW

$$H_D = -gB_0\mu_N I_Z, \tag{2.12}$$

mit g = Kern-g-Faktor, $g(^{12}\mathrm{B}) = +1{,}033$ [Sug 68],

μ_N = Kernmagneton,

I_Z = *z*-Komponente des Kernspins.

Die Ankopplung elektrischer Felder an das Quadrupolmoment eines Kerns erfordert die Anwesenheit eines elektrischen Feldgradienten (EFG). Nur Sonden, die sich auf Plätzen mit nicht-kubischer Symmetrie befinden, erfahren diese elektrische Quadrupol-Wechselwirkung (QWW). Sie führt relativ zum ursprünglichen Zeeman-Spektrum zu einer Verschiebung der Kernspin-Niveaus: Die gestörten Sondenkerne sind nicht mehr bei der Larmorfrequenz ν_L resonant, sondern bei der Frequenz $\nu_{Q1,2} = \nu_L \pm \Delta\nu_Q$ (s. Abb. 2.3). Ist die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung sehr klein gegenüber der magnetischen Dipolwechselwirkung, gilt unter der vereinfachenden Annahme eines rotationssymmetrischen EFG:

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{8I(2I-1)}(3\cos^2\theta - 1)(3I_z^2 - I^2), \tag{2.13}$$

mit Q = ^{12}B-Kernquadrupolmoment,

eq = V_{zz} = größte Komponente des EFG-Tensors,

θ = Winkel zwischen $\vec{B}_0$ und V_{zz}-Richtung.

Aus den Differenzen der Energieeigenwerte $E_m = \langle m | H_D + H_Q | m \rangle$ ergeben sich die Übergangsfrequenzen mit der Energie-Frequenzbeziehung $\Delta E = h\nu$. Die Formeln (2.14) bis (2.17) berücksichtigen hier die Störungsrechnung 2. Ordnung (siehe z.B. [Abr 61]) und dienen lediglich zur Orientierung. In dem in dieser Arbeit angewendeten Formalismus zur Datenauswertung wird die QWW dagegen *exakt* berücksichtigt.

$$\nu = \nu_L + \Delta\nu_Q + \delta\,, \tag{2.14}$$

$$\nu_L = \frac{g\mu_n B_0}{h}\,, \tag{2.15}$$

$$\Delta\nu_Q = \pm\frac{3}{8}\frac{e^2qQ}{h}(3\cos^2\theta - 1)\,, \tag{2.16}$$

$$\delta = \frac{3}{16}\frac{(e^2qQ/h)^2}{\nu_L}\left[\frac{3}{2}\cos^2\theta(1-\cos^2\theta) + \frac{3}{8}(1-\cos^2\theta)^2\right]. \tag{2.17}$$

Die Störungsrechnung erster Ordnung liefert bei der Beschreibung der QWW eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu niedrigeren bzw. höheren Werten um den Betrag $\Delta\nu_Q$ (2.16). e^2qQ/h ist die hierzu direkt proportionale Quadrupol-Kopplungskonstante (QKK) und ein Maß für die Stärke des EFG. In 2. Ordnung Störungsrechnung tritt der Term δ (2.17) in der Resonanzlage (2.14) hinzu. Abb. 2.2 zeigt die durch das Magnetfeld $\vec{B}_0$ hervorgerufene Aufspaltung des I = 1 Kernniveaus unter Berücksichtigung der QWW.

Im Spezialfall eines nicht-kubischen Einbauplatzes mit $\langle 111\rangle$-Defektachse gibt es 4 zum selben Defekt gehörende Plätze unterschiedlicher EFG-Orientierungen $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [\bar{1}\bar{1}1]$, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Dadurch existieren im allgemeinen vier verschiedene Winkel θ zwischen dem äußeren Magnetfeld und diesen 4 EFG-Orientierungen. Im β-NMR-Spektrum erscheint zu jedem Winkel genau eine Resonanz, die dem Übergang vom Energieniveau m = 1 zum Energieniveau m = 0 entspricht. Der Übergang von m = -1 nach m = 0 ist im statischen Fall (d.h. unbewegliche Sonden) für das β-NMR-Experiment nicht detektierbar, da die beiden Zustände gleich besetzt sind und ein Übergang deshalb nicht zu einer Polarisationsänderung führt. Bei allen in dieser Arbeit dargestellten Messungen lag das

äußere Magnetfeld in einer (100)-Ebene der Probe, was mit (2.16) eine zur Larmorresonanz symmetrische Aufspaltung $\Delta\nu_Q$ bedeutet. Für die hier speziell gewählte Orientierung $\vec{B}_0 \| [110]$ sind das die Winkel $\theta = 90°;\ 35,3°;\ 35,3°;\ 90°$ und es resultiert maximale Aufspaltung. Die Symmetrie im β-NMR-Spektrum der Abb. 2.3 ist auf diese symmetrische Verteilung der Winkel θ zurückzuführen. Die Aufspaltung ist für diesen Spezialfall außerdem paarweise gleich (nur 2 verschiedene Winkel θ), so dass im Spektrum lediglich zwei Quadrupolresonanzen, links und rechts, symmetrisch um ν_L auftauchen. Effektiv sind nun also nur zwei Orientierungsklassen A und B desselben Defekts spektral unterscheidbar. Aufgrund der höheren Ordnungen ist die Symmetrie bezüglich ν_L nicht ganz exakt. Beide Frequenzen liegen um ca. 3 kHz zu höheren Frequenzen verschoben.

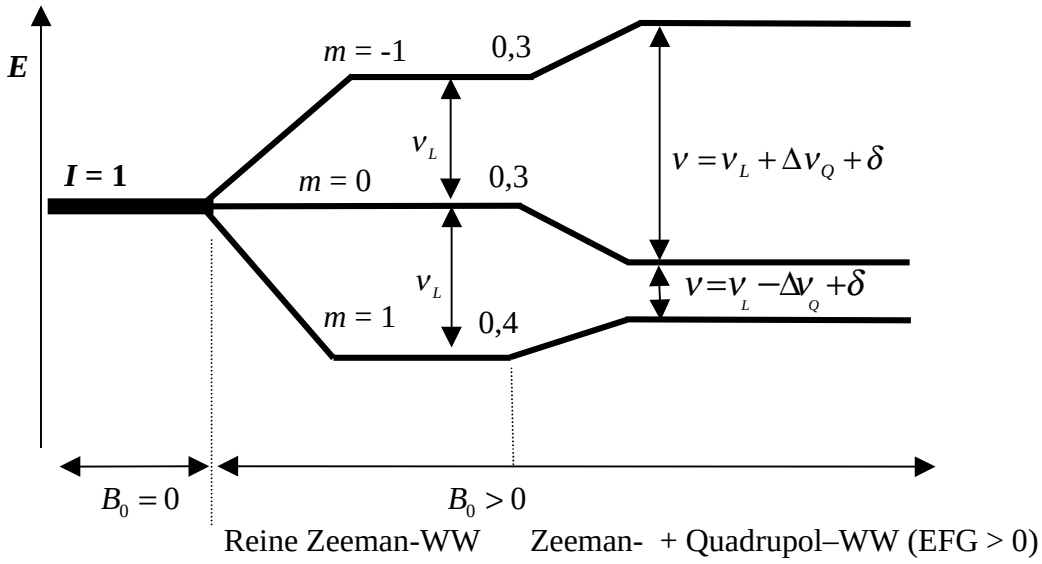
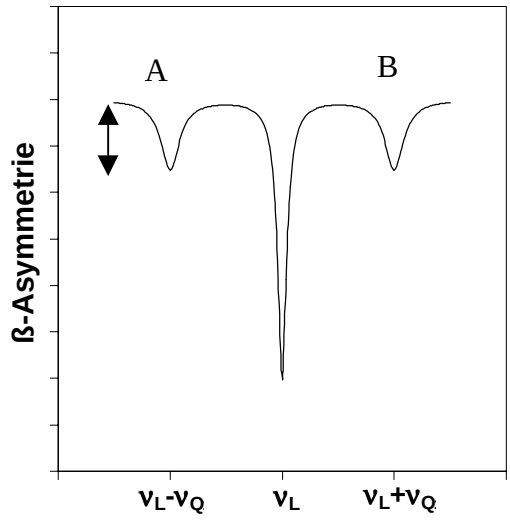


Abb. 2.2: Aufspaltung der Energieniveaus eines Kerns mit Spin $I = 1$ im äußeren Magnetfeld B_0 mit und ohne EFG-Einfluss (Besetzungswahrscheinlichkeiten:0,4 : 0,3 :0,3).



Der Pfeil stellt die Intensität des zu dieser Defektorientierung gehörenden HF-(Depolarisations-) Signals dar (vgl. Kap. 2.6).

Abb.2.3: Schematisches Resonanzspektrum einer β-NMR-Messung von ^{12}B für den Fall, dass das Magnetfeld $\vec{B}_0$ in einer (100)-Ebene des Si-Kristalls liegt. Aufgetragen ist die β-Asymmetrie in Abhängigkeit von der HF-Depolarisationsfrequenz. EFG-behaftetes ^{12}B erscheint resonant als quadrupolar verschobenes Signal. ^{12}B auf kubischen Einbauplätzen (ohne EFG) ist resonant bei der Larmorfrequenz. Im statischen Fall ist bei quadrupolarer Störung nur der Übergang $m = 1$ nach $m = 0$ detektierbar (s. Abb. 2.2).
Die zwei verschiedenen Quadrupol-Resonanzlinien resultieren aus den beiden Klassen von Plätzen (Defektorientierungen) A und B eines Defekts mit <111>-EFG Hauptachse.

2.6 Detektion von Sonden-Bewegung

Das Prinzip zur Detektion der Dynamik eines EFG-behafteten ^{12}B-Defekts durch β-NMR wird z.B. in [Fra 94] erläutert und soll an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt werden.

In Abb. 2.4 a) ist für einen Defekt mit $\langle 111 \rangle$-Defektachse und $\vec{B}_0 \,||\, (100)$ schematisch ein typischer Signalverlauf der Depolarisation durch resonante HF-Einstrahlung in eine der beiden Quadrupol-Resonanzfrequenzen (Plätze A oder Plätze B, s.o.) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Abb. 2.4 b) zeigt den dazu korrelierten Verlauf des Gesamtasymmetrie-Anteils (a_0) der im HF-Signal betrachteten Sondenspezies.

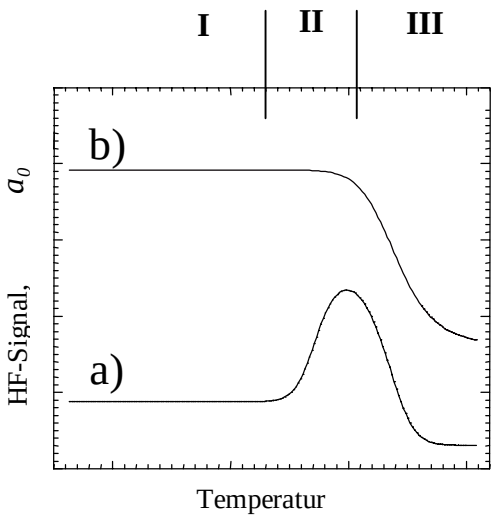


Abb. 2.4: a) Diffusionsinduziertes HF-Depolarisationssignal einer <111>-EFG-behafteten ^{12}B-Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur. HF-Einstrahlung erfolgt bei der Resonanzfrequenz **einer** der beiden unterscheidbaren Orientierungen A oder B.

b) Entsprechender a_0-Signal-Verlauf, resultierend aus der Bewegung der betrachteten ^{12}B-Spezies, was bei hohen Sprungraten (Bereich III) zu quadrupolarer Relaxation führt.

Die HF-Signal Intensität entspricht im statischen Fall gerade dem Anteil der zu einer Defektachse gehörenden Sonden (Bereich I in Abb.2.4). Speziell wenn das Magnetfeld $\vec{B}_0$ in einer (100)-Ebene der Probe liegt, gibt es, wie in Kap. 2.5 beschrieben, nur noch zwei unterscheidbare Orientierungen (Plätze A und B). Der Asymmetrieinhalt einer dieser Linien entspricht für unbewegliches ^{12}B also gerade 25 % aller zum selben Defekt gehörenden Sonden. Kommt es nun während der β-Lebensdauer zu Reorientierungssprüngen zwischen den ausgezeichneten Plätzen A und B, ist ein Intensitätsanstieg des Signals beobachtbar (s. Bereich II in Abb. 2.4). Dieser bewegungsinduzierte Effekt hat zwei Ursachen:

1. Die Anzahl der Kerne, die auf *einem* der beiden Plätze depolarisiert werden können, erhöht sich. Ursache ist, dass ursprünglich (am Ende der Implantationsphase) sich auf Platz A befindende Sonden nun temporär auch die richtige Resonanzbedingung für Platz B erfüllen. Dieses führt zu einem Signalanstieg um einen Faktor 2.

2. Im statischen Fall ist nur ein Quadrupolübergang zwischen den Energieniveaus $m = 1$ und $m = 0$ detektierbar. Wegen der anfänglichen Gleichbesetzung der Niveaus ist der Übergang $m = 0 \rightarrow m = -1$ zunächst unsichtbar, d. h. jeder Platz kann dann nur mit maximal 50 % Polarisation detektiert werden. Zyklischer Platzwechsel

während τ_β führt jedoch zu einem Ausgleich der Besetzungszahlen in allen drei Niveaus. Dadurch kann bei entsprechend hoher Sprungrate auch bei quadrupolar gestörtem ^{12}B 100 % Depolarisation erzielt werden [Fra 94].

Der Unterschied im HF-Depolarisationssignal zwischen unbeweglichen und beweglichen Sonden äußert sich also insgesamt in einer Verstärkung um das Vierfache. Die maximale Amplitude (s. Abb. 2.4 b), die dem Gesamtanteil aller polarisationtragenden Kerne der betrachteten Borspezies entspricht (d.h. allen vier Defektorientierungen), wird jedoch nicht ganz erreicht. Ab einer bestimmten Sprungrate treten (wiederum zwei) Effekte auf, die schon vorher zu einem allmählichen Verlust der Signalintensität führen:

1.) Bei zu großen Sprungraten wird nun die zur Verfügung stehende Wechselwirkungszeit zwischen ^{12}B-Spin und depolarisierendem HF-Feld zu klein, um vollständige Depolarisation zu erzielen.

2.) Gleichzeitig führt schnelle Sondenbewegung zu einem Verlust der zu dieser Borspezies gehörenden Anfangspolarisation, was sich auch in einem Abfall der Gesamtasymmetrie a_0, d.h. unabhängig von irgendeinem Hochfrequenznachweis, zeigt. Ursache hierfür ist der als quadrupolare Relaxation (QR) bezeichnete Polarisationsverlust. Dieser wird durch die ebenfalls depolarisierende Wechselwirkung der mit einem Quadrupolmoment behafteten und sich schnell bewegenden Sonden mit den aus ihrer Sicht schnell fluktuierenden EFG des Wirtsgitters verursacht.

Die QR ist ein Effekt, der nur in einem bestimmten Sprungratenfenster auftritt. Bei weiterer Erhöhung der Sprungrate kann, wenn die betrachtete Spezies grundsätzlich dort existiert, die zugeordnete Polarisation wieder auftreten. Zu betonen ist noch einmal, dass der in Bereich III der Abb. 2.4 beobachtete Rückgang des HF-Signals, wie auch der Gesamtasymmetrie, lediglich einen *Verlust von Polarisation* bedeutet. Es handelt sich hier *nicht* zwingend um das Verschwinden der für diese Polarisation verantwortlichen Borspezies selbst.

Eine quantenmechanische Behandlung des Signalverlaufs und die Anwendung auf das Beispiel rein thermisch aktivierter Sprungraten von B_i-Sonden in stark *p*-leitendem Si ist in [Itt 01] vorgestellt. Mit ihr ist eine eindeutige Zuordnung der gemessenen *T*-abhängigen Signalintensität zur ursächlichen Rate der Reorientierungssprünge möglich. Der dem mathematischen Konzept zugrundeliegende Liouville-Formalismus ist ausführlich in [Stö 91] dargestellt.

In einer früheren Behandlung der Thematik wurde die quadrupolare Relaxation noch nicht berücksichtigt [Fra 94]. Bezüglich der dortigen Anwendung auf die Dynamik interstitiellen Bors führte das zu leicht veränderten Aktivierungsparametern (s. Kap. 4). Die damaligen Ergebnisse müssen daher aus heutiger Sicht als vorläufig bewertet werden. Die grundsätzliche qualitative Beschreibung des vereinfachten Modells ohne QR-Berücksichtigung bleibt jedoch richtig.

Kapitel 3 : Charakterisierung der Proben

Tab. 3.1 zeigt eine Übersicht wichtiger Charakteristika der untersuchten Si-Proben. Die Bezeichnung der verschiedenen Probentypen bzgl. ihrer nominellen Dotierung erfolgt in Anlehnung an frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe (z.B. [See 92]). So kennzeichnen die Ziffern 1 bis 6 Dotierungen von hoch p-leitend (p^+) bis hoch *n*-leitend (n^+). Bei den Typen # 2 (*p*-Typ) und #5 (*n*-Typ) handelt es sich um nominell moderat dotierte Proben. In früheren Arbeiten waren zudem nominell gering dotierte Proben vom Typ # 3 (p^-) und # 4 (n^-) untersucht worden.

In diesem Kapitel wird demonstriert, dass sich Proben eines nominellen Dotierungstyps in ihren elektronischen Eigenschaften nach /während der Implantation je nach β-NMR-Messbedingungen (Temperaturbereich) unterscheiden. Daher wird eine gegenüber früher erweiterte Kennzeichnung (a, b, c,...) für jede individuelle Probe verwendet. Die effektiven Leitfähigkeiten resultieren aus den Implantationsbedingungen und wurden größtenteils mit CV[1]-Messungen bestimmt. Für Proben, die nicht selbst durch CV untersucht wurden, werden die für vergleichbare Typen und Vorbehandlungen resultierenden Ergebnisse CV-vermessener Proben angenommen. Die Tabelle bietet weiterhin einen Überblick über die am jeweiligen Probenstück angewendeten Verfahren CV und β-NMR. Bei allen untersuchten Si-Proben handelt es sich um bulk-Material der kommerziellen Hersteller Wacker (W) und Topsil (T). Die Abkürzungen Cz (Czochralski) und Fz (Flow zone) stehen für die Herstellungs-Ziehverfahren. Mit diesen sind insbesondere unterschiedlich starke O_2-Verunreinigungen verbunden, deren evtl. Einfluss auf β-NMR-Messungen jedoch nie beobachtet wurde. Alle angeführten Proben wiesen eine Oberflächennormale $\langle 100 \rangle$ auf.

[1] CV: Capacitance-Voltage

Nr.	Nominelle Dotierung $N_{A,D}$/cm^{-3} nach Hersteller-angaben	Her-stel-lung	angewendete Messmethoden		Temperatur-bereich der β-NMR Messung	Effektiver Leitfähigkeits-Typ in 0-1 µm Probentiefe
			CV (300 K)	β-NMR		
1a	5 x 10^{18} B	W (Cz)	(x)	x	20 bis 950 K	p^+ (wie nominell)
1b	5 x 10^{18} B	W (Cz)	(x)	x	20 bis 400 K	p^+ (wie nominell)
2a	2 x10^{15} B	W (Cz)	x			intrinsisch (nominell p)
2b	2 x10^{15} B	W (Cz)	x	x	20 bis 400 K	intrinsisch bis n^- (nominell p)
2c	2 x10^{15} B	W (Cz)		x	300 bis 950 K	p (wie nominell)
2d	2 x10^{15} B	W (Cz)	x	x	300 bis 950 K	p (wie nominell)
5a	9x10^{14} Ph	T (Fz)	x			n (wie nominell)
5b	9x10^{14} Ph	T (Fz)	x	x	300 bis 950 K	n (wie nominell)
5c	9x10^{14} Ph	T (Fz)	x	x	20 bis 300 K	n^- (nominell n)
5d	9x10^{14} Ph	T (Fz)		x	300 bis 950 K, zuletzt bei 20 bis 400 K	n^- (nominell n)
6	2x10^{18} Sb	W (Cz)	x	x	ca. 20 bis 950 K	n^+ (wie nominell)

Tab. 3.1: Charakterisierung der Si-Proben und Übersicht der jeweils angewendeten Messmethoden. (CV: Capacitance-Voltage-Messung). Hersteller: W (Wacker), T(Topsil).
Herstellungsverfahren: Cz (Czochralski), Fz (Flow zone).

3.1 Befestigung und Orientierung der Proben

Die Probengröße betrug ausschließlich 10 x 10 mm^2 bei einer Probendicke zwischen 350 und 500 µm. Für die β-NMR Messungen wurden die Proben mittels einer dünnen Schicht eines vakuum- und hochtemperaturtauglichen Keramikklebers auf Probenhaltern aus Molybdän befestigt. Die Ausrichtung der Proben in der Apparatur erfolgte mit einer Drehdurchführung, wobei die Drehachse jeweils, bis auf apparativ bedingte evtl. Verkippungen von ca. 1°, mit der Oberflächennormale der Kristalle übereinstimmte [Thi 98]. In allen gezeigten Messungen war die eingestellte Kristallachsen-Orientierung nominell $\langle 110 \rangle \parallel \vec{B}_0$. Dadurch ergibt sich für $\langle 111 \rangle$-EFG behaftete Defekte eine max. Aufspaltung der Quadrupolresonanzen (s. Kap 2).

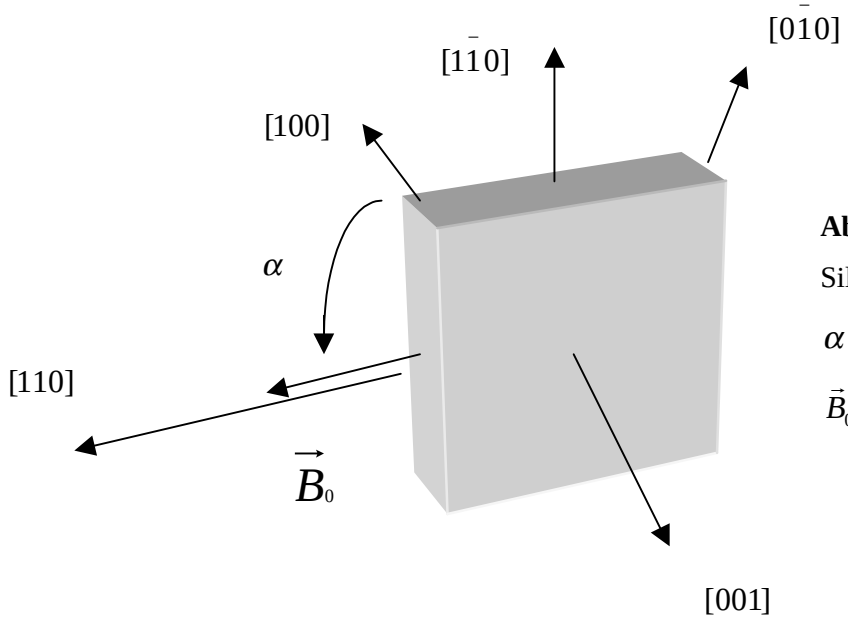


Abb.3.1: Orientierung der Silizium-Proben:
$\alpha = \sphericalangle(\vec{B}_0, [100])$,
$\vec{B}_0$: Magnetfeldrichtung.

3.2 Beeinflussung der Grunddotierung durch die Implantation

3.2.1 CV- Messungen

Zur Ermittlung der Ladungsträgerkonzentrationen fanden an einer Auswahl einerseits zuvor β-NMR-bestrahlter, andererseits auch frischer Si-Proben CV-Messungen statt.

Diese wurden freundlicherweise von den Herren Rick-Rainer Ludwig und Dr. Joachim Bollmann aus der AG von Prof. Jörg Weber am Institut für Tieftemperaturphysik der TU Dresden durchgeführt. Hier erfolgte auch die Präparation der Proben, um die erforderlichen Schottky-Kontakte herzustellen. Alle CV-Messungen fanden bei Zimmertemperatur statt.

In den Abb. 3.2 –3.8 sind die durch CV ermittelten Konzentrationen der freien Ladungsträger (c_n für *n*-dotierte, c_p für *p*-dotierte Proben) in Abhängigkeit vom messtechnisch zugänglichen Tiefenbereich dargestellt. Bei # 2a und # 5a handelt es sich um „frische“ unbestrahlte Probenstücke, sonst um solche, die zuvor mit β-NMR vermessen wurden (bestrahlte Proben). Der für die β-NMR-Messung relevante Tiefenbereich (0 –1,2 µm) unter der Probenoberfläche entzog sich aus experimentellen Gründen in den meisten Proben leider einer direkten Aussage. Ursache hierfür ist die von der Ladungsträgerkonzentration abhängige Diffusionsspannung, die bereits ohne äußere Spannung zu einer Verarmungsrandschicht führt. Durch Vorwärtspolung kann diese zwar abgebaut werden. Es wird jedoch sehr schnell ein Bereich wesentlicher Flussströme erreicht, der nicht nur messtechnisch (gegen Null tendierender Parallelwiderstand) sondern auch physikalisch (Auftreten einer Diffusionskapazität durch die fließenden Träger) Kapazitätsmessungen sinnlos macht [Bol 01]. Für alle Messungen gilt jedoch, dass die in tieferen Probenschichten gewonnenen Daten für den oberflächennahen Bereich eine Abschätzung erlauben. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass generell alle gezeigten Messungen bzgl. der Probentiefe um +/- 3 Debye-Längen L_D „verschmiert“ sind [Bol 01].

n-Typ Proben 5a – 5c

Die Abbildungen 3.2 bis 3.4 stellen die freie Ladungsträgerkonzentration c_n von nominell *n*-dotierten Proben nach unterschiedlichen Probenbehandlungen dar. Die Messwerte der unbestrahlten Probe # 5a sowie der bei 300 K <T <950 K mit β-NMR vermessenen Probe # 5b weichen nur wenig von den nominellen Werten nach Herstellerangaben ab. Ein anderes Verhalten weist dagegen Probe # 5c auf, die ebenfalls Bestrahlung durch β-NMR-Messung erfahren hat, jedoch ausschließlich bei tieferen Temperaturen im Bereich 20 K <T < 300 K. Hier wird ein deutliches Abfallen der Ladungsträger-Konzentration zur Oberfläche hin beobachtet. Darüber hinaus sättigt c_n mit ca. $2 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ deutlich unter dem Wert der nominellen Dotierung. Die Abweichungen der Messreihen in Abb. 3.4 spiegeln die Ungenauigkeit der CV-Messungen wieder und sind somit ein Maß für die Unsicherheit des c_n-Wertes im für uns relevanten Bereich bis 1,2 µm. Die Messungen erlauben sicherlich eine obere Grenze von $c_n < 1{,}0 \times 10^{14}\ cm^{-3}$ im Bereich 0 bis 1,2 µm abzuschätzen. Als Mindestwert führt eine einfache Approximation der Messwerte zur Oberfläche hin auf einen Wert von ca. $10^{13}\ cm^{-3}$. Diese Abschätzung bleibt jedoch aufgrund der fehlenden Messpunkte im oberflächennahen Bereich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

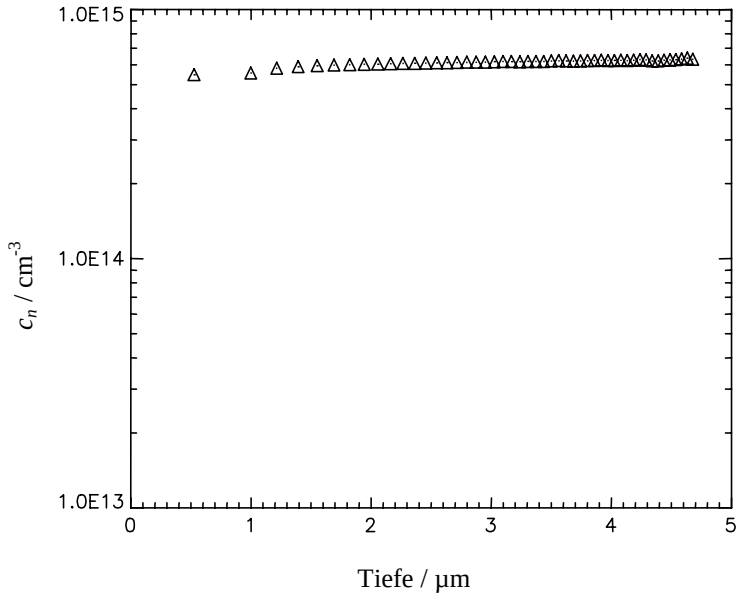


Abb. 3.2: Freie Ladungsträgerkonzentration c_n in der Probe **# 5a** (unbestrahlte *n*-Typ Probe) in Abhängigkeit von der Probentiefe. Der über den gesamten zugänglichen Tiefenbereich etwa konstante Wert weicht nur geringfügig vom nach Hersteller-Angaben aus dem spezifischen Widerstand berechneten ab. Der oberflächennahe Bereich bis ca. 0,5 µm war für die Messung nicht direkt zugänglich.

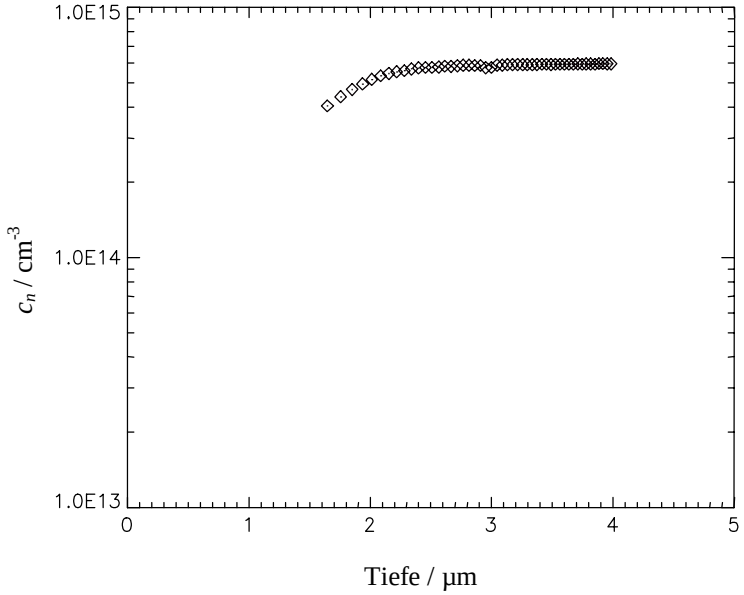


Abb. 3.3: Konzentration freier Ladungsträger c_n der *n*-Typ Probe **# 5b**. Die Probe war vor der CV-Messung mehrere Stunden mit β-NMR bei hohen Temperaturen (300 – 950 K) vermessen worden. Bis auf das sich andeutende Abfallen von c_n zur Oberfläche hin, ist kein Unterschied zur unbestrahlten Probe # 5a feststellbar.

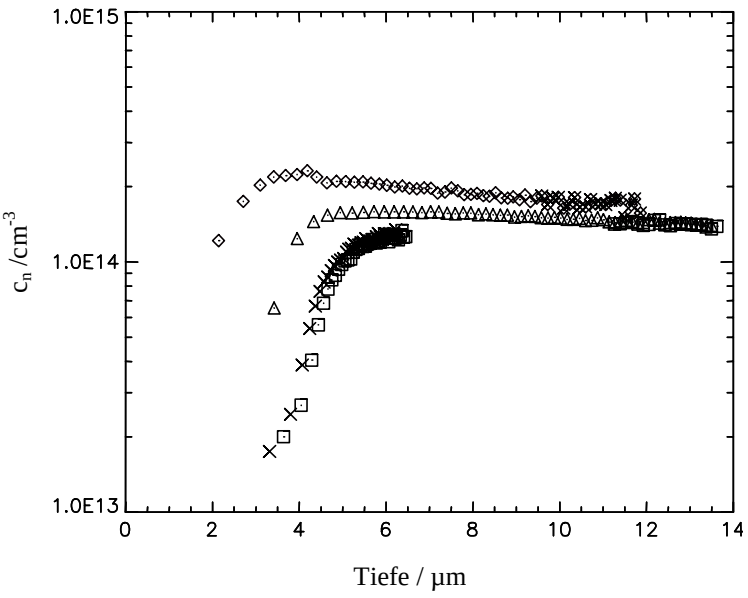


Abb. 3.4: Konzentration freier Ladungsträger c_n der Probe **# 5c** nach einer Tieftemperatur-Strahlzeit. Die unterschiedlichen Datensymbole kennzeichnen Messreihen mit jeweils variierten CV-Parametern. Die Probe war vor den CV-Messungen mehrere Stunden im β-NMR-Experiment bei tiefen Temperaturen. (20 – 300 K) bestrahlt worden. Zur Oberfläche hin tritt ein deutliches Abfallen der Ladungsträger-Konzentration auf. Außerdem sättigt c_n in größerer Tiefe mit ca. $2 \bullet 10^{14}$cm^{-3} deutlich unter den Werten der Proben # 5b und # 5c.

p-Typ Proben 2a – 2c

Die Abbildungen 3.5 bis 3.7 zeigen die Konzentrationen freier Ladungsträger c_p der nominell *p*-leitenden Si-Proben vom Typ #2. Abb. 3.5 stellt die Messungen an der unbestrahlten Probe # 2a dar, die zuvor nicht mit β-NMR vermessen wurde. Anders als bei der unbestrahlten *n*-leitenden Probe #5a wird hier trotzdem bereits eine deutliche Abnahme der Ladungsträgerkonzentration zur Oberfläche hin beobachtet. Erst ab ca. 2 bis 3 µm Tiefe wird der nominelle Wert dieses Probentyps mit $c_p = 2 \bullet 10^{15}\text{cm}^{-3}$ erreicht.

Es kann hier auf einen für moderat *p*-dotiertes Si typischen Effekt geschlossen werden: Schon durch Lagerung (wenige Tage) an Raumluft, kann es im oberflächennahen Bereich zu einer Verringerung der *p*-Dotierung kommen. Diese lässt sich auf Kompensation der Bor-Dotieratome durch eingedrungenen Wasserstoff zurückführen [Bol 01]. Durch Anlassen der Probe bei 350°C < T < 400°C würde der Wasserstoff wieder aus der Probe getrieben und die Kompensation rückgängig gemacht. Der für β-NMR-Messungen relevante Tiefenbereich bis 1,2µm wird für diese CV-Messung leider nicht mehr abgedeckt. Es ist jedoch anzunehmen, dass in Richtung der Probenoberfläche die Kompensation noch stärker fortgeschritten ist.

Abb. 3.6. zeigt die Konzentration freier Ladungsträger c_p in Probe # 2b. Diese wurde vor der CV-Messung mehrere Stunden mit β-NMR bei 30 K <T< 410 K vermessen. Es wird eine starke Kompensation der Probe bis ca. 20 µm Tiefe beobachtet. Sie scheint sich zur Oberfläche hin noch stärker fortzusetzen, so dass bis zur Tiefe von ca. 18 µm wegen der geringen Ladungsträgerkonzentration überhaupt kein CV-Messsignal zu erhalten ist. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass der relevante Bereich 0 bis 1,2 µm effektiv als vollkommen intrinsisch zu betrachten ist. Ferner sättigt c_p im tieferen Volumen (d >20µm) mit ca. $8 \bullet 10^{14}\text{cm}^{-3}$ unter dem Wert einer frischen Probe des gleichen Wafers. Anders als die leichte Kompensation durch eingedrungenen Wasserstoff bei der unbestrahlten Probe # 2a in Oberflächennähe, ist die Messung nur als Folge der β-NMR-Implantation selbst zu verstehen. Das bedeutet andererseits, dass ein Anlassen der Probe vor dem β-NMR-Experiment zwar die durch die Umgebungsluft verursachte oberflächennahe Kompensation beseitigt hätte. Mit Beginn der Implantation

wäre das Ergebnis dieser Vorbehandlung *p*-dotierter Proben durch den hier beobachteten und unvermeidbaren Implantations-Strahlenschaden jedoch wieder zu nichte gemacht worden. Das Anlassen der Probe vor dem Experiment würde in unserem Fall also nicht zu einem positiveren Resultat führen.

Einen interessanten Aspekt bzgl. dieser Problematik liefert nun die CV-Messung an Probe # 2d. Sie wurde zuvor mehrere Stunden mit β-NMR vermessen, zuletzt jedoch bei hohen Temperaturen (300 K < T < 950 K). Über den gesamten zugänglichen Tiefenbereich wird eine Konzentration freier Ladungsträger von $c_p = 2 \bullet 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ermittelt, ein Wert, der den nominellen Wert einer frischen Probe nach Herstellerangaben exakt trifft. Anders als bei den Ergebnissen zu # 2b ist hier, offensichtlich aufgrund der deutlich höheren Implantationstemperatur, evtl. zuvor existente oder durch Strahlenschaden entstandene Kompensation vollständig beseitigt bzw. verhindert worden.

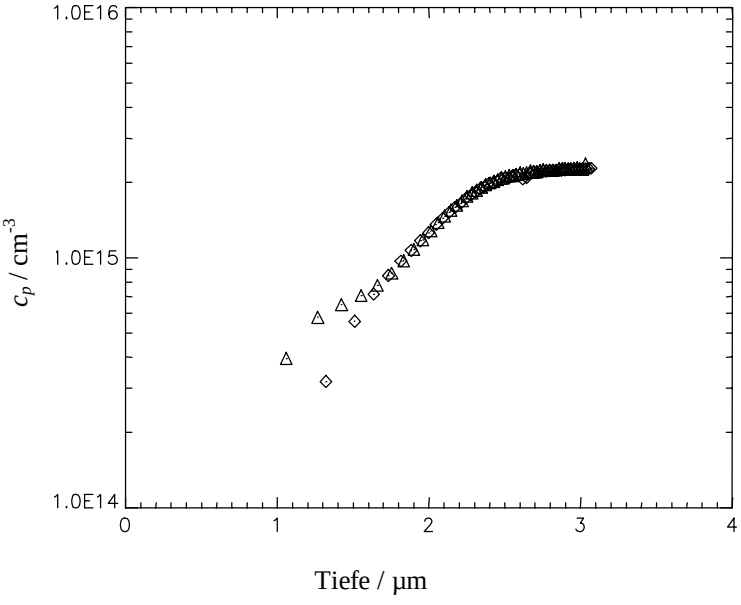


Abb. 3.5: Konzentration freier Ladungsträger c_p in der zuvor nicht-implantierten *p*-Typ Probe **# 2a**. Es zeigt sich ein für moderat *p*-dotiertes Si typischer Effekt: Schon durch Lagerung (wenige Tage) an gewöhnlicher Raumluft, kann es im oberflächennahen Bereich zu Abnahme der *p*-Dotierung kommen. Der Effekt dürfte auf Kompensation der Bor-Dotieratome durch eingedrungenen Wasserstoff zurückzuführen sein [Bol 01].

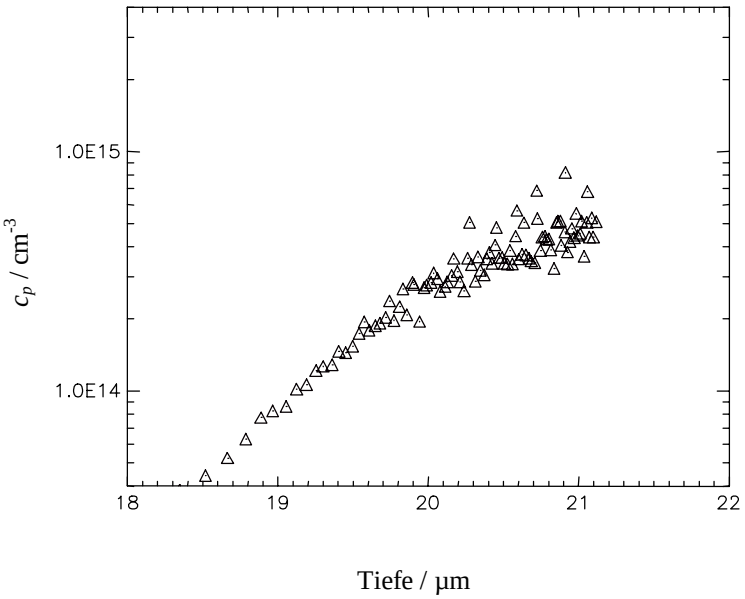


Abb. 3.6: Konzentration freier Ladungsträger c_p in Probe **# 2b**: Die Probe wurde vor der CV-Messung mehrere Stunden mit β-NMR im Temperaturbereich 30 K < T< 410 K vermessen. Es wird eine starke Kompensation der Probe bis ca. 20 µm Tiefe beobachtet.

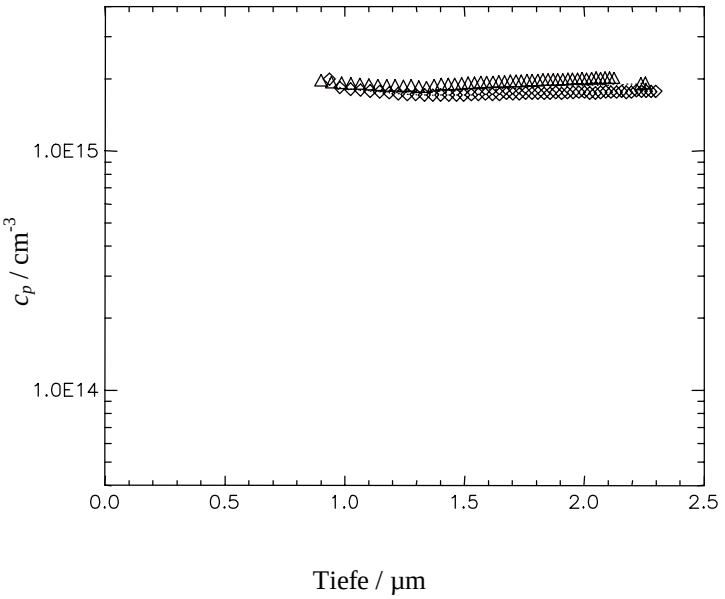


Abb. 3.7: Konzentration freier Ladungsträger c_p in Probe **# 2d**: Die Probe wurde vor der CV-Messung mehrere Stunden mit β-NMR vermessen, zuletzt bei hohen Temperaturen (300K <T< 950 K). Anders als bei # 2b ist hier aufgrund der deutlich höheren Messtemperatur evtl. zuvor existente oder durch Implantationsschaden erzeugte Kompensation vollständig beseitigt bzw. verhindert worden.

n^+-Typ Probe # 6

Abbildung 3.8 zeigt die freie Ladungsträgerkonzentration der hoch *n*-dotierten Probe # 6. $c_n \approx 2 \bullet 0^{18}$ cm^{-3} entspricht dem nominellen Wert einer frischen unbestrahlten Probe. Sowohl β-NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen (30 bis 410 K) wie auch Hochtemperatur-Messungen bis 950 K wurden an dieser Probe durchgeführt. Wegen der hohen *n*-Dotierung war in diesem Fall der CV-messtechnisch ermittelbare Bereich auf Probentiefen sehr nahe der Oberfläche begrenzt. Die Zunahme in der Tiefe ist aufgrund eines zu großen und zunehmenden Sperrstroms nicht real, sondern ein Artefakt der CV-Messung [Bol 01]. Es ist stattdessen davon auszugehen, dass sich die nominelle Ladungsträgerkonzentration ins gesamte Probenvolumen fortsetzt.

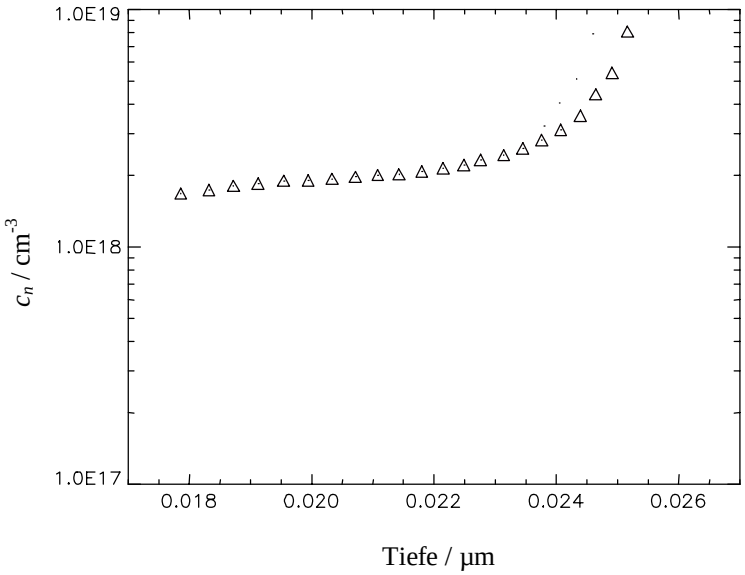


Abb.3.8: c_n der n^+-Typ Probe **# 6**. (β-NMR-Messung bei 30 K < T < 950 K vor der CV-Messung).
$c_n \approx 2 \bullet 10^{18}$ cm^{-3} entspricht dem nominellen Wert einer frischen unbestrahlten Probe.
Die Zunahme in der Tiefe ist ein Artefakt der CV-Messung.
Insgesamt ist wegen der hohen *n*-Dotierung in dieser Probe nur ein sehr oberflächennaher Bereich für die CV-Messung zugänglich.

p^+-Typ Proben #1a und #1b

Für die hoch *p*-dotierten Proben (#1a und #1b) war aufgrund schwieriger Kontaktierung keine CV-Messung erfolgreich. Da dieses andererseits für sehr starke *p*-Dotierung in Si ($N_A = 5 \bullet 10^{18} cm^{-3}$) geradezu charakteristisch ist, kann jedoch gerade davon ausgegangen werden, dass es hier nicht, weder durch eingedrungenen Wasserstoff während der Lagerung, noch durch die β-NMR-Implantation selbst, zu einer Veränderung der Dotierung gekommen ist [Bol 01]. Mit großer Sicherheit entsprach sie während allen Messungen auch im relevanten Tiefenbereich dem nominellen Wert.

Die gezeigten CV-Messungen ergeben folgendes Gesamtbild:

Lediglich die hoch *p*- bzw. hoch *n*-dotierten Proben (# 1) und (# 6) entsprechen im β-NMR-relevanten Tiefenbereich 0-1,2 µm den nominell angenommenen Ferminiveaus, die sich aus den ursprünglichen Dotierungen einer unbestrahlten Probe ergeben.

Für die Proben #2 (moderat *p*-Typ) bis #5 (moderat *n*-Typ) ist anzunehmen, dass, sobald mit β-NMR bei relativ tiefen Temperaturen vermessen wird, eine Änderung des Fermilevels durch Strahlenschaden erfolgt. Bei ursprünglichen *p*-Typ-Proben kann mindestens von kompensiertem Material ausgegangen werden. Die Frage, ob es im relevanten Bereich gar zu einer Invertierung des Probentyps kommen kann, wird in Kap. 8 diskutiert. β-NMR-Messungen im hohen *T*-Bereich führen dagegen offensichtlich zu Verhinderung und /oder Abbau von Strahlenschaden. Hier weisen auch die moderat dotierten Proben ihre nominellen Dotierungen auf.

3.2.2 Ursachen der Grunddotierungsbeeinflussung

Gründe für die beobachteten Veränderungen der Grunddotierung im oberflächennahen Bereich sollen im folgenden diskutiert werden.

Erstmals wurde Beeinflussung elektronischer Eigenschaften durch die Implantation, die sich in β-NMR-Messungen zeigte, in [Rez 99] festgestellt. Dort war jedoch lediglich eine Verminderung der Minoritätsladungsträger-Lebensdauern ($\tau_{e,h}$) gefolgert worden,

die sich in Untersuchungen der Lichtbeeinflussung auf β-NMR-Messsignale ausgewirkt hat. Allerdings wurde eine ebenfalls mögliche Dotierungsbeeinflussung noch nicht erwogen. Außerdem wurde die beobachtete $\tau_{e,h}$-Verminderung nur bei ^{12}B-Erzeugung unter Verwendung des als „Massives Target“ bezeichneten Targettyps anstelle eines Folientargets beobachtet. Bei diesem wird, wie in [Rez 99] ausführlich dargestellt, auch ein erheblicher Teil des Deuterium-Primärstrahls in die Proben implantiert, was zu einer D-Konzentration von $c_D \approx 10^{15} cm^{-3}$ nach bereits einer Stunde Strahlzeit führt.

Bei der ^{12}B-Erzeugung mittels Folientarget ist c_D um einen Faktor 10^3 bis 10^4 geringer, und liegt insbesondere – anders als beim massiven Target – überwiegend in ca. 20 µm Probentiefe, so dass implantiertes Deuterium nicht für die Veränderung der Leitfähigkeit verantwortlich sein sollte.

Für deren Ursache, selbst bei Verwendung des Folientargets, kommen aber weitere implantationsbegleitende Effekte in Betracht:

Neben ^{12}B wird zusätzlich stabiles ^{11}B und ^{10}B mit einer resultierenden homogenen Tiefenverteilung ähnlich der des ^{12}B (bis ca. 1,2 µm) in die Probe implantiert. In [Hee 96] wird abgeschätzt, dass bei typischen ^{12}B-Implantationsflüssen die Kohlenstoff-Konzentration aus dem Zerfall von ^{12}B zu ^{12}C nach 1h Strahlzeit $c_C = 6 \cdot 10^{12}$ cm^{-3} und die gesamte ^{10}B/^{11}B-Konzentration $c_B = 2{,}4 \cdot 10^{13}$cm^{-3} beträgt. (Al-Atome aus der Target-Trägerfolie werden dagegen bereits innerhalb des Targets gestoppt und gelangen nicht in die Probe.)

Die eingebrachten Konzentrationen von ^{12}C und B selbst sind so gering, dass sie nach 1 h Strahlzeit noch nicht zu einer Dotierungsveränderung beitragen sollten, solange die Grunddotierungen größer als $N_{A/D} = 10^{14}$cm^{-3} sind. Berücksichtigt werden muss nun aber auch der durch die Primärionen verursachte Strahlenschaden. Es ist hier im wesentlichen von Si-Zwischengitteratomen und komplementären Leerstellen auszugehen. Mit dem Simulationsprogramm SRIM [Zie 00], das auf das Monte-Carlo-Programm TRIM (Transport and Ranges of Ions in Matter) nach [Bie 80] zurückgeht, werden zwischen 300 (für $E_B \approx 100$ keV) und 800 (für $E_{B,max.} \approx$ 450 keV) erzeugte Frenkelpaare pro imlantiertes Bor-Ion berechnet. Mit einem mittleren Wert 500 und unter Annahme von 90 % sofortiger Rekombination [Jag 93] folgt insgesamt eine

Konzentration von $c_{\text{Frenkel}} \approx 1,5 \cdot 10^{15}$ Frenkelpaare/cm^3 in der Implantationszone, die als Folge der B-Implantation in einer Stunde Strahlzeit verursacht wird.

Die resultierende Konzentration kommt hiermit bei den Proben # 2 und # 5 durchaus in die Größe der Dotierkonzentrationen N_A und N_D von nominellem *n*-Si und *p*-Si. Eine Beeinflussung der Grunddotierungen erscheint deshalb möglich, wenn es sich bei den erzeugten Defekten um elektrisch aktive Zentren handelt.

In Kap. 7 und 8 wird genauer auf die aus der Datenanpassung zu ladungsträger-induzierter Bewegung von interstitiellem Bor zu folgernden Fermi-Niveaus während der β-NMR-Messung eingegangen. In diesem Zusammenhang wird eine erweiterte Analyse zur Dotierungsbeeinflussung durch Strahlenschädigung gegeben und auch die Möglichkeit einer Leitfähigkeitstyp-Konvertierung diskutiert.

Kapitel 4 : Das System Bor in Si – Einführung

Das System ^{12}B in Si ist schon in vielen Arbeiten unserer Gruppe Gegenstand intensiver Forschungen gewesen. In [Fis 91] wird neben kubisch eingebautem Bor, das bei der Larmorfrequenz resonant ist, erstmals von einer Borspezies mit quadrupolar gestörtem Einbauplatz berichtet. Abb. 4.1 zeigt eine Messung aus jüngerer Zeit, wo die typische Signatur der beiden unterschiedlichen Einbauplätze ersichtlich ist. Die Zentrallinie bei der Larmorfrequenz resultiert von kubisch eingebautem ^{12}B ohne EFG. Sie wird in früheren Arbeiten (z.B. [Met 90], [Fis 93], [See 92 b]) substitutionellem Bor zugeordnet. Die beiden quadrupolar verschobenen Linien links und rechts wurden der anderen Spezies, dem als interstitielles Bor B_i bezeichneten Defekt, zugeordnet. Die beiden Linien entsprechen den bei der speziellen Probenorientierung $\vec{B}_0 \,||\, (100)$ jeweils zweifach entarteten Orientierungen dieses Defekts mit $\langle 111 \rangle$-EFG (vgl. Kap. 2).

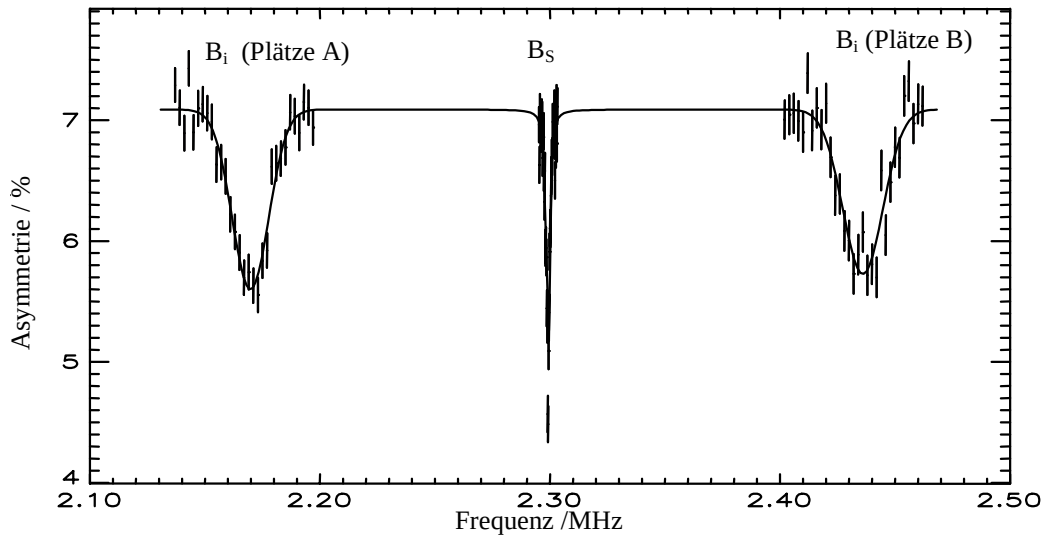


Abb. 4.1: Typisches β-NMR Spektrum von ^{12}B in Si. Die Zentrallinie bei der Larmorfrequenz resultiert von kubisch eingebautem ^{12}B ohne EFG, das als substitutionelles Bor B_s interpretiert wird. Die beiden quadrupolar verschobenen Linien links und rechts stammen von EFG-behaftetem interstitiellen Bor B_i. Zwei unterscheidbare, jeweils zweifach entartete Defektorientierungen A und B, die zum selben Defekt B_i gehören, sind bei der eingestellten Probenorientierung beobachtbar. Messbedingungen: *n*-Si # 5c, $\langle 110 \rangle \,||\, \vec{B}_0$, $\vec{B}_0 = 3$ kG. Für die Messung der Larmorresonanz wurde HF mit $B_{1,rot} = 1$ G unmoduliert eingestrahlt, für die Quadrupolsatelliten $B_{1,rot} = 1{,}7$ G mit Modulation FM = ± 4 kHz.

4.1 Substitutionelles Bor in Si

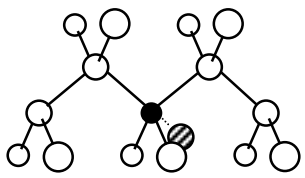
Der Polarisationseinbruch der Larmorresonanz in Abb.4.1 wird in allen Si-Proben von p^+-Si bis n^+-Si unabhängig vom Probentyp beobachtet. Seelinger hat die Signalintensität erstmals systematisch in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen. Es zeigte sich eine Signalzunahme mit *T*, die mit einem Ausheilen anderer B-Spezies auf substitutionelle Plätze gedeutet wurde [See 92 a]. Dieses Ausheilen beginnt bei um so niedrigeren Temperaturen, je stärker *n*-leitend das Si ist. Bei ca. 950 K hat das ν_L-Signal in allen Proben maximale Tiefe. Hier befindet sich fast das gesamte implantierte ^{12}B auf Plätzen mit kubischer Symmetrie. Lediglich in p^+-Material findet bei dieser Temperatur noch keine Sättigung des B_S-Anteils statt.

4.2 Interstitielles Bor in Si

β-NMR-Analysen zur Orientierungsabhängigkeit der quadrupolar verschobenen Resonanzen weisen B_i als einen Defekt mit $\langle 111 \rangle$-Hauptachsenlage für den EFG am Sondenort auf [Fis 91]. Die Quadrupolkopplungskonstante QKK beträgt $e^2qQ/h = -360(15)$ kHz [Fis 91]. Das entspricht[1] einem EFG $V_{zz} = -11,3(7)\ \mathrm{V}/\mathrm{\AA}^2$. Der Defekt wird in allen Si-Proben bis auf hoch *n*-leitendes Material nachgewiesen, was auch durch eine neue systematische Suche bei tieferen Temperaturen, die im Rahmen dieser Arbeit entstand, bestätigt wird. Bereits in den früheren Arbeiten wurde die Vermutung geäußert, dass es sich bei dem mit β-NMR nachgewiesenen B_i um den gleichen Defekt handelt, wie ein von Watkins und Mitarbeitern mit ESR- und DLTS-Messungen studierter Defekt ([Wat 75], [Tro 80], [Har 82], [Har 86], [Har 87]). Der dort untersuchte B_i-Defekt wurde allerdings durch ein anderes Verfahren erzeugt, nämlich mit Elektronenbestrahlung Bor-dotierter Proben bei kryogenen Temperaturen. Als Konfiguration schlug Watkins für B_i im positiven Ladungszustand B_i^+ zunächst einen *bond-center* Platz vor, bei dem sich das Bor mittig auf der Verbindungslinie

[1] In [Fis 91] wird wegen der irrtümlichen Annahme einer m-Niveaubesetzung $p_{-1} = 0,4$; $p_0 = p_1 = 0,3$ fälschlich ein positives Vorzeichen der QKK ermittelt.

zwischen zwei Si-Atomen befindet. In späteren Arbeiten ([Wat 91], [Wat 97]) wird jedoch eine andere Konfiguration favorisiert, die auf einer theoretischen Arbeit von Tarnow beruht [Tar 91]. Demnach ist B_i^+ ein Defektkomplex, der aus einem fast substitutionell sitzendem B^- und einem Si^{2+}-Ion in einer benachbarten Tetraederlücke besteht. Beiden Konfigurationen ist gemeinsam, dass sie die auch von uns beobachtete $\langle 111 \rangle$-Defektachse aufweisen. Das Tarnow-Modell (Abb. 4.2), wird auch in neueren theoretischen Arbeiten mittels Pseudopotentialrechnung als die energetisch günstigere bestätigt [Hak 00]. Die Vermutung, dass es sich bei beiden B_i-Defekten trotz unterschiedlicher Erzeugung bei Watkins und in unserem Experiment um den selben Defekt handelt, wird insbesondere stark durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Hattendorf untermauert [Hat 01]. Hier wurde mit β-NMR derselbe B_i –Defekt wie in Si auch in SiGe –Mischkristallen (Ge-Anteil bis 7 %) nachgewiesen. Der für das Tarnow-Modell zu erwartende EFG wird dort mit FLAPW-Berechnungen[1] unter Nutzung des Programm-Codes *WIEN97* [Bla 97] zu $V_{zz} = -7{,}3\ \mathrm{V}/\mathring{\mathrm{A}}^2$ bestimmt. Von den jeweiligen Konfigurationsangaben aus [Tar 91] und [Hak 00] ausgehend berechnet Hattendorf Werte von $V_{zz} = -17{,}9\ \mathrm{V}/\mathring{\mathrm{A}}^2$ bzw. $V_{zz} = -7{,}5\ \mathrm{V}/\mathring{\mathrm{A}}^2$. Alle drei Ergebnisse liegen in der Größenordnung des experimentellen Wertes $V_{zz} = -11{,}3(7)\ \mathrm{V}/\mathring{\mathrm{A}}^2$, wodurch das Tarnow-Modell stark favorisiert wird. Zusätzlich kann das *bond-center* Modell für wenig wahrscheinlich gehalten werden, da sich der hierfür berechnete EFG mit $V_{zz} = -47{,}0\ \mathrm{V}/\mathring{\mathrm{A}}^2$ deutlich vom experimentellen Wert unterscheidet [Hat 01].



interstitielles Bor (B_i^+)

Abb. 4.2 Modell nach [Tar 91] für B_i^+: B_s^- ist dekoriert mit einem Si_i^{2+} in der benachbarten Tetraederlücke (in <111>-Richtung verschoben).

[1] **F**ull **P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves

4.2.1 Elektronische Eigenschaften des B_i-Defekts

Beim interstitiellen Bor handelt es sich nach Watkins und Mitarbeitern um ein sogenanntes „*negative-U*“ System (Abb. 4.3): Das Akzeptorniveau liegt mit 0,37(8) eV unterhalb des Donatorniveaus, welches selbst mit Abstand 0,13(1) eV unter dem Leitungsband angegeben wird [Har 87]. Anschaulich bedeutet dies, dass das zweite Elektron stärker gebunden ist als das erste.

Die Invertierung der gewöhnlichen energetischen Rangfolge B_i^+ – B_i^0 – B_i^- kann auftreten, wenn der Defekt im negativen Ladungszustand seine Energie erniedrigen kann. Das kann z.B. geschehen, wenn mit der Aufnahme des ersten Elektrons eine Veränderung der geometrischen Struktur des Defektes korreliert ist. Der positive und der negative Ladungszustand bilden dabei, je nach Lage des Ferminiveaus, den jeweils stabilen Zustand. Das neutrale B_i^0 ist dagegen metastabil.

Auf die DLTS-Ergebnisse bzgl. des Ausheil- und Wanderungsverhaltens der Watkins-Arbeiten wird in der Diskussion in Kap. 8 im Rahmen eines Vergleichs mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ausführlich eingegangen.

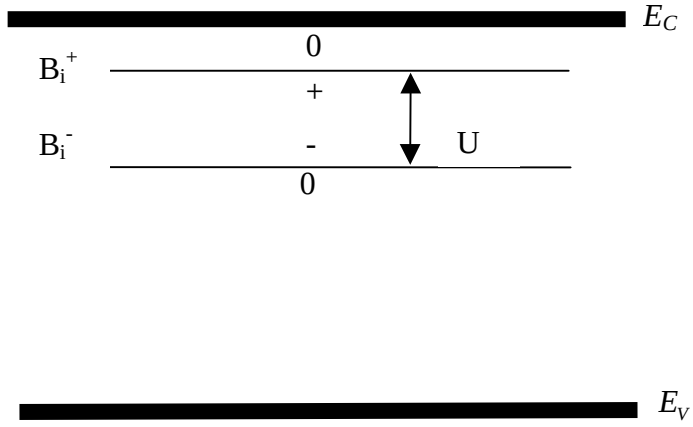


Abb. 4.3: Energetische Lage der Defektniveaus von B_i bzgl. E_C in der Si-Bandlücke nach [Har 87]. Donator- und Akzeptorniveau sind invertiert. B_i hat *negative-U* Charakter.

4.2.2 Frühere β-NMR-Ergebnisse zum Wanderungsverhalten von B_i

In der Arbeit von Frank wurde erstmals mit β-NMR das Wanderungsverhalten von interstitiellem Bor in Si für unterschiedliche Probendotierungen untersucht [Fra 94 a]. Dazu wurde die Signalintensität eines Quadrupolsatelliten temperaturabhängig vermessen und der in Kap. 2.6 beschriebene Formalismus (unter Vernachlässigung von quadrupolarer Relaxation QR) zur Beschreibung der Daten angewendet. Jeder Messwert wurde bei einer konstant eingestellten Temperatur aufgenommen. Abb. 4.5 zeigt damalige Messungen.

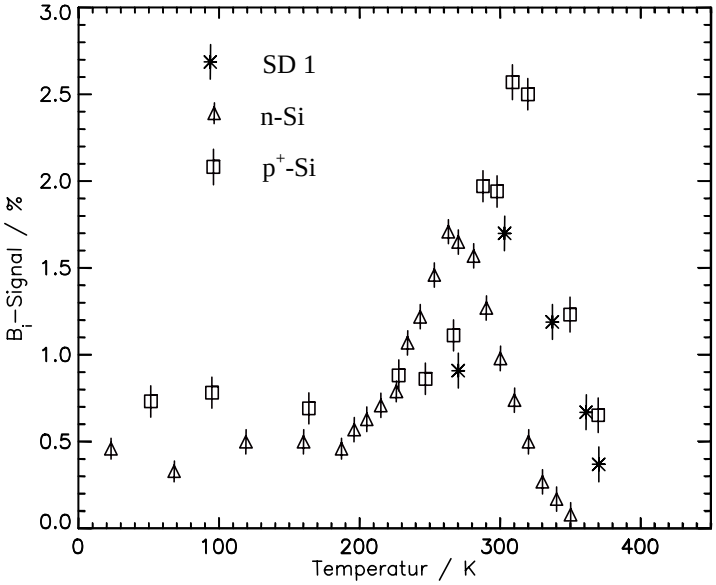


Abb. 4.5: Messergebnisse aus [Fra 94 a, b] zur B_i-Sprungraten-Bestimmung in unterschiedlichen Probentypen. Der B_i-Signal-Verlauf ist in *n*-Si gegenüber p^+-Si und der Schottky-Diode (Basismaterial *n*-Si unter angelegter Gegenspannung) zu tieferen Temperaturen verschoben. Hierdurch ist die beschleunigte Defekt-Bewegung bei Anwesenheit von Ladungsträgern (e^-) gekennzeichnet.

Mit einem Liouville-Ansatz ohne Berücksichtigung von QR konnten die Aktivierungsparameter unter der Annahme einer rein thermisch aktivierten Reorientierung des B_i^+ (Arrhenius-Ansatz) bestimmt werden. Es gilt

$$w(T) = \tau_C^{-1}(T) = w_0 \cdot \exp(-E_A / kT), \qquad (4.1)$$

wobei w die Sprungrate (= reziproke Verweildauer τ_C^{-1} auf einem Platz), w_0 den Vorfaktor und E_A die Aktivierungsenergie des thermisch aktivierten Sprungs bedeuten.

Das wesentliche Ergebnis der Arbeit war, dass es eine erhöhte Sprungrate in *n*-leitendem Si gegenüber stark *p*-dotiertem Si gibt. Mit der Interpretation, dass die beobachtete Reorientierung durch B_i^+-Sprünge zwischen benachbarten Plätzen unterschiedlicher Defektorientierung hervorgerufen wird, bedeutet dieses, dass es eine beschleunigte Bewegung von interstitiellem Bor bei Anwesenheit von zusätzlichen (negativen) Ladungsträgern gibt.

Ein weiterer Beweis des Effekts von Ladungsträgern auf das B_i-Diffusionsverhalten wurde durch ähnliche $B_i(T)$-Messungen wie an *n*- und p^+-Si an einer Schottky-Diode (SD 1) erbracht. Im Umkehrschluss zu oben Gesagtem kam es bei Wegnahme von Ladungsträgern im gleichen Basismaterial zu einer Verlangsamung der B_i^+-Reorientierung. Für diese Messung wurde auf *n*-Typ-Ausgangsmaterial eine dünne Goldschicht aufgedampft und das B_i^+-Signal an der so erhaltenen Diode in Abhängigkeit von der angelegten Gegenspannung U_{rev} untersucht. Vergrößerung von U_{rev} führte dabei eindeutig zu einer Erniedrigung der Sprungraten bis zur Sättigung auf ähnliche Werte wie sie für p^+-Si gelten [Fra 94 a, b].

Kapitel 5 : β-NMR-Messungen

5.1 Integrale Gesamtasymmetrie in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte Reorientierung der interstitiellen Bor-Spezies B_i spiegelt sich auch im Signalverlauf der integralen Gesamtasymmetrie a_0 ohne eingestrahlte depolarisierende Hochfrequenz wieder, so dass zunächst Messungen zu deren Temperaturabhängigkeit vorgestellt werden sollen.

Die Absolutmessung von a_0 ist bei dem hier verwendeten Verfahren der Polarisationserzeugung mittels Rückstoßselektion wegen der Überlagerung mit apparativer Asymmetrie nicht direkt möglich. Andere Verfahren zur Polarisationserzeugung, z.B. durch Optisches Pumpen (s. [Kro 02]) oder Rückstoß-implantation unter Verwendung eines kernspinpolarisierten d^+-Primärstrahls, wie er in Messungen zum System B in Si bei [Fis 91] verwendet wurde, bieten dagegen ein eindeutiges absolutes a_0-Signal. Bei diesen Methoden ist jederzeit ein Ein- und Ausschalten der Asymmetrie möglich, was den a_0-Absolutwert dort direkt messbar macht. Diese Möglichkeit entfällt bei der in dieser Arbeit benutzten Methode der Polarisationserzeugung.

Wir können jedoch Angaben zum a_0-Absolutwert indirekt erhalten, wenn die relativen Änderungen von a_0 mit der Temperatur, hervorgerufen durch Relaxations- und Ausheilprozesse, beobachtet werden. Das ist möglich, solange Schwankungen der apparativen Asymmetrie a_{app} während eines Temperaturscans von a_0 relativ klein sind. Eine Absoluteichung von a_0 kann dann unter günstigen Bedingungen durch Vergleich mit einem definierten, zeitgleich gemessenen frequenzabhängigen Depolarisationssignal möglich sein. Unter der Annahme, dass bei hohen T (ca. 900 bis 1000 K) alles vorhandene ^{12}B als larmorresonante Spezies auftritt [See 92] und es keinen zusätzlichen T-unabhängigen unpolarisierten Anteil gibt, kann die Eichung von a_0 am Signal des larmorresonanten ^{12}B erfolgen.

Die Daten wurden mit zwei verschiedenen Aufbauten gewonnen: Der Tieftemperaturaufbau erlaubt Messungen von 20 K bis maximal 410 K, mit dem

Hochtemperaturaufbau wurden die Messungen hin zu hohen Temperaturen bis max. 960 K fortgesetzt. Alle Temperaturscans erfolgten mit max. 1 K/min, wodurch ein gutes thermisches Gleichgewicht zwischen effektivem Probenvolumen und *T*-Messstelle gewährleistet war. Die Messdaten wurden in Temperatur-Kanäle von jeweils 5 K zusammengefasst. Der Temperaturbereich von ca. 300 bis 410 K kennzeichnet einen Überlappbereich, der sowohl mit dem Kryostataufbau wie auch mit dem Probenheizungs-Aufbau vermessen werden konnte und eine Angleichung beider Datensätze gestattet. Das ist erforderlich, da in der Regel beide Messaufbauten zu unterschiedlichen apparativen Asymmetrien a_{app} führen.

Die a_0-Absoluteichung erfolgte nun an der im Bereich 300 bis 950 K gleichzeitig gemessenen Referenz a_{ν_L}. Zur Messung dieses, der substitutionellen B_s-Fraktion entsprechenden Asymmetrie-Anteils, wurde depolarisierende HF mit einer Modulationsbreite von ± 3 kHz um die Larmorfrequenz gesättigt eingestrahlt. Durch die relativ breite Modulation werden auch schwach gestörte substitutionelle Bor-Sonden detektiert, die aus kleinen EFG, z.B. durch Defekte in der näheren Umgebung des Sondenortes, resultieren. Zwischen diesen und den ungestörten B_s-Anteilen soll jedoch im weiteren nicht unterschieden werden. a_0 wurde anschließend bzgl. der Ordinatenachse verschoben, so dass bei hohen Temperaturen ein möglichst ausgeprägter *T*-Bereich mit a_{ν_L} übereinstimmt.

5.1.1 n-Typ Probe 5d

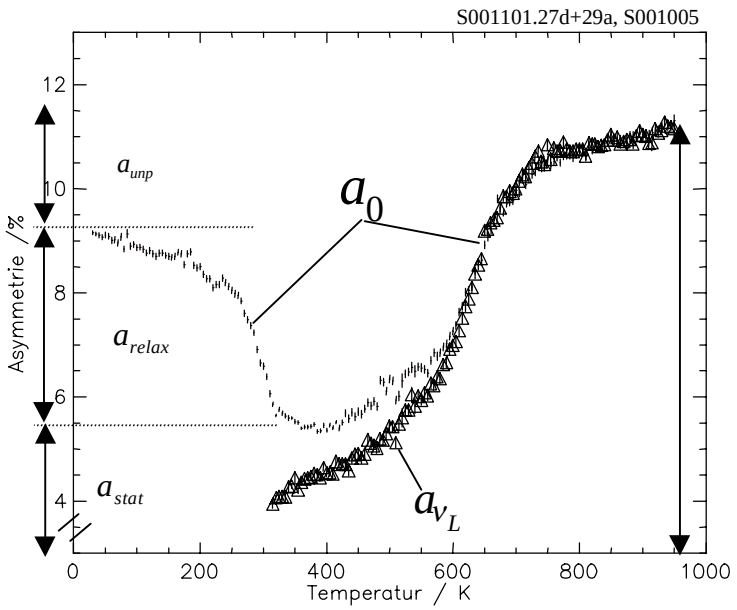


Abb. 5.1: Gesamtasymmetrie a_0 und larmorresonanter Anteil a_{ν_L} als Funktion der Temperatur, gemessen an Probe # 5d (*n*-Typ). Die Eichung des Absolutwertes von a_0 durch Eliminierung der apparativen Asymmetrie erfolgte anhand des a_{ν_L}-Signals (s. Text). Messbedingungen: $\overrightarrow{B_0} = 3\,\mathrm{kG}$, $\langle 110\rangle \,||\, \overrightarrow{B_0}$. HF-Parameter der a_{ν_L}-Messung: ν_L = 2299 kHz, $B_{1,\mathrm{rot}}$ = 1,2 G, $\Delta\nu_{FM} = \pm 3$ kHz.

In Abb. 5.1 ist die Gesamtasymmetrie a_0 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an *n*-Si # 5d, dargestellt. Nach einem anfänglich nur schwach abfallenden a_0-Signal, wird bei Temperaturen um ca. 250 bis 300 K ein starker Abfall der Gesamtpolarisation zu einer Talsohle bei ca. 350 K beobachtet. Ab ca. 450 K erfolgt ein steiler Wiederanstieg, der in einer deutlichen Abflachung bei 700 K und einer beginnenden Sättigung bei noch höheren Temperaturen auf einem (gegenüber niedrigen *T*) erhöhten a_0-Niveau mündet.

Die Messung lässt sich wie folgt interpretieren: Der anfängliche starke Polarisationsrückgang ist als quadrupolare Relaxation von ^{12}B-Kernen verstehbar (s. Kap. 2.6). In Abb. 5.1 entspricht der Anteil der an diesem Prozess beteiligten Bor-Sonden der absoluten Stufenhöhe von $a_{relax} \approx$ 3,5 - 4 % Polarisationsamplitude für alle an diesem Prozess beteiligten Borspezies B_{relax}. Das Verschwinden des Signals ist an ein bestimmtes Sprungratenfenster gebunden. Bei höheren Sprungfrequenzen kann das Asymmetrie-Signal zurückkommen, spektral aufgrund von *motional narrowing* nun ebenfalls bei der Larmorfrequenz detektierbar. Wir werden im nächsten Teilkapitel und in Kap. 7.5 sehen, dass (in diesem Probentyp) etwa die Hälfte des in der

Relaxationsstufe enthaltenen Anteils dem interstitiellen Bor B_i zuzuordnen ist. B_{relax} beinhaltet darüber hinaus jedoch auch eine Bor-Spezies B_x, die ein sehr ähnliches Reorientierungsverhalten wie B_i zeigt, dessen Defektmodell jedoch bisher nicht näher spezifiziert werden konnte.

Abb. 5.1 macht auch deutlich, dass es neben B_{relax} einen weiteren Bor-Anteil entsprechend $a_{stat} \approx 5{,}5\,\%$ gibt, der nicht an der Relaxation teilnimmt (siehe Relaxations-Talsohle bei ca. 400 K). Hierin ist zu einem großen Teil substitutionell eingebautes Bor B_s des $\pm 3\,\mathrm{kHz}$-Fensters enthalten ($\hat{=} a_{\nu_L}$). Die Differenz a_{stat} - a_{ν_L} lässt sich vermutlich ebenfalls substitutionellem Bor zuordnen, das jedoch so stark gestört ist, dass es nicht mehr innerhalb des $\pm 3\,\mathrm{kHz}$-Fensters resonant ist. (Unterstützt wird diese Annahme durch mehrere, in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht dargestellte frequenzaufgelöste β-NMR-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen.)

Der Vergleich von a_0 zwischen niedrigen und hohen T zeigt weiterhin, dass der gesamte polarisierte Anteil bei niedrigeren Temperaturen kleiner ist (ca. 9 % gegenüber ca. 11,5 % bei 950 K). Das bedeutet, dass es bei tiefen T auch eine unpolarisierte Bor-Fraktion B_{unp} ($\hat{=} a_{unp}$) gibt, die bei hohen Temperaturen ebenfalls als (polarisiertes) B_s erscheint. Die Existenz von a_{unp} wurde erstmals in [Fis 91] mithilfe eines absolut-definierten polarisierten ^{12}B-Strahls nachgewiesen.

Der a_0-Wiederanstieg auf einen Wert, der über demjenigen bei 30 K liegt, lässt sich mit dem Ausheilen sämtlicher Borspezies inklusive der unpolarisierten Fraktion zur schließlich einzigen Spezies B_s interpretieren.

5.1.2 p-Typ Proben 2b/2c

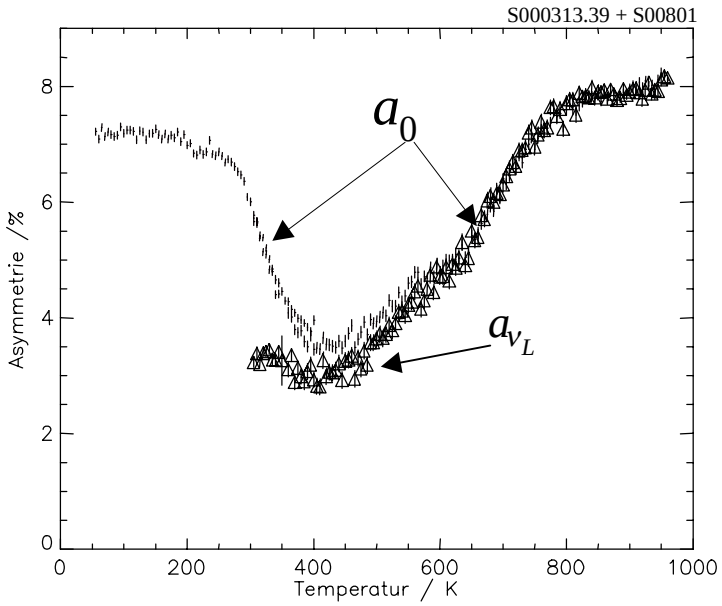


Abb. 5.2: Gesamtasymmetrie a_0 und larmorresonanter Anteil a_{ν_L} als Funktion der Temperatur, gemessen an den Proben # 2b/2c. Die Eichung des Absolutwertes von a_0 durch Eliminierung der apparativen Asymmetrie erfolgte anhand des a_{ν_L}-Signals bei hohen *T*. Messbedingungen:
2b: $\overrightarrow{B_0} = 4$ kG,
2c: $\overrightarrow{B_0} = 3$ kG,
jeweils $\langle 110 \rangle \| \overrightarrow{B_0}$.
HF Parameter für a_{ν_L} (# 2c):
ν_L = 2299 kHz, $B_{1,\mathrm{rot}}$ = 1,2 G,
$\Delta\nu_{FM} = \pm 3$ kHz.

Messungen der Gesamtasymmetrie erfolgten auch an den nominell *p*-dotierten Proben # 2b und # 2c (Abb. 5.2). Die Messung an # 2b wurde mit dem Kryostataufbau im Temperaturbereich bis ca. 380 K durchgeführt. Ab 300 K erfolgte die Messung an # 2c mit dem Probenheizungsaufbau. Die Absoluteichung von a_0 erfolgte wieder am B_s-Signal. Die *T*-Abhängigkeit von a_0 ist derjenigen der *n*-Typ Probe # 5d prinzipiell ähnlich. Insbesondere gleichen sich die relativen Asymmetrie-Anteile und damit die zugehörigen ^{12}B-Fraktionen. Die durch die Relaxation bestimmte abfallende Flanke wie auch der Wiederanstieg finden bei den gleichen Temperaturen statt wie bei nominell *n*-dotiertem Si. Der insgesamt niedrigere Absolutwert von a_0 ist rein apparativer Natur, da diese Messung unter anderen Target- und d^+-Strahl –Bedingungen als bei den anderen Proben erfolgte. Deutlich auffälliger im Vergleich zur Abb. 5.1 ist, dass der Wiederanstieg der Polarisation ein zweistufiger Prozess zu sein scheint. Der sich

andeutende leichte Anstieg von a_{ν_L} zu niedrigeren Temperaturen hin (ab T < 400 K) resultiert vermutlich aus Reorientierung der B_x-Sonden (s. auch *5.1.3*).

5.1.3 p^+-Proben 1a /1b

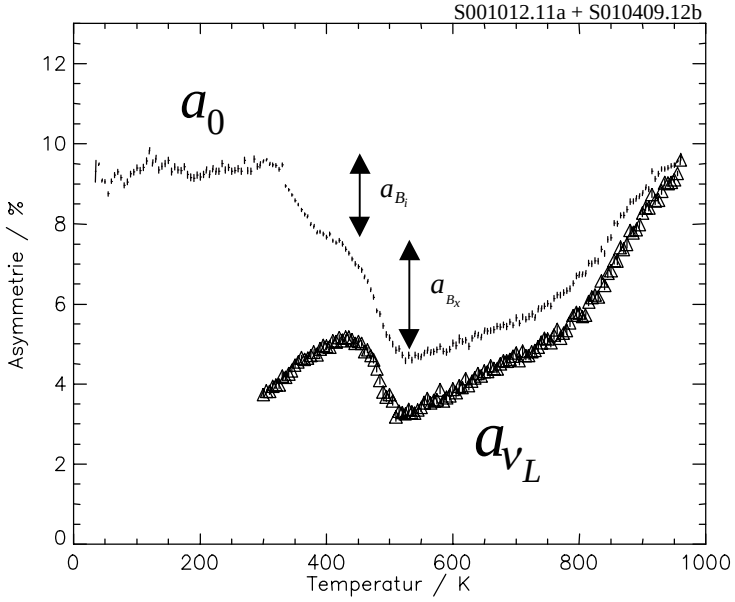


Abb. 5.3: Gesamtasymmetrie a_0 und larmorresonanter Anteil a_{ν_L} als Funktion der Temperatur, gemessen an den Proben # 1a/1b (p^+-Typ). Die Eichung des Absolutwertes von a_0 durch Eliminierung der apparativen Asymmetrie erfolgte am a_{ν_L}-Signal bei 960 K.
Messbedingungen:
$\overrightarrow{B_0} = 3\,\mathrm{kG}$, $\langle 110\rangle \,||\, \overrightarrow{B_0}$.
HF Parameter für a_{ν_L} (nur # 1b):
ν_L = 2299 kHz, $B_{1,\mathrm{rot}}$ = 1,2 G,
$\Delta\nu_{FM} = \pm 3\,\mathrm{kHz}$.

Ein deutlich anderes *T*-Verhalten der Gesamtasymmetrie a_0 zeigt die Messung an den stark *p*-dotierten Proben vom Typ #1 (Abb. 5.3). Der Temperaturbereich von 300 K bis 950 K wurde an Probe # 1b vermessen. Die Tieftemperaturdaten ab ca. 30 K stammen von einem frischen Probenstück (# 1a) des selben Si-Wafers. Die Daten der Probe # 1a wurden mittels des gemeinsamen *T*-Bereichs 300 bis 400 K an die # 1b-Daten angepasst, deren a_0-Absolutwert wieder aus Eichung an a_{ν_L} bei 950 K gewonnen wurde. Es fällt auf, dass sich die Relaxationsstufe, die bei den moderat dotierten Proben vom Typ # 2 und # 5 aus einer einzigen Stufe besteht, nun auf zwei Stufen aufteilt. Weiterhin tritt schon die erste Stufe i. Vgl. zu # 5 und # 2 erst um $\Delta T \approx +40K$ verschoben auf. Die beiden Teilstufen müssen mit zwei verschiedenen Bor-Spezies korreliert sein: Die obere Stufe mit einer Amplitude von ca. 2 % kann im weiteren eindeutig interstitiellem Bor B_i zugeordnet werden (vgl. Kap. 7.5), die untere Stufe

entspricht dem B_{relax}-Anteil B_x, dessen Relaxation in den moderat dotierten Proben von der B_i-Relaxation überlagert ist.

p^+-Si hebt sich weiterhin insofern von den moderat dotierten Proben ab, dass analog zum späteren Einsetzen der Relaxation auch das Ausheilen auf substitutionelle Plätze erst bei höheren T eintritt. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Arbeiten (z.B. [Met 90], [See 92 a]) beobachtet. Mit der Messung in Abb. 5.3 wird diese Eigenschaft erstmals auch im Gesamtasymmetrie-Signal, d.h. ohne Hochfrequenz-einstrahlung, direkt beobachtet.

Die Sättigung von a_0 und a_{ν_L} ist bei # 1b bei der experimentell maximal zugänglichen Temperatur noch nicht erreicht. Deshalb ist der Absolutwert von a_0 mit einem eventuellen Offset-Fehler behaftet, da ein größerer gleich verlaufender T-Bereich (noch) nicht existiert. Das „Anheften“ von a_0 an a_{ν_L} bei 960 K führt jedoch zu einem abschätzbaren Mindestwert für a_0 von ca. 10 %. Die eventuelle Diskrepanz zum realen a_0, so suggeriert ein Maximalwert von ca. 11,5 % bei Probe # 5d, lässt sich konservativ auf $\Delta a_{0,Fehler} \leq 2\,\%$ abschätzen.

Ein weiteres sich abhebendes Verhalten des p^+-Si zeigt Abb. 5.3, das sich eventuell auch schon bei den Typ # 2-Proben bei Temperaturen um 350 K leicht andeutete (s. *5.1.2*): Mit der 2. Teilstufe der Relaxation von a_0 (B_x) ist nun ein signifikanter $a_{\nu_L}(T)$-Verlauf korreliert: Vor Einsetzten der 2. Relaxationsstufe an a_0 wird an a_{ν_L} zunächst ein ungewöhnlich starker Anstieg des Signals beobachtet. Mit Beginn der 2. Stufe der a_0-Relaxation ist dann auch a_{ν_L} betreffend ein deutlicher Abfall und die Ausbildung einer Stufe beobachtbar.

Hierfür kommt als Erklärung in Betracht, dass B_x-Sonden, deren Resonanzen in einem breiten Spektralbereich um die Larmorfrequenz ohne scharf definierte EFG nachgewiesen werden, aufgrund ihrer Bewegung zu einer resonanzartigen Verstärkung ihres HF-Signals führen. Da auch ein Teil des B_x ins 6 kHz breite HF-Fenster fällt, wird der Effekt im a_{ν_L}-Signal sichtbar.

5.1.4 n^+-Typ Probe # 6

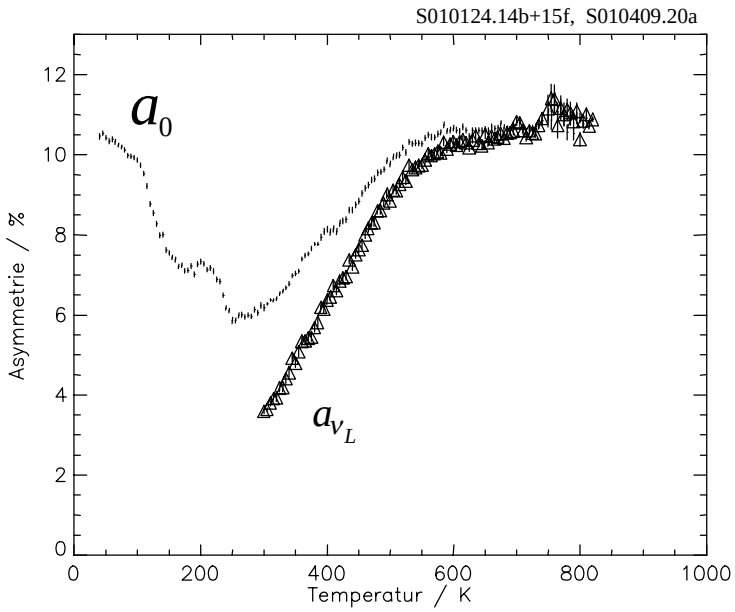


Abb. 5.4: Gesamtasymmetrie a_0 und larmorresonanter Anteil a_{ν_L} als Funktion der Temperatur, gemessen an n^+-Si # 6. Die Eichung des Absolutwertes von a_0 durch Eliminierung der apparativen Asymmetrie erfolgte an a_{ν_L} bei hohen *T*.
Messbedingungen:
$\overrightarrow{B_0} = 3\,\text{kG}$, $\langle 110\rangle \,||\, \overrightarrow{B_0}$.
HF-Parameter für a_{ν_L} :
ν_L = 2299 kHz, $B_{1,rot}$ = 1,2 G,
$\Delta\nu_{FM} = \pm 3\,\text{kHz}$.

Eine wiederum quantitativ andere *T*-Abhängigkeit des a_0 zeigt die hoch *n*-leitende Probe # 6 (Abb. 5.4). Auch hier ist sowohl ein Abfallen der Polarisation, gefolgt von einem Wiederanstieg bei höheren Temperaturen, beobachtbar. Beides tritt jedoch i. Vgl. zu den anderen Proben bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Schon ab ca. 600 K findet eine Sättigung der Polarisation statt. Alles vorhandene ^{12}B befindet sich dann bereits auf larmorresonanten Plätzen.

Die a_0-Relaxation ist wie in der p^+-Probe ein zweistufiger Prozess. Welche der beiden Stufen der B_i-Relaxation entspricht, kann hier allerdings nicht direkt entschieden werden, da, anders als in den moderat *n*-leitenden Proben, keine eindeutige Korrelation mit dem B_i-(HF)-Signal möglich ist. Ursache dafür ist, dass die Lage des Fermi-Niveaus in n^+-Si zu einer Besetzung des negativen Ladungszustands B_i^- führt. Der Defekt ist deshalb nicht bei der B_i^+-Resonanzfrequenz detektierbar, was auf eine andere Defektgeometrie und Quadrupolkopplungskonstante als die des B_i^+ schließen lässt.

Die Zuordnung der beiden Stufen zu den richtigen B-Spezies kann jedoch auf andere Weise geschehen.

Die Datenanpassung (Kap. 7) mit dem in Kap. 6 vorgestellten Modell wird zeigen, dass die erste Stufe mit B_i^- korreliert ist. Für die kleinere 2. Stufe bleibt damit erneut die Assoziation mit der unbekannten Spezies B_x. Spektral aufgelöste Messungen in Kap. 5.4 unterstützen diese Vermutung.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Proben untereinander sind die $a_0(T)$-Messungen der Si-Typen # 1, # 5 und # 6 noch einmal gemeinsamen in Abb. 5.5 dargestellt. Auf die Darstellung von # 2, die sich nur wenig von # 5 unterscheidet, wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

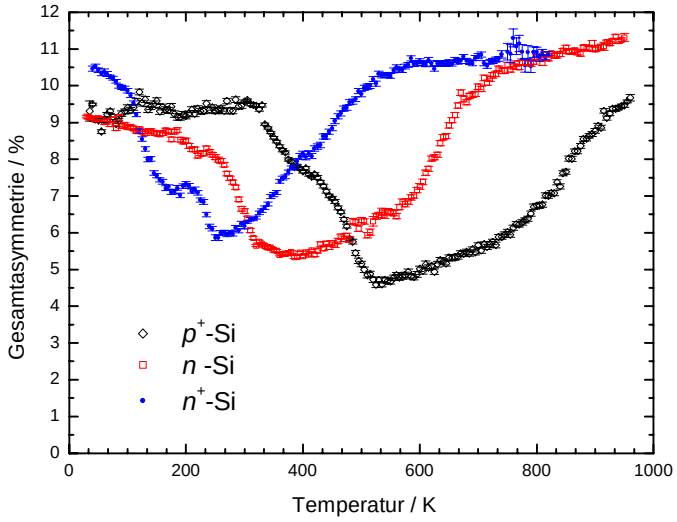


Abb. 5.5: Gesamtasymmetrie a_0 als Funktion der Temperatur gemessen an den Proben n^+-Si # 6, n-Si # 5 und p^+-Si # 1. $\overrightarrow{B_0} = 3\,\mathrm{kG}$, $\langle 110\rangle \parallel \overrightarrow{B_0}$.

5.2 Temperatur-induzierte Reorientierung von interstitiellem Bor

Die unterschiedlichen T-Abhängigkeiten des B_i^+-Signals verschieden dotierter Proben wurden in Kap. 4 in Zusammenhang mit früheren Messungen bereits angesprochen.

Neue systematische Messungen zu dieser Thematik bilden die Grundlage der Datenanpassung und werden daher nach Vorstellung des die Daten beschreibenden neuen Sprungmodells (Kap. 6) in Kap. 7 vorgestellt. Zur Einführung soll an dieser Stelle beispielhaft lediglich ein Datensatz vorgezogen und der Zusammenhang zu spektral aufgelösten Messungen demonstriert werden. Die hier gezeigte Abhängigkeit der B_i^+-Signaltiefe von der Temperatur ist in der T-Abhängigkeit der Sonden-

Reorientierung begründet (vgl. Kap. 2), was sich auch im Relaxationsverhalten der Gesamtasymmetrie äußert (s.o.). Abb. 5.6 zeigt eine Messung, wie sie ähnlich auch in früheren Arbeiten der Gruppe (insbes. [Fra 94 a, b], s. Kap. 4.2.2) durchgeführt wurde: Es wird die *T*-Abhängigkeit der HF-Depolarisation unter Einstrahlung der B_i^+-Resonanzfrequenz betrachtet.

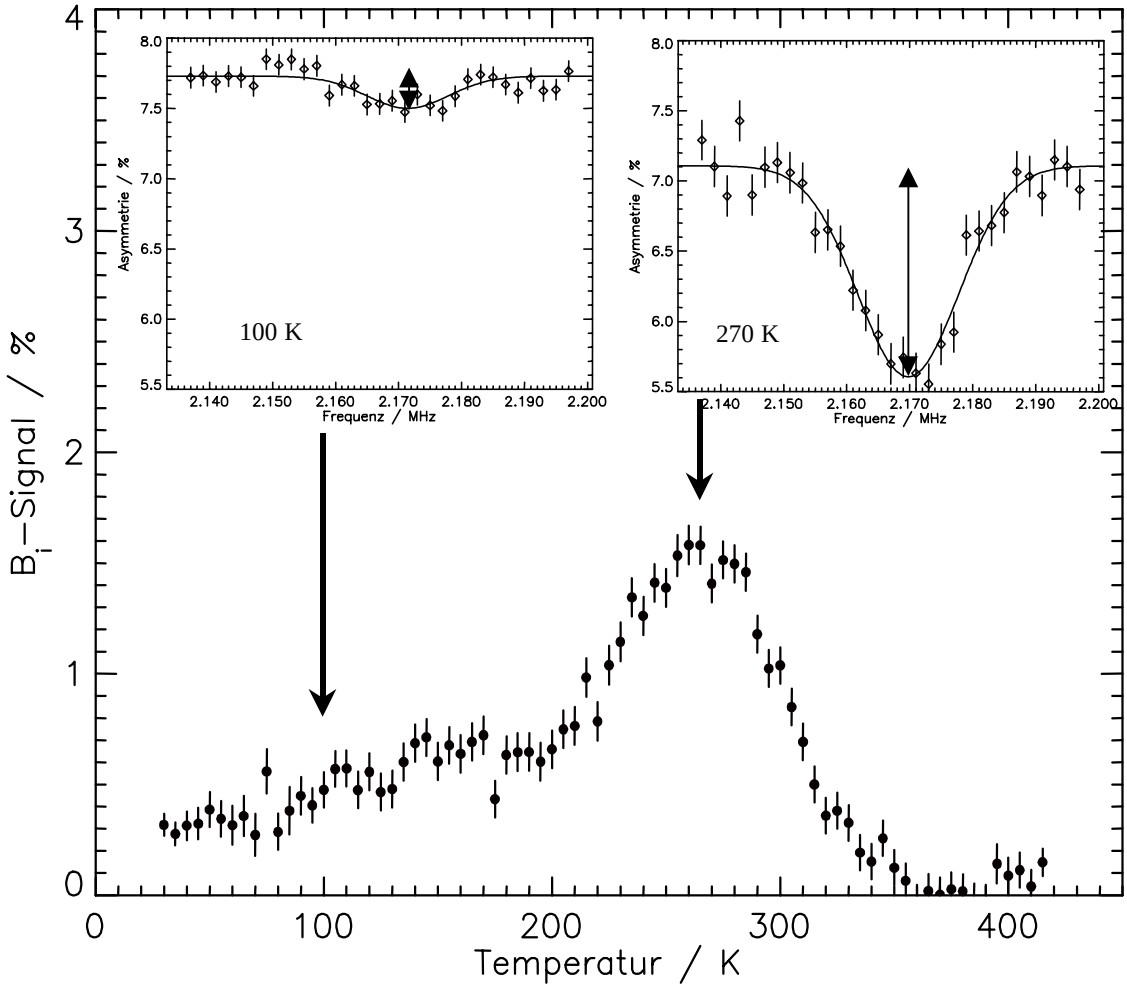


Abb. 5.6: Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an *n*-Si. Messbedingungen: Probe #5d, $\overrightarrow{B_0} = 3$ kG , $\nu_{Q(A)} = 2169$ kHz, $B_{1,rot} = 0{,}425$ G, $\Delta\nu_{FM} = \pm 20$ kHz . Einsätze: Aufgelöste B_i-Resonanzen (Plätze A) bei 100 K und 270 K. Messbedingungen: Probe #5c, $\overrightarrow{B_0} = 3$ kG , $B_{1,rot} = 1, 2$ G, $\Delta\nu_{FM} = \pm 4$ kHz . Die Messdaten-Anpassung erfolgte mit einer Gaußfunktion.

Da die spektral aufgelösten B_i^+-Resonanzen Halbwertsbreiten zwischen ca. 12 kHz und 20 kHz aufweisen, wurde mit $\pm$ 20 kHz breit über die Zentralfrequenz moduliert, um in einem Messpunkt alle zugeordnete Polarisation nachzuweisen. Unterschiede gegenüber den Messungen in [Fra 94 a, b] sind neben der deutlich verbesserten Statistik die höhere HF-Feldstärke sowie die Methode der Temperaturvorgabe: Während die Messdaten früher einzeln durch jeweiliges Einstellen einer festen Temperatur gewonnen wurden, konnte nun, analog zur (parallel gemessenen) Gesamtasymmetrie a_0, T mit max. 1 K / min kontinuierlich variiert und die β-Ereignisse in 5 K-Kanäle zusammengefasst werden.

Abb. 5.6 zeigt die Messung an einer *n*-Typ-Probe (# 5d). Der Verlauf der Messkurve, insbesondere die Lage des Maximums, entspricht sehr gut den Daten an einer vergleichbaren Probe nach der früheren Messmethode. Dadurch wird die Gewährleistung eines guten thermischen Gleichgewichts über das Probenvolumen bestätigt.

Zum Vergleich wurden zusätzlich aufgelöste Resonanz-Spektren des B_i^+ (Plätze A) mit in die Abbildung aufgenommen. Auch hier ist der deutliche Anstieg der nachweisbaren Polarisation des B_i^+- Defekts bei 270 K gegenüber 100 K ersichtlich.

5.3 Licht-induzierte Reorientierung von interstitiellem Bor

Von ersten Beobachtungen des Licht-Einflusses auf das B_i^+-Signal in einem β-NMR Experiment berichtet Marbach [Mar 93]. Hier wurde eine Abnahme der Polarisation im Maximum bei ca. 280 K mit zunehmender Lichtintensität an einer Si-Probe vom Typ # 2 gemessen. Abb. 5.8 zeigt dieses Verhalten in einer analogen Messung bei T = 290 K. In [Mar 93] wurde die Asymmetrieabnahme mit der Umladung vom positiven in den paramagnetischen neutralen und damit vermutlich depolarisierenden Ladungszustand B_i^0 gedeutet. Die lichtinduzierte beschleunigte Reorientierungs-bewegung und damit einhergehende quadrupolare Relaxation wurde noch nicht als mögliche Ursache betrachtet.

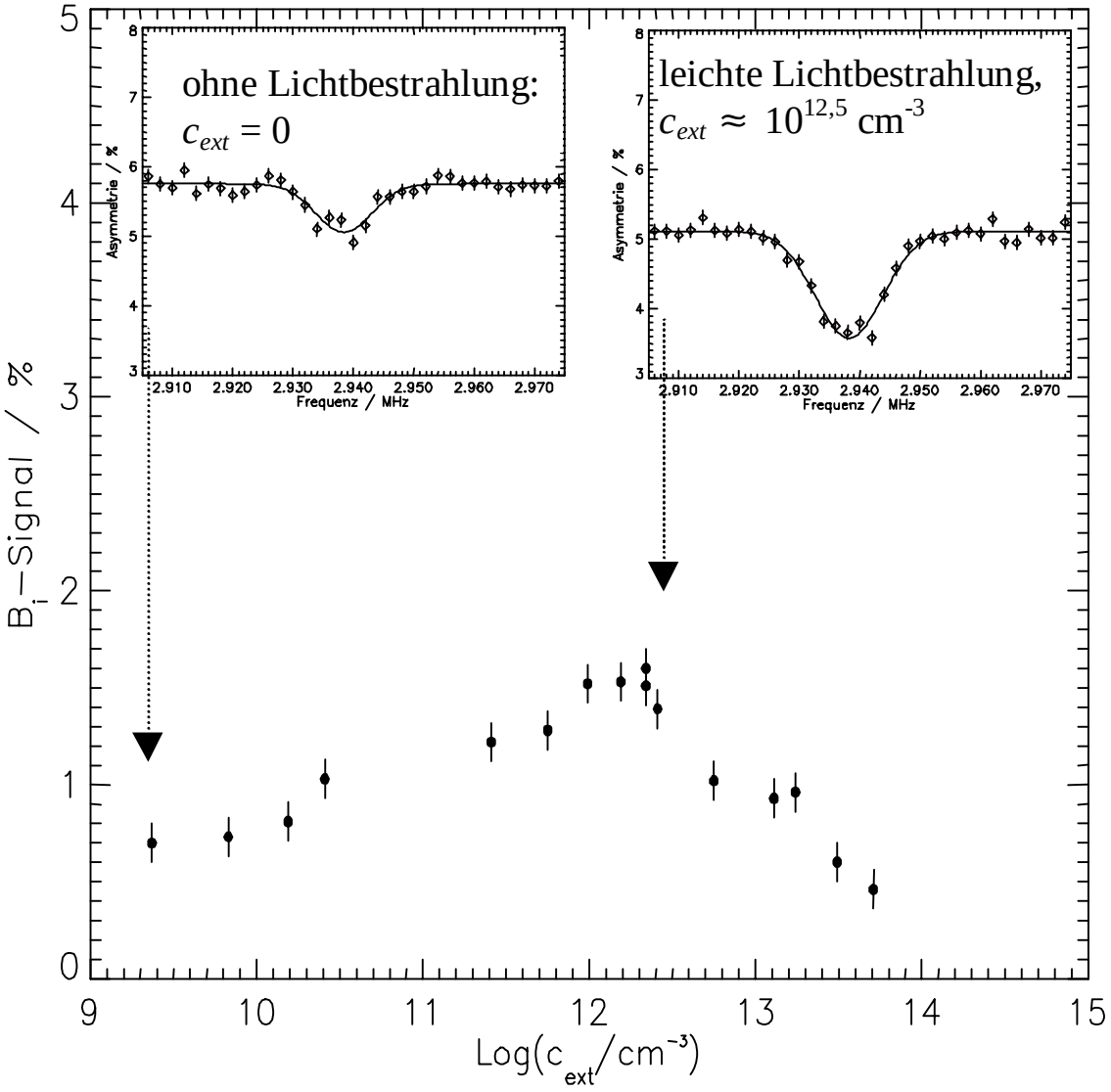


Abb.5.7: Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) in Abhängigkeit von der Konzentration licht-induzierter zusätzlicher Ladungsträger $c_{ext,}$ gemessen an # 2b bei T =220 K.

Messbedingungen: $\vec{B_0}$ = 4 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2937 kHz, $B_{1,rot}$ = 0,425 G, $\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz .

Einsätze: Aufgelöste B_i^+-Resonanzen (Plätze A) mit und ohne Lichtbestrahlung bei T = 220 K. Messbedingungen: Probe # 2b, $\vec{B_0}$ = 4 kG , $B_{1,rot}$ = 1, 2 G, $\Delta\nu_{FM}$ = ± 4 kHz . Die Messdaten-Anpassung erfolgte mit einer Gaußfunktion.

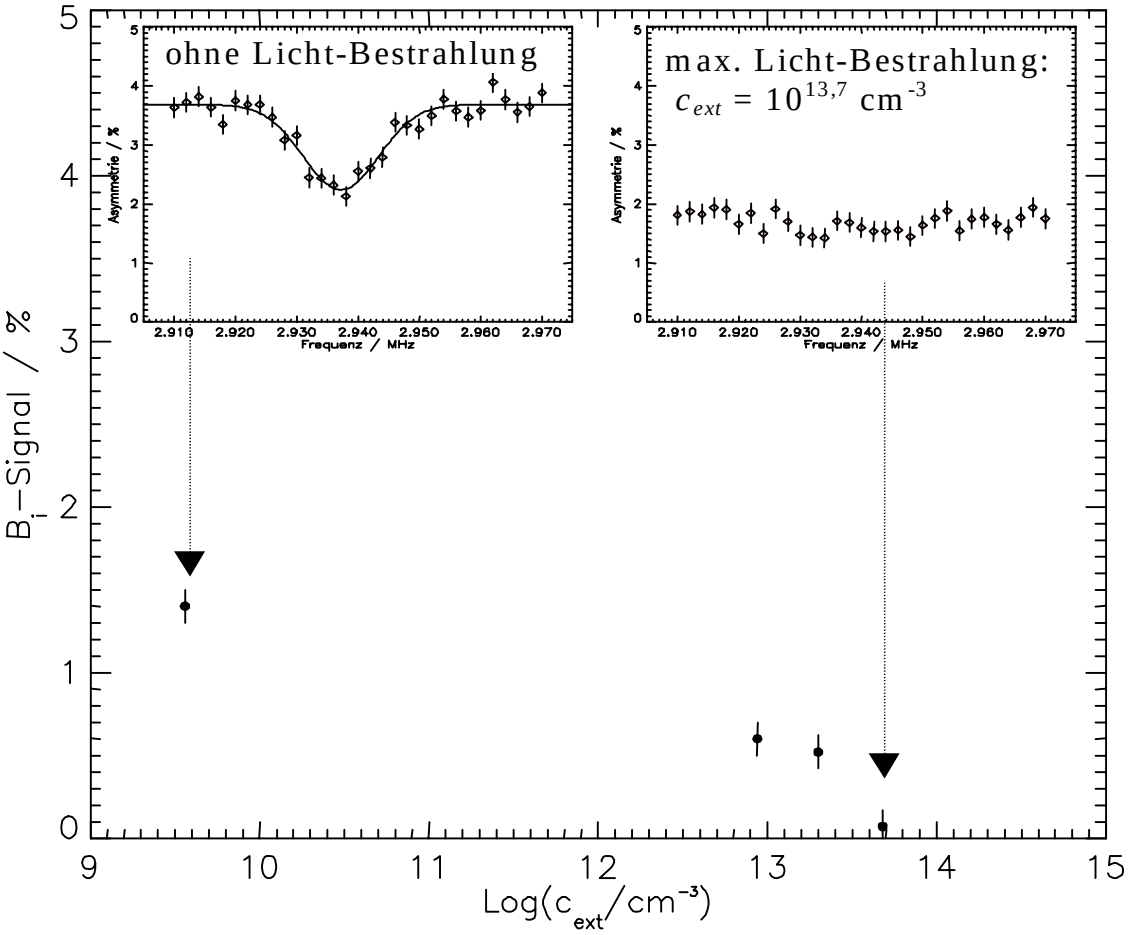


Abb. 5.8: Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) in Abhängigkeit von der Konzentration licht-induzierter freier Ladungsträger, gemessen an # 2b.

Messbedingungen: $\vec{B_0}$ = 4 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2937 kHz, $B_{1,rot}$ = 0,425 G, $\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz , T = 290 K.

Einsätze: Aufgelöste B_i^+-Resonanzen (Plätze A) mit und ohne Lichtbestrahlung bei T = 290 K. Messbedingungen: Probe #2b, $\vec{B_0}$ = 4 kG , $B_{1,rot}$ = 1,2 G, $\Delta\nu_{FM}$ = ± 4 kHz . Die Messdaten-Anpassung erfolgte mit einer Gaußfunktion.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Licht-Messungen auch bei tieferen Temperaturen, wo sich B_i im statischen Zustand befindet, durchgeführt (s. Abb. 5.7). Sie zeigen, dass durch Licht ebenfalls eine Zunahme des B_i^+-Signals erzielt wird, genau wie es bei Temperaturerhöhung der Fall wäre. Bei weiterer Verstärkung des Photonenflusses kommt es danach, wieder analog einer weiteren T-Erhöhung, zu einer Abnahme des Signals, die sich parallel auch in einer Abnahme der integralen

Gesamtasymmetrie a_0 äußert (hier nicht dargestellt). Das stellt einen deutlichen Hinweis auf lichtinduzierte Reorientierung dar. Wie beim Effekt durch Temperaturerhöhung gilt ferner auch hier $\Delta a_{relax} > \Delta a_{B_i}$. Das bedeutet, dass neben B_i ebenfalls die nicht näher spezifizierte Bor-Spezies B_x durch Lichteinstrahlung beeinflusst wird. Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass alle mit thermisch aktivierter Reorientierung des B_i wie des B_x involvierten Effekte in analoger Weise durch Lichtbestrahlung erfolgen können. Eine eventuelle unbeabsichtigte *T*-Erhöhung durch das Licht kann dabei ausgeschlossen werden. Nach Kontrollmessungen kann bei der durch Licht erfolgten *T*-Erhöhung an der Probenoberfläche von lediglich max. 5 K ausgegangen werden.

Die meisten Licht-β-NMR-Messungen erfolgten derart, dass das Licht im 4 s-Takt mittels einer mechanischen Blende ein- und ausgekoppelt wurde, so dass zu jedem Messpunkt unter Licht (a_{Licht}) ein Referenzsignal ($a_{o.L.}$) ohne Licht bei gleichen Strahl- und Probenbedingungen existiert. Auf diese Weise korrelieren die gezeigten aufgelösten Resonanzspektren mit/ohne Licht bei einer festen Temperatur miteinander. Bzgl. des B_i^+-Signals in Abhängigkeit von der Intensität des Lichts (bzw. der daraus resultierenden Konzentration freier Ladungsträger c_{ext}) wurde der über alle a_{Licht} -Messungen gemittelte Referenzwert $a_{o.L.}$ als zusätzlicher Messpunkt mit in die Darstellungen aufgenommen und ihm willkürlich ein minimaler Abszissenwert zugeordnet (s. Abb. 5.7 und Abb. 5.8) .

Als Lichtquelle wurde eine Xe-Kurzbogenlampe mit optional vorsetzbaren Neutralfiltern zur Intensitätsregelung des Photonenflusses eingesetzt. Weitere Messungen (vgl. Kap. 7.4) wurden teilweise mit zusätzlichen Kurzpassfiltern zur spektralen Eingrenzung durchgeführt. Dadurch konnte der Spektralbereich auf Photonen-Energien oberhalb der Si-Bandlücke begrenzt werden. Bei den in Abb. 5.7 und 5.8 gezeigten Messungen wurde ausschließlich mit weißem Licht bestrahlt. Dadurch konnten hier grundsätzlich auch Photonen mit $h\nu < E_G$ in die Proben gelangen. Sämtliche spektral durchgeführten Messungen zeigten jedoch eindeutig, dass *nur* Licht mit Energien oberhalb der Si-Energielücke einen Effekt auf die β-NMR-Signale ausübt. Das bestätigt frühere Messungen von Rezzaki und Marbach [Rez 99, Mar 93] und legt nahe, dass der beobachtete Lichteinfluss nur durch

Generierung freier Ladungsträger, nicht aber durch direkte optische Anregung am Defekt erfolgt. Unterstützt wird dieses Bild auch durch die Beobachtung, dass in sehr stark strahlungsgeschädigten Proben eine Unterdrückung des Lichteffekts erfolgt. Es ist naheliegend, das mit einer Verringerung der Lebensdauer freier Ladungsträger $\tau_{e,h}$ zu erklären, was nur in Zusammenhang mit Band-Band Anregungen und den auf diese Weise erzeugten freien Ladungsträgern (Generierung von Elektronen-Loch Paaren) zu verstehen ist (vgl. Diskussion zum verringerten Lichteffekt beim „massiven Target“ in [Rez 99]).

Alle angegebenen Konzentrationen zusätzlicher Ladungsträger c_{ext} wurden nach dem in Anhang B erläuterten Ansatz über die sogenannte ambipolare Diffusionsgleichung aus den eingestrahlten Strahlungsleistungsdichten P_{Licht} ermittelt. P_{Licht} selbst wurde vor und nach den jeweiligen β-NMR-Messungen mit geeigneten Kurz / Langpass-Filterkombinationen und einer Si-Diode am Probenort zu 50 nm Intervallen spektral aufgelöst gemessen. Die bei weißem Licht enthaltenen Spektralanteile $h\nu < E_G$ wurden bei der Berechnung von c_{ext} vernachlässigt. Die in die Berechnung eingehende Ladungsträgerlebensdauer $\tau_{e,h}$ von 1 µs resultiert aus der in Kap. 7 beschriebenen Daten-Anpassung.

5.4 Interstitielles Bor in stark *n*-leitendem Silizium

Wie schon in Kap. 5.1 angesprochen, liegt das Fermi-Niveau in der hoch *n*-leitenden Si-Probe (n^+-Si #6) im relevanten *T*-Bereich nur knapp unter der Leitungsbandkante. Das führt dazu, dass der positive Ladungszustand B_i^+ nicht mehr der thermodynamisch stabile ist, stattdessen der negative Ladungszustand besetzt wird. In der Tat wurde in keiner der durchgeführten Messungen an Probe # 6 die für B_i^+ typische Signatur in spektral aufgelösten Messungen gefunden. Die Suche nach scharfen B_i^- -Resonanzen führte jedoch ebenfalls nicht zum Erfolg. Stattdessen konnte eine sehr breite Verteilung von Resonanzen um die Larmorresonanz herum detektiert werden, was eine kontinuierliche Verteilung EFG-behafteter Defekte bedeutet. Abb. 5.9 b, c demonstrieren das anhand von Spektren bei 3 verschiedenen Temperaturen. Zur Korrelation mit den zwei

Relaxationsstufen der Gesamtasymmetrie bei Probe # 6 wurde der relevante Bereich aus Abb. 5.4 ebenfalls dargestellt (Abb. 5.9a).

Abb. 5.9 a:
Tieftemperatur-Relaxationsstufen von a_0 bei n^+-Si # 6 (vgl. Abb. 5.4).

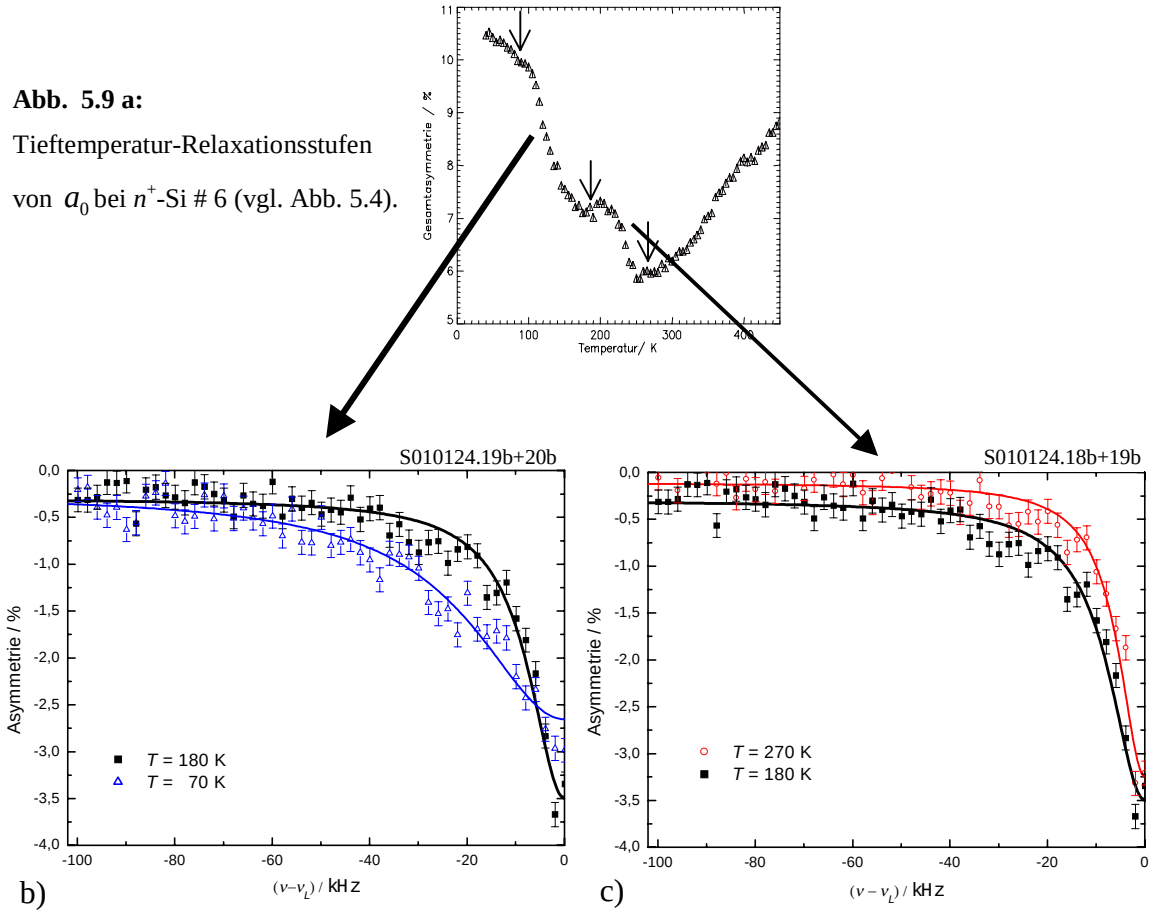


Abb.5.9 b, c: Frequenzaufgelöste β-NMR-Spektren an n^+-Si # 6 bei drei verschiedenen Temperaturen. Messbedingungen: $\vec{B}_0 = 3$ kG, $\Delta\nu_{FM} = \pm 2$ kHz. Zeitgleich zur hier dargestellten niederfrequenten Seite bzgl. ν_L wurde zwecks Signalverstärkung die jeweilige symmetrische Spiegelfrequenz eingestrahlt. Die Anpassung der Messdaten erfolgte mit einer Lorentz-Funktion. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die 180 K-Messung einmal mit dem 70 K-Spektrum (b), ein zweites mal mit dem 270 K-Spektrum (c) gemeinsam dargestellt

Jeweils qualitativ unterscheidbare Veränderungen des spektralen Polarisationsinhalts sind zwischen 70 K und 180 K sowie zwischen 180 und 270 K feststellbar. Im ersten Fall ist eine Abnahme der Polarisation im Intervall $[\nu_L, \nu_L \pm 100\text{ kHz}]$ beobachtbar, die mit zunehmendem Abstand von ν_L geringer wird. Ein anderes Bild ergibt sich beim Übergang von $T = 180$ K zu $T = 270$ K: Der hier beobachtbare Polarisationsrückgang

liegt in Form einer gleichbleibenden Offset-Verschiebung im gemessenen Spektralbereich und darüber hinaus vor. Der Vergleich mit der Gesamtasymmetrie in Abb. 5.9 a macht es nun plausibel, den Polarisationsrückgang zwischen 70 und 180 K auf eine B-Spezies zurückzuführen, die in dem relativ gut definierten Spektralbereich bis 100 kHz neben ν_L resonant ist, und sich an $a_0(T)$ in der ersten Relaxationsstufe ausdrückt. Die zweite Stufe resultiert dagegen von einer Bor-Spezies mit einer noch breiteren Verteilung von EFG, die sich spektral nicht weiter einschränken lassen. In Kap.7 wird ersichtlich, dass die erste Stufe klar dem negativen Ladungszustand B_i^- zuzuordnen ist. Damit lässt sich nun das spektrale Signal bzgl. der Differenz zwischen 70 und 180 K in eindeutiger Weise ebenfalls B_i^- zuordnen. Aus der gemessenen Quadrupolaufspaltung, die nach Abb. 5.9 b schwerpunktmäßig bei $\Delta\nu_Q = \nu_L - \nu_Q \approx 25$ bis 60 kHz liegt, folgt unter der vereinfachenden Annahme, dass es sich auch bei B_i^- um einen Defekt mit $\langle 111 \rangle$-Defektachse handelt, mit (2.16) aus Kap. 2 und unter Berücksichtigung der Probenorientierung $\langle 110 \rangle \,||\, \overrightarrow{B_0}$, eine mittlere Quadrupol-kopplungskonstante von

$$\overline{QKK(B_i^-)} \approx 70 - 160 \text{ kHz} .$$

Mit der größten beobachteten Aufspaltung $\Delta\nu_{Q,\max} \approx 100$ kHz, entsprechend $QKK(B_i^-)_{\max} \approx 267$ kHz, folgt mit dieser Abschätzung weiterhin, dass der dem B_i^- zuzuordnende Elektrische Feldgradient maximal ≈ 70 % des B_i^+-EFG beträgt.

Kapitel 6 : Ladungsträgerunterstützte Wanderung

Schon die früheren β-NMR Messungen an unterschiedlich dotierten Si-Proben und einer Schottky-Diode zeigten deutlichen Einfluss von Ladungsträgern auf das Reorientierungsverhalten von interstitiellem Bor in Si (vgl. [Fra 94a] und Kap. 4.2.2).

An 3 Datensätzen zum B_i^+-Signal in Abhängigkeit von T soll dieser Unterschied mit einem gegenüber [Fra 94a] verbesserten Modell quantitativ erläutert werden: Abb. 6.1 zeigt dazu folgende neue Messungen zu 3 unterschiedlichen Ladungsträgerbedingungen

a): p^+-Si (# 1a), ohne zusätzliche Ladungsträger c_{ext} durch Lichtbestrahlung,

b): *n*-Si (# 5d) ohne Lichtbestrahlung,

c): *n*-Si (# 5d) bei leichter Lichtbestrahlung.

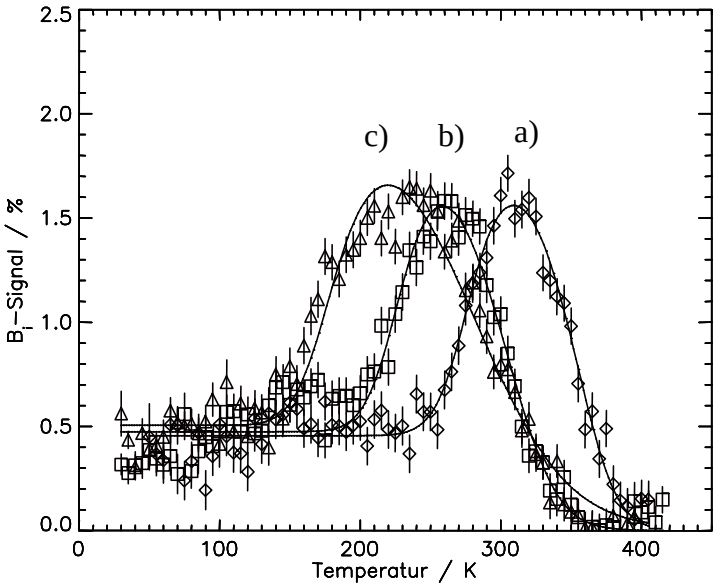


Abb. 6.1: B_i^+-Signal abhängig von T bei Proben verschiedener Ladungsträgerverhältnisse :
a) p^+-Si(#1a), $c_{ext} = 0$,
$\overrightarrow{B_0} = 4$ kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2933 kHz,
b) *n*-Si(#5d), $c_{ext} = 0$,
$\overrightarrow{B_0} = 3$ kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz,
c) *n*-Si (#5d) , $c_{ext} = 10^{12,5}$ cm^{-3}
$\overrightarrow{B_0} = 3$ kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz.

$B_{1,rot}$ = 0,425 G, $\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz galt für alle 3 Datensätze. Die Anpassung der Daten erfolgte nach dem in [Itt 01] beschriebenen Sprungratenmodell für B_i^+ ohne Berücksichtigung des negativen und neutralen B_i-Ladungszustands (s. Text).

Die Datensätze wurden mit dem in [Itt 01] beschriebenen Sprungratenmodell angepasst. Im Vergleich zu [Fra 94a] wird in diesem verbesserten Ansatz quadrupolare Relaxation mathematisch vollständig mitbehandelt, was zu einer Korrektur der früheren Aktivierungsparameter führt. Im Modell werden alle 4 möglichen ⟨111⟩-EFG Orientierungen des B_i^+-Defekts vollständig korrekt berücksichtigt, doch werden nach wie vor ausschließlich Reorientierungssprünge zwischen den 4 möglichen Plätzen des *positiven* Ladungszustands betrachtet. Dieser Ansatz ist für p^+-Si richtig und ausreichend, da hier aufgrund der starken *p*-Dotierung in der Tat nur der positive Ladungszustand besetzt ist. Für *n*-Si ist der Ansatz noch nicht korrekt, da hier auch der neutrale und der negative Ladungszustand temporär besetzt werden. Tab.6.1 zeigt den resultierenden Unterschied der Aktivierungsparameter: Im Vergleich zu p^+-Si ergibt die Anpassung bei *n*-Si sowohl eine kleinere Aktivierungsenergie E_A wie auch einen verringerten Sprung-Vorfaktor w_0. Qualitativ stimmen diese Ergebnisse mit den Messungen aus [Fra 94 a, b] überein. Die Messung an *n*-Si unter Lichtbestrahlung führt im Rahmen des Modells zu einer noch weiteren Erniedrigung von E_A und einer (scheinbaren) weiteren Verkleinerung des Vorfaktors. Beide effektiven Vorfaktoren der *n*-Si Messungen weichen mit $10^{9,52}s^{-1}$ und nur $10^{7,07}s^{-1}$ für die Licht-Messung deutlich von physikalisch sinnvollen Werten um $10^{13}s^{-1}$ (typisch für Phononenfrequenzen) ab. Zusammen mit den nur unbefriedigend passenden Fitfunktionen deutet dies darauf hin, dass das angewendete Modell bzgl. *n*-Si noch keine adäquate Beschreibung bietet. Es ist naheliegend, den Fehler bei der bisher fehlenden Berücksichtigung der zwei anderen Ladungszustände zu suchen.

Probentyp	Fit-Ergebnisse des neuen Modells nach [Itt 01] unter mathematisch vollständiger Berücksichtigung der Quadrupolaren Relaxation					
	Amplitude / %	E_A/eV	log(w_0 /s^{-1})	w(200K)/s^{-1}	w(300K)/s^{-1}	χ^2
p^+-Si (# 1a)	1,83(3)	0,53(1)	11,58(22)	0,02	474	1,11
n-Si (# 5d)	1,91(3)	0,342(9)	9,52(15)	8	5940	2,12
n-Si (# 5d), L	2,04(3)	0,184(4)	7,07(7)	271	9524	2,33

Tab. 6.1: Reale (für p^+-Si) und scheinbare (für n-Si ohne / mit Licht) Aktivierungsparameter der B_i^+-Reorientierung sowie beispielhaft B_i^+-Sprungraten w für T = 200 K und T = 300 K nach einem Modell mit nur einer rein thermisch angesetzten Sprungaktivierung. Anders als in [Fra 94 a, b] wurde Quadrupolare Relaxation vollständig berücksichtigt. Die Ergebnisse basieren auf den Datensätzen in Abb. 6.1.

Nach einer Einführung und Literaturvergleich zur ladungsträgerbeeinflussten Wanderung in Kap. 6.1 wird in Kap. 6.2 und 6.3 ein erweitertes Modell mit Berücksichtigung *aller* 3 Ladungszustände und der Betrachtung von Umladeraten nach Shockley, Read und Hall (SRH-Modell) erläutert. Die damit durchgeführte Datenanpassung, mit der sämtliche β-NMR-Messungen zur B_i-Reorientierung konsistent beschrieben werden können, erfolgt in Kap. 7.

6.1 Möglichkeiten ladungsträgerbeeinflusster Defekt-Bewegung

In der Literatur werden seit Anfang der 1970 er Jahre Beobachtungen zum Wanderungs- und Ausheilverhalten von Defekten in Halbleitern unter Ladungsträger-beeinflussung diskutiert. Allgemeine Überblicke findet man z.B. bei [Tro 79], [Aba 91] und [Pan 92]. Im wesentlichen werden drei unterschiedliche Mechanismen aufgeführt, die als Grundlage für die spätere Diskussion erläutert werden sollen. Es handelt sich um den

i) Ladungszustand-Mechanismus,

ii) Bourgoin-Corbett (*BC*-) Mechanismus,

iii) Rekombinationsbeschleunigte Migration (*REM*-Mechanismus: *recombination enhanced migration*).

6.1.1 Ladungszustand-Mechanismus

Beim in der Literatur als *charge-state mechanism* bezeichneten Mechanismus ist die Aktivierungsenergie in einem anderen Ladungszustand des betrachteten Defektes geringer als im primären Ladungszustand. Bei veränderter Dotierung oder durch Einbringen von zusätzlichen Ladungsträgern, optisch oder elektrisch generiert, kann der thermisch leichter zu aktivierende Ladungszustand besetzt werden. Der Mechanismus wirkt sich bzgl. des anderen Ladungszustands im Rahmen eines Arrhenius-Ansatzes vorwiegend in einer verringerten Aktivierungsenergie E_A bei im Wesentlichen unverändertem Vorfaktor w_0 aus. Da der eigentliche Sprung weiterhin rein thermisch aktiviert ist, liegt w_0 in aller Regel in der Größenordnung von Phononenfrequenzen ($\approx 10^{13}\,s^{-1}$). Als bekannte Beispiele für den Mechanismus speziell in Silizium sind die isolierte Leerstelle und das Phosphor-Leerstelle-Paar zu nennen [Kim 75, Tro 79].

6.1.2 Bourgoin-Corbett Mechanismus (BC)

Der auch als *Sattelpunkt*- bezeichnete *BC*-Mechanismus wurde erstmalig 1972 als theoretisches Modell vorgeschlagen [Bou 72]. Hier ist die stabile Defekt-Konfiguration

eines möglichen Ladungszustandes gerade der Sattelpunkt eines anderen Ladungszustandes (mit anderer Defektkonfiguration) und umgekehrt. Abwechselnder Einfang von Elektronen und Löchern alteriert den Defekt durch die jeweiligen Konfigurationen im entsprechenden Ladungszustand und bringt ihn damit von einem Platz zum nächsten. Auf diese Weise wandert der Defekt durch das Kristallgitter.

Der *BC*-Sprungprozess ist athermisch im engeren Sinne, denn bei ihm ist weder direkt noch indirekt Energieübertragung durch Phononen erforderlich. Eine quantitative Beschreibung, einschließlich der Bedingungen, die allgemein für athermische Wanderung erforderlich sind, wird in [Pan 84] gegeben.

Es wird angenommen, dass das F_A(II)-Zentrum in Alkali-Halogen Kristallen viele Eigenschaften des *BC-Mechanismus* aufweist [Lüt 68]. Für Halbleiter gibt es hingegen bis heute noch kein einziges als etabliert geltendes Beispiel eines reinen *BC-Mechanismus*.

Für das Ausheilverhalten der nach e^--Bestrahlung in *n*-GaAs beobachtbaren Defekte E2 und E3 (vermutlich zwei verschiedene Ladungszustände eines Defektkomplexes, in dem eine As-Leerstelle V_{As} involviert ist [Pon 85]) wurde versucht, den zuvor angenommenen *REM*-Mechanismus zu widerlegen und statt diesem den *BC-Mechanismus* als die richtige Erklärung zu propagieren [Sti 86]. Diese Arbeit wurde jedoch später ihrerseits selbst widerlegt und der verantwortliche Prozess wiederum mit dem ursprünglich geforderten *REM* erklärt [Aba 91].

Unter Mitwirkung von J. C. Bourgoin als Co-Autor (wie auch bei [Sti 86]) existiert eine weitere Arbeit aus dem Jahr 1997, wo der *BC-Mechanismus* als Erklärung für Defektausheilen präsentiert und einem auch in diesem Fall zuvor etablierten *REM* widersprochen wird [Nef 97]. Erklärt wird dort das Ausheilen zweier ebenfalls als E2 und E3 bezeichneten Defekte in *n*-GaP, die mit den verschiedenen Ladungszuständen der Phosphor-Leerstelle V_{Ph} korreliert sind. Bisher scheint es weder eine Bestätigung noch eine Widerlegung des Ergebnisses dieser Arbeit zu geben.

Die Beispiele machen einerseits deutlich, dass die Diskussion der verschiedenen Mechanismen weiterhin hochaktuell ist und intensiv geführt wird, dass es andererseits zu vielen Systemen keine eindeutigen Ergebnisse gibt.

Auch bezüglich interstitiellen Bors in Si, schien zeitweilig das Modell eines reinen *BC*-Mechanismus die richtige Erklärung für das Wanderungsverhalten zu sein [Tro 80]. Später stellte sich jedoch heraus, dass eine ganz bestimmte Art des Ladungswechsels erfolgen muss, um einen Sprung des Defekts zu bewirken. Nach [Har 86, Har 87] scheint beim B_i die Überwindung einer weiteren Energiebarriere für den Sprungprozess erforderlich zu sein, womit es sich nicht um einen (im engeren Sinn definierten) *BC*-Mechanismus handeln kann. Dieser Aspekt wird in der Diskussion in Kap. 8 nach Auswertung der β-NMR Daten ausführlich aufgegriffen.

Da das Si-Zwischengitteratom Si_i nach dem Tarnow-Modell in unmittelbarem Zusammenhang mit dem B_i-Komplex steht, scheint an dieser Stelle folgende Information beachtenswert: Theoretische Arbeiten gehen davon aus, dass die als athermisch angenommene Wanderung des Si_i in B [Wat 65, Wat 81], zumindest teilweise, über einen *BC*-Mechanismus funktioniert [Pan 83, Bar 84, Car 84]. Experimentelle Beweise fehlen jedoch auch für dieses Beispiel.

Die endgültige Antwort auf die Frage, ob es den *BC*-Mechanismus bei Defekten in Halbleitern überhaupt gibt, scheint zur Zeit noch nicht gefunden.

6.1.3 Rekombinationsbeschleunigte Bewegung

In der Literatur gibt es mehrere Beispiele für den *REM*-Mechanismus. Dabei wird häufig noch eine weitere Unterteilung vorgenommen. Teilweise wird unter dem Begriff *REM* jedoch ausschließlich der im folgenden unter a) beschriebene *energy-release* Mechanismus verstanden.

a) Der sogenannte *energy-release* Mechanismus (*ER*) wird gelegentlich auch als *local-heating* Mechanismus bezeichnet. Bei ihm wird die Energie, die beim nicht-strahlenden Einfang eines Lochs oder Elektrons frei wird, in Vibrationsenergie

umgewandelt, die dem Defekt über die für einen Sprung aufzubringende Energiebarriere verhilft [Wee 75]. Die Energievermittlung über Phononen ist für diesen Mechanismus charakteristisch. Da die Energie nur durch die Rekombination eines e^- oder h^+, d.h. unter Beteiligung eines Ladungsträgereinfangs freigesetzt werden kann, aber nicht bei Ladungsträger-Emission, kann der Mechanismus unter bestimmten Umständen von einem *BC*-Mechanismus unterschieden werden. Allein die Tatsache, dass überhaupt ein anderer Ladungszustand erreicht wird, ist beim *ER*-Mechanismus nicht für eine Sprungaktivierung ausreichend. Erreicht oder überschreitet die freiwerdende Energie sogar die Energiebarriere E_A, so kann auch der *ER*-Mechanismus nicht nur beschleunigte sondern ebenfalls sogar athermische Wanderung verursachen. Der Begriff athermisch ist dann allerdings in dem Sinne zu deuten, dass die Wanderung ohne jegliche thermische Aktivierung erfolgt, aber nach wie vor Phononen (nur eben nicht rein thermisch vorhandene, sondern durch Ladungsträger-Rekombination erzeugte) involviert sind. In der Literatur oft zitierte Beispiele für den *ER*-Mechanismus sind die teilweise (s.o.) auch mit *BC* in Verbindung gebrachten Defekte E1, E2 und E3 in GaAs [Lan 74b, Lan 76b] und GaP [Lan 76a]. Ein etabliertes Beispiel eines Defekts in Si, dessen Ausheilen durch einen *ER*-Prozess erfolgt, stellt das Al-Zwischengitteratom dar [Tro 79]. Aus jüngerer Zeit ist eine Arbeit zur optisch induzierten Wanderung von interstitiellem Zink in ZnSe zu nennen, die ebenfalls auf *ER* zurückgeführt wird [Cho 98].

b) Eine weitere Möglichkeit, die zu *REM* führt, vom *energy release* jedoch zu unterscheiden ist, ist der als *local-excitation* bezeichnete Mechanismus. Bei diesem wird ein Teil der Rekombinationsenergie auf die elektronischen Freiheitsgrade übertragen. Der Defekt kann dadurch in einen angeregten elektronischen Zustand gelangen, in welchem er eine andere Aktivierungsenergie für Bewegung hat. Da diese theoretisch auch höher statt niedriger sein kann, kann dieser spezielle Mechanismus auch zu rekombinationsverzögerter Wanderung führen [Pan 84].

Die angeführten Beispiele machen deutlich, dass die Unterscheidbarkeit der drei möglichen Ladungsträger –Mechanismen nicht trivial ist. Vor allem die Arbeiten zu den E2/E3-Defekten verdeutlichen, dass teilweise kontroverse Diskussionen über die genaue Ursache der ladungsträgergetriebenen Bewegung geführt werden. Die Frage, wie der

spezielle mikroskopische Vorgang funktioniert, ist dabei nicht nur von grundlagen-physikalischem Interesse. Besonders in Hinblick auf die Degradations-mechanismen moderner Halbleiterbauelemente bei technologischen Anwendungen bedarf es eines tieferen Verständnisses der ladungsträgerinduzierten Bewegungs-mechanismen von Defekten.

Die β-NMR kann zum mikroskopischen Verständnis der Vorgänge einen besonderen Beitrag leisten, da sie gegenüber sonst üblichen Methoden eine vollkommen andere Herangehensweise zur Untersuchung des Themenkomplexes bietet. In fast allen Fällen handelt es sich bei anderen Studien um elektrische und optische Messungen. DLTS oder hieraus abgeleitete Methoden stellen dabei einen eindeutigen Schwerpunkt dar. Die Vorgehensweise ist dort jedoch immer dadurch bestimmt, dass tiefe Störstellen, die bestimmten Defekten zugeordnet werden, detektiert und ihr Ausheilverhalten unter Ladungsträgerinjektion an einer aus dem Basismaterial speziell hergestellten Diode vermessen werden. Ein „Verschwinden“ der Defekte nach Ladungsträger-Injektion wird auf deren Bewegung, die in einer Vernichtung des Defekts (z.B. wegen Einfang an anderen Defekten) resultiert, zurückgeführt. Die Dynamik des beobachteten Defekt-Ausheilens wird nun indirekt auf die zugrundeliegenden Bewegungs-Prozesse übertragen.

Die besondere Stärke der β-NMR, zusammen mit dem mathematischen Gerüst des Dichtematrixformalismus, besteht darin, dass die Dynamik des Sprungprozesses *direkt* detektierbar ist. Da dieses direkte „Sehen“ der Reorientierungssprünge über die mit den *momentanen* Sprungraten korrelierte Polarisationsmessung möglich ist, ist auch die den Defekt betreffende Ladungsträger-Dynamik mit den Sprungprozessen direkt korrelierbar. Es existiert insbesondere die Möglichkeit, parallel verlaufende Sprungprozesse (unterschiedliche Diffusionspfade) in der Datenanpassung zu berücksichtigen.

6.2 Sprungratendetektion des interstitiellen Bors

Zu Beginn dieses Kapitels wurde der Versuch vorgestellt, die β-NMR-Messungen zur B_i^+-Reorientierung mit einem einzigen rein thermisch aktivierten Sprungprozess zu beschreiben. Das blieb jedoch nur solange richtig, wie ein Platzwechsel zwischen verschiedenen Defektorientierungen in der Tat nur auf einen Aktivierungstyp zurückzuführen ist. Sobald weitere Aktivierungen wie zusätzliche Ladungsträger Einfluss auf die B_i-Bewegung haben, lassen sich zu Vergleichszwecken Sprungraten zwar nach wie vor mit einen Arrhenius-Ansatz beschreiben. Die beiden Aktivierungsparameter E_A und w_0 sind dann jedoch nur noch mathematische Größen im Sinne einer reinen Parametrisierung. Ihre eigentliche physikalische Bedeutung haben sie verloren. Bei unserem Beispiel des interstitiellen Bors erfahren wir durch zusätzliche Elektronen bei einem reinen Arrhenius-Ansatz eine *scheinbare* Erniedrigung der Aktivierungsenergie E_A und gleichzeitig des Vorfaktors w_0 bei einer insgesamt erhöhten Netto-Sprungrate[1] (s. Tab. 6.1).

Pantelides et al. geben eine mögliche theoretische Erklärung eines solchen Effekts an einem fiktiven Defekt-Beispiel. Nach Betrachtung von Gesamtenergien ziehen sie die Möglichkeit eines „Auger-ähnlichen“ Prozesses in Betracht: Ein zweifach negativ geladener Defekt könnte seinen ursprünglichen Ladungszustand wieder erreichen, indem ein Elektron in das Leitungsband abgegeben wird (e^--Emission), das andere in das Valenzband (Loch-Einfang). In dem von den Autoren angeführten Beispiel könnte die Wanderung einerseits durch Verkleinerung des Vorfaktors verlangsamt werden, konkurrierend mit einer Sprungratenerhöhung durch zeitgleiche Verringerung der Aktivierungsenergie [Pan 84]. Effektiv könnte die Wanderung des Defekts auch verringert werden, obwohl die Aktivierungsenergie alleine betrachtet nach (zweifacher) Elektronenaufnahme in den anderen Ladungszustand verringert ist (*charge-state mechanism*). Somit ist das Wandern über unterschiedliche Diffusionspfade Ursache für diesen Effekt. Eine theoretische Arbeit zu ebenfalls parallel verlaufenden Diffusionspfaden am Beispiel des Si-Eigengitteratoms Si_i findet sich in [Car 84].

[1] Die Sprungrate ist in diesem Fall die einzige verbliebene Größe mit wirklich physikalischer Bedeutung.

Im weiteren soll versucht werden, die „effektiven“ (aber eben unphysikalischen) Werte E_A und Vorfaktor eines (nicht korrekten) Arrhenius-Ansatzes durch eine vollständige physikalische Erklärung unter Berücksichtigung aller möglichen Ladungszustände des B_i-Defekts zu ersetzen. Mathematisch wird zur Umrechnung von Polarisation auf Sprungraten wieder der Liouville-Formalismus unter Berücksichtigung der quadrupolaren Relaxation verwendet, wie er in [Itt 01] für den Fall eines einzigen Ladungszustandes des Defektes (B_i^+) beschrieben wird. Das nun erweiterte Modell soll auch die anderen möglichen Ladungszustände des B_i, d. h. B_i^0 und B_i^- berücksichtigen. Diese werden zwar nur sehr kurzzeitig besetzt, solange das Fermi-Niveau unterhalb des B_i^- -Umladeniveaus liegt. Doch reichen selbst die relativ kurzen Zeiten im neutralen und negativen Ladungszustand aus, um Einfluss auf das B_i^+-Polarisationssignal zu haben.

Zur Beschreibung im Rahmen der Liouville-Theorie müsste die Dichtematrix nun also von den 4 möglichen Defektorientierungen des B_i^+ um die neuen Plätze, assoziiert mit den 2 zusätzlichen Ladungszuständen 0 und minus (m-Zustand), erweitert werden. Ganz exakt wäre es dabei, auch der 0- und der m-Konfiguration eine allen realistisch möglichen Defektorientierungen entsprechende Anzahl von Plätzen zuzuweisen, was jedoch zu extrem langen Rechenzeiten führen würde. In einem vereinfachten Minimalansatz, der in dieser Arbeit zur Anwendung kommt, werden B_i^0 und B_i^- analog dem B_i^+ jeweils 4 Plätze entsprechend 4 möglichen Defektorientierungen zugeordnet

Es gibt nun verschiedene, prinzipiell gleichzeitig erlaubte, Reorientierungspfade, um von einer Defektorientierung B_i^+(A) in eine andere B_i^+(B) zu gelangen:

1. Zwischen B_i^+(A) und B_i^+(B) sind weiterhin „normale“ thermisch aktivierte Sprünge erlaubt, die für sich allein mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden können .

2. Für zusätzliche umladungsgetriebene Reorientierung gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Szenarien, die wahlweise zur Datenanpassung gerechnet werden können:

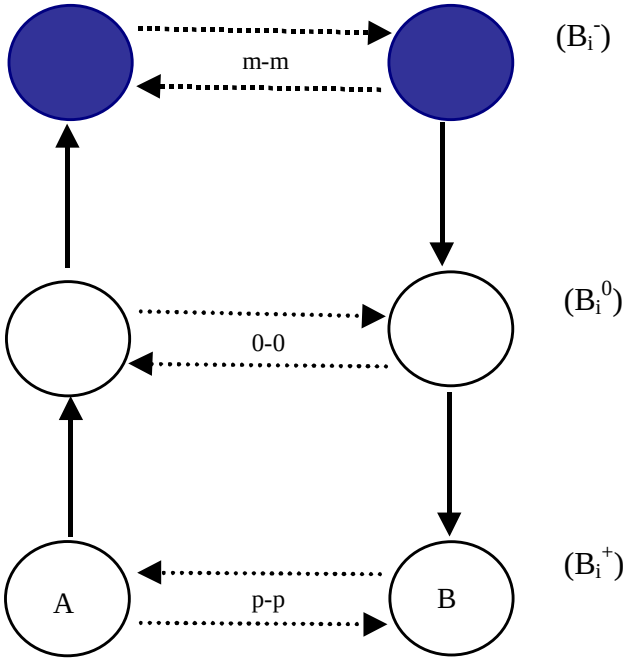
   2a) Ein Umladezyklus $B_i^+ \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^- \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^+$ („p-m-p“) führt zu einem zusätzlichen B_i^+-Reorientierungssprung, der damit durch zweifache Ladungsträger-

Aufnahme und -Abgabe verursacht wird. Das Gedächtnis über die ursprüngliche Orientierung im p-Zustand geht hier erst im m-Zustand verloren.

2b) Schon ein einfacher Umladezyklus $B_i^+ \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^+$ („p-0-p“) führt zu einem zusätzlichen B_i^+-Reorientierungssprung. Das Gedächtnis über die ursprüngliche Orientierung im p-Zustand geht dabei bereits im 0-Zustand verloren.

3. Ferner existieren jeweils im B_i^- - und im B_i^0-Ladungszustand thermisch aktivierte Sprünge ohne Änderung des Ladungszustandes. Wie im Fall des B_i^+ lassen sich auch diese jeweils mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben.

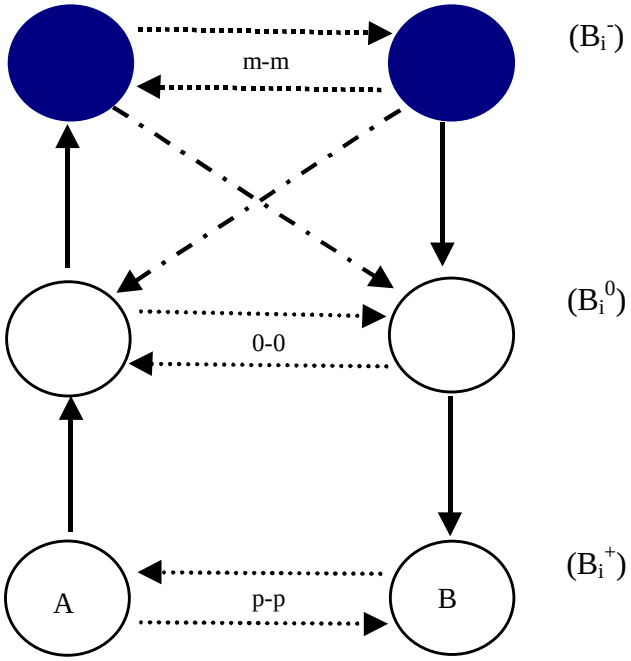
Als weitere Möglichkeit kann der Diffusionspfad über eine zusätzliche umladungsgetriebene (p-0-p- oder p-m-p-Zyklus) Reorientierung vollständig ausgeschaltet werden. Das bedeutet, dass Umladung in diesem Fall lediglich die Besetzung eines anderen Ladungszustands bewirkt, in dem der Defekt eine andere Aktivierungsenergie aufweisen kann (*charge-state*-Mechanismus*: „csm“*-Ansatz). In diesem Fall sind also effektiv nur rein thermisch aktivierte Sprünge (1. und 3.) möglich. Abb. 6.2 verdeutlicht die Möglichkeiten in einem Schaubild. (Aus Übersichtgründen werden für jeden Ladungszustand lediglich zwei verschiedene Plätze A und B dargestellt, zwischen denen thermisch aktivierte Sprünge stattfinden können.)



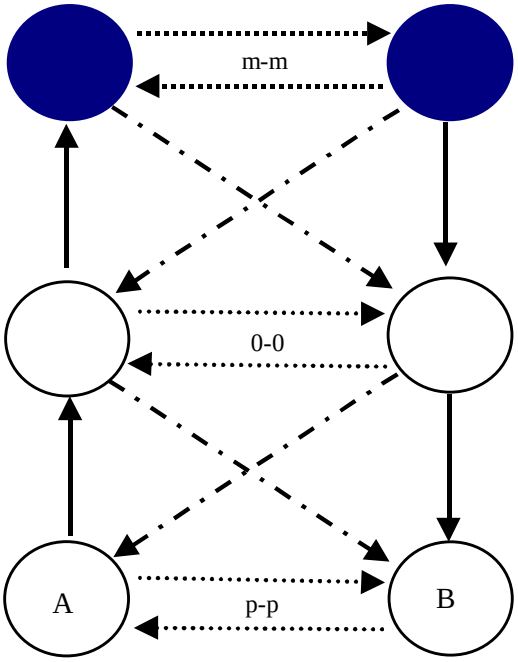
a) *csm*-Ansatz

Abb. 6.2: Darstellung der dem Modell zugrunde liegenden unterschiedlichen Defektzustände, wodurch verschiedene Reorientierungspfade möglich werden. Die durchgezogenen Pfeile kennzeichnen die mit Elektronen-Aufnahme oder -Abgabe korrelierten Ladungszustandwechsel.

a) *csm*-Ansatz: Ladungszustandwechsel selbst führt nicht direkt zu einem Reorientierungssprung. Durch die Umladung wird lediglich ein anderer Ladungszustand besetzt, in welchem der Defekt mit einer diesem Zustand entsprechenden Aktivierungsenergie rein thermisch reorientiert (nur gepunktete Pfeile führen zu Sprüngen).



b) Neben den thermisch aktivierten Sprüngen zwischen Defektorientierungen im jeweiligen Ladungszustand (gepunktete Pfeile) führt die Aufnahme/Abgabe von **zwei** Elektronen (**p-m-p** Zyklus) zu B_i^+-Reorientierung.



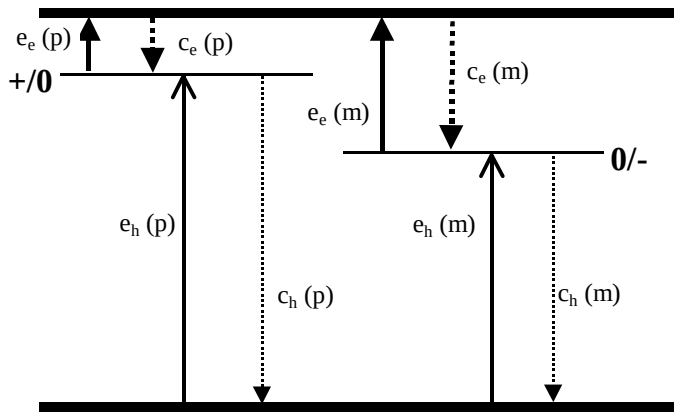
c) Neben den thermisch aktivierten Sprüngen zwischen Defektorientierungen im jeweiligen Ladungszustand (gepunktete Pfeile) führt Aufnahme/ Abgabe bereits **eines** Elektrons (**p-0-p** Zyklus) zu B_i^+-Reorientierung.

Die Tatsache, dass B_i^0 paramagnetisch ist, wird formal durch ein starkes statisches Magnetfeld simuliert, das einen ähnlichen Depolarisationseffekt bewirkt. Eine evtl. existente Quadrupolwechselwirkung des 0-Zustands wird im Modell vernachlässigt.

Die spektral aufgelösten β-NMR-Messungen der n^+-Si Probe zeigen, dass es sich bei B_i im (diamagnetischen) negativen Ladungszustand um eine Konfiguration mit niedriger Symmetrie und nicht exakt zu bestimmender *QKK* handelt (vgl. Kap. 5.4, Abb. 5.9). Vereinfachend wird daher im Modell eine mit diesen Messungen vereinbare mittlere Quadrupolaufspaltung von ± 50 kHz angesetzt.

6.3 Shockley-Read-Hall-Ansatz zur ladungsträgerinduzierten Reorientierung

Die Sprungraten-bestimmenden Umladeraten werden nach dem Ansatz der Ladungsträger-Rekombinationstheorie von Shockley, Read und Hall (SRH) [Sho 52, Hal 52] berechnet. Hiermit lässt sich ein Ratengleichungssystem für die verschiedenen Umlademöglichkeiten eines Defektes aufstellen. Für das B_i mit seinen drei möglichen Ladungszuständen müssen zwei Umladeniveaus, an denen jeweils Elektronen- und Loch-Einfang- bzw. Emissionsprozesse stattfinden können, berücksichtigt werden. Elektronen-Übergänge kennzeichnen die Wechselwirkung mit dem Leitungsband, Loch-Übergänge diejenige mit dem Valenzband. Sämtliche möglichen Ladungsträger-Übergänge des B_i-Defekts werden in Abb. 6.3 verdeutlicht. Insgesamt sind acht verschiedene Emissions- und Einfang-Prozesse involviert.



e_e: Emission eines Elektrons

e_h: Emission eines Lochs

c_e: Einfang eines Elektrons

c_h: Einfang eines Lochs

Abb. 6.3 Elektronen- und Loch- Emissions- bzw. Einfang-Prozesse an den zwei Umladeniveaus des B_i-Defekts nach dem SRH-Ansatzes. (p) kennzeichnet Umladung am +/0 , (m) am 0/- Umladeniveau.

Für die Emissions- bzw. Einfangraten am +/0 Niveau $E_{t,p}$ gilt mit den Zustandsdichten N_C und N_V im Leitungs- und Valenzband und der Leitungsbandenergie E_C:

$$e_e(p) = \sigma_{e,(+/0)} \cdot v_{th} \cdot N_C \cdot \exp[(E_{t,p} - E_C)/k_B \cdot T], \tag{6.1}$$

$$c_e(p) = \sigma_{e,(+/0)} \cdot v_{th} \cdot n, \tag{6.2}$$

$$e_h(p) = \sigma_{h,(+/0)} \cdot v_{th} \cdot N_V \cdot \exp[-E_{t,p}/k_B \cdot T], \tag{6.3}$$

$$c_h(p) = \sigma_{h,(+/0)} \cdot v_{th} \cdot p \,. \tag{6.4}$$

Analog lassen sich die Umladeraten am 0/- Niveau $E_{t,m}$ schreiben:

$$e_e(m) = \sigma_{e,(0/-)} \cdot v_{th} \cdot N_C \cdot \exp[(E_{t,m} - E_C)/k_B \cdot T], \tag{6.5}$$

$$c_e(m) = \sigma_{e,(0/-)} \cdot v_{th} \cdot n, \tag{6.6}$$

$$e_h(m) = \sigma_{h,(0/-)} \cdot v_{th} \cdot N_V \cdot \exp[E_{t,m}/k_B \cdot T], \tag{6.7}$$

$$c_h(m) = \sigma_{h,(0/-)} \cdot v_{th} \cdot p \,. \tag{6.8}$$

Dabei gilt für die thermische Geschwindigkeit

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m_e}} \tag{6.9}$$

mit k_B = Boltzmannkonstante, T = Temperatur und m_e = freie Elektronenmasse. Statt der eigentlich einzusetzenden effektiven Massen der Elektronen e^- bzw. Löcher h^+ werden diese in der mathematischen Beschreibung als Teil der (dadurch effektiven) σ_i berücksichtigt. Bei den 4 verschiedenen σ_i handelt es sich um die Ladungsträger-Einfangquerschnitte, die jeweils für Elektronen- oder Loch- Umladung und für die zwei unterschiedlichen B_i-Niveaus unterschiedlich anzusetzen sind. Im allgemeinen ist nicht gesagt, dass σ_i Konstanten sein müssen. Um eine eventuelle Temperaturabhängigkeit beschreiben zu können, wird der Einfachheit halber ein Ansatz, den Harris [Har 87] speziell für $\sigma_{e,(0/-)}$ gewählt hat, auf alle vier $\sigma_i(T)$-Funktionen übertragen: Nach Lang [Lan 80] gilt im Fall eines Multi-Phonon Ladungsträgereinfangs

$$\sigma_i = \sigma_{i,\infty} \cdot exp(-E_{i,b} / k_B T^*) \tag{6.10}$$

wobei T^* definiert ist über

$$k_B T^* = \frac{\hbar\omega_{Ph}}{2} \coth(\frac{\hbar\omega_{Ph}}{2k_B T}). \tag{6.11}$$

$E_{i,b}$ stellt hier eine Einfangbarriere dar, ω_{Ph} ist eine durchschnittliche Phononen-Frequenz, die mit der dominierenden Defekt-Relaxationsmode und der resultierenden Einfangbarriere assoziiert ist [Har 87].

Während sämtliche Emissions-Prozesse exponentiell vom Abstand des Niveaus zur entsprechenden Bandkante abhängen ((6.1), (6.3), (6.5), (6.7)), sind die Einfangprozesse direkt proportional zur Gesamtkonzentration der freien Ladungsträger n und p (s. (6.2), (6.4), (6.6), (6.8)).

Die Gleichgewichtskonzentrationen n_0 und p_0 ohne zusätzliche optisch induzierte Ladungsträger sind exponentiell vom Abstand des jeweiligen Bandes zum Ferminiveau abhängig, von der Störstellenlage in der Bandlücke dagegen nicht. Optische Anregung führt zur Generation von Elektronen-Loch Paaren, die als Zusatzkonzentrationen freier

Ladungsträger c_{ext} berücksichtigt werden (gleiche Konzentrationen in beiden Bändern). Insgesamt gilt

$$n = n_0 + c_{ext} = N_C \cdot \exp[(E_f - E_C)/k_B \cdot T] + c_{ext}, \tag{6.12}$$

$$p = p_0 + c_{ext} = N_V \cdot \exp[-E_f / k_B \cdot T] + c_{ext}. \tag{6.13}$$

N_C und N_V sind die Zustandsdichten im Leitungsband bzw. Valenzband für Silizium:

$$N_V = 1,04 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot (T/300\ \mathrm{K})^{1,5}\ , \tag{6.14}$$

$$N_C = 2,8 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot (T/300\ \mathrm{K})^{1,5}\ . \tag{6.15}$$

Weiterer Bandstrukturparameter von Si ist die Valenzbandkante E_V, die auf 0 eV definiert wird - die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke äußert sich nun im Wert der Leitungsbandkante E_C (nach [Sze 81])

$$E_C = 1,17\ \mathrm{eV} - 4,73 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{eV/K} \cdot T^2/(T + 636\ \mathrm{K}). \tag{6.16}$$

Im Modell wird das Ferminiveau auf zwei Arten vorgegeben:

Im Fall von *p*-Dotierung gilt

$$E_f = E_V - \frac{k_B}{e} \bullet T \bullet \ln\left(\sqrt{\left(\frac{N_A}{2N_c} \right)^2 + \frac{N_C}{N_V} \exp[\frac{E_V - E_c}{k_B T}]} + \frac{N_A}{2N_V} \right). \tag{6.17}$$

Für *n*-Dotierung gilt

$$E_f = E_C + \frac{k_B}{e} \bullet T \bullet \ln\left(\sqrt{\left(\frac{N_D}{2N_C} \right)^2 + \frac{N_V}{N_C} \exp[\frac{E_V - E_C}{k_B T}]} - \frac{N_D}{2N_C} \right). \tag{6.18}$$

N_A und N_D stellen hier, je nach *p*- oder *n*-Leitung, die Dotierkonzentrationen dar.

Die CV-Messungen aus Kap. 3 zeigen, dass die Dotierung in den moderat dotierten Proben durch die Implantation bei tiefen Temperaturen aufgrund von Strahlenschaden verändert wurde. Wir müssen daher davon ausgehen, dass das Fermi-Niveau, zumindest

bei niedrigen Temperaturen, im wesentlichen durch die eingebrachten tiefen Störstellen und nicht durch die nominellen Dotierkonzentrationen festgelegt wird. Annähernd resultiert die *T*-Abhängigkeit von E_f deshalb unterhalb einer bestimmten Temperatur in einem konstanten Wert $E_f(T) = E_{f,limit}$. Der Möglichkeit dieser Ferminiveau-Pinnung wird in der Datenanpassung durch den zusätzlichen Parameter $E_{f,\mathrm{limit}}$ Rechnung getragen, der bei Bedarf für kleine *T* die E_f -Vorgabe nach (6.17) bzw. (6.18) ersetzt.

Die Gesamtraten der insgesamt 4 möglichen Ladungszustandwechsel ergeben sich aus den jeweiligen Summen von Emissions- und Einfangprozess (vgl. Abb. 6.4):

$$r_1 = r_{+\to 0} = c_e(p) + e_h(p), \qquad t_1 = 1/r_1\,, \tag{6.19}$$

$$r_2 = r_{0\to -} = c_e(m) + e_h(m), \qquad t_2 = 1/r_2\,, \tag{6.20}$$

$$r_3 = r_{-\to 0} = c_h(m) + e_e(m), \qquad t_3 = 1/r_3\,, \tag{6.21}$$

$$r_4 = r_{0\to +} = c_h(p) + e_e(p), \qquad t_4 = 1/r_4 \tag{6.22}$$

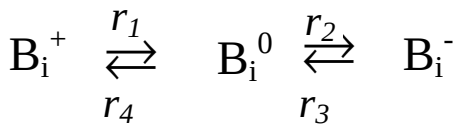


Abb. 6.4: Darstellung der möglichen Umladeraten zwischen drei Ladungszuständen des B_i-Defekts.

Im Sinne einer allgemeinen Betrachtung und für die Diskussion in Kap. 8 sind in den Gleichungen (6.23) bis (6.30) auch die aus (6.19) bis (6.22) ableitbaren involvierten Zeiten und Zyklusraten sowie die sich einstellenden Besetzungswahrscheinlichkeiten dargestellt, obwohl diese nicht selbst in die Rechnungen zur Datenanpassung eingehen.

Die Kehrwerte t_i der Raten r_i wären gerade die Zeiten, die der Defekt im Mittel im jeweiligen Ladungszustand bliebe, wenn es lediglich zwei mögliche Ladungszustände gäbe. Die Existenz des dritten Ladungszustands führt jedoch effektiv zu einer Verlängerung der Zykluszeit. Der Defekt wird, salopp gesagt, über den dritten Zustand umgeleitet, statt direkt in den Ausgangszustand zurückzukehren.

Mit

$$t_{2,eff} = t_2 + \frac{t_2 \cdot t_1}{t_4}, \tag{6.23}$$

$$t_{4,eff} = t_4 + \frac{t_4 \cdot t_3}{t_1}, \tag{6.24}$$

gilt dann für die (Teil-) Zyklus- Zeiten und –Raten:

$$t_{p\to 0\to p} = t_1 + t_{4,eff}, \qquad r_{p\to 0\to p} = \frac{1}{t_{p\to 0\to p}}, \tag{6.25}$$

$$t_{0\to m\to 0} = t_3 + t_{2,eff}, \qquad r_{0\to m\to 0} = \frac{1}{t_{0\to m\to 0}}, \tag{6.26}$$

$$t_{p\to m\to p} = t_1 + t_{4,eff} + t_3 + t_{2,eff}, \qquad r_{p\to m\to p} = \frac{1}{t_{p\to m\to p}}. \tag{6.27}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der drei Ladungszustände werden dadurch festgelegt zu

$$P_p = t_1 \bullet r_{p\to 0\to p}, \tag{6.28}$$

$$P_m = t_3 \bullet r_{0\to m\to 0}, \tag{6.29}$$

$$P_0 = 1 - P_m - P_p = t_4 \bullet r_{p\to 0\to p} = t_2 \bullet r_{0\to m\to 0}. \tag{6.30}$$

Als erforderliche Parameter der Datenanpassung gehen weiterhin die anfänglichen Besetzungswahrscheinlichkeiten,

$$\begin{aligned} P_{p,0} &= P_p(t=0), \\ P_{0,0} &= P_0(t=0), \\ P_{m,0} &= P_m(t=0), \end{aligned} \tag{6.31}$$

die am Ende der Implantationsphase den Start-Ladungszustand für einen Umladezyklus vorgeben, in das Modell ein.

Kapitel 7 : Anwendung des SRH-Modells auf Messungen am interstitiellen Bor

Das in Kap. 6 vorgestellte Modell der umladungsgetriebenen Reorientierung wurde zur Datenanpassung angewendet. 9 Datensätze der $B_i^+(T)$-Abhängigkeit, vermessen an unterschiedlich dotierten Proben und teilweise unter Lichtbestrahlung, wurden gleichzeitig in einer Multifunktionsanpassung berücksichtigt. Die Messungen sind gemeinsam mit den Fitfunktionen in Abb. 7.1a-f dargestellt. Die hier zugrundeliegenden Fit-Parametern werden in Kap. 7.1 diskutiert. Tab. 7.1 gibt zunächst einen Überblick über die Messbedingungen der unterschiedlichen Datensätze.

Datensatz	Probe	B_0/kG	$\nu_{Q(A)}$/kHz	Lichtbestrahlung
DS 1	p^+-Si # 1a	4	2933	
DS 2	p^+-Si # 1b	3	2169	x
DS 3	p^+-Si # 1b	3	2169	
DS 4	p^+-Si # 1b	3	2169	x
DS 5	p^+-Si # 1b	3	2169	
DS 6	„*p*“-Si # 2b	4	2933	
DS 7	„*p*“-Si # 2b	4	2933	
DS 8	*n*-Si # 5d	3	2169	
DS 9	*n*-Si # 5d	3	2169	x

Tab. 7.1: Messbedingungen der unterschiedlichen Datensätze zum $B_i^+(T)$-Signal. DS 6 und DS 7 wurden an nominell *p*-leitendem Si ermittelt. Aus der Datenanpassung muss hier jedoch auf (schwache) *n*-Leitfähigkeit als Folge von Strahlenschaden geschlossen werden (vgl. Kap. 7.1 und 8.1). Bei allen Messungen wurde Hochfrequenz bei der (B_0-abhängigen) B_i^+-Resonanz $\nu_{Q(A)}$ eingestrahlt ($B_{1,rot}^{eff}$ = 0,425 G , Modulation $\Delta\nu$ = 20 kHz).

Neben einem Datensatz der Messung zu p^+-Si # 1a (DS 1) wurden Messungen an der ebenfalls p^+-dotierten Probe # 1b bei zwei unterschiedlich starken Lichtbestrahlungen (a_{Licht}, vgl. Kap. 2.2) berücksichtigt (DS 2 und DS 4). Diese Datensätze, die jeweils aus drei Datenpunkten bestehen, wurden, im Gegensatz zu allen anderen, aus Einzelmessungen bei konstanter Temperatur zusammengefasst. Die korrespondierenden Referenz-Messungen ($a_{o.L.}$) gingen ebenfalls in die Anpassung ein (DS 3 und DS 5).

Die durch Strahlenschaden bedingte Veränderung der moderat dotierten Proben (vgl. Kap. 3) drückt sich insbesondere bei der vor der β-NMR-Implantation nominell *p*-dotierten Probe # 2b in einer deutlichen Beeinflussung des Signals noch während des Temperatur-Scans aus. Aus diesem Grund wurden die Messungen an dieser Probe bzgl. positiver und negativer ΔT-Richtung als zwei separate Datensätze berücksichtigt (vgl. Abb.7.1, DS 6 und DS 7). Der bereits visuell erkennbare Unterschied der beiden Messkurven, resultierend aus einer mit der Messdauer fortschreitenden Ferminiveau-Änderung (vgl. Kap. 7.1), drückt sich auch in den mit dem Fit erhaltenen Dotierungsparametern aus (s. Tab. 7.2), mit denen auf (durch tiefe Störstellen bewirkte) schwache *n*-Leitfähigkeit dieser Probe während der β-NMR-Messung geschlossen werden muss.

Die Messdaten an Probe # 5d gingen als ein einziger Datensatz in die Anpassung ein (DS 8), da hier keine markante Veränderung der elektrischen Probeneigenschaften zwischen Temperatur-Auf- und –Ab-Scan beobachtet wurde. Das ist auf eine offensichtlich schneller eintretende Sättigung des implantationsbedingt sich einstellenden Ferminiveaus in nominell *n*-leitendem Si zurückzuführen. Eine weitere Messung an Probe # 5d wurde unter Lichtbestrahlung durchgeführt und wird ebenfalls in der Anpassung berücksichtigt (DS 9).

Die im Experiment verwendete effektive depolarisierende HF-Stärke $B_{1,rot}^{eff}$ (vgl. Anhang A) ist aus HF-Eichmessungen bekannt und wurde für die Anwendung des mathematischen Formalismus zur Datenanpassung als Parameter vorgegeben. Ebenso gehen auch die magnetfeldabhängigen Größen Larmorfrequenz und B_i^+-Resonanzfrequenz sowie die Quadrupolaufspaltungen (270 kHz für B_i^+ und 50 kHz für B_i^-) und die Probenorientierung $\langle 110 \rangle \parallel \vec{B}_0$ in die Rechnung ein.

Globale Parameter, die in einer Anpassung für sämtliche Datensätze gleichzeitig gelten müssen, sind die 4 möglichen Einfangquerschnitte $\sigma_{i,\infty}$ und als Option die vom Wert 0 verschiedenen Einfangbarrieren $E_{i,b}$ (vgl. Kap. 6, (6.10), $E_{i,b} = 0 \Leftrightarrow \sigma_i = \sigma_{i,\infty}$). Ferner sind alle thermischen B_i-Aktivierungsparameter E_A und w_0 für die drei Ladungszustände als globale Parameter relevant.

Im folgenden werden die für jeden Datensatz separat anpassbaren (lokalen) Parameter betrachtet: Zunächst ist hier die Amplitude der B_i^+-zugehörigen Polarisation zu nennen. Diese kann apparativ bedingt von Strahlzeit zu Strahlzeit variieren. Ein Wert um 2 % ist jedoch für alle Messungen typisch. Wie beim Modell zur erfolgreichen Beschreibung der p^+-Probe alleine (Kap. 6), ist das größte gemessene B_i^+-Signal stets kleiner als die gefittete Amplitude: Die durch HF maximal nachweisbare B_i^+-Polarisation tritt erst bei Temperaturen (und damit Sprungraten) auf, bei denen gleichzeitig bereits eine Abnahme der Polarisation durch quadrupolare Relaxation erfolgt (vgl. Kap. 2).

Jeweils drei weitere lokale Parameter beschreiben die elektronischen Eigenschaften der unterschiedlich dotierten und evtl. beleuchteten Proben. Wir finden hier die Dotierkonzentrationen N_D bzw. $N_{A,}$ sowie die Ferminiveau-Begrenzung $E_{f,limit}$ wieder. (Begrenzung ausgeschaltet bedeutet $E_{f,\lim it} = E_c$ für *n*-, $E_{f,\lim it} = E_V$ für *p*-Leitung.) Die durch Licht erzeugte zusätzliche Ladungsträgerkonzentration c_{ext} geht ebenfalls in die Datenanpassung ein.

Zur Ermittlung der optimalen Daten-Anpassung wurden alternativ die 3 verschiedenen Annahmen gemacht, dass neben den rein thermisch aktivierten Sprüngen im jeweiligem Ladungszustand (i) kein Umladezyklus zu einem weiteren B_i^+-Reorientierungssprung führt (*csm*-Ansatz, Abb. 6.2 a), (ii) bereits der einfache p-0-p-Umladezyklus (Abb. 6.2 c) zu zusätzlichen Sprüngen führt oder (iii) dass es hierzu eines vollen p-m-p-Zyklus bedarf (Abb. 6.2 b).

7.1 Beschreibung der Daten mit dem Modell rein thermisch aktivierter Reorientierungssprünge (*csm*-Ansatz)

In Tab. 7.2 werden die Parameter einer Datenanpassung aufgeführt, die mit dem Ansatz berechnet wurde, dass weder aus dem p-0-p-, noch aus dem p-m-p-Umladezyklus, zusätzlich zu den thermisch aktivierten, weitere Reorientierungssprünge resultieren. D.h., die beschleunigte Reorientierung bei Anwesenheit zusätzlicher Ladungsträger im Vergleich zu p^+-Si wird auf einen reinen Ladungszustandmechanismus (*charge-state-mechanism*: *csm*, vgl. Kap. 6) zurückgeführt, bei dem B_i^0 und B_i^- geringere Aktivierungsenergien E_A für thermisch aktivierte Bewegung als B_i^+ aufweisen. Die mit diesem Ansatz ermittelten Fitfunktionen sind gemeinsam mit den zugehörigen Datensätzen in Abb. 7.1 dargestellt.

Lokale Parameter									
	DS 1	**DS 2**	**DS 3**	**DS 4**	**DS 5**	**DS 6**	**DS 7**	**DS 8**	**DS 9**
Amplitude / %	1,81(2)	2,3(1)*	2,3(1)*	2,3(1)**	2,3(1)**	1,88(4)	1,79(5)	2,21(3)	1,92(3)
log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**	**18,7**	**18,7**				
log(N_D /cm^{-3})						13,9(1)	13,18(6)	**13,7**	**13,7**
log(c_{ext}/cm^{-3})	**0**	**13,15**	**0**	**13,37**	**0**	**0**	**0**	**0**	**12,5**
$E_{f,limit}$ /eV	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	0,752(2)	0,755(4)	0,768(2) ***	0,768(2) ***

Tab. 7.2 a: Lokale Parameter des *csm*-Fits mit dem Ansatz rein thermisch aktivierter Sprünge in den verschiedenen Ladungszuständen. Fett gedruckt: festgehaltene Werte, sonst: freie Fitparameter. Die mit *, ** und *** gekennzeichneten Werte wurden jeweils paarweise gekoppelt gefittet. Die Angaben in Klammern geben den absoluten Fehler an.

Globale Parameter						
Anfangs-besetzungen der 3 Ladungszustände nach der Implantations-phase	$P_{p,0}$ $P_{0,0}$ $P_{m,0}$	0,57(3) 0,43(3) **0**		Umlade-niveaus	$E_{t,m}$ /eV $E_{t,p}$ /eV	**0,37** **0,13**
				Phononen-Energie	E_{Ph}/meV	**35**
Thermische Aktivierungs-parameter im jeweiligen Ladungszustand	p-p: E_A/eV $\log(w_0/s^{-1})$ 0-0: E_A/eV $\log(w_0/s^{-1})$ m-m: E_A/eV $\log(w_0/s^{-1})$	**0,53** **11,58** 0,263(2) **13,0** 0,206(5) **13,0**		Einfang-quer-schnitte und Energie-barrieren	$\log(\sigma_{e,(+/0)_\infty}/cm^2)$ E_b/meV $\log(\sigma_{h,(+/0)_\infty}/cm^2)$ E_b/meV $\log(\sigma_{e,(0/-)_\infty}/cm^2)$ E_b/meV $\log(\sigma_{h,(0/-)_\infty}/cm^2)$ E_b/meV	-16,53 (2) **0,0** -16,31(15) **0,0** **-14,5** **83,0** -17,69 (17) **0,0**

Tab. 7.2 b: Globale Parameter eines *csm*-Fits mit dem Ansatz rein thermisch aktivierter Sprünge in den verschiedenen Ladungszuständen. Die fett gedruckten Werte wurden fest vorgegeben (s. Diskussion im Text). Alle anderen standen dem Fit als freie Parameter zur Verfügung. Die sich mit diesen Werten und den lokalen Parametern in Tab. 7.2 a ergebende Datenanpassung zeigt Abb. 7.1.

Die hier gemachten Vorgaben der nicht frei fitbaren Parameter ist wie folgt begründbar:

1.) Die Anfangsbesetzungen der Ladungszustände $P_{i,0}$ gehen als globale Parameter in die Anpassung ein. Zur Stabilisierung der Fits wurde $P_{m,0}$ auf den Wert 0 festgesetzt, da ein Freilassen dieses Parameters stets zu sehr kleinen positiven oder (physikalisch unsinnigen) negativen Werten führte. Damit teilt sich die

Anfangsbesetzung auf den positiven und den neutralen Ladungszustand auf, eine für direkt aus der Implantationsphase austretende Bor-Atome zu erwartende Beobachtung.

2.) Die Aktivierungsparameter der thermischen p-p (B_i^+) -Sprünge konnten bereits mit dem für p^+-Si richtigen Modell ohne Umladung (vgl. Kap. 6) ermittelt werden und können nun als feste Parameter eingesetzt werden.

3.) Gleichzeitiges Freilassen von w_0 und E_A der thermisch aktivierten 0-0 (B_i^0)– und m-m (B_i^-)-Sprünge führte in den meisten durchgeführten Fits nicht zu prinzipiellen Problemen und stets zu immer noch vernünftigen Vorfaktoren im Bereich 10^{11} bis 10^{14} s^{-1}. In die Datenanalyse fließt jedoch direkt nur die absolute Sprungrate $w(T)$ ein. Eine Aufteilung dieser Größe in w_0 und E_A im Rahmen eines Arrhenius-Ansatzes ist deshalb aufgrund des relativ engen Temperaturbereichs, auf den die Anpassung in unserem Fall sensitiv ist, kritisch. Daher wurde für den 0- und den m-Ladungszustand $w_0 = 10^{13}s^{-1}$ als typischer Wert für Sprung-Vorfaktoren (entsprechend typischen Phononenfrequenzen) fest vorgegeben und lediglich die korrelierten Aktivierungsenergien E_A frei gefittet.

4.) Für die Umladeniveaus wurden die mit DLTS ermittelten Werte aus [Har 87], $E_{t,p}$ = 0,13 eV und $E_{t,m}$ = 0,37 eV, eingesetzt.

5.) Auch $\sigma_{e,(0/-)_\infty} = 10^{-14,5}cm^2$ und die hiermit korrelierte Energiebarriere E_b = 83 meV wurden als Ergebnis aus [Har 87] vorgegeben. Für die anderen drei σ_i wurde im hier gezeigten Fit keine Temperaturabhängigkeit zugelassen ($E_{b,i}$ = 0).

6.) Der Parameter Phononenenergie $E_{Ph} = \hbar\omega_{Ph}$, der nur im Fall eines T-abhängigen σ_i mit (6.10) zum Tragen kommt, wurde in allen durchgeführten Fits ebenfalls auf den Wert aus [Har 87], E_{ph} = 35 meV, festgehalten.

7.) Für die n-Si- Datensätze (DS 8 und DS 9) wurde $N_D = 5 \cdot 10^{13}\,cm^{-3}$ vorgegeben. Diese Dotierkonzentration entspricht dem aus den CV-Messungen an tieftemperatur-bestrahltem n-Si abschätzbaren mittleren Wert (vgl. Abb. 3.4: $10^{13}cm^{-3} < N_D < 10^{14}cm^{-3}$). $E_{f,limit}$ wurde für DS 8 und DS 9 zu einem gemeinsamen

freien Parameter gekoppelt. Ebenso ging die mit $N_A = 5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} bekannte Dotierungskonzentration zu Datensätzen der p^+-Si Proben als Vorgabe ein.

8.) Bei den jeweils korrelierten Datensätzen DS 2/3 und DS 4/5 (Licht an/aus, # 1b) wurden die Amplituden aneinander gekoppelt.

9.) Bei Messungen ohne Lichtbestrahlung wurde $c_{ext} = 0$ vorgegeben.

10.) Die festen Vorgaben für die externen Ladungsträgerkonzentrationen c_{ext} bei Lichtbestrahlung wurden mit dem in Anhang B beschriebenen Verfahren aus den verwendeten Lichtintensitäten berechnet. Die „ambipolare Diffusionsgleichung freier Ladungsträger“ liefert dort eine direkte Korrelation zwischen c_{ext} und den experimentell ermittelten Bestrahlungsleistungen der Si-Proben. Für die involvierten Minoritätsladungsträger-Lebensdauern $\tau_{e,h}$ wurden wie folgt Literaturwerte angenommen: Für strahlengeschädigtes Si mäßiger bis mittlerer Dotierkonzentration wird typisch von einer Größenordnung $\tau_{e,h} \approx 1\mu s$ ausgegangen. Dieser Wert, der u.a. von [Kar 00] angegeben wird, wurde für Datensatz DS 9 der lichtbestrahlten *n*-Typ Probe # 5d angesetzt. Mit Anhang B ergibt sich damit aus der in dieser Messung mit $E_{Photon} > E_G$(Si) aufgebrachten Lichtintensität ein Wert von $c_{ext} = 10^{12,5}$cm^{-3}.

11.) Für die stark dotierte Probe p^+-Si #1b muss von einer kleineren Minoritäts-ladungsträger-Lebensdauer τ_e als bei moderaten Dotierkonzentrationen ausgegangen werden: Berücksichtigt werden muss hier die mit zunehmender Dotierung sich stärker auswirkende *Band-Band Auger-Rekombination,* die in *n*-Si als *eeh*-, in *p*-Si als *ehh*-Prozess auftritt [Han 90]. Beim Auger-Effekt kann ein Minoritätsladungsträger mit einem Majoritätsladungsträger nichtstrahlend rekombinieren, nachdem die überschüssige Energie von einem anderen Majoritätsladungsträger aufgenommen wird, der dadurch in einen hoch-angeregten Zustand gelangt. Bei relativ großen Ladungsträger-Konzentration werden alle anderen Lebensdauer-verringernden Prozesse von Auger-Rekombination dominiert. Im Fall von *p*-Si gilt $\tau_e = \tau_{Auger} \sim p^{-2}$, für *n*-Si $\tau_h = \tau_{Auger} \sim n^{-2}$ [Wür 95]. Außer durch hohe Dotierkonzentrationen tritt der starke Einfluss des Auger-Effekts auch bei Hoch-Injektion externer Ladungsträger auf [Sch 00]. Bei den in unseren Messungen verwendeten Lichtintensitäten ist das noch nicht von Relevanz. Doch

dominiert der Auger-Effekt alle anderen τ_e-mindernden Prozesse, selbst die Rekombination an tiefen Störstellen durch Strahlenschaden, wegen der starken Dotierung bei Probe # 1b ($N_A = 10^{18,7}\text{cm}^{-3}$). Für die uns interessierende Löcher-Dichte $p_0 = 10^{18,7}\ \text{cm}^{-3}$ ergeben dotierungsabhängige Messungen der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer nach [Häc 94] und [Dzi 77] in Einklang mit der Auger-Rekombinations-Theorie $\tau_e \approx \tau_{Auger} \approx 4 \bullet 10^{-7}\, s$. Unter dieser Annahme folgt für die beiden unterschiedlichen Lichtintensitäten der beiden betroffenen Messungen mit Anhang B die im Fit angesetzten Werte c_{ext}(DS 2) = $10^{13,15}\ \text{cm}^{-3}$ und c_{ext}(DS 4) = $10^{13,37}\ \text{cm}^{-3}$.

Alle weiteren modellrelevanten Größen wurden nicht vorgegeben, sondern standen der Datenanpassung als freie Parameter zur Verfügung.

Besonderes Augenmerk muss auf die gefitteten Dotierkonzentrationen der nominell *p*-dotierten Probe # 2b gerichtet werden: Die Anpassung legt nahe, dass in dieser Probe während der β-NMR-Messung eine Konvertierung zu schwacher *n*-Leitung erfolgt sein muss. Wegen seines besonderen Charakters wird dieses wichtige Teil-Ergebnis in Kap. 8.1 gesondert diskutiert.

Abb. 7.1 zeigt, dass mit dem vorgestellten Parametersatz eine sehr gute Beschreibung der Messdaten möglich ist, was sich zudem in einem kleinen $\chi^2 = 1{,}74$ ausdrückt. Die ermittelten Fehlerangaben der gefitteten elektronischen Parameter σ_i und $E_{f,limit}$ müssen jedoch unter Beachtung der speziellen Parametervorgaben bewertet werden. Grundsätzlich schließen die CV-Messungen in Kap. 3 auch eine etwas geringere Dotierkonzentration als im obigen Fit angesetzt nicht aus. Mit $N_D \approx 10^{13}\text{cm}^{-3}$ bleiben die Daten grundsätzlich ebenfalls beschreibbar. Hiermit resultieren jedoch entsprechend größere σ_i und kleinere $E_{f,limit}$ der *n*-Typ Datensätze. Die Einfangquerschnitte bleiben aber nach wie vor in Übereinstimmung mit typischen $\sigma \approx 10^{-15}$-10^{-16}cm^2, d. h., die prinzipiell gute phänomenologische Beschreibbarkeit der Daten mit dem Modell bei insgesamt „vernünftigen“ Parametern wird nicht berührt. Insbesondere bedeutet dieses, dass eine vollständige Beschreibung der zugrundeliegenden Physik im Rahmen eines reinen *charge-state*-Mechanismus, also ohne die zwingende Erfordernis zusätzlicher p-0-p- oder p-m-p-Reorientierungssprünge, möglich ist.

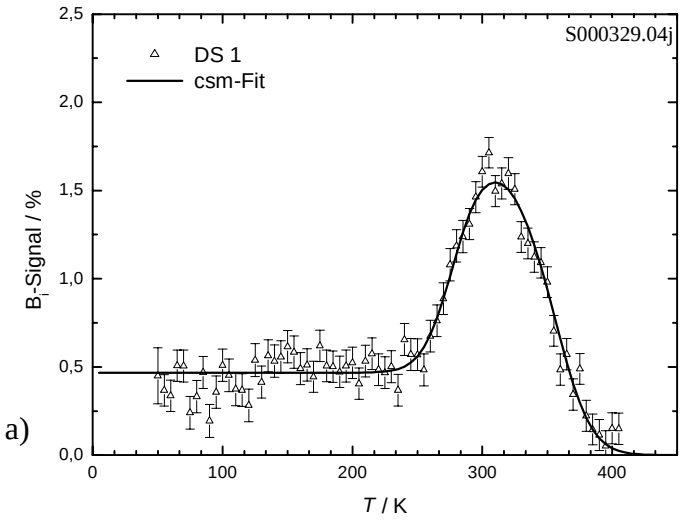
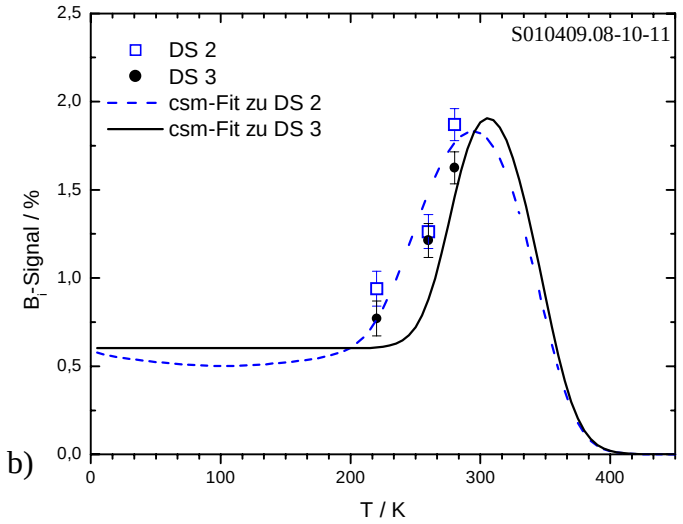
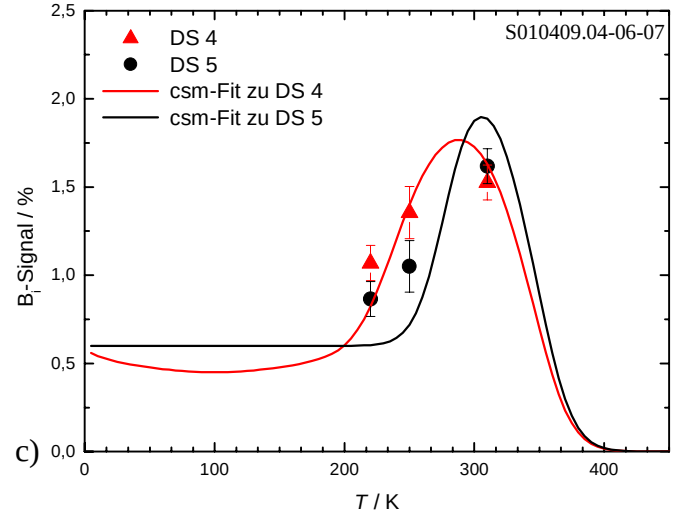


Abb. 7.1: DS 1- DS 9: Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) über T sowie simultane Datenanpassung nach dem *csm*-Modell (s. Parameter in Tab. 7.2).
$B_{1,rot}^{\ eff}$ = 0,425 G ,
$\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz .

a) p^+-Si (# 1a),
$\vec{B}_0$ = 4 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2933 kHz .
N_A = $10^{18,7}$ cm^{-3}, $E_{f,\,limit}$ = 0 eV,
c_{ext} = 0.

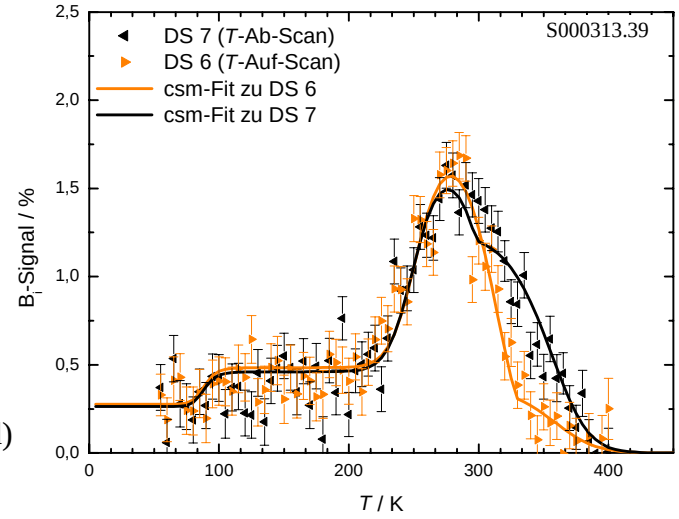


b) p^+-Si (# 1b),
$\vec{B}_0$ = 3 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz .
N_A = $10^{18,7}$ cm^{-3}, $E_{f,\,limit}$ = 0 eV,
DS 2: c_{ext} =$10^{13,15}$cm^{-3} ,
DS 3: c_{ext}= 0.



c) p^+-Si (#1b),
$\vec{B}_0$ = 3 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz ,
N_A = $10^{18,7}$ cm^{-3}, $E_{f,\,limit}$ = 0 eV,
DS 4: c_{ext} =$10^{13,37}$cm^{-3} ,
DS 5: c_{ext}= 0.

d)

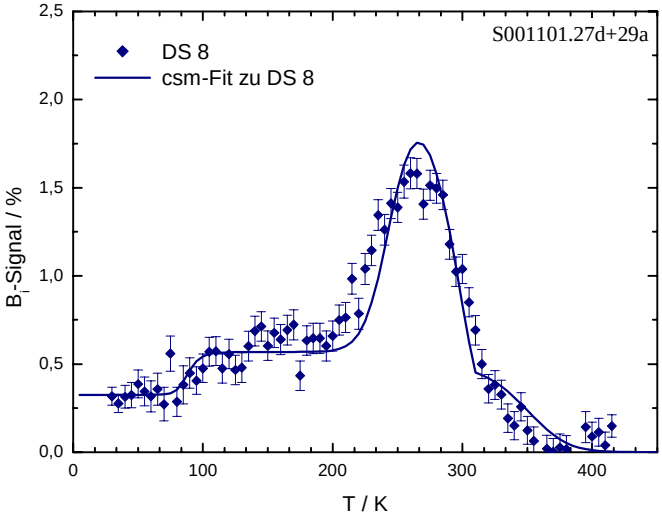


d) „*p*“-Si (# 2b), $\vec{B}_0$ = 4 kG ,

$\nu_{Q(A)}$ = 2933 kHz , c_{ext} = 0.

N_D und $E_{f,limit}$: frei gefittet (vgl. Tab. 7.2).

e)



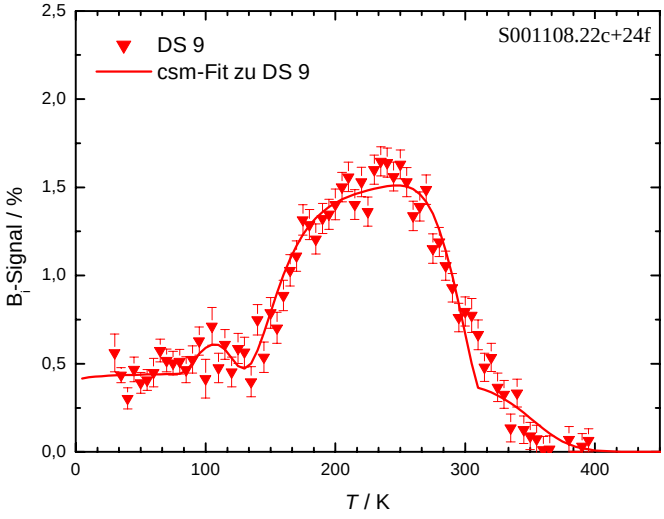
e) *n*-Si (# 5d),

$\vec{B}_0$ = 3 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz .

N_D = $10^{13,7}$cm^{-3}, c_{ext} =0.

$E_{f,\,limit}$: frei gefittet (vgl. Tab. 7.2).

f)



f) *n*-Si (#5d) unter Lichtbestrahlung,

$\vec{B}_0$=3 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2169 kHz

N_D = $10^{13,7}$cm^{-3}, c_{ext} =$10^{12,5}$cm^{-3}.

$E_{f,\,limit}$: frei gefittet (vgl. Tab. 7.2).

7.2 Datenanpassung mit dem p-0-p Modell

Unter Anwendung des p-0-p Modells (Abb. 6.2.c) wurde ebenfalls untersucht, ob eine adäquate Beschreibung der Daten möglich ist. Es zeigte sich, dass mit ähnlichen physikalisch sinnvollen Vorgaben bzgl. Anzahl und Art der festgehaltenen Parameter, mit jedem p-0-p Fit nur eine schlechtere Anpassung als mit dem entsprechenden *csm*-Fit resultiert.

Weiterhin werden wegen des nun zusätzlich möglichen p-0-p-Reorientierungspfads die 0-0-Sprünge für die Datenanpassung irrelevant. Das führt stets zu Fit-Instabilitäten, wenn in Form der 0-0-Sprung-Aktivierungsenergie weiterhin ein auf 0-0-Sprünge empfindlicher Parameter frei fitbar bleibt. In dem in Anhang C gezeigten p-0-p-Fit wurden daher die 0-0-Sprünge durch Setzen von $E_A(B_i^0) = 5$ eV effektiv ausgeschaltet. Eine Entscheidung, ob neben den p-0-p-Sprüngen (unter der Voraussetzung, dass sie überhaupt existieren) nach wie vor auch thermische B_i^0-Sprünge stattfinden oder nicht, kann beim p-0-p-Ansatz prinzipiell nicht getroffen werden.

Das mit der p-0-p-Zykus-Variante erhaltene χ^2 = 2,27 ist deutlich schlechter als beim *csm*-Fit. Die Güte der Anpassung an die Datensätze DS 1, DS 3 und DS 5-DS 9 unterscheidet sich allerdings praktisch nicht von denen des *csm*-Fits. Auch die gefitteten Parameter führen zu fast gleichen Ergebnissen. Auf die besondere Darstellung der entsprechenden Fitfunktionen soll daher verzichtet werden. Ein anderes Verhalten liefert jedoch die Beschreibung von DS 2 und DS 4 (p^+-Si unter Lichtbestrahlung). Abb. 7.2 zeigt, dass hier die Ursache des schlechteren Anpassungsergebnisses zu finden ist, da die resultierenden Fitfunktionen die Daten in diesem Fall nur mangelhaft beschreiben. Das wird besonders auffällig beim direkten Vergleich (Abb. 7.2) mit den entsprechenden Fitfunktionen aus Abb. 7.1 b, c.

Die schlechte Beschreibung allein dieser beiden Datensätze demonstriert, dass der p-0-p-Mechanismus ein falscher Ansatz für das Modell der umladungsgetriebenen B_i^+-Bewegung ist. Parameter, die hierfür verantwortlich sind, sind die vorgegebenen externen Ladungsträgerkonzentrationen c_{ext} der Lichtmessungen zu p^+-Si, die sich aus der bei dieser Dotierung angenommenen Ladungsträger-Lebensdauer τ_e = 0,4µs ergeben (s. Diskussion in 7.1). Eine geringfügig verbesserte Datenanpassung mit dem

p-0-p Ansatz, die diesen nicht mehr mit letzter Sicherheit ausschließen könnte, wäre nur mit kleinerem c_{ext} für DS 2 und DS 4 möglich. Zwingend wäre dann jedoch eine Ladungsträger-Lebensdauer $\tau_e \leq 3 \bullet 10^{-9} s$ erforderlich. Dieser geringe Wert, der durch noch effektivere Auger-Rekombination zu erklären wäre, wird nach [Häc 94] und [Dzi 77] aber erst bei Dotierkonzentrationen von $N_A > 5 \bullet 10^{19}$ für p^+-Si erreicht. Wegen dieses Widerspruchs zum uns bekannten $N_A = 5 \bullet 10^{18} cm^{-3}$ für # 1b kann der p-0-p Ansatz als Alternative zum *csm*-Modell sicher ausgeschlossen werden.

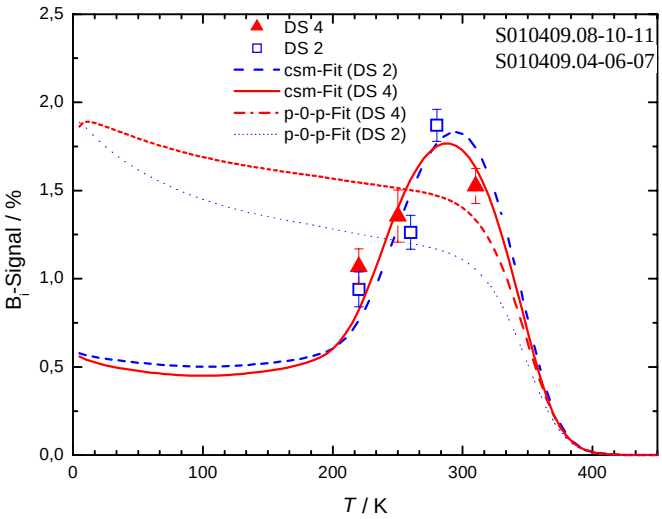


Abb. 7.2: Vergleich des p-0-p- und des *csm*-Modells bzgl. der Datenanpassung an Datensätze DS 2 (p^+-Si #1b, c_{ext}=$10^{13,15}$cm^{-3}) und DS 4 (p^+-Si #1b, c_{ext}=$10^{13,37}$cm^{-3}). c_{ext} wurde unter Annahme einer Ladungsträger-Lebensdauer von $\tau_e = 0,4$ µs berechnet. Zugrundegelegt sind die Parameter des *csm*-Fits aus Tab. 7.2 und des p-0-p-Fits aus Anhang C.

7.3 Datenanpassung mit dem p-m-p Modell

Während das p-0-p-Modell sicher ausgeschlossen werden kann, gilt das für den Ansatz, dass zusätzlich zu den rein thermisch aktivierten Sprüngen p-m-p-Umladezyklen zu Reorientierungssprüngen führen, nicht. Anhang C zeigt hierzu einen Parametersatz, der mit gleichen Vorgaben wie der *csm*-Fit gerechnet wurde. Es zeigt sich, dass hiermit die gleichen freien Parameter wie beim *csm*-Fit resultieren. Das (sogar minimal bessere) χ^2 = 1,72 (*csm*-Fit: 1,74) und die Fitfunktionen, die praktisch mit denen des *csm*-Ansatzes identisch sind, verbieten den eindeutigen Ausschluss des p-m-p-Modells.

Insgesamt gilt nach 7.1 jedoch, dass mit dem *csm*-Modell als Minimalansatz bereits alle Daten erfolgreich beschrieben werden können. Die eventuelle Existenz zusätzlicher p-m-p-Sprünge (anders als p-0-p-Sprünge) kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ist zur Erklärung der Messungen aber auch nicht erforderlich.

Die Ursache dafür, dass zwischen *csm*- und p-m-p-Ansatz keine eindeutige Unterscheidung möglich ist, wird in Kap. 8 bei genauerer Analyse aller im Modell auftretenden Einzelraten klar. Dort zeigt sich, dass unter Ladungsträgerbedingungen, in denen gegenüber p^+-Si (hier nur thermische p-p-Sprünge möglich) erhöhte Sprungraten beobachtet werden (*n*-Si DS 6 – DS 9), die Gesamtzyklusrate $r_{p\text{-}m\text{-}p}$ stets kleiner als die thermisch aktivierten m-m- und 0-0-Sprungraten sind. — Aufgrund der sehr kleinen Aktivierungsenergien $E_{A,m}(B_i^-)$ und $E_{A,0}(B_i^0)$ reichen selbst kleine Besetzungswahrscheinlichkeiten des negativen und des neutralen Ladungszustands aus, um die am B_i^+-Signal detektierbare beschleunigte B_i-Reorientierung mittels 0-0- und m-m-Sprüngen zu bewirken und zu dominieren.

7.4 Beschreibung von lichtintensitätsabhängigen Messungen mit dem *csm*-Modell

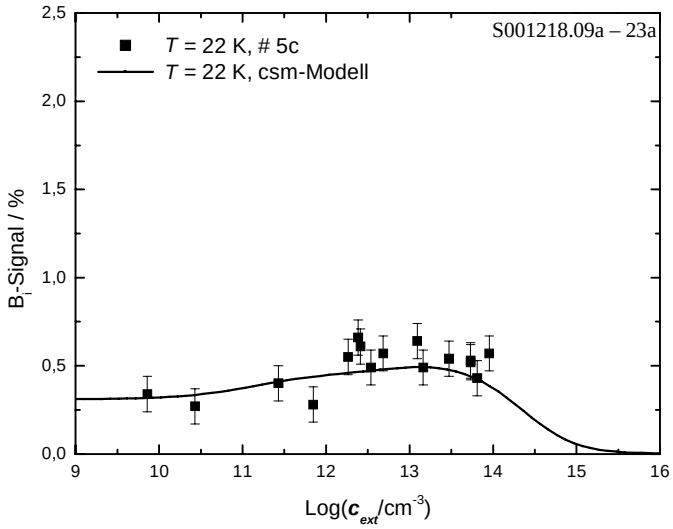
Mit den Parametern des Fits aus Tab. 7.2 wurden unter Annahme des *csm*-Ansatzes Berechnungen durchgeführt, mit denen bei jeweils konstanter Temperatur eine Abhängigkeit des B_i^+-Signals von der Konzentration zusätzlicher Ladungsträger c_{ext} ersichtlich ist. Abb. 7.3 und 7.4 zeigen die theoretischen Kurven im Vergleich mit

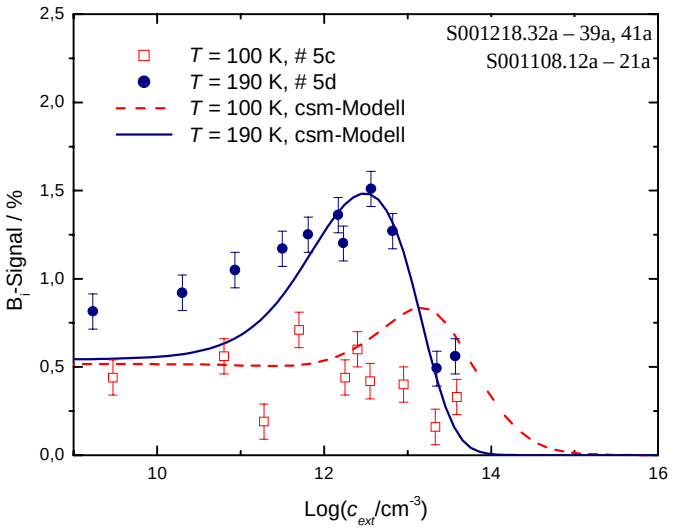
experimentellen Daten der Proben # 2b, # 5c und # 5d. Die Umrechnung der Lichtintensität auf die den Daten zuzuordnenden Ladungsträgerkonzentrationen c_{ext} erfolgte wieder mit der in Anhang B beschriebenen Methode unter Annahme einer Ladungsträgerlebensdauer $\tau_{e,h} = 1$ µs für strahlengeschädigtes nominell moderat dotiertes Si (vgl. Diskussion in Kap. 7.1).

Für die Simulation bzgl. der Proben # 5c und # 5d wurden die lokalen Parameter der # 5d-Datensätze des *csm*-Fits verwendet. Zur Simulation der Probe # 2b wurden, neben den aus DS 6 und DS 7 der $B_i^+(T)$-Messungen abzuleitenden Amplituden, ebenfalls die elektronischen Parameter von # 5d eingesetzt. Da die meisten Licht-Messungen bzgl. # 2b nach langen Tieftemperatur-Bestrahlungsphasen erfolgt waren, hat sich das Ferminiveau, das in dieser Probe besonders stark durch Ausmaß des Strahlenschadens bestimmt wird , bereits im Sättigungsbereich der schwachen *n*-Leitung befunden.

Die theoretischen $B_i^+(c_{ext})$-Kurven in Abb. 7.3 und 7.4 beschreiben die Messdaten nicht exakt, geben jedoch deutlich alle wesentlichen Charakteristika der Messungen wieder. Tendenziell scheinen einige Datensätze gegenüber den Theoriekurven nur leicht bzgl. der Abszisse verschoben zu sein. Das ist leicht dadurch zu erklären, dass für alle Messungen die konstante Ladungsträgerlebensdauer von $\tau_{e,h} = 1$µs wie in 7.1 bzgl. DS 9 angenommen wurde. Bereits mit der Annahme $\tau_{e,h} = 3$-5 µs würden die Daten zu # 5c bei 100 und 260 K, sowie an # 2b bei 270 und 290 K so weit nach rechts verschoben, dass noch bessere Übereinstimmung mit den berechneten B_i^+-Signal-Verläufen erhalten würde. Ein weiterer nicht auszuschließender Fehler in der Absoluteichung von c_{ext} ist zudem bei der Bestimmung der Ladungsträger-Generationsrate (vgl. Anhang B) mittels des Photostrom einer Si-Diode möglich. Der maximale Fehler der Absolutwerte von c_{ext} lässt sich auf etwa eine Größenordnung abschätzen.

Insgesamt wird durch die Abbildungen erneut deutlich, dass auch die Lichtintensitäts-β-NMR-Messungen sehr gut mit dem *csm*-Modell erklärbar sind. Insbesondere gelingt die gute Beschreibung der Daten, ohne dass diese Messungen selbst in der Datenanpassung berücksichtigt wurden.





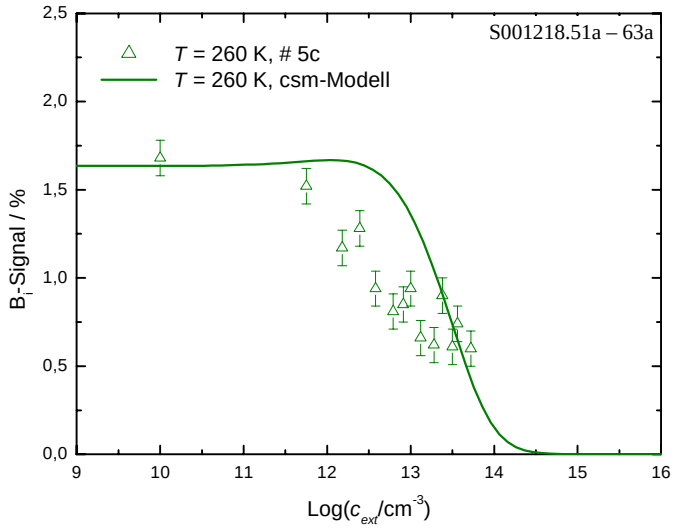


Abb.7.3 : Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) in Abhängigkeit von c_{ext}, gemessen an *n*-Si # 5c und # 5d. Messbedingungen:

$B_{1,rot}^{eff}$ = 0,425 G,

$\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz , $\overrightarrow{B_0}$ = 3 kG ,

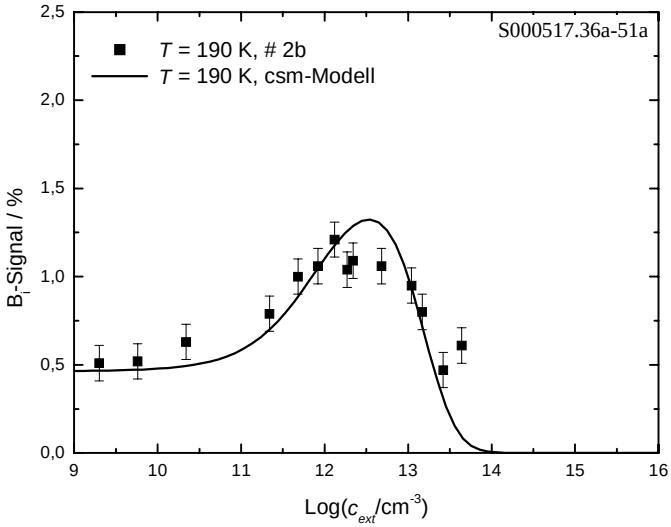
$\nu_{Q(A)}$ = 2196,1 kHz (bei 190 K, # 5d),

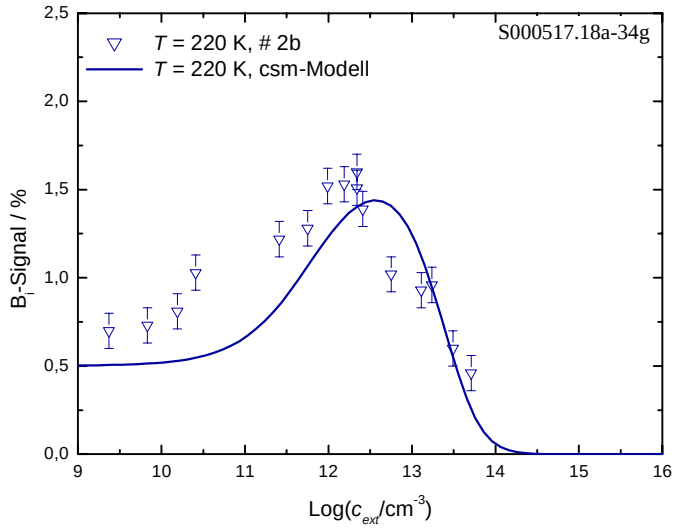
$\nu_{Q(A)}$ = 2196,8 kHz sonst.

Die Abszissenwerte der Messdaten ergeben sich aus den gemessenen Lichtintensitäten mit $\tau_{e,h}$ = 1 µs.

Die berechneten Kurven basieren auf den Parametern des *csm*-Fits aus Tab. 7.2:

$N_D = 10^{13,7}$ cm^{-3}, $E_{f,\,limit}$ = 0,769 eV, Amplitude = 2,1 %.





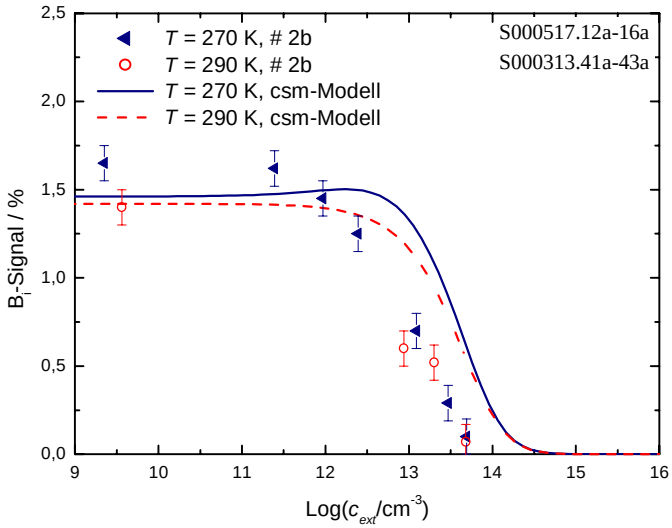


Abb.7.4 : Signalintensität der B_i^+-Resonanz (Plätze A) in Abhängigkeit von c_{ext}, gemessen an # 2b .

Messbedingungen:

$B_{1,rot}^{eff}$ = 0,425 G,

$\Delta\nu_{FM}$ = ± 20 kHz ,

$\vec{B}_0$ = 4 kG , $\nu_{Q(A)}$ = 2933 kHz.

Die Abszissenwerte der Messdaten ergeben sich aus den gemessenen Lichtintensitäten mit $\tau_{e,h}$ = 1 µs.

Die berechneten Kurven basieren auf den Parametern des *csm*-Fits aus Tab. 7.2.

$N_D = 10^{13,7}$ cm^{-3},

$E_{f,\,limit}$ = 0,769 eV,

Amplitude = 1,8 %.

7.5 Anwendung des *csm*-Modells auf die Gesamtasymmetrie-Daten

Die in Abb. 7.1a) bis f) dargestellten Fitfunktionen wie auch die Beschreibung der lichtabhängigen Messungen in 7.4 zeigen bereits eine überzeugende Übereinstimmung mit den Messdaten. Als weiterer Test für das zugrundeliegende Modell wurden mit den Parametern des *csm*-Fits Rechnungen zur $a_0(T)$-Abhängigkeit durchgeführt, wobei lediglich die HF-Stärke $B_{1,rot} = 0$ gesetzt wurde. Die a_0-Messdaten enthalten neben B_i-zuzuordnender Polarisation auch apparative Asymmetrie sowie Asymmetrieanteile anderer Bor-Spezies (vgl. Kap. 5). Entsprechend wurden die diesen Sachverhalt nicht berücksichtigenden Theoriekurven entlang der y-Achse verschoben. Einen Vergleich der so erhaltenen Kurven mit den a_0-Messungen zeigt Abb. 7.5. Deutlich ist zu sehen, dass die 1. Relaxationsstufe in p^+-Si gut durch das Modell beschrieben wird. Das bestätigt, dass sie durch B_i^+-Relaxation infolge schneller Reorientierungssprünge entsteht. Die 2. Stufe in p^+-Si muss dagegen einer anderen Bor-Spezies (B_x) zugeordnet werden (vgl. Kap. 5.1.3 und Abb.5.3).

Bzgl. der durch Strahlenschaden leicht *n*-leitenden Proben # 2b und # 5d gibt das Modell grundsätzlich die infolge erhöhter Sprungrate früher einsetzende Relaxation bei Betrachtung von a_0 korrekt wieder. Abb. 7.5 zeigt dazu exemplarisch die a_0-Messung (nur *T*-Auf-Scan) und die entsprechende Rechnung für # 2b. Die Diskrepanz bzgl. der Amplitude erscheint als Folge einer gleichzeitig auch für B_x geltenden Sprungraten-erhöhung in *n*-Si. Das bedeutet auch für den B_x-zuzuordnenden a_0-Anteil im Vergleich zu p^+-Si eine bei tieferen Temperaturen beginnende Relaxation. Allerdings überlappen die a_0-Anteile von B_i und B_x gerade derart, dass eine eindeutige Zuordnung zu den beiden B-Spezies nicht mehr möglich ist. In Abb. 7.5 wurde die berechnete $a_0(B_i)$-Kurve zu Probe #2 wegen der nur B_i-berücksichtigenden Amplitude um zwei unterschiedliche Beträge entlang der Ordinatenachse verschoben, damit ein besserer Vergleich mit der (auch von $a_0(B_x)$-beeinflussten) Messung möglich ist.

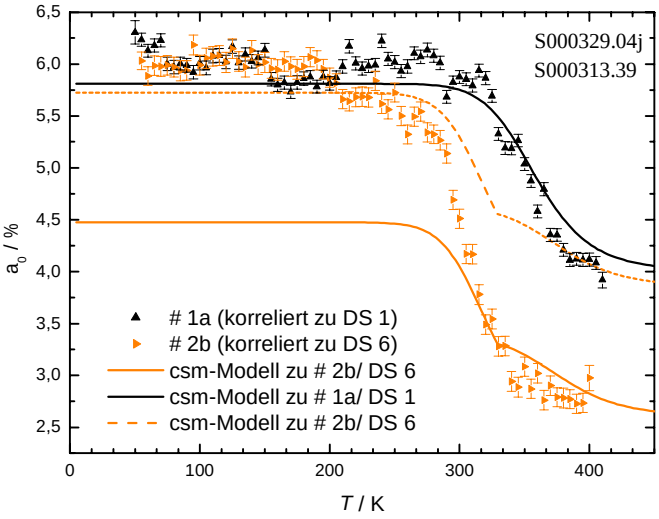


Abb. 7.5: Anwendung des *csm*-Modells zur Berechnung des B_i-Anteils an a_0. Es wurden die Parameter von DS 1 und DS 6 aus Tab. 7.2 mit $B_{1,rot} = 0$ angewendet. Die hiermit berechneten Kurven wurden entlang der Ordinaten-Achse verschoben (zwei verschiedene Darstellungen zu # 2b, vgl. Text), um einen Vergleich mit den zum (HF)-B_i^+-Signal korrelierten a_0-Messdaten zu ermöglichen.

Die in *n*-Si zu einer Stufe entarteten Relaxationen von B_i und B_x erwecken evtl. den Anschein, dass sie sehr ähnliche Defekte sind. Theoretisch käme der Ansatz in Betracht, dass es sich bei B_x im wesentlichen um das gleiche interstitielle Bor B_i handelt, welches lediglich aufgrund weiterer Defekte in der Umgebung zusätzliche störende EFG-Wechselwirkungen erfährt. Das würde spektral zu, in der Tat beobachteten, breit verschmierten Resonanzen führen, die dem B_x zuzuordnen sind. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch die in p^+-Si deutlich unterscheidbare Dynamik der beiden B-Spezies.

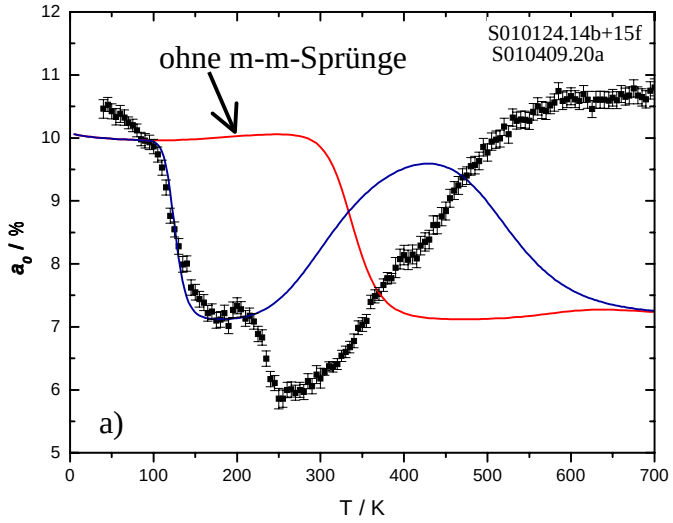
Ein erweitertes Modell, in dem zusätzliche Ladungsträger (der Fall des *n*-Si gegenüber p^+-Si) zu einer Auffüllung des B_i-Anteils auf Kosten von B_x führen, brachte darüber hinaus keinen Erfolg. Sowohl mit einer Einspeisung in den B_i^0-, wie auch in den B_i^--Zustand ist definitiv keine Datenanpassung möglich gewesen. Daher muss gefolgert werden, dass es sich tatsächlich um zwei vollkommen verschiedene B-korrelierte Defekte handelt. Über die Art des B_x-Defekts kann an dieser Stelle nur spekuliert werden: Eine Möglichkeit wäre, dass es sich hierbei um ein Bor-Leerstellen Paar (B-V) handelt. Hierfür spricht das bei anderen Experimenten beobachtete, dem B_i sehr ähnliche, Ausheilverhalten dieses Defekts, das auf eine ähnliche Dynamik schließen lässt. Nach [Wat 97] findet ein dem interstitiellen Bor vergleichbares Ausheilen des

B-V-Defekts im *T*-Bereich um 250 bis 300 K in 15 Minuten statt. Obwohl das B-V-Paar eine mögliche Erklärung für B_x ist, kann eine eindeutige Zuordnung erst durch weitere Untersuchungen erfolgen.

Außer der Anwendung auf die Proben # 1a und # 2b (lokale Parameter von DS 1 und DS 6 aus Tab. 7.2) wurde mit $N_D = 10^{18,3}\text{cm}^{-3}$ eine Rechnung für n^+-Si #6 durchgeführt. Einen Vergleich mit den a_0-Daten dieser Probe (s. auch Kap. 5.1.4 und 5.4) zeigt Abb. 7.6 a). Weiterhin enthält Abb. 7.6 b) den zu DS 9 korrelierten a_0-Datensatz (*n*-Si # 5d unter Licht), sowie die mit den zugehörigen Parametern aus Tab. 7.2 berechnete Theoriekurve für a_0.

Die Rechnung für n^+-Si #6 liefert sehr gute Übereinstimmung mit der ersten Stufe der a_0-Daten. Wir werden sehen, dass diese gerade durch Relaxation infolge schneller (thermisch aktivierter) Sprünge des B_i im negativen (!) Ladungszustand zu verstehen ist. Dazu enthalten Abb.7.6 a) und b) jeweils eine weitere wie folgt berechnete Funktion: Bei sonst unveränderten Parametern wurde lediglich die Aktivierungsenergie der rein thermischen B_i^--Sprünge verändert: Durch Vorgabe von E_A(m-m) = 5 eV sind nun die m-m Sprünge im Modell effektiv ausgeschaltet.

Abb. 7.6 a) verdeutlicht den Effekt: Erstens ist die Beschreibung der Stufe in n^+-Si nicht mehr möglich, sie ist demnach eindeutig in der thermischen B_i^--Reorientierung begründet. Zweitens kann nun auch der leichte Einbruch/Wiederanstieg der Polarisation bei ca. 150 K im Fall von # 5d unter Licht (Abb. 6 b)) nicht mehr wiedergegeben werden. Das heißt, dass dieser ebenfalls infolge Relaxation von B_i im negativen Ladungszustand zu verstehen ist. Das ist plausibel, da beide Ladungszustände, B_i^+ und B_i^-, unter der verwendeten Lichtbestrahlung bei moderater Dotierung und kleinen Temperaturen ähnlich stark besetzt sind. B_i ist dadurch so lange im negativen Ladungszustand, dass sich die große Anzahl während dieser Zeit stattfindender thermisch aktivierter m-m Sprünge als relaxierender Anteil im (Gesamt-B_i zugeordneten) a_0 ausdrückt.



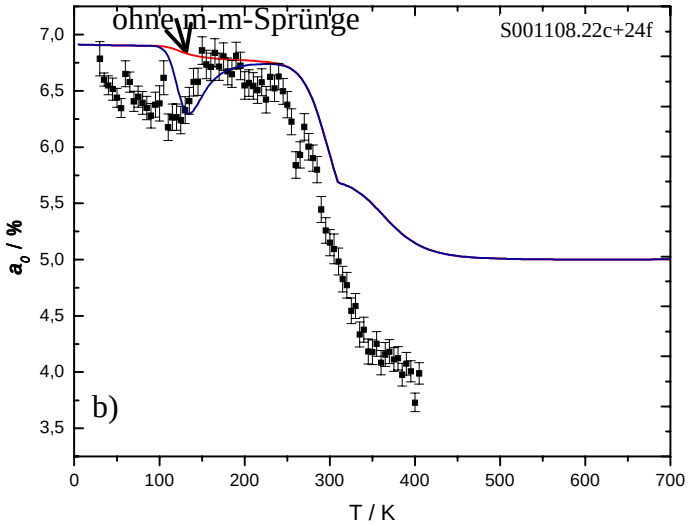


Abb. 7.6: Anwendung des *csm*-Modells zur Berechnung des B_i-zugeordneten a_0-Verlaufs. Es wurden die aus der Datenanpassung an das HF-Signal $B_i^+(T)$ erhaltenen globalen Parameter aus Tab. 7.2 und $B_{1,rot}^{eff} = 0$ verwendet.

a): n^+-Si # 6, lokale Parameter : $N_D = 10^{18,3}\,cm^{-3}$, $E_{f,\,limit}$ = 1,2 eV, Amplitude = 3 %, $c_{ext} = 0$.

b): *n*-Si # 5d unter Licht, (korreliert zu DS 9), lokale Parameter: $N_D = 10^{13,7}\,cm^{-3}$, $E_{f,\,limit}$ = 0,768 eV, Amplitude = 1,92 %, $c_{ext} = 10^{12,5} cm^{-3}$.

Die berechneten Kurven wurden entlang der Ordinaten-Achse verschoben, um einen Vergleich mit den zum B_i korrelierten a_0-Anteil zu ermöglichen.

Überlagert mit den Theoriekurven entsprechend Tab. 7.2 ist jeweils eine berechnete Kurve („ohne m-m“) mit $E_A(B_i^-) = 5$ eV bei sonst gleichen Parametern.

Da Relaxation auf ein bestimmtes Sprungratenfenster beschränkt ist und die B_i^--Sprungrate aufgrund sehr niedriger B_i^--Aktivierungsenergie mit der Temperatur sehr schnell ansteigt, wird weiterhin bereits ab ca. 220 K ein Wiederanstieg von a_0 beobachtet. Auch diesen gibt die Rechnung für n^+-Si gut wieder, solange die thermischen m-m-Sprünge nicht „ausgeschaltet“ sind.

Eine leichte Diskrepanz zwischen Messung und Rechnung kann wie folgt erklärt werden: Im Modell wird erstens von der Näherung einer einzigen (mittleren) Qadrupolaufspaltung für B_i^- ausgegangen, zweitens von der stark abstrahierenden Bedingung, dass es sich auch bei B_i^- um einen Defekt mit lediglich 4 EFG-Plätzen handelt. Aus den breiten Resonanzspektren (vgl. Kap. 5.4) kann aber gefolgert werden, dass es sich im Fall von B_i^- real um eine sehr viel größere Anzahl unterschiedlicher EFG-Orientierungen handelt.

Die Rechnung zu n^+-Si # 6 gibt ab ca. 420 K ein weiteres Sprungraten-Fenster wieder, das erneut zu einer Polarisations-Abnahme infolge Relaxation führt (Abb. 7.6 a)). Im Vergleich mit der Messung ist zu sehen, dass sich ein solches Verhalten nun allerdings definitiv nicht mehr in den Daten ausdrückt. Im Gegenteil, hier wird sogar ein sich fortsetzender steiler a_0-Anstieg beobachtet.

Hieraus muss folgende wichtige Schlussfolgerung gezogen werden: Selbst für den Fall, dass der (durch eine leichte Stufe separierte) 2. Wiederanstieg in den Messdaten auf eine andere B-Spezies als B_i zurückzuführen ist, müsste sich die vom Modell vorhergesagte 2. B_i-Relaxation in einem deutlich flacherem a_0-Anstieg als tatsächlich gemessen auswirken. Dass die Messung diesen Sachverhalt keineswegs wiedergibt, kann nur heißen, dass sich B_i ab ca. 400 K (in n^+-Si) in einen anderen Defekt umwandelt, so dass hier deshalb kein Relaxationsverhalten mehr beobachtet wird, weil der ursprüngliche B_i-Defekt überhaupt nicht mehr existiert.

Die somit bei höheren Temperaturen auftretende Abweichung der Messung vom Modell unterstützt die bereits in früheren Arbeiten (z.B. [See 92a, b]) gemachten Thesen, dass der bei allen Dotierungstypen beobachtete Anstieg der kubischen Asymmetrie mit der Temperatur nicht auf sehr schnell hüpfende B_i-Sonden zurückzuführen ist. (Die B_i-Polarisation wäre dann wegen *motional narrowings* auch bei der Larmorfrequenz detektierbar und nicht direkt von statisch eingebautem Bor ohne EFG zu unterscheiden.)

Vielmehr ist der Anstieg in der Tat auf eine Zunahme von substitutionellem Bor B_S selbst und damit auf eine Umwandlung $B_i \rightarrow B_S$ zurückzuführen.

Kapitel 8 : Diskussion und Schlussfolgerungen

Bevor in den folgenden Teilkapiteln 8.2 bis 8.5 eine ausführliche Diskussion zum mikroskopischen Bild von Defektgeometrien und dynamischen Mechanismen des interstitiellen Bors erfolgt, wird in Kap. 8.1 zunächst die Dotierungstyp-Konvertierung von nominell *p*-dotiertem Si durch die β-NMR-Implantation erläutert (vgl. Kap. 7.1).

8.1 Leitfähigkeitstyp-Konvertierung von bestrahltem *p*-Si

Mit dem in der Datenanpassung in Kap. 7 erhaltenen Ergebnis einer schwachen *n*-Leitfähigkeit der vor der β-NMR-Implantation nominell *p*-leitenden Si-Probe wird ein Effekt beobachtet, der in der Literatur unter dem Begriff *type conversion* behandelt wird: Die Leitfähigkeitstyp-Konvertierung ursprünglich *p*-leitenden Siliziums zu *n*-Si stellt dort ein aktuelles Thema, z. B. in Bezug auf die Degradation von Solarzellen durch kosmische Strahlung dar, und wird insbesondere vor diesem technologischen Hintergrund, aber auch aus starkem grundlagenphysikalischen Interesse, intensiv diskutiert [Tay 97, Ima 99, Yam 99, Kha 99, Kha 00]. In den zitierten Arbeiten wird ebenfalls eine Konvertierung Bor-dotierten *p*-Siliziums zu schwach leitendem *n*-Si, und zwar durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen oder Protonen, beobachtet. Der Effekt wird auf das Einbringen von tiefen Donatoren als Folge der durch die Bestrahlung entstehenden Leerstellen und Si-Zwischengitteratome sowie hieraus gebildeten Defektkomplexe zurückgeführt. In diesem Kontext muss vermutlich auch die von uns beobachtete Konvertierung der *p*-Si-Probe # 2b durch Implantation bei tiefen Temperaturen gesehen werden, denn die Abschätzung in Kap. 3.2.2 führte für die durch B-Implantation erzeugte Konzentration von Leerstellen und Si-Zwischengitteratomen zum recht hohen Wert von etwa 10^{15}cm^{-3} nach bereits einer Stunde Strahlzeit. Die nach der β-NMR-Messung erfolgte CV-Messung (vgl. Kap. 3, Abb. 3.6) demonstrierte zudem eine sehr starke Leitfähigkeits-Kompensation dieser Probe bis in ca. 20 µm Tiefe. Der Nachweis, dass es insbesondere eine oberflächennahe, schwach *n*-leitfähige Schicht bis ca. 1,2 µm Tiefe gibt, wie es aus unserer Datenanpassung gefolgert werden muss, konnte anhand der CV-Messung zwar nicht bestätigt werden, wird durch diese aber auch nicht ausgeschlossen [Bol 01]. Die Annahme einer zunehmenden

Leitfähigkeitskonvertierung aufgrund fortgesetzter Bestrahlung wird insbesondere noch durch den leichten Unterschied der beiden β-NMR-Datensätze DS 6 und DS 7 zu # 2b unterstützt: Beginnend bei ca. 400 K, und von dort aus zu tieferen Temperaturen hin vermessen, weist DS 7 mit $N_D = 10^{13,18}\text{cm}^{-3}$ noch eine erheblich geringere *n*-Dotierung auf als die anschließende bei ca. 50 K startende Messung von DS 6 mit $N_D = 10^{13,9}\text{cm}^{-3}$.

Insgesamt stellt die hier diskutierte Folgerung, dass Leitfähigkeitstyp-Konvertierung von *p*- zu *n*-Si nicht nur infolge von hochenergetischem Elektronen- und Protonen-Beschuss resultiert, sondern ebenso durch die bei uns durchgeführte Implantation erfolgen kann, einen eigenen wichtigen Nebenaspekt der vorliegenden Arbeit dar.

8.2 Analyse der ladungsträgerinduzierten Reorientierungsraten

Die Annahme, dass mit einem beobachteten Reorientierungssprung ein echter Platzwechsel und damit makroskopische Diffusion des Fremdatoms verbunden ist, bedeutet die Äquivalenz von Reorientierung und Defektwanderung. Das ist nicht selbstverständlich, da prinzipiell auch dann Reorientierung beobachtet wird, wenn sich der EFG bzw. der den EFG verursachende Defektpartner um die Sonde bewegt, ohne dass das Fremdatom einen echten Diffusionssprung macht. Für den Fall, dass Reorientierung nicht aus einer echten Diffusion resultiert, lassen sich daher alle in Kap. 6 diskutierten ladungsträgerinduzierten Wanderungsmechanismen auf ladungsträgerinduzierte Bewegung verallgemeinern.

Aus der erfolgreichen Beschreibung aller β-NMR-Daten zur Reorientierung des interstitiellen Bors bei Annahme des *csm*-Modells kann geschlossen werden, dass dieser Ansatz die zugrundeliegende Physik richtig wiedergibt. Die Möglichkeit, dass durch einen einfachen Umladezyklus $B_i^+ \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^+$ zusätzliche Reorientierung möglich ist (p-0-p-Ansatz) konnte dagegen anhand der Messungen mit Licht an p^+-Si ausgeschlossen werden. Die Alternative zusätzlicher Reorientierungssprünge infolge eines Gesamtumladezyklus p-m-p kann dagegen nicht vollkommen ausgeklammert werden. Die Ursachen hierfür werden bei einer genaueren Analyse der im Modell involvierten Einzelprozesse deutlich:

In den Abb. 8.1 bis 8.5 sind hierzu die jeweils parallel verlaufenden Einzelraten r_1 bis r_4, die sich je nach Ladungsträgerbedingungen einstellen, dargestellt (a). Für ihre Berechnungen wurden die Formeln, die aus dem SRH-Ansatz (Kap. 6) resultieren, zusammen mit den Parametern des *csm*-Fits aus Kap. 7 zugrundegelegt. Ferner wurde neben den Umladezyklusraten $r_{p\text{-}0\text{-}p}$ und $r_{p\text{-}m\text{-}p}$ die drei effektiven thermisch aktivierten Gesamtsprungraten in den drei Ladungszuständen berechnet (b). Sie ergeben sich aus den thermisch aktivierten Sprungraten, die jeweils durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden können, und Multiplikation mit der Besetzungswahrscheinlichkeit des jeweiligen Ladungszustands P_p, P_0 und P_m. Diese wiederum resultierten mit (6.28) bis (6.30) aus den Zyklusraten und –Zeiten des SRH-Ansatzes. Für die effektiven thermisch aktivierten Sprungraten gilt somit

$$r_{th(p-p)}(T) = P_p(T) \cdot w_0(p) \cdot \exp(-E_{A,p} / kT), \tag{8.1}$$

$$r_{th(0-0)}(T) = P_0(T) \cdot w_0(0) \cdot \exp(-E_{A,0} / kT), \tag{8.2}$$

$$r_{th(m-m)}(T) = P_m(T) \cdot w_0(m) \cdot \exp(-E_{A,m} / kT). \tag{8.3}$$

Insgesamt fünf verschiedene Fälle, entsprechend den in Kap. 7 vorgestellten unterschiedlichen Ergebnissen von β-NMR-Messungen, werden im folgenden betrachtet. Anschließend gibt Tab.8.1 einen zusammenfassenden Überblick.

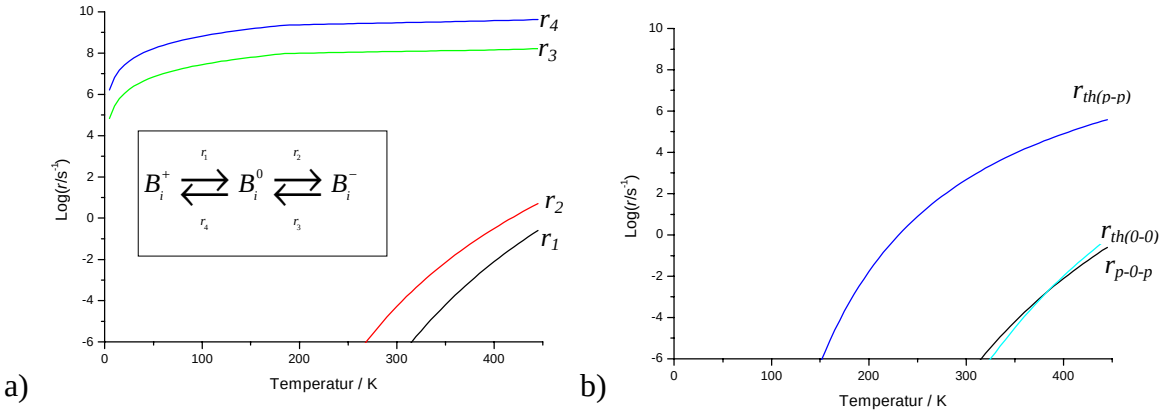


Abb. 8.1 : a) Einzel-Umladeraten und b) hieraus resultierende parallel verlaufende Sprungraten für p^+-Si ohne Lichtbestrahlung (Fall (A)).

Für p^+-Si ohne zusätzliche Lichtbestrahlung findet B_i-Reorientierung ausschließlich über thermische p-p-Sprünge statt, d.h., die charakteristische $B_i^+(T)$-Abhängigkeit wird allein durch $r_{th,p\text{-}p}$ bestimmt (Abb. 8.1). Ursache ist, dass sich der Defekt aufgrund der gegen r_3 und r_4 sehr kleinen Umladeraten r_1 und r_2 permanent im positiven Ladungszustand befindet. Für die Gesamtumladezyklusrate gilt $r_{p\text{-}m\text{-}p} = r_{0\text{-}m\text{-}0} << 10^{-6}\text{s}^{-1}$, so dass dieser Umladerate entsprechende Sprünge wie auch thermische m-m-Sprünge nicht vorkommen. Die thermische 0-0-Sprungrate wie auch eine hypothetische p-0-p-induzierte Sprungrate liegen ebenfalls deutlich unterhalb von $r_{th,p\text{-}p}$.

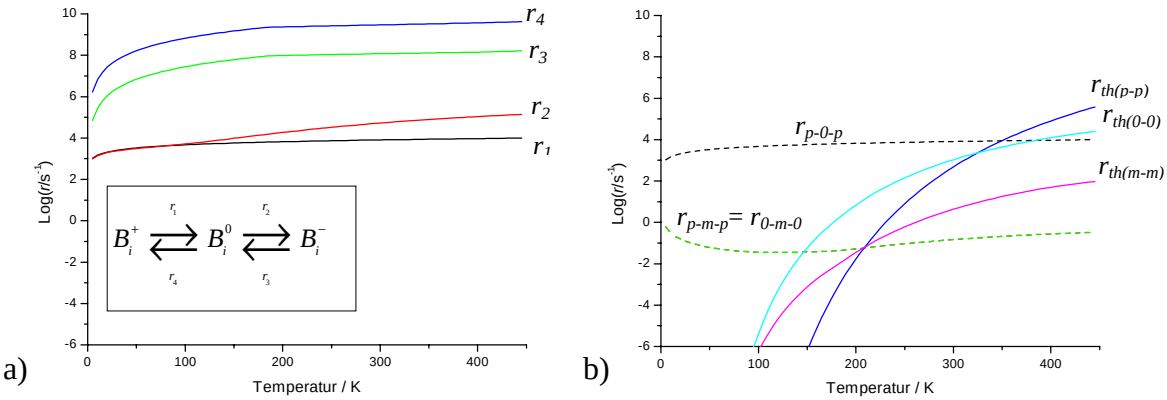


Abb. 8.2 : a) Einzel-Umladeraten und b) hieraus resultierende parallel verlaufende Sprungraten für p^+-Si unter Lichtbestrahlung (c_{ext}=$10^{13,4}$cm^{-3}) (Fall (B)).

Im Fall zusätzlicher Ladungsträger durch Lichtbestrahlung (Abb. 8.2) führt e^--Einfang in B_i^+ zu einer vergrößerten Besetzungswahrscheinlichkeit des neutralen Ladungszustands P_0, da die im Vergleich zu Fall (A) jetzt erhöhte e^--Einfangrate $c_e(p)$ die Rate r_1 bestimmt. p-0-p-induzierte Sprünge würden bei diesen Ladungsträger-verhältnissen für $T \leq 350$ K eine sehr starke Anhebung der B_i-Reorintierungsrate bewirken, was im Widerspruch zur β-NMR-Messung steht (vgl. Abb. 7.2). Statt dessen wird die sich im $B_i^+(T)$-Signal ausdrückende nur leichte Sprungratenerhöhung durch die jetzt möglichen 0-0-Sprünge im neutralen Ladungszustand mit $r_{th(0-0)}$ dominiert. Die Rate $r_{th(m-m)}$ ist gegenüber Fall (A) ebenfalls erhöht, liegt jedoch noch deutlich unter der Rate für 0-0-Sprünge, da die Besetzung des negativen Ladungszustands noch immer sehr gering ist. (Aufgrund von e^--Einfang ist zwar mit $c_e(m)$ auch die Rate r_2 in den negativen Ladungszustand erhöht. Durch die relativ zu r_1 und r_2 noch immer sehr große Rate r_4 wird jedoch bereits der 0-Zustand so schnell geleert, dass eine größere Besetzung des m-Zustands auf Kosten des 0-Zustands noch nicht erfolgen kann.)

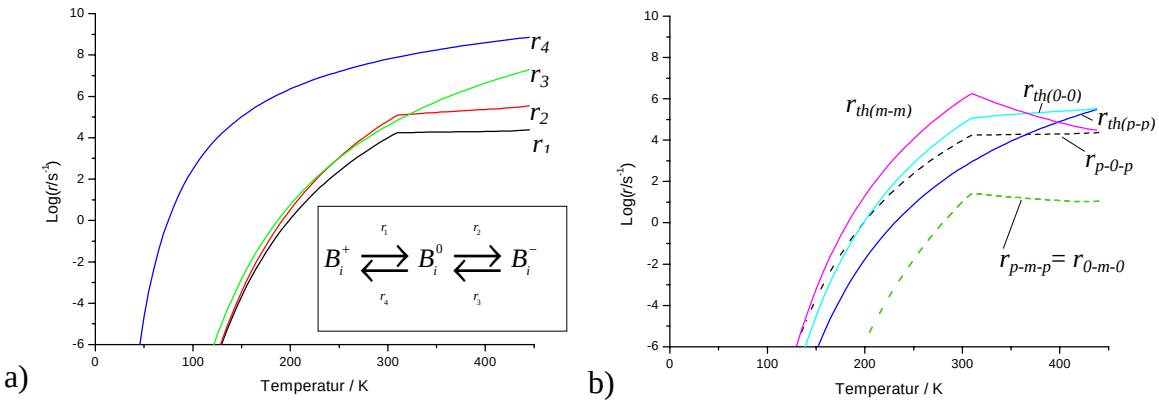


Abb. 8.3 : a) Einzel-Umladeraten und b) hieraus resultierende parallel verlaufende Sprungraten für *n*-Si ohne Lichtbestrahlung (Fall (C)). Die abrupten Sprünge bei einigen der gezeigten Raten entstehen durch die im *T*-Bereich um 300 K genäherte Beschreibung des bei kleineren *T* durch tiefe Störstellen bestimmten Ferminiveaus. Sie spiegeln sich als Artefakt in den E_f -abhängigen Einzelraten wieder. Durch eine exakte Beschreibung des E_f-Verlaufs würde der korrektere (weichere) Kurvenverlauf erhalten.

Bei *n*-Si (Abb. 8.3) ist die größte auftretende Sprungrate $r_{th(m\text{-}m)}$, da e^--Einfang mit $r_2 \approx c_e(m)$ in B_i^0 zu einer gegenüber Fall (A) vergrößerten Besetzung P_m des negativen Ladungszustands führt. Unterstützt wird P_m zudem durch die gegenüber Fall (A) und (B) deutlich kleinere Rate r_4 und extrem kleinere Rate r_3. Die charakteristische $B_i^+(T)$-Abhängigkeit in *n*-Si wird jedoch wie im Fall (B) noch durch Reorientierung über 0-0-Sprünge dominiert. Wegen der großen Rate r_4 kann die im 0-Zustand erfolgte Reorientierung anschließend im *p*-Zustand (in Form des B_i^+-Signals) detektiert werden.

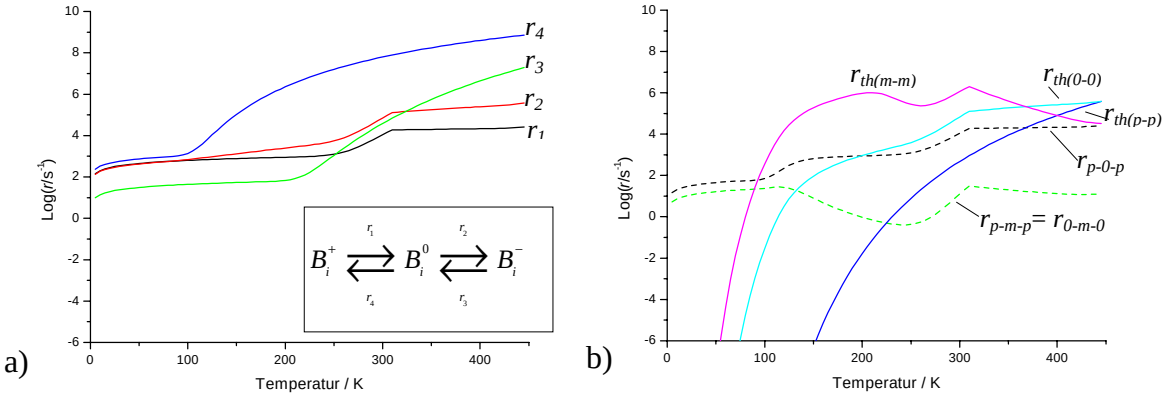


Abb. 8.4 : a) Einzel-Umladeraten und b) hieraus resultierende parallel verlaufende Sprungraten für *n*-Si unter Lichtbestrahlung (c_{ext}=$10^{12,5}$cm^{-3}) (Fall (D)).

Zusätzliche Lichteinstrahlung in *n*-Si bewirkt e^--Einfang in B_i^+ und B_i^0 und damit weitere Vergrößerung der Besetzungen P_0 (über r_1) und P_m (über r_2). Dominierende Sprungraten sind die somit gegenüber (C) ebenfalls erhöhten Raten $r_{th(0\text{-}0)}$ und $r_{th(m\text{-}m)}$ (Abb. 8.4). Die charakteristische $B_i^+(T)$-Abhängigkeit aufgrund Reorientierung bleibt jedoch für $T > 180$ K (wie es in Fall (C) für den gesamten T-Bereich gilt) durch die 0-0-Sprungrate bestimmt. Nach wie vor ist hier B_i^+ der stabile Ladungszustand. Dagegen haben für $T < 180$ K auch die m-m-Sprünge Einfluss auf den $B_i^+(T)$-Signalverlauf, da zu tieferen Temperaturen hin ein Anstieg der B_i^--Besetzung mit einer Abnahme der B_i^+-Besetzung einhergeht. (Ab ca. 130 K ist $P_m > P_p$, die B_i^+-Besetzung bleibt jedoch groß genug, um den Defekt weiterhin auch in diesem Ladungszustand mit β-NMR nachzuweisen. Andererseits wird unter diesen speziellen Ladungsträgerbedingungen parallel auch eine Detektion des B_i^- Signals, wie es bei n^+-Si ausschließlich der Fall ist, möglich.)

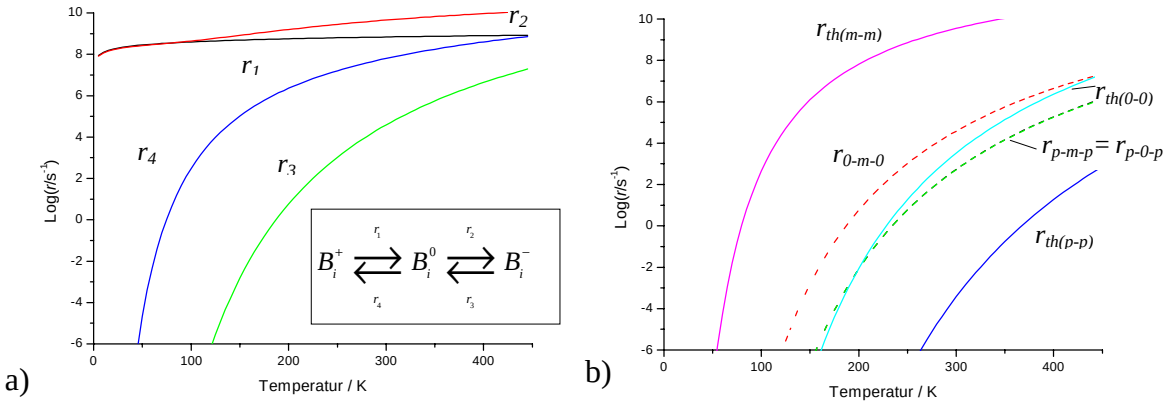


Abb. 8.5 : a) Einzel-Umladeraten und b) hieraus resultierende parallel verlaufende Sprungraten für n^+-Si ohne Lichtbestrahlung (Fall (E)).

Für den Fall des n^+-Si (Abb. 8.5) bleibt $r_{th(m\text{-}m)}$ die dominierende Sprungrate. Da nun über den gesamten Temperaturbereich B_i^- der thermodynamisch stabile Ladungszustand ist (r_1, r_2 >> r_3, r_4), ist jetzt nur noch dieser Ladungszustand mit β-NMR nachweisbar. Ferner äußert sich die m-m-Sprungrate nun über den gesamten T-Bereich in der $B_i^{(-)}(T)$-Abhängigkeit (detektiert im Gesamtasymmetrie-Signal, vgl. Kap. 7.5). Die Umladezyklusrate $r_{p\text{-}m\text{-}p}$ wird für n^+-Si erstmals durch $r_{p\text{-}0\text{-}p}$ (< $r_{0\text{-}m\text{-}0}$) begrenzt, liegt aber weiterhin deutlich unter den thermischen Sprungraten $r_{th(m\text{-}m)}$ und $r_{th(0\text{-}0)}$, so dass, wie auch in den obigen Fällen, keine Aussage gemacht werden kann, ob mit ihr Reorientierungsbewegung korreliert ist.

	Ladungs-träger-Bedingun-gen	Dominierender Ladungsträger-Emissions-/Einfangprozess	Charakterisierung
A	p^+-Si	$r_1 \approx c_e(p)$ $r_2 \approx e_h(m)$ $r_3 \approx c_p(m)$ $r_4 \approx e_e(p)$	# E_f < 1/2 E_G $\rightarrow r_1$ und r_2 sehr klein gegen r_3 und r_4 $\rightarrow$Defekt *ausschließlich* im B_i^+-Zustand $\rightarrow$ nur thermische p-p Sprünge führen zu Reorientierung # Gesamtumladezyklusrate $r_{p\text{-}m\text{-}p} \approx r_{0\text{-}m\text{-}0}$ ($<< r_{p\text{-}0\text{-}p}$) sowie thermische Sprungraten $r_{th,0\text{-}0}$ und $r_{th,m\text{-}m}$ vernachlässigbar
B	p^+-Si unter Licht	$r_1 \approx c_e(p)$ $r_2 \approx c_e(m)$ $r_3 \approx c_p(m)$ $r_4 \approx e_e(p)$	# verstärkter e^--Einfang wegen zusätzlicher lichtinduzierter Ladungsträger $\rightarrow$ r_1 und r_2 größer als bei (A) $\rightarrow$leichte Besetzung von B_i^0 (B_i^- weiterhin vernachlässigbar) $\rightarrow$*charge-state*-Effekt: erhöhte Reorientierungsrate über 0-0-Sprünge im neutralen Ladungszustand # $r_{th,0\text{-}0}$ ist dominierende Sprungrate und erklärt Unterschied zwischen β-NMR-Messungen p^+-Si unter Licht zu p^+-Si ohne Licht, m-m-Sprünge dagegen nicht relevant, da B_i^--Besetzung weiterhin zu gering # zusätzliche lichtinduzierte Loch-Einfangprozesse wegen starker *p*-Dotierung vernachlässigbar $\rightarrow$ kein Unterschied von r_3 und r_4 gegenüber (A) # $r_{p\text{-}0\text{-}p}$–Reorientierung wird durch $B_i^+(T)$-β-NMR-Messung ausgeschlossen # Einfluss von $r_{p\text{-}m\text{-}p} \approx r_{0\text{-}m\text{-}0}$ ($< r_{p\text{-}0\text{-}p}$) auf Reorientierung nicht entscheidbar
C	*n*-Si	$r_1 \approx c_e(p)$ $r_2 \approx c_e(m)$ $r_3 \approx e_e(m)$ $r_4 \approx e_e(p)$	# E_f >1/2 E_G $\rightarrow$ e^--Einfang dominiert r_1 und r_2, $\rightarrow$ r_1 und r_2 größer als bei (A) # E_f >1/2 E_G $\rightarrow$ r_3 und r_4 (dominiert durch e^--Emission) kleiner als bei (A) beide Effekte $\rightarrow$ kurzzeitige Besetzung von B_i^0 *und* B_i^- $\rightarrow$*charge-state*-Effekt: erhöhte Reorientierungsrate über 0-0-Sprünge # $r_{th,0\text{-}0}$ erklärt Unterschied zwischen $B_i^+(T)$-β-NMR-Messungen *n*-Si zu p^+-Si # m-m-Sprünge: kein Einfluss auf $B_i^+(T)$-β-NMR-Messung # Einfluss von $r_{p\text{-}m\text{-}p} \approx r_{0\text{-}m\text{-}0}$ ($< r_{p\text{-}0\text{-}p}$) auf Reorientierung nicht entscheidbar

D	*n*-Si unter Licht	$r_1 \approx c_e(p)$ $r_2 \approx c_e(m)$ *T > 220 K:* $r_3 \approx e_e(m)$ *T < 220 K:* $r_3 \approx c_h(m)$ *T > 100 K:* $r_4 \approx e_e(p)$ *T < 100 K:* $r_4 \approx c_h(p)$	# lichtinduzierte e^--Einfangprozesse $\rightarrow$ gegenüber (C) Erhöhung von r_1 und r_2 für T < 250 K $\rightarrow$ stärkere Besetzung von B_i^0 und $B_i^- \rightarrow$ *charge-state*-Effekt: erhöhte Reorientierungsrate über 0-0-Sprünge und über m-m-Sprünge # lichtinduzierte Loch-Einfangprozesse bei tieferen Temperaturen $\rightarrow$ Erhöhung von r_3 (für T < 220 K) und r_4 (für T < 100 K) # größere Rate $r_{th,0\text{-}0}$ erklärt Unterschied zur $B_i^+(T)$-β-NMR-Messung *n*-Si ohne Lichtbestrahlung # $r_{th,m\text{-}m}$ beeinflusst $B_i^+(T)$-β-NMR-Messung für T < 180 K, da hier Besetzung P_m relevant # Einfluss von $r_{p\text{-}m\text{-}p} \approx r_{0\text{-}m\text{-}0}$ ($< r_{p\text{-}0\text{-}p}$) auf Reorientierung nicht entscheidbar
E	n^+-Si	$r_1 \approx c_e(p)$ $r_2 \approx c_e(m)$ $r_3 \approx e_e(m)$ $r_4 \approx e_e(p)$	# $E_f > 0{,}5\ (E_{t,p} - E_{t,m}) \rightarrow r_1, r_2 >> r_3, r_4 \rightarrow B_i^-$ ist thermodynamisch stabiler Ladungszustand (keine Detektion des B_i^+ in β-NMR-Messung) $\rightarrow$ Reorientierung erfolgt ausschließlich über m-m-Sprünge im negativen Ladungszustand # Einfluss von $r_{p\text{-}m\text{-}p} \approx r_{p\text{-}0\text{-}p}$ ($< r_{0\text{-}m\text{-}0}$) auf Reorientierung nicht entscheidbar

Tab. 8.1: Überblick über die sich durch unterschiedliche Ladungsträgerbedingungen einstellenden Umladeprozesse und deren Auswirkung auf Reorientierungssprünge.

Die Analyse der involvierten Sprungraten zeigt, dass für die erfolgreiche Beschreibung der β-NMR-Messungen zur B_i-Reorientierung die thermisch aktivierten Sprünge im jeweiligen Ladungszustand die entscheidende Rolle spielen. Insbesondere findet in p^+-Si bereits ohne Anwesenheit von Elektronen Reorientierung über p-p-Sprünge statt.

Sobald negative Ladungsträger hinzukommen, werden noch weitere Reorientierungspfade möglich: Sowohl der nun temporär besetzte neutrale wie auch der negative Ladungszustand bieten eine eigene Möglichkeit der Reorientierung des Defekts.

8.3 Vergleich mit DLTS-Arbeiten zum Ausheilen von interstitiellem Bor in Si

Mit den β-NMR-Ergebnissen ist im Fall der B_i^+-Konfiguration nach Tarnow (vgl. Kap. 4 und Kap. 8.4) auch eine reine Reorientierung des B_i^+ vorstellbar, bei welcher der Si^{++}-Partner um seinen B_S^--Nachbarn hüpft und dadurch lediglich ein Wechsel der EFG-Achse ohne Platzwechsel des Defekts bewirkt wird. Die Arbeiten zur B_i-Wanderung von Watkins und Mitarbeitern (z.B. [Wat 75, Har 86, Har 87, Wat 91]) legen jedoch nahe, dass es sich bei den thermisch aktivierten p-p-Sprüngen des B_i^+ um echte Defekt-Wanderung handelt: In einer der ersten Arbeiten zu B_i beobachtet Watkins mit ESR-Messungen an *p*-dotiertem Si einerseits Reorientierung von B_i^+ mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0{,}6$ eV (wobei $w_0 \approx 5 \cdot 10^{12}\, s^{-1}$) [Wat 75]. Andererseits verschwindet der Defekt, sowohl im ESR-Signal des neutralen Ladungszustands B_i^0, wie auch im DLTS-Signal (gemessen wird hier am 0,13 eV-Umladeniveau, [Har 87]) thermisch aktiviert mit der gleichen Aktivierungsenergie 0,6 eV. Daraus wurde geschlossen, dass beide Male ein und derselbe Prozess zugrunde liegt und hier mit der Reorientierung eine „langreichweitige Wanderung“ korreliert ist. Demnach sind etwa 10^6 echte Diffusionssprünge erforderlich, bevor sich der Defekt in eine andere Spezies umwandelt.

Mit einer etwas geringeren Aktivierungsenergie von $E_{A,p} = 0{,}53$ eV bei gleichzeitig kleinerem Vorfaktor $w_0 \approx 10^{11{,}6}\, s^{-1}$ erhalten wir für 240 K<T<400 K (*T*-Bereich des Sprungratenfensters, auf das die β-NMR-Messung im Fall des p^+-Si sensitiv ist) gleiche resultierende Sprungraten. Das legt zumindest nahe, dass in der Tat die gleiche Dynamik wie bei Watkins beobachtet wird. Darüber hinaus sehen wir, dass es sich bei diesem Diffusionspfad tatsächlich um einen *rein* thermisch aktivierten Prozess handelt, für den noch keine zusätzlichen Ladungsträger vorausgesetzt werden müssen. Dieses wurde aus den ESR- und DLTS-Messungen nie eindeutig abgeleitet.

Dass es grundsätzlich bei Anwesenheit von Elektronen zu beschleunigtem Ausheilen des B_i-Defekts kommt, konnte erstmalig in DLTS-Messungen (zunächst am Akzeptorniveau 0,37 eV [Tro 80], später auch am korrelierten Donatorniveau 0,13 eV) nachgewiesen werden [Har 87]. Aus dem Verschwinden des DLTS-Signals bei

T-Erhöhung wurde in den Arbeiten wieder indirekt auf die Dynamik der dafür verantwortlich gemachten Defekt-Wanderung geschlossen.

Mit den β-NMR-Messungen und deren guter Beschreibbarkeit durch das SRH-Modell wird das Ergebnis, dass zusätzliche Ladungsträger grundsätzlich beschleunigte Defekt-Reorientierung bzw. -Bewegung bewirken, bestätigt. Der Nachteil unserer Methode ist zwar, dass *nicht direkt* von Reorientierung auf Wanderung geschlossen werden kann. Andererseits sehen die β-NMR-Messungen, anders als die DLTS-Ausheilexperimente, direkt den ursächlichen Sprungprozess, und es ist möglich, den Zusammenhang zwischen Umladeprozess und korreliertem Sprung quantitativ exakt nachzuweisen.

In den Watkins-Arbeiten folgern die Autoren weiter, dass *zusätzliche Sprünge*, indirekt gemessen über ein *schnelleres Ausheilen* des DLTS-Signals, durch Zweifach-Umladung (p-m-p-Zyklus) aktiviert werden. Sie schließen das aus der Beobachtung, dass die B_i-Ausheilraten sowohl in *n*- wie in *p*-Si quadratisch mit einem in ihrem Experiment (elektrisch) injizierten jeweiligen Minoritätsladungsträger-Strom anwachsen [Tro 80]. Ferner wurde in n^+-Si ($N_D = 10^{16}\text{cm}^{-3}$) auch ohne externe Ladungsträger eine um den Faktor 10^3 höhere Ausheilrate als in *p*-Si beobachtet. Auch das kann damit erklärt werden, dass mit jedem p-m-p-Umladezyklus ein echter Wanderungsschritt (der zu Defektausheilen führt) erfolgt. In [Tro 80] wurde zunächst auf einen reinen *Bourgoin-Corbett-Mechanismus* als hierfür verantwortlichen Prozess geschlossen. In [Har 86] und [Har 87] nahmen die Autoren jedoch Abstand von dieser Theorie. Sie wiesen nach, dass es nicht gleichgültig ist, auf welche Art und Weise die Umladung des Defekts erfolgt. Das wäre jedoch gerade eine notwendige Bedingung für *BC*, da alleine das „Zyklieren an sich“ durch die mit verschiedenen Defektkonfigurationen korrelierten Ladungszustände das wesentliche Merkmal dieses Mechanismus ist (vgl. Kap. 6). Vielmehr wurde gefolgert, dass *zusätzlich* zum erforderlichen kompletten Zyklus $B_i^+ \rightleftharpoons B_i^0 \rightleftharpoons B_i^-$ Energie zur Überwindung einer Wanderungsbarriere erforderlich sei. Messungen, bei denen Umladung in den jeweils positiveren Ladungszustand durch *Elektronen-Emission* statt durch *Locheinfang* herbeigeführt wurde, führten *nicht* zum Ausheilen des B_i^--DLTS-Signals [Har 86], woraus die Autoren schlossen, dass die Energie zur Überwindung der Wanderungsbarriere speziell aus einem Locheinfang an einer Stelle der p-m-p-Kette erfolgen müsse. Damit handele

es sich eher um einen *„modifizierten energy release“* -Prozess, bei dem, außer der Notwendigkeit des p-m-p-Umladezyklus, die aus dem Locheinfang freigesetzte Energie für einen Diffusionssprung erforderlich sei.

Energie aus einem Locheinfang kann dabei in der Tat die DLTS-Ausheil-Messungen unter zusätzlicher Ladungsträger-Injektion in *p*- und *n*-Si erklären. Als Erklärung für das bei [Tro 80] beschleunigte B_i-Ausheilen in n^+-Si ($N_D = 10^{16}\text{cm}^{-3}$) gegenüber *p*-Si, das bereits ohne zusätzlich injizierte Löcher erfolgt, kann der Locheinfang jedoch nicht als Erklärung dienen, da die hierfür erforderlichen Locheinfang-Raten unter den gegebenen Ladungsträgerverhältnissen nicht vorhanden sind. Die zusätzliche Energie zur Überwindung einer Wanderungsbarriere muss in diesem Fall offensichtlich auf andere Weise zur Verfügung gestellt werden.

Unsere Analyse unterscheidet sich nun in einem wesentlichen Punkt von den Watkins-Arbeiten, nämlich durch den Ansatz, dass, parallel zu einem möglichen p-m-p-Sprung, in jedem Ladungszustand rein thermisch aktivierte Sprünge (mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien) stattfinden können. Diese Möglichkeit wurde in den Watkins-Arbeiten nicht in Betracht gezogen, sondern allein die p-m-p-induzierten Sprünge als Ursache für beschleunigtes Defektwandern betrachtet.

Zwar können wir mit den β-NMR-Messungen nicht direkt entscheiden, wann thermisch aktivierte Reorientierungssprünge langreichweitige Wanderung bedeuten. Auf eine klare Korrelation zwischen B_i-Reorientierung und B_s-Ausheilen weisen jedoch erstens schon die eigenen Messungen an sämtlichen Si-Proben hin: Ein früheres Ausheilen des Bors auf substitutionelle Plätze findet gerade in den Proben statt, in denen auch die B_i-Reorientierung bereits bei tieferen Temperaturen beginnt (vgl. insbesondere die Diskussion zu n^+-Si in Kap. 7.5 sowie Kap. 5, Abb. 5.5). Zweitens kann aus einem Vergleich unserer Ergebnisse mit den DLTS-Ausheilexperimenten indirekt auf eine mögliche Korrelation von Reorientierung und Wanderung geschlossen werden. Gleichzeitig wirft die Möglichkeit, dass Reorientierung ohne echte Wanderung (die dann für die DLTS-Experimente unsichtbar bleibt, von uns aber beobachtet wird) stattfindet, neues Licht auf ein mögliches mikroskopisches Bild der B_i-Wanderung.

8.4 Mikroskopisches Bild von Defekt-Konfigurationen und ladungsträgerinduzierter Wanderung

Durch die in 8.2 erläuterten Einzelraten wird deutlich, dass sowohl 0-0-Sprünge wie auch m-m-Sprünge zu B_i-Reorientierung führen. Würden diese jedoch langreichweitige Wanderung bedeuten, so müsste das in den DLTS-Experimenten an n^+-Si in Form von B_i-Ausheilraten entsprechend diesen sehr niedrig aktivierten Reorientierungssprüngen beobachtet werden. Das ist nach [Tro 80] und [Har 87] nicht der Fall. Zwar wurde hier eine dem p-m-p-Umladezyklus entsprechende beschleunigte Ausheilrate gegenüber *p*-Si beobachtet. Sie liegt jedoch deutlich unterhalb der m-m-Sprungrate und ebenfalls noch unterhalb der 0-0-Sprungrate (vgl. Abb. 8.5). Andererseits zeigt unsere Auswertung, dass, insbesondere in n^+-Si die schnelle m-m-Reorientierung, und in *n*-Si die 0-0-Reorientierung zwingend zur erfolgreichen Beschreibung der β-NMR-Daten erforderlich sind.

Insgesamt muss daher geschlossen werden, dass m-m-Sprünge definitiv stattfinden und Reorientierung von B_i^- bewirken, ebenso 0-0-Sprünge Reorientierung von B_i^0 bedeuten, dass mit beiden ohne weitere Annahmen aber noch keine echte Wanderung korreliert ist.

Was die p-m-p-Umladerate betrifft, so erlauben unsere eigenen Messungen keine Aussagen darüber, ob mit ihr Reorientierung (oder gar Wanderung) korreliert ist oder nicht, da für alle betrachteten Fälle, die mit β-NMR beobachtete B_i-Reorientierung stets durch die thermisch aktivierten p-p- , m-m- oder 0-0-Sprungraten dominiert wird. Die Arbeiten zur Ausheil-Dynamik des B_i nach Watkins und Mitarbeitern legen jedoch gerade einen p-m-p-Umladezyklus als notwendige Bedingung für einen echten ladungsträgerinduzierten Wanderungsschritt nahe.

Inwiefern sich die mit unserer Anpassung zur B_i-Reorientierung erhaltenen Ergebnisse mit diesem Resultat in Verbindung bringen lassen, soll anhand der Betrachtung von möglichen Defekt-Konfigurationen für die drei Ladungszustände erörtert werden:

Unsere eigenen Messungen zur Orientierungsabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung bestätigen für B_i^+ eine $\langle 111 \rangle$-EFG Orientierung [Fis 91]. Theoretische Arbeiten [Tar 91,

Zhu 98, Sad 99, Win 99, Hak 00] ermitteln für B_i^+, dass die nach Tarnow benannte Defekt-Konfiguration die niedrigste und damit energetisch günstigste Energie aufweist. Demnach bestünde B_i^+ aus einem substitutionell sitzendem B_s^- und einem Si_i^{++}-Ion in einer benachbarten Tetraederlücke (vgl. Kap. 4). Auch Watkins geht in seinen späteren Arbeiten [Wat 91, Wat 97] von dieser Konfiguration aus. Zwar schloss er ursprünglich auf einen *bond-center*-Platz für B_i^+ ([Wat 75], [Tro 80] und [Har 87]). Das später auch von ihm angenommene Tarnow-B_i^+ ist jedoch mit den Ergebnissen früherer ESR-Messungen [Wat 75] sogar besser in Einklang [Wat 91].

Durch die Arbeiten unserer Gruppe zur Vermessung des EFG und insbesondere durch den Vergleich des experimentellen Wertes mit FLAPW-Rechnungen für die Tarnow-Konfiguration durch Hattendorf [Hat 01] (s. Kap. 4) liegt erstmals ein starker Hinweis vor, wonach das β-NMR-B_i^+ in der Tat die Tarnow-Konfiguration aufweist. Nicht zuletzt durch die erfolgreiche Beschreibung der β-NMR-Daten in der vorliegenden Arbeit bei Annahme der elektrischen Defekt-Eigenschaften (negative-U-System, Werte von Akzeptor- und Donator-Niveau) nach [Har 87], wird der Ansatz, dass es sich bei Watkins-B_i und β-NMR-B_i (= Tarnow-B_i^+ im Fall des positiven Ladungszustands) tatsächlich um denselben Defekt handelt, stark untermauert. Dieses Ergebnis ist durchaus nicht trivial, denn bei der Defekterzeugung für die DLTS-Messungen (Elektronen-Beschuss bereits B-dotierter Proben bei kryogenen Temperaturen) und der von uns angewendeten Bor-Implantation (bei beliebigen Temperaturen) sind zwei vollkommen unterschiedliche Erzeugungsmechanismen wirksam. Erst der Nachweis für die Existenz desselben Defekts erlaubt, die physikalischen Informationen über das unter ganz speziellen Bedingungen hergestellte Watkins-B_i sowohl auf die technologisch relevante Strahlenschädigung B-dotierter Silizium-Bauelemente wie auch auf den technologisch wichtigen Dotierungs-Prozess Bor-Implantation anzuwenden.

Für die beiden anderen Ladungszustände erlauben unsere eigenen Messungen bisher keine Aussage über die Defekt-Konfiguration zu machen. Wie die theoretische Arbeit von Tarnow [Tar 91], legen jedoch bereits die ESR-Messungen von Watkins [Wat 75] für B_i^0 eine niedrig-symmetrische (C_{1h})-Position nahe. Diese wird als kleine Auslenkung aus einem *bond-center* Platz mit axialer ⟨111⟩ -Symmetrie (C_{3v}) in eine der

{110}-Ebenen charakterisiert (Abb. 8.6 b). Neben anderen möglichen Defektmodellen für B_i^0 wird dieses Modell u. a. auch von Hakala [Hak 00] favorisiert. Ferner folgerte Tarnow mit seinen theoretischen Untersuchungen eine ähnliche Defektsymmetrie wie für B_i^0 auch für den negativen Ladungszustand B_i^- (Abb. 8.6 c). Ursprünglich hatte Troxell [Tro 80] hierfür eine Geometrie vorgeschlagen, bei der sich das negative B_i-Ion und ein neutrales Si-Atom einen substitutionellen Platz teilen und ihre Verbindungsachse dabei entlang ⟨100⟩ orientiert ist („split-<100>-Konfiguration“). Mit diesem Bild wurde die zunächst angenommene Wanderung über einen *Bourgoin-Mechanismus* erklärt. In einer neueren Arbeit der Watkins-Gruppe [Wat 97] erscheint jedoch in Hinblick auf [Tar 91] ebenfalls das dort vorgeschlagene Tarnow-B_i^- als mögliches Defekt-Modell für den negativen Ladungszustand. Eine eindeutige Rechtfertigung dieser Konfiguration erscheint dem Autor in Hinblick auf die sich aus den DLTS-Messungen ergebende ladungsträgerinduzierte Wanderung bis dato jedoch noch nicht gegeben [Wat 97].

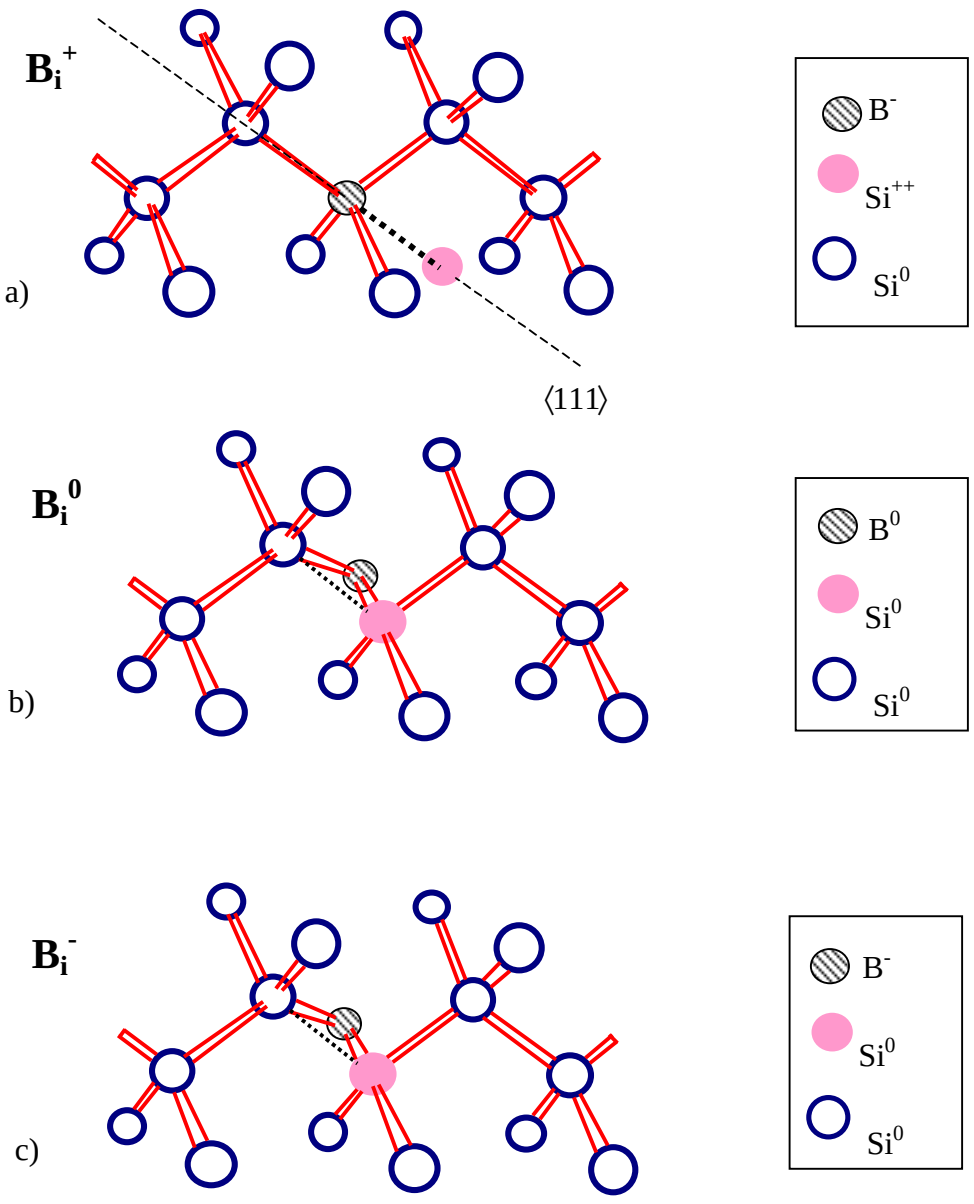


Abb. 8.6: Mögliche Defektmodelle des interstitiellen Bors für die drei unterschiedlichen Ladungszustände nach [Tar 91] und [Wat 97]. B_i^+ ist ein Komplex aus B_s^- und Si_i^{++} mit C_{3v}-Symmetrie. B_i^0 und B_i^- nehmen niedrig-symmetrische C_{1h}-Konfigurationen ein, bei der das Bor in eine der {110}-Ebenen aus einen *bond-center*-Platz ausgelenkt ist. Lediglich leichte Unterschiede in den Bindungslängen unterscheidet die Konfigurationen dieser beiden Ladungszustände.

Die Diskussion in 8.2 zeigte, dass aus den β-NMR-Messungen Reorientierung im negativen und im neutralen Zustand gefolgert werden *muss*. Mit diesen *alleine* kann nach [Har 87] langreichweitige Wanderung jedoch nicht *direkt* korreliert sein, da die DLTS-Ausheilraten des B_i nicht den hohen β-NMR-Reorientierungsraten für 0-0- und

m-m-Sprünge entsprechen. Ein echter Wanderungssprung wird erst durch einen p-m-p-Umladezyklus induziert, wobei noch eine weitere Energiebarriere übersprungen werden muss [Har 86, Har 87].

Die p-p-Reorientierung im B_i^+-Zustand könnte, wie zu Beginn von Kap. 8.3 erläutert, prinzipiell auch durch ein Hüpfen des den EFG-verursachenden Si-Ions um seinen B-Partner erklärbar sein, womit keine langreichweitige Wanderung des Defekts verbunden wäre. Wie in 8.3 weiter diskutiert, ist es jedoch wahrscheinlicher, dass mit der rein thermisch aktivierten p-p-Reorientierung bereits eine echte Diffusion korreliert ist, ohne dass es hierzu die Unterstützung von diffusionsbeschleunigenden Umladezyklen bedarf. Ein mögliches mikroskopisches Bild der p-p-Wanderung des B_i^+ zeigt Abb. 8.7:

Ausgehend von der Tarnow-B_i^+-Konfiguration (a) schiebt das Si-Ion (I) entlang der $\langle 111 \rangle$-Achse das Bor in Richtung von Si-Atom (II). Der alte Si-Partner(I) nimmt nun den substitutionellen Platz des Bor-Atoms ein. Dieses wiederum verdrängt Si-Atom (II) von seinem regulären Gitterplatz und schiebt es in eine Tetraederlücke. Auf diese Weise ist das B_i^+ wieder seine energetisch günstige Tarnow-Konfiguration eingegangen, wobei es jedoch den Si-Partner gewechselt hat. Für die Verdrängung von Si(II) gibt es dabei zwei Möglichkeiten: Erfolgt sie in die Tetraederlücke in Verlängerung der alten EFG-Achse (b) wandert das B_i^+ zwar temporär, reorientiert mit diesem Schritt aber nicht. Der nächste Sprung kann jetzt nur eine Bewegung des Bors entlang der alten EFG-Achse zurück auf seinen ursprünglichen Platz (a) sein. Makroskopische Wanderung durch das Gitter kann auf diese Weise nicht erfolgen. Dieser prinzipiell mögliche Mechanismus trägt damit nicht zum Ausheilen des B_i-Defektes bei und ist deshalb auch nicht mit DLTS detektierbar. Da bei dem Prozess auch keine Reorientierung stattfindet, bleibt dieser Sprung-Rücksprung-Mechanismus darüber hinaus auch für die β-NMR-Messung unsichtbar.

Erfolgt die Verdrängung des neuen Si-Partners (II) dagegen in eine der drei anderen Tetraederlücken (c), so ist mit diesem Prozess Reorientierung korreliert (wodurch der Sprung im β-NMR-Experiment sichtbar wird). Gleichzeitig ist nun im nächsten Schritt ein Schieben des Bors entlang seiner neuen $\langle 111 \rangle$-Achse möglich. Das bedeutet, erst

durch die Reorientierung wird die Möglichkeit eines weiteren echten Wanderungsschritts gegeben, der das Bor von seiner ursprünglichen Position in Bild (a) fortbewegt. Erst hierdurch wird langreichweitige Wanderung und damit B_i-Ausheilen möglich.

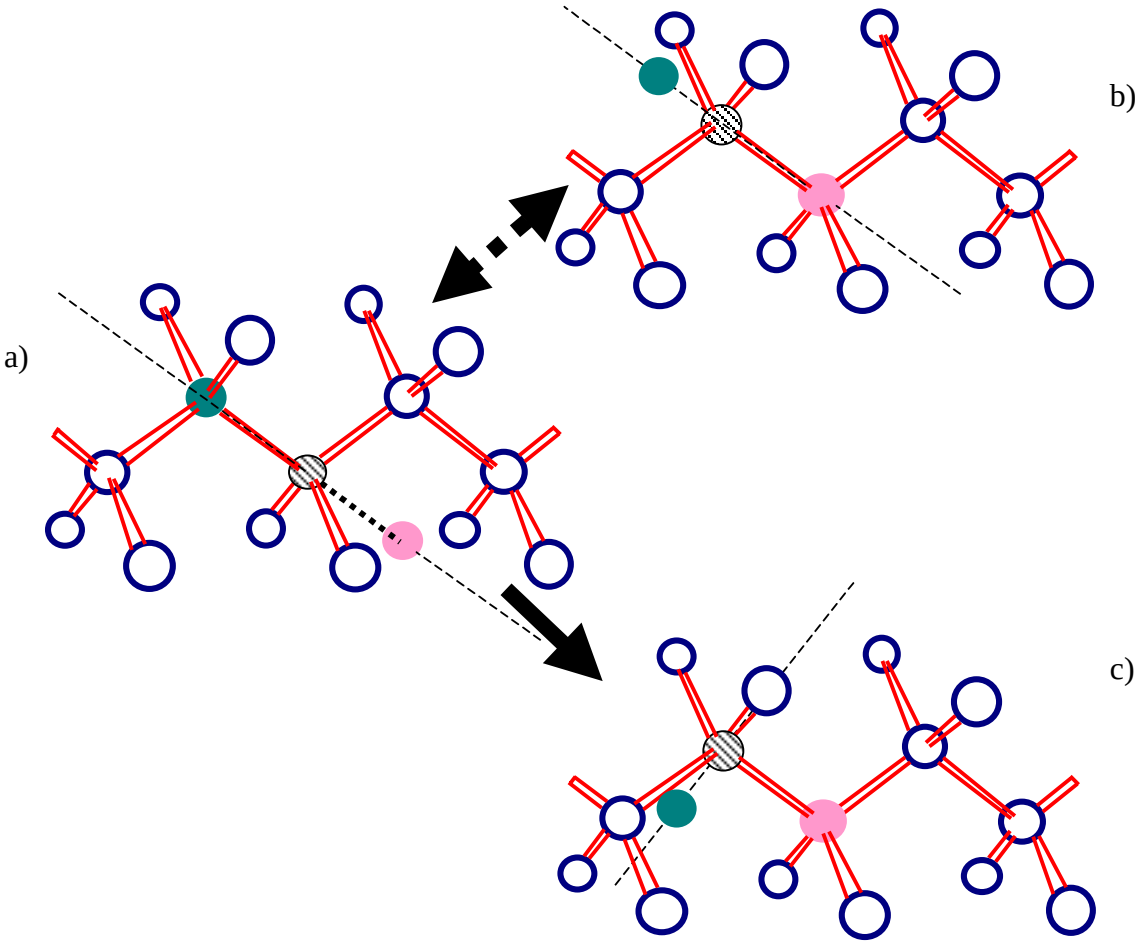


Abb. 8.7: Mögliches Bild der B_i^+-Wanderung über p-p-Sprünge. Ausgehend von der Tarnow-Konfiguration in Position (a) bewegt sich das $(B\text{-}Si)^+$-Paar entlang seiner ⟨111⟩-Achse in Richtung des benachbarten Si-Atoms (II). Si(I) nimmt dabei den alten substitutionellen Platz des Bors ein. Erfolgt die Verdrängung von Si(II) zur erneuten Bildung der energetisch günstigen Tarnow-Konfiguration in die Tetraederlücke entsprechend einer Verlängerung der alten ⟨111⟩-Achse, reorientiert der Defekt nicht (b). Der nächste Sprung kann jetzt nur als Rücksprung in Position (a) erfolgen. Weicht Si(II) dagegen in eine der drei anderen möglichen Tetraederlücken aus (c), bedeutet das Reorientierung des B_i^+. Hierdurch wird mit dem nächsten Sprung ein weiteres Entfernen des Bors von seiner Ursprungsposition möglich.

Ein mögliches mikroskopisches Bild der *umladungsinduzierten* B_i-Wanderung, das sowohl die eigenen Ergebnisse, wie auch die Resultate der DLTS-Ausheilmessungen berücksichtigt, könnte wie im folgenden beschrieben aussehen (s. Abb. 8.8 und 8.9):

Ausgehend vom B_i^+-Defekt gelangt bei Umladung zu B_i^0 das beteiligte Si-Atom entlang der ⟨111⟩-Achse auf den regulären Gitterplatz und schiebt das hier sitzende Bor-Atom vor sich her in Richtung *bond-center*-Platz (Abb. 8.8). Dieses knickt dabei leicht aus, wobei es jedoch etwas dichter an seinen Si-Partner aus dem p-Zustand gebunden bleibt. Ein darauf folgender 0-0-Reorientierungssprung entspräche dann einem Bindungswechsel des B_i^0 wie er in Abb. 8.8 dargestellt ist: Das B wechselt den weiter entfernt sitzenden Bindungspartner, indem es in die C_{1h}-Position einer benachbarten ⟨111⟩-Achse springt und bleibt dabei weiterhin an seinen ursprünglichen Si-Partner aus dem p-Zustand gebunden. Bei Rückumladung zu B_i^+ ist es für das B-Atom energetisch günstiger, erneut den substitutionellen Platz einzunehmen, indem es ein Si-Atom (in diesem Fall seinen alten Si-Partner) entlang seiner neuen ⟨111⟩-Richtung in die entsprechende Tetraeder-Lücke schiebt. Effektiv hat auf diese Weise ein Reorientierungssprung ohne echte Wanderung stattgefunden, da das B-Atom nicht von seinem ursprünglichen Gitterplatz fort gekommen ist. Das Bild ist auch insofern mit den β-NMR-Daten konsistent, da durch den bloßen p-0-p-Umladezyklus noch keine Reorientierung induziert wird.

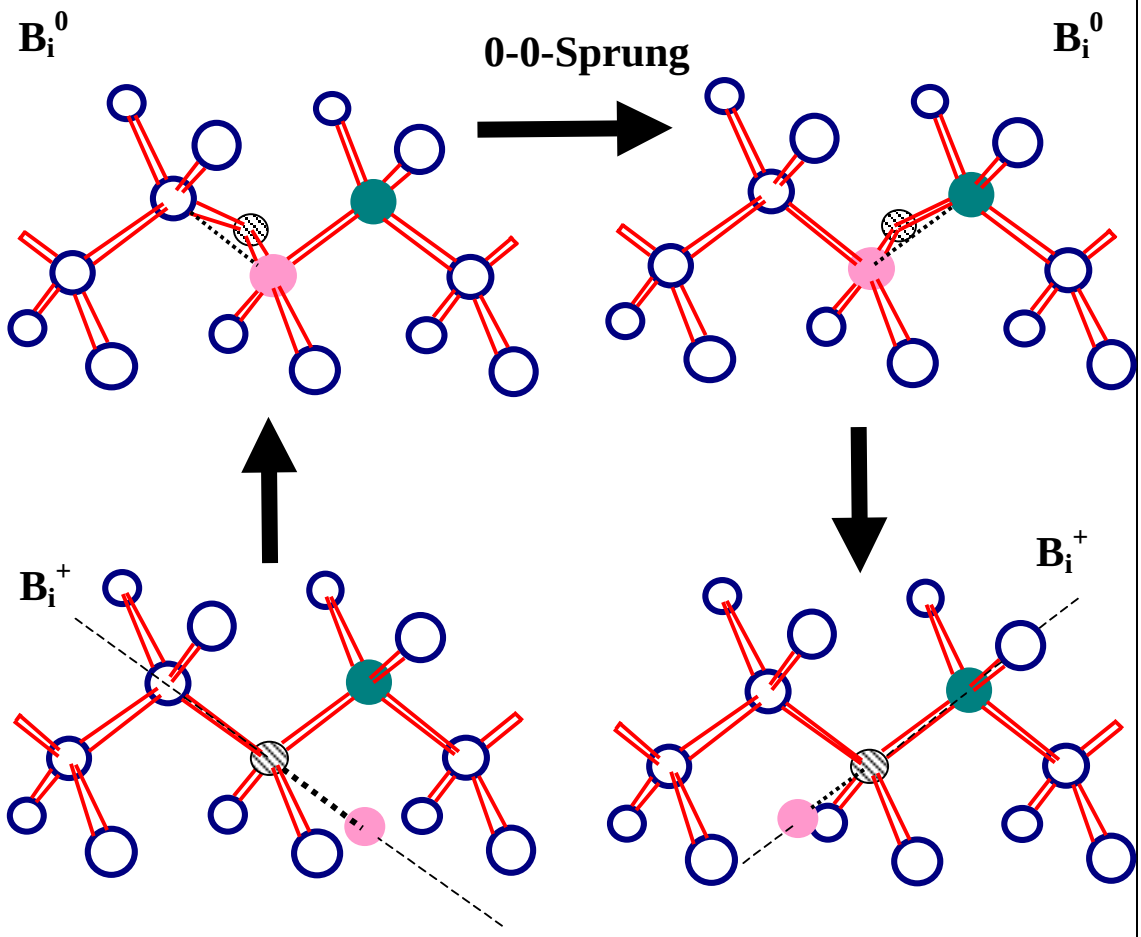


Abb. 8.8: Reorientierung *ohne* Wanderung: Nach Umladung des B_i^+ zu B_i^0 führt ein 0-0-Sprung zu Reorientierung. Bei der anschließenden Rückumladung geht das B-Atom auf seinen alten Gitterplatz zurück und schiebt den alten Si-Partner (I) zur Bildung der B_i^+-Konfiguration entlang der neuen <111>-Achse in die entsprechende Tetraederlücke. Der gleiche Vorgang (hier nicht gesondert dargestellt) ist auch im Falle weiterer Umladung zu B_i^- und danach Reorientierung-vermittelndem m-m-Sprung vorstellbar, wenn die anschließende Rückumladung *nicht* durch energiefreisetzenden Loch-Einfang zur Überwindung der Wanderungsbarriere erfolgt oder die Barriere thermisch aktiviert überwunden wird.

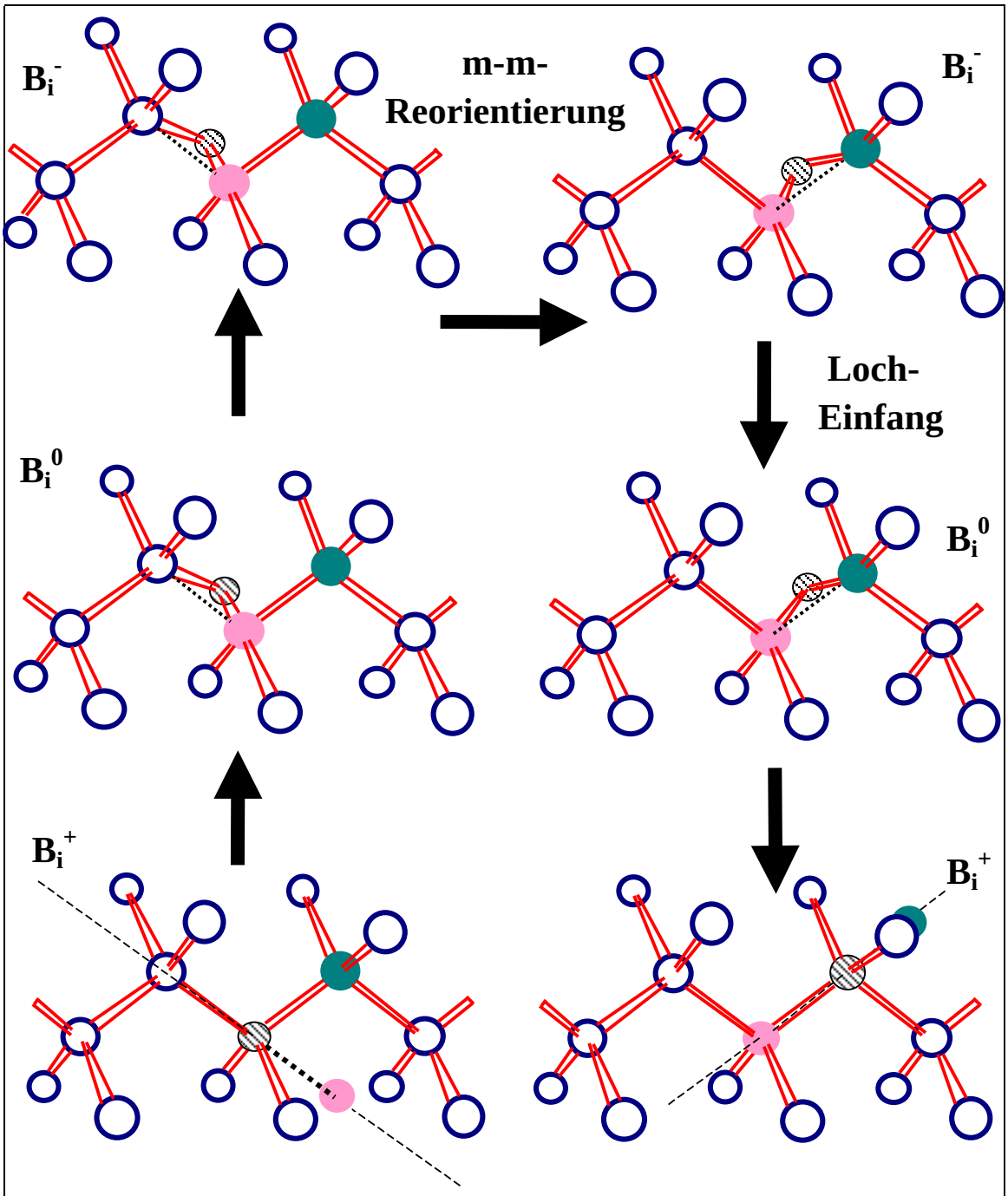


Abb. 8.9: Reorientierung *und* Wanderung: Nach Umladung des B_i^+ zu B_i^- führt ein m-m-Sprung zu Reorientierung. Erfolgt der anschließende Übergang zu B_i^0 durch Loch-Einfang, kann das B-Atom aufgrund der freigesetzten Energie näher an den neuen Si-Partner (II) heranrücken. (Alternativ kann dieser Teilprozess vermutlich auch rein thermisch aktiviert erfolgen.) Bei der anschließenden Rückumladung in den p-Zustand geht das B-Atom auf dessen Gitterplatz und schiebt ihn zur Bildung der energetisch günstigen B_i^+-Tarnow-Konfiguration entlang der neuen <111>-Achse in die entsprechende Tetraederlücke.

Weiterhin ist vorstellbar (s. Abb. 8.9), dass im Fall des negativen Ladungszustands, das B-Atom weniger stark an sein ursprüngliches Si-Atom gebunden ist, dementsprechend fast symmetrisch zwischen den zwei Si-Atomen sitzt. Ein m-m-Sprung sieht nun prinzipiell ähnlich aus wie ein 0-0-Sprung: Das B-Atom hüpft auf eine benachbarte ⟨111⟩-Achse und wechselt damit einen Si-Bindungspartner. Die Aktivierung eines m-m-Reorientierungssprungs ist hierbei nach unserer Datenauswertung noch etwas niedriger als die 0-0-Sprungaktivierung (0,21 eV gegenüber 0,26 eV bei einem Vorfaktor von $10^{13}s^{-1}$), jedoch ähnlich, was ebenfalls auf zwei ähnliche Mechanismen schließen lässt. Solange nun keine weitere Energie zur Verfügung gestellt wird, reorientiert der Defekt damit analog dem B_i^0. Insbesondere bleibt das Bor-Atom auch hier weiterhin an sein zentrales Si-Atom gebunden, macht also wieder mit einem Reorientierungssprung noch keine Wanderung (vgl. Abb. 8.8).

Ein anderes Ergebnis resultiert jedoch, wenn nach dem m-m-Reorientierungssprung zusätzliche Energie zur Verfügung steht. Diese Energie könnte der Bindungsaufbrechung zwischen dem Bor und seinem (im m-Zustand) noch locker gebundenen alten Si-Partner (I) dienen, wonach es sich nun auf den neuen Si-Bindungspartner (II) zu bewegen kann. Tritt dann im nächsten Schritt weitere Umladung in den p-Zustand auf, so schiebt das B-Atom diesen Si-Partner entlang ⟨111⟩ in die Tetraederlücke und nimmt selbst dessen Platz ein. Das Bor hat auf diese Weise einen echten Wanderungsschritt vollzogen.

Nach [Har 86] und [Har 87] tritt speziell dann, wenn mindestens eine der Ladungszustandänderungen durch *Locheinfang* und nicht durch Elektronen-Emission erfolgt, ein Wanderungsschritt auf. Das bedeutet, dass hierbei genügend Energie frei wird, um dem Bor-Atom über die Wanderungsbarriere zu verhelfen (*ER*-Mechanismus). Im hier dargestellten Bild müsste diese Energie speziell beim Übergang $B_i^- + h^+ \rightarrow B_i^0$ frei werden, um das Bor zu seinem neuen Si-Partner hinüber zu schieben.

Alternativ zur Überwindung der Wanderungsbarriere mittels Loch-Einfang kann die hierfür erforderliche Energie jedoch auch rein thermisch aufgebracht werden: Die beschleunigte DLTS-Ausheilrate des B_i in n^+-Si ($N_D = 10^{16}cm^{-3}$) ohne zusätzliche

Ladungsträgerinjektion [Har 86] erfolgt (wieder unter Annahme, dass ca. 10^6 Sprünge zum Ausheilen des Defekts erforderlich sind) mit einer dem p-m-p-Umladezyklus entsprechenden Rate, obwohl die Möglichkeit des Energiegewinns aus Locheinfang in diesem Fall nicht gegeben ist. Danach ist zu vermuten, dass die Energiebarriere in diesem Fall rein thermisch überwunden wird. (In [Har 86] wird dieser Aspekt nicht erwähnt, hier ist ausschließlich von Locheinfang als Möglichkeit zur Überwindung der Wanderungsbarriere die Rede.)

Insgesamt ergibt sich somit ein Sprungmodell, bei dem echte ladungsträgerinduzierte B_i-Wanderung *dann* stattfindet, wenn der volle p-m-p-Umladezyklus durchlaufen wird und *zusätzlich* im B_i^--Zustand ein Reorientierungssprung sowie ein anschließender Wechsel des Si-Bindungspartners erfolgt. Eine Kombination aus p-0-p-Zyklus und 0-0-Sprung würde dagegen nur reorientieren, aber nicht wandern.

Organisch erklärbar ist mit dem erläuterten Modell insbesondere auch die von Troxell gemessene quadratische Abhängigkeit der B_i-Ausheilrate von zusätzlich injizierten Ladungsträgern in *p*-Si [Tro 80, Har 86]: Der wesentliche Wanderungsschritt im oben vorgeschlagenen Modell erfolgt gerade im *negativen* Ladungszustand, was die Notwendigkeit einer *zweifachen* Umladung von B_i^+ zu B_i^-, entsprechend der Forderung nach einem p-m-p-Umladezyklus, bedeutet.

Die quadratische Abhängigkeit von zusätzlich injizierten Ladungsträgern in *n*-Si ist dagegen nicht ohne weiteres verständlich. Im dargestellten Modell würde in *n*-Si bereits ein m-0-m-Zyklus den entscheidenden Wanderungsschritt liefern, ohne dass der Defekt dazu noch in den positiven Ladungszustand wechseln müsste.

Vorstellbar ist jedoch, dass der Defekt zwar in der Tat bereits über einen m-0-m-Zyklus *wandert*, dass er aber zum *Ausheilen* in den positiven Ladungszustand gelangen muss, bzw., dass die Ausheilwahrscheinlichkeit im B_i^--Zustand gegenüber dem B_i^+-Zustand stark gemindert ist. Diese Vorstellung ist durchaus naheliegend, da beim Ausheilen von Defekten immer auch ein Rekombinationspartner beteiligt ist. Art, Häufigkeit und nicht zuletzt Ladung des Rekombinationspartners können daher entscheidenden Einfluss auf die Rekombinations- und damit auf die Ausheilwahrscheinlichkeit haben. In unserem Fall des B_i-Ausheilens könnte das bedeuten, dass sich der Rekombinationspartner (z.B.

eine Leerstelle) insbesondere in *n*-Si im negativen Ladungszustand befindet. Damit wäre vorstellbar, dass ein echter m-m-Sprung den Partner gezielt vermeiden würde, wohingegen bei einem m-0-m-Zyklus der eigentliche Sprung im neutralen Zustand erfolgt, also keinen Grund hätte, dem negativen Partner auszuweichen. Allerdings ist der 0-Zustand aufgrund der Negative-U-Eigenschaft des B_i effektiv immer nur sehr kurzzeitig besetzt, was auch die Wahrscheinlichkeit extrem verringert, in diesem Ladungszustand überhaupt zu rekombinieren. Weiterhin ist vorstellbar, dass bei Einbeziehung des B_i^+-Zustands sogar gezielte Annäherung an den Rekombinationspartner anstelle von blinder Zufallswanderung erfolgt. Zur Erklärung der in [Tro 80] und [Har 86] dargestellten quadratisch anwachsenden B_i-Ausheilrate auch in *n*-Si, stellt daher der Ansatz, dass Defekt-Ausheilen nur, oder zumindest vorwiegend, im positiven Ladungszustand erfolgt, eine gut nachvollziehbare Möglichkeit dar.

Es sei noch einmal betont, dass das oben beschriebene Modell nur eine unter weiteren möglichen Vorstellungen des mikroskopischen Wanderungsmechanismus ist. Es berücksichtigt zwar die jeweiligen Teil-Ergebnisse aller genannten Arbeiten, insbesondere der eigenen β-NMR-Messungen, ist aber nicht streng aus diesen ableitbar. Vielmehr ließen sich auch alternative Szenarien des mikroskopischen Bildes finden, die mit diesen Arbeiten in Einklang sind. Die Diskussionen in Kap. 7 und 8.2 zeigten jedoch, dass die mit β-NMR erstmals nachgewiesene schnelle m-m-Bewegung *existiert* und dabei so niedrig aktiviert ist, dass die kleinere p-m-p-Zyklusrate zwar der begrenzende Prozess für einen umladungsinduzierten Wanderungsschritt ist. Dieser wäre aber unter Annahme aller drei im Modell zugrunde gelegten Defekt-Konfigurationen *ohne* parallel mögliche thermisch aktivierte Sprünge im m-Zustand nicht ohne weiteres verstehbar. Das Wissen um die grundsätzliche Existenz der m-m-Bewegung stellt daher auch bei der Entwicklung von möglichen Alternativ-Modellen eine sicherlich hilfreiche Information dar, um die in den Watkins-Arbeiten beobachtete B_i-Diffusion, insbesondere bei gleichzeitiger Berücksichtigung der drei Konfigurationen nach Tarnow und Hakala, zu erklären.

8.5 Schlussfolgerung

Die große Anzahl von möglichen, parallel verlaufenden Bewegungspfaden des B_i verdeutlicht einerseits die Komplexheit der Bor-Diffusion in Silizium.

Andererseits führt das bisher gewonnene Wissen über dieses System, insbesondere die auch aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse erneut gestützten Störstellen-Konfigurationen des Tarnow-B_i zu wichtigen Schlussfolgerungen für die Simulation von Bor-Implantations- und Diffusionsprozessen.

Makroskopische Studien zur Bor-Diffusion in Gegenwart von Nicht-Gleichgewichts-Punktdefekt-Konzentrationen zeigen deutlich, dass die Diffusivität durch ein vermehrtes Angebot von Si-Zwischengitteratomen (ZGA) verstärkt, durch zusätzliche Leerstellen dagegen vermindert wird [Gös 83]. Diese B-Diffusionsverstärkung durch Si-ZGA wird in der Literatur, s. z.B. [Mic 87], [Fah 89], [Cow 90] und [Cat 98], häufig als *Transient Enhanced Diffusion (TED)* bezeichnet .

Zur Erklärung wird von dem sogenannten „kick-out-kick-in“-Mechanismus ausgegangen [Nic 89, Cow 92]: Auf einem regulären Gitterplatz substitutionell eingebautes Bor wird demzufolge von einem Si-ZGA verdrängt („kick-out“), wodurch es sich anschließend in einem Zwischengitterkanal im Si-Gitter fortbewegen kann. Nach einer gewissen Zeit stößt umgekehrt das B-Atom durch einen „kick-in“-Prozess ein Si-Atom von seinem Platz. Durch mehrfache Wiederholung dieses Prozesses würde Bordiffusion möglich, wobei die eigentliche Fortbewegung des Bors über die langreichweitige Zwischengitterdiffusion erfolgt.

Neuere theoretische Arbeiten von Windl el al. [Win 99] sowie Sadigh et al. [Sad 99] vertreten jedoch ein anderes Bild, nach dem Bor-Diffusion *nicht* über einen „kick-out“ Prozess und der anschließenden Zwischengitterdiffusion funktioniert.

Auch das in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene mikroskopische Bild der Bor-Wanderung unterstützt die Annahme, dass die Fortbewegung des Bors vielmehr über *direkte Sprünge* des B_i-Defektes erfolgt, und dass die Bewegung durch das Zwischengitter keine zwingende Notwendigkeit für Diffusion ist. Stattdessen stellt der B-Si-Komplex *selbst* die diffundierende Spezies dar.

Anhang A: Berechnung der effektiven HF-Feldstärke $B_{1,rot}^{eff}$ im Fall von HF-Modulation

Bei Hochfrequenz-Modulation verteilt sich die Leistung des zur Depolarisation eingesetzten Magnetfeldes $B_{1,rot}$ auf den gesamten durch die Modulation abgedeckten Spektralbereich. Da in der theoretischen Beschreibung nur eine einzige scharfe Frequenz angesetzt wird, muss hierfür vom experimentell bestimmten HF-Feld $B_{1,rot}$ auf einen effektiven Wert $B_{1,rot}^{eff}$ umgerechnet werden.

Dieses geschieht unter der Annahme, dass sich die spektrale Verteilung genähert durch eine Kastenfunktion beschreiben lässt. Folgender Ansatz zur Berechnung ist unter der Bedingung, dass auch durch $B_{1,rot}^{eff}$ immer noch gesättigt depolarisiert wird, möglich:Die ohne Modulation mit $B_{1,rot}$ erhaltene Lorentzkurve L der Depolarisation in Abhängigkeit von der unmoduliert eingestrahlten Frequenz und die hieraus durch Faltung mit einer Kastenfunktion gewonnene neue Funktion F haben die gleiche Amplitude. Daraus folgt, dass die Fläche von F um den Faktor $L(\Delta\nu_{HF}=0)/F(\Delta\nu_{HF}=0)$ größer ist, als die Fläche von L (die Faltung selber ist flächenerhaltend), wobei $\Delta\nu_{HF}$ die Größe des einfachen Modulationshubs ist. Für diesen Faktor gilt:

$$\frac{L(\Delta\nu_{HF}=0)}{F(\Delta\nu_{HF}=0)}=\frac{\Delta\nu_{HF}}{\Delta\nu_{Lorentz}\bullet\arctan\left(\frac{\Delta\nu_{HF}}{\Delta\nu_{Lorentz}}\right)}.$$

$\Delta\nu_{Lorentz}$ ist dabei die einfache Halbwertsbreite der Lorentzkurve für einen einzelnen wohldefinierten quadrupolar gestörten Defekt mit Kernspin I (d. h., die Linienbreite ohne Modulation). Sie berechnet sich nach [Stö 91] zu

$$\Delta\nu_{Lorentz}=\sqrt{2}\bullet\frac{\gamma}{\pi}\bullet B_{1,rot},$$ ist also selbst eine Funktion von $B_{1,rot}$.

Das effektive $B_{1,rot}^{eff}$ ist nun aus dem alten $B_{1,rot}$ gemäß der Flächenverhältnisse der Funktionen L und F beschreibbar und mit diesem Ansatz,

$$B_{1,rot}^{eff}=B_{1,rot}\bullet\frac{\text{Fläche}_L}{\text{Fläche}_F}=B_{1,rot}\bullet\frac{L(\Delta\nu_{HF}=0)}{F(\Delta\nu_{HF}=0)},$$

iterativ zu bestimmen.

Anhang B:

Abschätzung der durch Lichteinstrahlung erzeugten Konzentration zusätzlicher Ladungsträger c_{ext}

Die bei β-NMR-Messungen unter Lichtbestrahlung eingestellte Strahlungsleistungsdichte pro Fläche $P_{Licht}(\lambda)$ wurde spektral aufgelöst (50 nm-Fenster) mittels einer Si-Diode am Probenort jeweils vor und nach einer β-NMR-Strahlzeit bestimmt.

Für die durch Photonen mit $\lambda \leq \frac{h \bullet c_0}{E_g}$ erzeugte Ladungsträger-Generationsrate $g(x)_\lambda$ in Abhängigkeit von $P_{Licht}(\lambda)$ und von der Probentiefe *x* gilt:

$$g(x)_\lambda = \alpha_\lambda \bullet \eta_q \bullet P_{Licht,\lambda} \bullet \frac{\lambda}{h \bullet c_0} \bullet e^{-\alpha_\lambda \bullet x},$$

wobei

α_λ	=	Absorptionskoeffizient,
η_q	=	Quantenwirkungsgrad,
λ	=	Wellenlänge,
h	=	Planck-Konstante,
c_o	=	Lichtgeschwindigkeit,
E_g	=	Bandlücke des Halbleiters.

$g_0 := \alpha_\lambda \bullet \eta_q \bullet P_{Licht,\lambda} \bullet \frac{\lambda}{h \bullet c_0}$ ist hierbei die Oberflächen-Generationsrate, $[g_0] = cm^{-3}s^{-1}$.

Für die Berechnung des Ladungsträgerprofils $c_{ext}(x)$ ist es nun erforderlich, die Oberflächenrekombination von Ladungsträgern zu berücksichtigen, die sich in der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit *s* ausdrückt. Darüber hinaus muss auch die Bewegung der generierten Ladungsträger im Halbleitermaterial berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass sich die Ladungsträger lediglich in *x*-Richtung, also in der Einfallsrichtung des Lichts, senkrecht zur Probenoberfläche, bewegen.

Die Berechnung der sogenannten *ambipolaren Diffusions-Differentialgleichung* führt damit zu einer Formel für die Überschussladungsträgerkonzentration in einem unendlich dicken homogenen Halbleiter unter monochromatischer Bestrahlung [Wag 98]:

$$c_{ext,\lambda} = g(x) \bullet \frac{\tau_{e,h}}{1-\alpha_\lambda{}^2 \bullet L_{e,h}{}^2} \bullet \left(1 - \frac{s+\alpha_\lambda \bullet D}{s+\frac{D}{L_{e,h}}} \bullet \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{L_{e,h}}-\alpha_\lambda\right)\bullet x} \right)$$

mit

$\tau_{e,h}$ = Ladungsträgerlebensdauer,

s = Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit,

α_λ = Absorptionskoeffizient,

$L_{e,h}$ = $\sqrt{D \bullet \tau_{e,h}}$ = Diffusionslänge.

D ist hierbei die *ambipolare Diffusionkonstante*. Sie berechnet sich aus den Ladungsträger-Beweglichkeiten μ_h und μ_e und der Temperaturspannung $U_T = \frac{k_B \bullet T}{q}$ mit

$D = 2 \bullet U_T \bullet \frac{\mu_h \bullet \mu_e}{\mu_h + \mu_e}$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und q die Elementarladung ist.

Je nach Kombination der während einer β-NMR-Messung eingesetzten Kurz- und/oder Langpassfilter wurde zur Berechnung der Gesamt-Ladungsträgerkonzentration über die einzelnen Anteile, die aus jeweils einem Wellenlängenbereich resultieren, aufsummiert. Für jedes 50 nm-Spektralfenster wurde hierzu die mittlere Wellenlänge als Parameter in der obigen Formel verwendet. Im effektiven β-NMR-Probenvolumen (0 bis 1,2 µm) und darüber hinaus ist c_{ext} annähernd konstant. Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte c_{ext} wurden daher für eine Probentiefe von x =1 µm berechnet. Für s wurde ein für unpassivierte und nicht speziell präparierte Si-Oberflächen typischer Wert von 1000 cm/s angesetzt. Für die Beweglichkeiten der Ladungsträger in Si wurden μ_h = 480 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ und μ_e = 1350 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ angenommen. Diese Werte, wie auch die jeweiligen wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten α_λ, wurden aus einem Tabellenwerk in [Wag 98] übernommen.

Anhang C: Tabelle der Fit-Parameter der drei verschiedenen Sprung-Modelle

		csm-Fit	p-m-p-Fit	p-0-p-Fit
χ^2		1,74	1,72	2,27
Anfangs-	$P_{p,0}$	0,57(3)	0,56(4)	0,57(3)
besetzungen der	$P_{0,0}$	0,43(3)	0,44(4)	0,43(3)
Ladungszustände	$P_{m,0}$	**0**	**0**	**0**
Thermische	p-p: E_A/eV	**0,53**	**0,53**	**0,53**
Aktivierungs-	$\log(w_{0,p}/s^{-1})$	**11,58**	**11,58**	**11,58**
parameter	0-0: E_A/eV	0,263(2)	0,264(2)	**5,0**
	$\log(w_{0,0}/s^{-1})$	**13,0**	**13,0**	**13,0**
	m-m: E_A/eV	0,206(5)	0,214(6)	0,185(6)
	$\log(w_{0,m}/s^{-1})$	**13,0**	**13,0**	**13,0**
Umladeniveaus	$E_{t,p}$ /eV	**0,13**	**0,13**	**0,13**
	$E_{t,m}$ /eV	**0,37**	**0,37**	**0,37**
Phononen-Energie	E_{Ph}/meV	**35,0**	**35,0**	**35,0**
Einfangquerschnitte	e(+/0): $\log(\sigma_{e,(+/0)_\infty}/cm^2)$	-16,53(2)	-16,54(2)	-16,55(2)
und	E_b/meV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Energiebarrieren	h(+/0): $\log(\sigma_{h,(+/0)_\infty}/cm^2)$	-16,31(15)	-16,48(14)	-16,75(26)
	E_b/meV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
	e(0/-):$\log(\sigma_{e,(0/-)_\infty}/cm^2)$	**-14,5**	**-14,5**	**-14,5**
	E_b/meV	**83,0**	**83,0**	**83,0**
	h(0/-): $\log(\sigma_{h,(0/-)_\infty}/cm^2)$	-17,69(17)	-17,94(17)	-18(1)
	E_b/meV	**0,0**	**0,0**	**0,0**

Datensätze		*csm*-Fit	p-m-p-Fit	p-0-p-Fit
(DS 1)	Amplitude / %	1,81(2)	1,81(2)	1,81(2)
# 1a (B_0 = 4 kG)	log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**
	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
	$E_{f,limit}$ /eV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
(DS 2)	Amplitude / %	2,3(1)*	2,5(1)*	2,3(1)*
# 1b, (B_0 = 3 kG)	log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**
unter Licht ,	log(c_{ext}/cm^{-3})	**13,15**	**13,15**	**13,15**
Filter KP 950	$E_{f,limit}$ /eV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
(DS 3)	Amplitude / %	2,3(1)*	2,3(1)*	2,3(1)*
# 1b, (B_0 = 3 kG)	log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**
Referenz ohne	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Licht zu DS 2	$E_{f,limit}$ /eV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
(DS 4)	Amplitude / %	2,3(1)**	2,3(1)**	2,3(1)**
# 1b, (B_0 = 3 kG)	log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**
unter Licht,	log(c_{ext}/cm^{-3})	**13,37**	**13,37**	**13,37**
(kein Filter)	$E_{f,limit}$ /eV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
(DS 5)	Amplitude / %	2,3(1)**	2,3(1)**	2,3(1)**
# 1b, (B_0 = 3 kG)	log(N_A/cm^{-3})	**18,7**	**18,7**	**18,7**
Referenz ohne	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Licht zu DS 4	$E_{f,limit}$ /eV	**0,0**	**0,0**	**0,0**
(DS 6)	Amplitude / %	1,88(4)	1,88(4)	1,85(4)
# 2b, (B_0 = 4 kG),	log(N_D/cm^{-3})	13,90(7)	13,90(7)	13,89(7)
nur *T*-Auf-Scan	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
	$E_{f,limit}$ /eV	0,752(2)	0,751(2)	0,750(3)
(DS 7)	Amplitude / %	1,79(5)	1,79(5)	1,77(5)
# 2b, (B_0 = 4 kG),	log(N_D/cm^{-3})	13,18(6)	13,18(6)	13,17(7)
nur *T*-Ab-Scan	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
	$E_{f,limit}$ /eV	0,755(4)	0,755(4)	0,753(4)

(DS 8)	Amplitude / %	2,21(3)	2,21(3)	2,16(3)
# 5d, (B_0 = 3 kG),	log(N_D/cm^{-3})	**13,7**	**13,7**	**13,7**
ohne	log(c_{ext}/cm^{-3})	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Lichtbestrahlung	$E_{f,limit}$ /eV	0,768(2)***	0,768(2)***	0,760(3)***
(DS 9)	Amplitude / %	1,92(3)	1,93(3)	2,16(3)
# 5d, (B_0 = 3 kG),	log(N_D/cm^{-3})	**13,7**	**13,7**	**13,7**
unter Licht	log(c_{ext}/cm^{-3})	**12,5**	**12,5**	**12,5**
	$E_{f,limit}$/eV	0,768(2)***	0,768(2)***	0,760(3)***

Tab. C: Vergleich von Datenanpassungen nach den drei unterschiedlichen Ansätzen *csm*-Modell (s. auch Tab. 7.2), p-m-p-Umladezyklus- und p-0-p-Umladezyklus-Modell (vgl. Kap. 6 und Kap. 7). Bei jeder Variante wurde auf die gleiche Weise Parameter fest vorgegeben oder gekoppelt. Fett gedruckte Zahlen stellen festgehaltene Parameter dar, die anderen waren frei fitbar. Die mit *, ** und *** gekennzeichneten Werte wurden in einem Fit jeweils paarweise gekoppelt. Die Angaben in Klammern geben den absoluten Fehler des freien Parameters an.

Literaturverzeichnis

[Aba 91] V. N. Abakumov, V. I. Perel, and I. N. Yassievich in *Nonradiative Recombination In Semiconductors*, (North-Holland, Amsterdam), (1991)

[Abr 61] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, (1961)

[Ack 83] H. Ackermann, P. Heitjans, and H.–J. Stöckmann, *Topics in Current Physics*, Vol. 31: *Hyperfine Interactions of Radioaktive Nuclei*, Chap. 6, (1983)

[Arn 77] W. Arnold, H. Berg, H. H. Krause, J. Ulbricht, and G. Clausnitzer, *The Giessen polarization facility : I. Lambshift source*, Nucl. Instr. Methods 143, 441, (1977)

[Bar 84] Y. Bar-Yam and J. D. Joannopoulos, *Silicon self-interstitial migration: Multiple paths and charge states*, Phys. Rev. B30, 2216, (1984)

[Bie 80] J. P. Biersack and J. G. Haggmark, *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*, Nucl. Instr. Methods 174, 257,(1980)

[Bla 97] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *WIEN97*, Techn. Universität Wien, ISBN 3-9501031-0-4, (1997)

[Bol 01] J. Bollmann, Institut für Tieftemperaturphysik der TU Dresden, Private Mitteilung, (2001)

[Bou 72] J. C. Bourgoin and J. W. Corbett, *A new mechanism for interstitial migration*, Phys. Lett. 38 A, 135, (1972)

[Car 84] R. Car, P. J. Kelly, A. Oshiyama, and S. T. Pantelides, *Microscopic Theory of Atomic Diffusion Mechanisms in Silicon*, Phys. Rev. Lett. 52, 1814, (1984)

[Cat 98] M. J. Caturla, M. D. Johnson, and T. Diaz de la Rubia, *The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing*, Appl. Phys. Lett. 72, 2736, (1998)

[Cha 59] L. F. Chase and G. Igo, *Evidence for the Polarization of B^{12} Nuclei Produced in (d, p) Reaction*, Phys. Rev. 116, 170, (1959)

[Cho 98] K. H. Chow and G. D. Watkins, *Optically Induced Migration of Interstitial Zinc in ZnSe: Caught in the Act*, Phys. Rev. Lett. 81, 2084, (1998)

[Con 59] D. Connor, *Measurement of the nuclear g factor on ^{8}Li*, Phys. Rev. Lett. 3, 429, (1959)

[Cow 90] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, and H. F. F. Jos**,** *Transient diffusion of ion-implanted B in Si: Dose, time, and matrix dependence of atomic and electrical profiles*, J. Appl. Phys. 68, 6191, (1990)

[Cow 92] N. E. B. Cowern, G. F. A. van de Walle, P. C. Zalm, and D. J. Oostra, *Reactions of point defects and dopant atoms in silicon*, Phys. Rev. Lett. 69, 116, (1992)

[Dzi 77] J. Dziewior and W. Schmidt, *Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon*, Appl. Phys. Lett. 31, 346, (1977)

[Fah 89] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Point defects and dopant diffusion in silicon*, Rev. Mod. Phys. 61, 289, (1989)

[Fis 91] B. Fischer, *β-NMR-Untersuchungen zur Einbauplatzbestimmung von Bor in Silizium und im Hochtemperaturwerkstoff Ni_3Al*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg , (1991)

[Fis 93] B. Fischer, W. Seelinger, H.-P. Frank, E. Diehl, K.-H. Ergezinger, B. Ittermann, F. Mai, K. Marbach, S. Weissenmayer, G. Welker, H.-J. Stöckmann, and H. Ackermann, *β-NMR of ^{12}B in Si: a low-dose implantation study*, Nucl. Instr. and Meth. B 80/81, 201, (1993)

[Fra 93] H.-P. Frank, T. Almeida, E. Diehl, K.-H. Ergezinger, B. Fischer, B. Ittermann, F. Mai, W. Seelinger, S. Weißenmayer, G. Welker, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, *Interstitial related defect of ^{12}B implanted into n- and p-type silicon*, HFI 79, 655, (1993)

[Fra 94a] H.-P. Frank, *β-NMR-Studie zu Struktur und Dynamik von interstitiellem Bor in Silizium nach Implantation*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1994)

[Fra 94b] H.-P. Frank, E. Diehl, K.-H. Ergezinger, B. Fischer, B. Ittermann, F. Mai, K. Marbach, S. Weißenmayer, G. Welker, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, *Behaviour of Boron after implantation into silicon-Schottky Diodes: A β-NMR study on the Fermi-level dependence*, Mat. Sci. Forum, Vol. 143-147, 135, (1994)

[Fül 98] M. Füllgrabe, *Untersuchungen zur effizienten Erzeugung der Nuklide ^{12}B und ^{12}N für die Implantations-β-NMR*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, (1998)

[Fül 01] M. Füllgrabe, *β-NMR-Untersuchungen von Einzelleerstellen und Diffusionsprozessen bei Implantation von Bor in Kupfer*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (2001)

[Gös 83] U. Gösele and T. Y. Tan, in *Defects in Semiconductors II*, ed. J. W. Corbett und S. Mahayan, North-Holland, New York, (1983)

[Häc 94] R. Häcker and A. Hangleiter, *Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon*, J. Appl. Phys. 75, 7570, (1994)

[Hak 00] M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *First –principles calculations of interstitial boron in silicon*, Phys. Rev. B61, 8155, (2000)

[Hal 52] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Phys. Rev. 83, 228, (1952)

[Han 90] A. Hangleiter and R. Häcker, *Enhancement of Band-to-Band Auger Recombination by Electron-Hole Correlations*, Phys. Rev. Lett. 65, 215, (1990)

[Har 82] R. D. Harris, J.L. Newton, and G. D. Watkins, *Negative-U Properties for Interstitial Boron in Silicon*, Phys. Rev. Lett. 48, 1271, (1982)

[Har 86] R. D. Harris, G. D. Watkins and L. C. Kimerling, *Migration of interstitial Boron in Silicon* in *„Defects in Semiconductors“* , ed. H. J. von Bardeleben, Mater. Sci. Forum 10-12, 163, (1986)

[Har 87] R. D. Harris, J.L. Newton, and G. D. Watkins, *Negative-U defect: Interstitial boron in silicon*, Phys. Rev. B36, 1094, (1987)

[Hat 01] J. Hattendorf, *Bor in Silizium-Germanium-Mischkristallen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (2001)

[Hee 96] M. Heemeier, *β-NMR von ^{8}Li mit laserinduzierter Kernspinpolarisation an ISOLDE (CERN)*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, (1996)

[Ima 99] M. Imaizumi, S. T. Taylor, M. Yamaguchi, T. Ito, T. Hisamatsu, and S. Matsuda, *Analysis of structure change of Si solar cells irradiated with high fluence electrons*, J. Appl. Phys. 85, 1916, (1999)

[Itt 93] B. Ittermann, H. Ackermann, E. Diehl, B. Fischer, H.-P. Frank, and H.-J. Stöckmann, *β-radiation detected nuclear magnetic resonance studies of point defects in semiconductors*, HFI 79, 591, (1993)

[Itt 99] B. Ittermann, G. Welker, F. Kroll, F.Mai, K. Marbach, and D. Peters, *Defect properties of implanted boron in ZnSe*, Phys. Rev. B 59, 4, 2700, (1999)

[Itt 01] B. Ittermann, D. Peters, M. Füllgrabe, F. Kroll, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, *Mobility of interstitial B in Si analyzed by a stochastical reorientation model*, Physica B, 308-310, 236, (2001)

[Jag 93] C. Jagadish, B. G. Svensson, and N. Hauser, *Point defects in n-type silicon implanted with low doses MeV boron and silicon ions*, Semicond. Sci. Technol. 8, 481, (1993)

[Kar 00] S. Zh. Karazhanov, *Mechanism for the anomalous degradation of silicon space solar cells*, Appl. Phys. Lett. 76, 2689, (2000)

[Kei 96] G. Keil, *Aufbau einer Quelle zur Erzeugung polarisierter Ionenstrahlen nach dem Prinzip des Atomstrahlverfahrens*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, (1996)

[Kha 99] A. Khan, M. Yamaguchi, S. T. Taylor, T. Hisamatsu, and S. Matsuda, *Effects of Annealing on Type Converted Si and Space Solar Cells Irradiated with Heavy Fluence 1 MeV Electrons*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 2679, (1999)

[Kha 00] A. Khan, M. Yamaguchi, M. Kaneiwa, T. Saga, T. Abe, O. Annzawa, and S. Matsuda, *Influence of the dopant species on radiation-induced defects in Si single crystals*, J. Appl. Phys. 87, 8389, (2000)

[Kim 75] L. C. Kimerling, H. M. De Angelis, and J. W. Diebold, *On the role of defect charge state in the stability of point defects in silicon*, Sol. State Comm. 16, 171, (1975)

[Kro 02] F. Kroll, *Dynamisches Verhalten von Li in ZnSe nach Implantation*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (2002)

[Lan 74a] D. V. Lang, *Deepl-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*, J. Appl. Phys. 45, 3023, (1974)

[Lan 74b] D. V. Lang and L. C. Kimerling, *Observation of Recombination-Enhanced Defect Reactions in Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 33, 489, (1974)

[Lan 76a] D. V. Lang and L. C. Kimerling, *Observation of athermal defect annealing in GaP*, Appl. Phys. Lett. 28, 248, (1976)

[Lan 76b] D. V. Lang, L. C. Kimerling, and S. Y. Leung, *Recombination-enhanced annealing of the E1 and E2 defect levels in 1-MeV-electron-irradiated n-GaAs*, J. Appl. Phys. 47, 3587, (1976)

[Lan 80] D. V. Lang, *15. International Conference on Semiconductors, Kyoto, 1980*, J. Phys. Soc. Jpn., Supp. A, 49, 215, (1980)

[Lüt 68] F. Lüty in *Physics of Color Centers*, ed. W. Beall Fowler, Academic, New York, (1968)

[Mai 92] F. Mai, *Aufbau einer Experimentkammer für β-NMR-Untersuchungen an den Sonden ^{12}B und ^{12}N und Messungen an ^{12}N in Si und Au*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg , (1992)

[Mai 98] F. Mai, *β-NMR-Untersuchungen zum Implantationsverhalten von ^{12}B in amorphem und mikrokristallinem Silizium*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1998)

[Mar 93] K. Marbach, *β-NMR-Untersuchungen an implantierten ^{12}B-Sondenkernen in Silizium bei gleichzeitiger Lichteinstrahlung*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, (1993)

[Met 90] H. Metzner, G. Sulzer, W. Seelinger, B. Ittermann, H.-P. Frank, B. Fischer, K.-H. Ergezinger, R. Dippel, E. Diehl, H.-J. Stöckmann, and H. Ackermann, *Bulk-doping-controlled implantation site of boron in silicon*, Phys. Rev. B42,11419, (1990)

[Mic 87] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl, *Rapid annealing and the anomalous diffusion of ion implanted boron into silicon*, Appl. Phys. Lett. 50, 416, (1987)

[Nef 97] T. Neffati and J. C. Bourgoin, *Characteristics, behavior and identification of electron-induced defects in GaP*, Phys. Rev. B55, 9564, (1997)

[Nic 89] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, and S. T. Pantelides, *Mechanisms of dopant impurity diffusion in silicon*, Phys. Rev. B40, 5484, (1989)

[Pan 83] S. T. Pantelides, I. Ivanov, M. Scheffler, and J. P. Vigneron, *Multivacancies, Interstitials, and Self-interstitial migration in silicon*, Physica 116B, 18, (1983)

[Pan 84] S. T. Pantelides, A. Oshiyama, R. Car, and P. J. Kelly, *Theory of electronically stimulated defect migration in semiconductors*, Phys. Rev. B 30, 2260, (1984)

[Pan 92] S. T. Pantelides in *Deep Centers in Semiconductors – A State-of-the-Art Approach*, 2. Auflage, ed. S. T. Pantelides (Gordon and Breach Science Publishers), (1992)

[Pfe 67] L. Pfeiffer, L. Madansky, *Nuclear Polarisation in the $^{11}B(d,p)^{12}B$ Reaction II*, Phys. Rev. 163, 999, (1967)

[Pon 85] D. Pons und J. C. Bourgoin, *Irradiation-induced defects in GaAs*, J. Phys. C 18, 3839, (1985)

[Rez 99] A.-A. Rezzaki, *β-NMR-Untersuchungen an ^{12}B in Silizium mit simultaner Lichteinstrahlung bei Sondenerzeugung durch unterschiedliche Targettypen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, (1999)

[Rub 97] T. Diaz de la Rubia *et al.* (Eds.), *Defects and Diffusion in Silicon Processing*, MRS Symposia Proceedings 469 (Material Research Society, Pittsburgh), (1997)

[Sad 99] B. Sadigh, T. J. Lenosky, S. K. Theiss, M.-J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, M. A. Foad, *Mechanism of Boron Diffusion in Silicon: An Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Study*, Phys. Rev. Lett. 83, 4341, (1999)

[Sch 00] J. Schmidt and M. Kerr, *Coulomb-enhanced Auger recombination in crystalline silicon at intermediate and high-injection densities*, J. Appl. Phys. 88, 1494,(2000)

[Sho 52] W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*, Phys. Rev. 87, 835, (1952)

[See 92a] W. Seelinger, *β-NMR-Untersuchungen zur Ausheildynamik von implantiertem Bor in Silizium*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1992)

[See 92b] W. Seelinger, B. Fischer, E. Diehl, K.-H. Ergezinger, H.-P. Frank, B. Ittermann, F. Mai, G. Welker, H. Ackermann and H.-J. Stöckmann, *β-NMR study on the lattice locations of boron implanted into silicon*, Nucl. Instr. and Meth. B 63, 173, (1992)

[Sti 86] D. Stievenard and J. C. Bourgoin, *Defect-enhanced annealing by carrier recombination in GaAs*, Phys. Rev. B33, 8410, (1986)

[Stö 91] H.-J. Stöckmann, *Dichtematrizen und irreduzible Tensoren*, Vorlesungsskript, Philipps-Universität Marburg, (1991)

[Sze 81] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* , J. Wiley & Sons, New York, (1981)

[Tan 76] M.Tanaka, S. Ochi, T. Minamisono, A. Mizobuchi, and K. Sugimoto, *Magnetic substate populations of product nuclei in the $^{11}B(d,p)^{12}B$ reaction*, Nucl. Phys. A 263, 1, (1976)

[Tar 91] E. Tarnow, *Theory of the B Interstitial Related Defect in Si*, Europhys. Lett. 16 (5), 449, (1991)

[Tay 97] S. J. Taylor, M. Yamaguchi, M.-J. Yang, M. Imaizumi, S. Matsuda, O. Kawasaki, and T. Hisamatsu, *Type conversion in irradiated silicon diodes*, Appl. Phys. Lett. 70, 2165, (1997)

[Thi 98] H. Thieß, *Aufbau eines optischen Bestrahlungssystems und einer Probenkühlung für β-NMR-Untersuchungen und Testmessungen von ^{12}Bor in Silizium*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, (1998)

[Tro 79] J. R. Troxell, A. P. Chatterjee, G. D. Watkins, and L. C. Kimerling, *Recombination-enhanced migration of interstitial aluminium in silicon*, Phys. Rev. B 19, 5336, (1979)

[Tro 80] J. R. Troxell and G. D. Watkins, *Interstitial boron in silicon: A negative-U system*, Phys. Rev. B22, 921, (1980)

[Wag 98] H.-G. Wagemann und A. Schmidt, *Grundlagen der optoelektronischen Halbleiterbauelemente*, Teubner Verlag, Stuttgart, (1998)

[Wat 65] G. D. Watkins in *Radiation Damage in Semiconductors*, Dunod, Paris, (1965)

[Wat 75] G. D. Watkins, *Defects in irradiated silicon: EPR and electron-nuclear double resonance of interstitial boron*, Phys. Rev. B 12, 12, 5824, (1975)

[Wat 80] G. D. Watkins, J. R. Troxell, *Negative-U Properties for Point Defects in Silicon*, Phys. Rev. Lett. 44, 593, (1980)

[Wat 81] G. D. Watkins, J. R. Troxell and A. P. Chatterjee, Inst. Phys. Conf. Ser. 59, 16, (1981)

[Wat 91] G. D. Watkins, *Metastable defects in silicon: hints for DX and EL2 ?*, Semicond. Sci. Technol. 6, B111, (1991)

[Wat 97] G. D. Watkins, *Native Defects and their interactions with impurities in Silicon* in [Rub 97], p. 139, (1997)

[Wee 75] J. D. Weeks, J. C. Tully, and L. C. Kimerling, *Theory of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors*, Phys. Rev. B12, 3286, (1975)

[Win 99] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham, and M. P. Masquelier, *First-Principles Study of Boron Diffusion in Silicon*, Phys. Rev. Lett. 83, 4345, (1999)

[Wu 57] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson, *Experimental Test of Parity Conservation in β Decay*, Phys. Rev. 105, 1413, (1957)

[Wür 95] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, Spektrum-Verlag, (1995)

[Yam 99] M. Yamaguchi, A. Khan, S. J. Taylor, K. Ando, T. Yamaguchi, S. Matsuda, and T. Aburaya, *Deep level analysis of radiation-induced defects in Si crystals and solar cells*, J. Appl. Phys. 86, 217, (1999)

[Zhu 98] J. Zhu, *Ab initio pseudopotential calculations of dopant diffusion in Si*, Comput. Mater. Sci. 12, 309, (1998)

[Zie 00] J. F. Ziegler, Public Domain Programm *„SRIM-2000“ (Stopping and Range of Ions in Matter)*, IBM-Research, Yorktown, New York, 10598, USA, (2000)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird mit der Methode der β-strahlungsdetektierten Kernresonanz (β-NMR) das dynamische Verhalten von interstitiellem Bor (B_i) in kristallinem Silizium untersucht. Dazu wird das mittels der (*d, p*)-Reaktion erzeugte Bor-Isotop ^{12}B als nukleare Sonde in die Halbleiter-Proben implantiert und die Kernspin-Polarisation über die Asymmetrie der β-Zerfallsstrahlung vermessen. Die Untersuchung der Einflüsse von Temperatur, Lichtbestrahlung und Proben-Dotierung auf das dem B_i zugeordnete Polarisationssignal erlaubt es, Informationen über ein mögliches mikroskopisches Modell von Defekt-Konfigurationen und Dynamik des B_i zu erhalten.

Im Temperaturbereich zwischen 20 und 420 K wird in unterschiedlich dotierten Proben ein Abfallen der B_i-zugeordneten Polarisation infolge Reorientierungsbewegung beobachtet. Der Beginn der durch Reorientierung induzierten quadrupolaren Relaxation setzt mit zunehmender *n*-Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen ein, wodurch auf eine durch Ladungsträger unterstützte B_i-Bewegung geschlossen werden kann. Eine deutliche Sprungratenerhöhung wird außerdem durch Lichtbestrahlung zur optischen Generierung zusätzlicher Ladungsträger bewirkt. Zur quantitativen Auswertung wurden hierzu erstmalig systematische Messungen im *T*-Bereich zwischen 20 und 290 K in Abhängigkeit von der Lichtintensität durchgeführt.

Mit zunehmender Temperatur wird ein Anstieg der Polarisation beobachtet, der ebenfalls um so früher eintritt, je stärker *n*-leitend die Si-Proben sind. Diese Polarisationszunahme lässt sich auf eine Zunahme von substitutionell eingebautem Bor (B_s) als Folge des Ausheilens von B_i zu B_s deuten.

Erstmalig wird in dieser Arbeit auch eine dem negativen Ladungszustand B_i^- zugeordnete, quadrupolar stark verbreiterte, Defekt-Konfiguration in hoch *n*-leitendem Si nachgewiesen. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des B_i^--Signals ergibt mit 0,21 eV eine sehr niedrige Aktivierungsenergie der Defekt-Reorientierung in diesem Ladungszustand.

Ein quantitatives Verständnis der temperatur- und lichtintensitätsabhängig vermessenen B_i-Reorientierung wird im Rahmen des Defekt-Umladungs-Modells nach Shockley, Read und Hall (SRH-Modell) erhalten. Die erfolgreiche Anpassung aller Datensätze unterschiedlicher

Ladungsträger-Bedingungen ist hiermit in einer Multifunktions-Datenanpassung mit einem einzigen Parametersatz möglich. Dabei zeigt sich insbesondere, dass den Reorientierungssprüngen im neutralen und im negativen Ladungszustand eine besondere Rolle zum Verständnis der Dynamik zukommt.

Mit diesem Ergebnis lassen sich unter zusätzlicher Berücksichtigung theoretischer Arbeiten zur B_i-Konfiguration [Tar 91, Hak 00, Hat 01] und von DLTS-Messungen zum Ausheilen des interstitiellen Bors [Tro 80, Har 86, Har 87] Rückschlüsse auf ein mögliches mikroskopisches Bild der ladungsträgerinduzierten Bewegung ziehen.

Lebenslauf

Dirk Peters, geb. am 30. Mai 1969
in Fredeburg (Hochsauerlandkreis / NRW)

1975 – 1979	Grundschule Bödefeld
1979 – 1985	Realschule Fredeburg
1985 – 1988	Gymnasium der Benediktiner in Meschede
1988	Abitur
1989	Wehrdienst
1990 – 1996	Physik-Studium an der Philipps-Universität Marburg
1995 – 1996	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Nukleare Festkörperphysik (NFP) am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg zum Thema „Aufbau und Test einer Ionen-Sputterquelle für Implantationsexperimente in Halbleitern“
11 / 1996	Diplom in Physik
seit 12 / 1996	Doktorand in der AG NFP am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
12 / 1996 – 08 /2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG NFP am Fachbereich Physik; Mitarbeit bei der Durchführung von β-NMR-Experimenten zu Untersuchungen an implantierten Ionen in Halbleitern und Metallen am Hahn-Meitner-Institut Berlin, am Strahlenzentrum der Universität Gießen und an ISOLDE / CERN in Genf; Bearbeitung des Promotionsthemas mit Messungen am β-NMR-Spektrometer am Strahlenzentrum der Universität Gießen
seit 09 / 2001	Anstellung als FEM-Berechnungsingenieur bei Fa. DURA Automotive, Plettenberg

Marburg, 26.08.2002

Danksagung

Ein herzliches Dankeschön spreche ich an dieser Stelle mit großer Freude all denjenigen aus, die auf unterschiedlichste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. Ackermann und Herrn Prof. Dr. H.-J. Stöckmann danke ich für die Möglichkeit, meine Promotion in der AG NFP durchführen zu können. Außer für die Betreuung der Arbeit mit Anregungen und Diskussionen zum Thema, bedanke ich mich auch für manchen interdisziplinären Gedanken und für die Voraussetzung für ein außergewöhnlich angenehmes Klima und Miteinander in der gesamten Arbeitsgruppe.

Bei Bernd Ittermann, dem „Abteilungsleiter“ der β-NMR-Gruppe, möchte ich mich für die ungezählten Diskussionen zum Thema Bor in Si bedanken, die sich in Form vieler vieler e-mails auch noch über die Marburger Jahre hinaus bis heute fortsetzen. Sein unermüdlicher Wille und seine große Freude daran, die physikalische Wahrheit herauszufinden, hat mich immer fasziniert, und manch eine seiner Anregungen (und immer wieder neue Fragezeichen !) zum Thema sollten zu einer großen Hilfe werden.

Den anderen beiden „letzten Mohikanern“ der β-NMR, Frank Kroll und Martin Füllgrabe, danke ich für die gegenseitige Motivation und Unterstützung, dass das Baby „β-NMR-Experiment“, trotz personeller Engpässe in den vergangenen Jahren, bis zu seinem letzten Atemzug nicht nur beherrschbar blieb, sondern sogar noch die eine oder andere Modernisierung erfahren durfte, obwohl das baldige „Licht-Ausschalten“ immer näher rückte. Besonders bei Martin bedanke ich mich für die unzähligen gemeinsamen „36“er (und 48er)-Schichten und deren Vorbereitungen, bei denen er nicht selten neben sein umfassendes Wissen moderner Computer-Systeme auch seine exzellente Beherrschbarkeit von Pumpen, Wasserschläuchen und anderen apparativen Unwegsamkeiten ausleben konnte.

Außer den bisher Genannten, danke ich auch allen früheren Mitgliedern der β-NMR, Karl-Heinz Ergezinger, Frank Mai, Klaus Marbach, Abdel-Aziz Rezzaki, Helge Thieß und Ulrich Wagner, für die sehr schöne Zeit in unserer Gruppe. Bei den Mitgliedern unserer Schwester-AGs „Quantenchaos“ und „Solarenergie“, stellvertretend für alle seien hier Ulle Kuhl, Michael Barth, Hendrik Schanze, Rudi Schäfer und Ulrike Jordan genannt, bedanke ich mich für das herzliche Miteinander und manch einen gemeinsamen Gang zur Mensa oder „zum Tee“.

Für die Gastfreundschaft am Strahlenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen danke ich Herrn Prof. Dr. E. Salzborn und Herrn Prof. Dr. U. Müller ganz herzlich.

Bei Uwe Juritz von der technischen Abteilung des Strahlenzentrums bedanke ich mich für seinen großen Einsatz, die Tandetron-Anlage stets für uns am Laufen zu (er-) halten.

Allen Mitgliedern der feinmechanischen und elektronischen Werkstätten des FB Physik in Marburg und des Strahlenzentrums Gießen danke ich für den großen Einsatz bei der fachmännischen Erfüllung manch apparativer (Sonder-) Wünsche.

Ein Teil der Si-Proben wurde aus Wafern geschnitten, die aus dem Bestand des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin/Adlershof stammten. Herrn Prof. Dr. W. Fuhs danke ich recht herzlich, dass er diese zur Verfügung gestellt hat.

Den Herren Rick-Rainer Ludwig und Dr. Joachim Bollmann aus der AG um Prof. Dr. Jörg Weber vom Institut für Tieftemperaturphysik der TU Dresden danke ich für die Durchführung der CV-Messungen, durch welche so einige Ungereimtheiten aus dem Weg geräumt werden konnten.

Für finanzielle Unterstützung des Forschungsprojekts bedanke ich mich beim Bundesministerium für Bildung und Forschung, bei der Deutschen Forschungs-gemeinschaft, beim Land Hessen sowie beim Graduiertenkolleg „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Anja und meiner Tochter Ann-Julie für die große Geduld und Unterstützung, mir den Rücken frei zu halten, und dazu manchen familiären Wunsch zurückzustellen. Nur durch eure Fähigkeit und Bereitschaft dazu, ist diese Arbeit überhaupt erst möglich geworden.