

Untersuchungen an Elektronen-Donatoren in Halbleitern mit Hilfe der Overhauser-Spektroskopie

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
MARCUS VIDAL
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. G. Denninger
Mitberichter: Prof. Dr. D. Schweizer
Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2003

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Der Zentralkern in der Overhauserspektroskopie	9
2.1	Einführung in die Overhausertechnik	9
2.2	Quantitative Beschreibung der Overhausertechnik	13
2.3	Die effektive-Masse-Theorie	19
2.4	Voraussetzungen für die Spektroskopie des Zentralkernes	24
3	Der Phosphor-Donator in Silizium	32
3.1	Die Probe	32
3.2	Das Doppelresonanz-Signal des Phosphors	37
3.3	Abhängigkeit des Signals von der Mikrowellenleistung	41
3.3.1	Bestimmung des Mikrowellen-Sättigungsparameters	44
3.3.2	Abhängigkeit des Signals vom Mikrowellen-Sättigungsparameter	48
3.4	Paramagnetische Verschiebung des Signals	49
3.4.1	Vergleich mit dem Curie-Wert	50
3.4.2	Vergleich mit dem Pauli-Wert	51
3.4.3	Vergleich mit Literaturwerten	53
3.5	Abhängigkeit des Signals von der Radiofrequenzleistung	54
3.5.1	Abschätzung des Radiofrequenz-Sättigungsparameters	55
3.5.2	Folgen für die Amplitude des Signals	58
3.6	Abhängigkeit des Signals von der Temperatur	60
3.7	Pulsmessungen	61
3.7.1	Methodik der Messung	62
3.7.2	Durchführung der Messung	63
3.7.3	Ergebnisse	65
3.8	Vergleich mit dem Siliziumkern	70
3.9	Vergleich mit Daten aus der Literatur	79
3.9.1	Silizium	79
3.9.2	Phosphor	86
3.10	Modell zur Simulation des Phosphor-Signals	89
3.10.1	Anforderungen	90
3.10.2	Entwicklung des Modells	90

3.10.3	Realisierung	97
3.10.4	Erste Anwendung	102
3.10.5	Ergebnisse des Modells	108
3.10.6	Simulationen	116
3.10.7	Einschränkungen des Modells	121
3.10.8	Zusammenfassende Analyse	127
4	Donatoren in anderen Halbleitern	129
4.1	Stickstoff in Siliziumkarbid	129
4.2	Gallium in Zinkoxid	137
4.2.1	Abschätzung der Quadrupolaufspaltung	141
4.2.2	Interpretation der Spektren und Lösung des Hamiltonoperators	143
4.2.3	Zusammenfassung	148
4.3	Unbekannter Donator in Galliumnitrid	149
5	Zusammenfassung	159
A	Abstract	166
A.1	Introduction	166
A.2	Introduction to the Overhauser technique	166
A.3	Requirements for the detection of the central nucleus	167
A.4	Phosphorus doped silicon	169
A.4.1	The measurements and the signal	169
A.4.2	Explanation of the signal	171
A.5	Nitrogen in silicon carbide	172
A.6	Gallium in zinc oxide	172
A.7	Unknown donor in galliumnitride	174
A.8	Conclusion	175
B	Danksagung	176
C	Lebenslauf	177

Kapitel 1

Einleitung

Halbleiter spielen in der heutigen Welt eine bedeutende Rolle. Sie sind praktisch in jedem elektronischen Gerät zu finden und bestimmen damit wesentliche Teile sowohl unserer Arbeitswelt als auch unserer Freizeit. Sie waren und sind die Voraussetzung für den technologischen Fortschritt auf den unterschiedlichsten Gebieten. Vor allem im IT-Bereich wachsen auch heute noch die Anforderungen an die Materialien, so dass die Forschungsaktivität auf diesem Gebiet nach wie vor immens ist. Sei es nun die Erforschung neuer Materialien, die Verbesserung der seit langem verwendeten Halbleiter oder die Entwicklung völlig neuer Methoden. Auf allen Bereichen gibt es jedes Jahr eine Vielzahl an Veröffentlichungen. Interessante Forschungsgebiete ergeben sich aus dem Vorstoß der letzten Jahre in die niederdimensionalen Halbleiterstrukturen oder aus dem aktuellen Ansatz der sogenannten Spintronik, also der Kombination herkömmlicher Elektronik mit den magnetischen Eigenschaften der Elektronen.

Welchen Beitrag leistet hierfür die Magnetische Resonanz?

Die Elektronen, die die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters bestimmen, tragen einen Spin. Sie sind somit prinzipiell mit der Methode der Elektronenspin-Resonanz (ESR) messbar. Genauso können alle spintragende Kerne mit der Methode der Kernspin-Resonanz (NMR) untersucht werden. Unter Ausnutzung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen können außerdem noch Doppelresonanztechniken angewandt werden.

Elektronenspin-Resonanzmessungen an Halbleitern wurden bereits 1953 von Portis, Kipp und Kittel durchgeführt [port]. Es handelt sich dabei um die ersten Messungen an einem Halbleiter mit Hilfe der Elektronenspin-Resonanz überhaupt. Heute werden im Schnitt zwischen 60 und 70 Arbeiten pro Jahr veröffentlicht, in denen die ESR zur Untersuchung von Halbleitern eingesetzt wird (s. Tabelle (1.1)). Je nach Dotierung des Halbleiters ergeben sich in der ESR verschiedene Spektren mit unterschiedlichem Informationsgehalt. Ist das Material nur gering dotiert, so erhält man ein Spektrum, das aufgrund der Wechselwirkung des Donator-Elektrons mit dem Donator-Kern aufgespalten ist. Aus der Größe der Aufspaltung gewinnt man die Hyperfeinwechselwirkungskonstante, die wiederum Informationen über die Wellenfunktion des Elektrons liefert.

In hoch dotierten Systemen ist die Hyperfeinstruktur in der ESR dagegen meist ausgemittelt und man hat nur noch eine schmale ESR-Linie. In einem solchen Spektrum ist keine

Information mehr über die Hyperfeinwechselwirkung enthalten. Trotzdem lassen sich über Abhängigkeiten des Signals, beispielsweise von der Temperatur, oft wichtige Eigenschaften des Halbleitersystems ermitteln. Als Beispiel sei hier die Bestimmung der Fermienergie in einer Halbleiterschichtstruktur mit einem zweidimensionalen Elektronengas mit Hilfe temperaturabhängiger ESR-Messungen genannt. Aus der Fermienergie konnte bestimmt werden, wieviele der Elektronen des Systems das Elektronengas bilden [nest].

Durch die Verwendung höherer Frequenzen können außerdem evtl. vorhandene Strukturen der Linien aufgelöst werden. So kann beispielsweise der Nachweis für die Existenz mehrerer Donatoren erbracht werden [reis] oder die Zuordnung der aufgelösten Linien zu unterschiedlichen Probenbereichen erfolgen [kuem].

Auch in der Kombination mit Spannungsmessungen an einem stromdurchflossenen Leiter als Elektrisch Detektierte Magnetische Resonanz (EDESr) oder in Verbindung mit einer optischen Anregung als Optisch Detektierte Magnetische Resonanz (ODMR) kann die ESR Informationen über das elektronische Verhalten des Materials liefern.

Möchte man etwas über die Kerne der den Halbleiter bildenden Atome erfahren, so ist eigentlich die NMR die geeignete Methode. Allerdings sind NMR-Messungen an Halbleitern meist schwierig, da die spintragende Kerne oft nur mit einer relativ geringen natürlichen Häufigkeit vorkommen oder aber wie zum Beispiel die Donatorkerne in nur einer geringen Anzahl im Material vorhanden sind. Die Folge davon ist ein oft sehr schlechtes Signal zu Rausch-Verhältnis. Zusätzlich hat man es oft mit sehr breiten Signalen zu tun, die einen abstimmbaren Probenkopf erfordern. Trotzdem kann die Technik wichtige Beiträge zur Klärung verschiedener Fragestellungen liefern wie die durchschnittliche Anzahl von 50 Veröffentlichungen pro Jahr deutlich macht. Auch im Verlauf dieser Arbeit werden noch Ergebnisse solcher Messungen gezeigt.

Die mangelnde Empfindlichkeit der NMR kann mit Hilfe von Doppelresonanztechniken umgangen werden. Dies ist der Grund für die hohe Anzahl an Veröffentlichungen von durchschnittlich 80 bis 90 pro Jahr, die mit dieser Methode arbeiten. Der Begriff der Doppelresonanztechnik soll hier im engen Sinne verstanden werden und nur Techniken erfassen, die die NMR und die ESR gleichzeitig einsetzen. Die Empfindlichkeit kann bei einer solchen Messung dadurch gesteigert werden, dass die Resonanzsignale der NMR über die ESR nachgewiesen werden.

Im Bereich der Halbleiter spielte hier anfangs vor allem die Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) eine wichtige Rolle. Mit ihrer Hilfe konnte Feher 1959 wichtige Beiträge zum Verständnis der Wellenfunktion eines Donator-Elektrons liefern [feh1]. Die Messungen bestätigten im Wesentlichen die von Kohn und Luttinger aufgestellte Theorie der effektiven Masse zur theoretischen Beschreibung des Elektrons eines Donators. Diese Theorie wird auch in dieser Arbeit verwendet und in Kapitel 2.3 kurz vorgestellt. Auch heute wird die ENDOR-Technik noch zur Aufklärung der Wellenfunktion eines Donator-Elektrons in Halbleitern eingesetzt [schm]. Allerdings ist sie auf nieder dotierte Halbleiter beschränkt. Die Hyperfeinaufspaltung im Spektrum der ESR ist Voraussetzung, so dass die technisch interessanten hoch dotierten Halbleiter damit nicht untersucht werden können.

Glücklicherweise steht mit der Overhauser-Technik eine Methode zur Verfügung, die die ENDOR-Technik ergänzt, und gerade die Untersuchung solch hoch dotierter Systeme

erlaubt. Mit ihr können prinzipiell alle Kerne untersucht werden, die einen Spin tragen und unter der Wellenfunktion des Donator-Elektrons liegen. Neben den Erkenntnissen, die in anderen Systemen mit der Standard-NMR gewonnen werden, liefern solche Messungen auch Informationen über das Donator-Elektron. Ein Beispiel für die Bestimmung von Größen die sonst typischerweise mit NMR-Methoden zugänglich sind, ist die Ermittlung des elektrischen Feldgradienten in Galliumnitrid und Zinkoxid [den4] an den jeweiligen Kernpositionen. In [reis] findet man Beispiele wie mit Hilfe der Overhauser-Technik Informationen über die Wellenfunktion des Elektrons erhalten werden können. So ist es beispielsweise möglich, Erkenntnisse über die Ausdehnung der Wellenfunktion sowie die Größe der Wechselwirkungskonstante zwischen Kern und Elektron zu gewinnen.

Bisher ist es dagegen nicht gelungen, mit dieser Technik den Donator-Kern direkt zu messen. In allen bisherigen Messungen wird das Elektron des Donators zwar benutzt, um die den Donator umgebenden spintragenden Kerne untersuchen zu können. Der Kern, an den das Elektron aber gebunden ist, ist bisher nicht zugänglich. Dies liegt jedoch nicht daran, dass diese Kerne prinzipiell nicht messbar sind. Sie sind nur meist sehr stark an das Elektron gekoppelt und haben damit eine sehr kurze Relaxationszeit, was ihre Messung erheblich erschwert. Die starke Kopplung hat ihre Ursache in der zentralen Position, die der Kern in Bezug auf die Wellenfunktion des Elektrons einnimmt. Dieses ist an ihn gebunden und hat an ihm die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Man nennt den Donatorkern daher oft auch den Zentralkern. Seine direkte Messung hätte verschiedene Vorteile:

- Die direkte Identifikation von unbekanntem Donatoren.
- Die Bestimmung atomarer Größen wie beispielsweise des elektrischen Feldgradienten bei Kernen mit Quadrupolmoment.
- Die Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkung. Sie liefert ein Maß für die Größe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons und damit Informationen über die Wellenfunktion des Elektrons.

Vor allem der erste Punkt macht die Technik interessant. Oft haben die Materialien nämlich nach der Herstellung eine unbeabsichtigte Dotierung. Um die Ursache dieser oft auf Verunreinigungen beim Herstellungsprozess zurückzuführenden Dotierung ermitteln zu können, ist die Kenntnis der Kernspezies von großer Bedeutung.

Die Bedeutung der unterschiedlichen Techniken der Magnetischen Resonanz für die Untersuchungen an Donatoren in Halbleitern ist in Tabelle (1.1) in Form der in der Datenbank INSPEC seit 1997 vorhandenen Veröffentlichungen dargestellt. Offensichtlich kommt der Doppelresonanz für diese Untersuchungen die größte Bedeutung zu. Allerdings muss bei diesen Zahlen berücksichtigt werden, dass bei dieser Suche auch Messungen mit der Technik der ODMR und ENDOR-Messungen an nieder dotierten Systemen berücksichtigt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, die Donator-Kerne der Overhausertechnik zugänglich zu machen. Hierfür wurden an einer bestehenden Doppelresonanzapparatur verschiedene Verbesserungen vorgenommen. Sie werden nach einer Einführung in die Overhausertechnik und

Nr.	Datenbank	Suchanfrage	Treffer
1	INSP	(ESR AND SEMICONDUCTOR)	328
2	INSP	(1 AND DONOR)	24
3	INSP	(NMR AND SEMICONDUCTOR)	247
4	INSP	(3 AND DONOR)	4
5	INSP	(DOUBLE SAME RESONANCE AND SEMICONDUCTOR)	433
6	INSP	(5 AND DONOR)	46

Tabelle 1.1: Gegenüberstellung der Bedeutung verschiedener Techniken der Magnetischen Resonanz für die Erforschung von Halbleitern und Donatoren anhand der in der Datenbank INSPEC seit 1997 vorhandenen Veröffentlichungen.

die Effektive-Masse-Theorie im Abschnitt 2.4 dargelegt. Anschließend werden Messungen an dem als Modell-System verwendetem Material Silizium, das mit Phosphor dotiert wurde, gezeigt. Es konnten Signale des Phosphor-Donators erhalten werden, deren Form und Verhalten sich jedoch als ungewöhnlich herausstellt und eine Erklärung erfordern. Die Ergebnisse der daher vorgenommen gepulsten Overhauser-Messungen, die in dieser Arbeit erstmals auf Halbleiter angewandt wird, legen den Grundstein für das im weiteren Verlauf der Arbeit entwickelte Modell zur Erklärung der erhaltenen Signale. Die physikalischen Vorstellungen des Modells werden dann in ein Computer-Programm übersetzt, das eine Anpassung der berechneten Signale an die gemessenen und damit die Bestimmung der in das Modell eingehenden Parameter erlaubt.

Im letzten Teil der Arbeit werden die am Modellsystem Silizium gewonnen Erkenntnisse auf die Messung von Donator-Kernen in weiteren Halbleitern übertragen. Es werden die Materialien Siliziumkarbid, Zinkoxid und Galliumnitrid untersucht. In den ersten beiden Materialien sind die Donatoren bekannt während im Galliumnitrid noch immer über die Ursache der Hintergrunddotierung diskutiert wird.

Das Ergebnis der Arbeit soll eine Erweiterung des Einsatzgebietes der Methoden der Magnetischen Resonanz und hier speziell der Overhauser-Technik bei der Erforschung der für unseren Alltag so wichtig gewordenen Halbleiter sein.

Für das Verständnis der Arbeit sind sowohl Kenntnisse der Magnetischen Resonanz als auch der Halbleiterphysik erforderlich. In der Halbleiterphysik sollten Standardkenntnisse, wie sie in den Grundvorlesungen vermittelt werden, jedoch ausreichend sein. Die für die Beschreibung des Donator-Elektrons notwendige Effektive-Masse-Theorie wird kurz erläutert und es werden Literaturhinweise gegeben. Eine gute Einführung in die Magnetische Resonanz findet man beispielsweise in [wert]. Eine Einführung in die Methode der Overhauser-Technik wird in dieser Arbeit gegeben, findet sich aber grundlegender in [den2] oder [abra].

Kapitel 2

Der Zentralkern in der Overhauserspektroskopie

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen vermittelt, die zum Verständnis der Arbeit wichtig sind und nicht unbedingt vorausgesetzt werden können. Zunächst wird die Methode der Overhauserspektroskopie vorgestellt, mit deren Hilfe im Verlauf der Arbeit Donatoren in Halbleitern untersucht werden. Hier werden grundlegende Kenntnisse der Magnetischen Resonanz vorausgesetzt. Anschließend wird eine Theorie vorgestellt, die eine Beschreibung des Elektrons eines Elektronen-Donators in einem Halbleiter erlaubt. Es handelt sich dabei um die sogenannte Effektive-Masse-Theorie, die eine Wellenfunktion für das Donator-Elektron angibt und die Berechnung seiner Energiezustände relativ zum Leitungsband des Halbleiters erlaubt. Hier werden Grundkenntnisse der Halbleiterphysik vorausgesetzt. Schließlich werden noch die Anforderungen an die Messapparatur für die Spektroskopie eines Donators mit Hilfe der Overhausertechnik aufgezeigt.

2.1 Einführung in die Overhausertechnik

Bei der Overhauserspektroskopie handelt es sich um eine spezielle Technik aus dem Gebiet der Magnetischen Resonanz: Eine Radiowellen-Mikrowellen Doppelsonanztechnik. Zusätzlich zu den für die Elektronenspinresonanz benötigten Mikrowellen werden Radiowellen verwendet, um auch die Kerne in Resonanz bringen zu können. Es handelt sich also um eine Kombination aus Elektronenspin- und Kernspinresonanz. Das Messsignal ist ein durch die Kerne erzeugtes magnetisches Zusatzfeld am Ort der Elektronen. Es kommt dadurch zustande, dass im thermischen Gleichgewicht unterschiedlich viele verschieden ausgerichtete Kernspins existieren. Im Falle eines Spin $1/2$ -Systems bedeutet dies, dass das Spin-up Niveau beispielsweise stärker besetzt ist als das Spin-down Niveau. Das von den magnetischen Momenten erzeugte Feld hebt sich also nicht auf. Es verbleibt ein von den Kernen erzeugtes Zusatzfeld.

Dies ist in einem sehr anschaulichen Modell in Abbildung (2.1) für den später untersuchten Phosphor-dotierten Halbleiter Silizium dargestellt. Das in der Elektronenspinresonanz

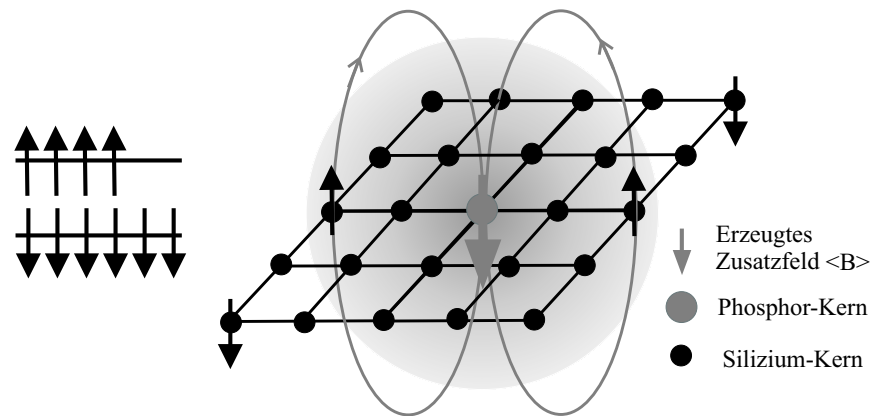


Abbildung 2.1: Anschauliche Darstellung des von den Kernen am Ort des Donatorelektrons erzeugten Zusatzfeldes.

gemessene Elektron sitzt hier in einer wasserstoffartigen Wellenfunktion am Phosphor-Atom, das mit seinen fünf Valenzelektronen im Silizium mit vier Valenzelektronen als Elektronen-Donator wirkt. Es ist im Bild durch die in ihrer Intensität nach außen abnehmende graue Kugel symbolisiert. Die abnehmende Intensität soll dabei die mit zunehmendem Abstand zum Donator abnehmende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons symbolisieren. Das mit dem Kernspin des Siliziumatoms verbundene magnetische Moment ist Ursache eines magnetischen Feldes, das sich am Ort der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zu einem Zusatzfeld $\langle B \rangle$ summiert. Dieses Zusatzfeld ist die Messgröße der Overhauserspektroskopie und heißt Overhauserverschiebung. Der Name drückt dabei unmittelbar die Tatsache aus, dass durch das Zusatzfeld die Resonanzposition der Elektronen verschoben wird.

Da die Kernniveaus aber immer unterschiedlich stark besetzt sind, wird, um das Zusatzfeld messen zu können, ein Effekt benötigt, der das Zusatzfeld ausschalten kann. Dann wäre es möglich die Resonanzbedingung der Elektronen mit und ohne Zusatzfeld zu bestimmen. Die Differenz der beiden Resonanzfelder wäre dann direkt die gewünschte Overhauserverschiebung. Die Funktion dieses Schalters übernehmen in der Overhauserspektroskopie die Radiowellen. Strahlt man nämlich mit einer geeigneten Frequenz Radiowellen ein, so ist es möglich, die Kernspins, die für das Zusatzfeld verantwortlich sind, in Resonanz zu bringen. Ist die Leistung der Radiowellen groß genug, so kann dadurch eine Gleichbesetzung der Kernniveaus erreicht werden. Jetzt gibt es zu jedem Spin up auch einen Spin down und die Zusatzfelder am Ort des Elektrons kompensieren sich. Diese Situation ist in Abbildung (2.2) dargestellt.

Jetzt kann also einfach durch Ein- und Ausschalten der Radiowellen das Zusatzfeld aus- und angeschaltet werden. Gemessen wird dann nur noch die Lage des Elektronenspinresonanzsignals mit und ohne Radiowellen.

In der Praxis stellt man das veränderliche Hauptfeld so ein, dass sich die Elektronen mit der Mikrowelle in Resonanz befinden. Da das Signal in der Elektronenspinresonanz über eine Lock-In-Technik detektiert wird, erhält man nicht die Absorption sondern de-

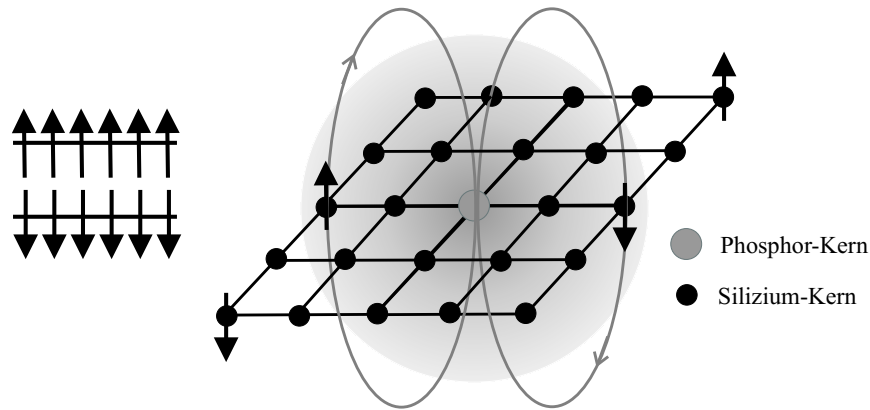


Abbildung 2.2: Obiges Bild für den Fall der Gleichbesetzung der Kernniveaus.

ren Ableitung als Signalform. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn man sich gerade im Nulldurchgang dieses Signals befindet (Abbildung 2.3), also kein Signal misst. Anschließend wird die Radiofrequenz kontinuierlich verändert. Befindet man sich in Resonanz mit den Kernen, wird deren Feld am Ort der Elektronen ausgeschaltet und man bekommt wieder ein Signal, da man sich nun nicht mehr exakt in der Resonanzposition der Elektronen befindet. Dieses Signal wird gemessen und mit Hilfe einer Eichmessung in Magnetfeldeinheiten umgerechnet.

Durch eine geschickte Ausnutzung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen wird die Nachweisempfindlichkeit für Kerne in der Overhausertechnik gegenüber der einfachen Kernspinresonanz um mehrere Größenordnungen erhöht. Man spricht vom sogenannten Overhausereffekt. Hierbei bewirkt das Umklappen eines Elektronenspins

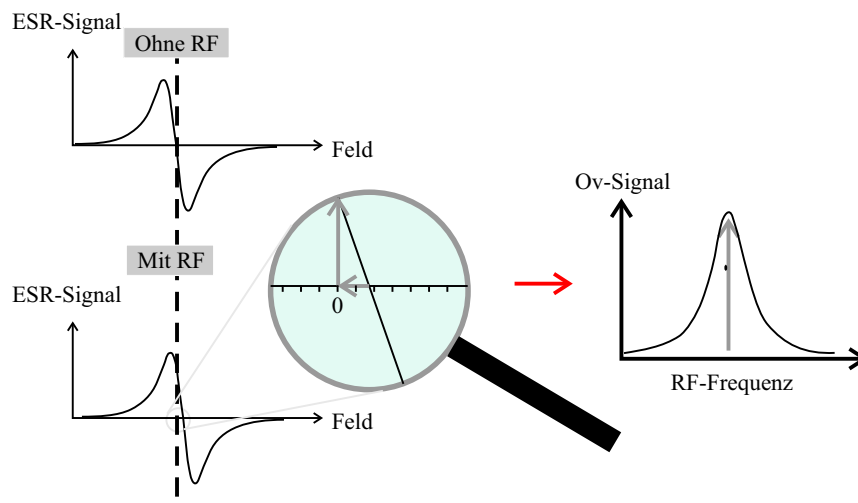


Abbildung 2.3: Messung des Overhausersignals. Links ist die ESR-Linie dargestellt. Die Vergrößerung zeigt das Zustandekommen des Doppelresonanzsignals (rechts) beim Durchfahren der Radiofrequenz.

das entgegengesetzte Umklappen eines Kernspins (Abbildung 2.4). Durch Einstrahlen von Mikrowellen für die Elektronenspinresonanz werden die Kernspinzustände so beeinflusst, dass der Besetzungsunterschied der Niveaus erhöht wird. Man spricht daher von dynamischer Kernspinpolarisation (abgekürzt DNP). Da das Kernresonanzsignal proportional zum Besetzungsunterschied der Niveaus ist, wird so eine Erhöhung des Signals erreicht. Diese Signalverstärkung ist der Grund, warum die Technik der Overhauserverschiebung in bestimmten Systemen der konventionellen Kernspinresonanz überlegen ist.

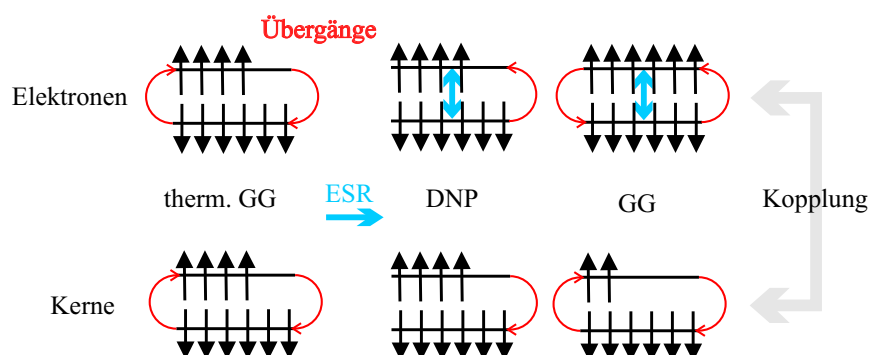


Abbildung 2.4: Mechanismus der dynamischen Kernspinpolarisation: Nur durch Einstrahlen von Mikrowellen werden die Kernniveaus über die Kopplung an das Elektronensystem aufpolarisiert.

Die Overhauserverschiebung ist jedoch nicht die einzige Messgröße, die in einer Overhausermessung bestimmt werden kann. Eine zweite Bestimmungsgröße, die bei einer Overhausermessung praktisch automatisch mit bestimmt wird, ist die sogenannte Paramagnetische Verschiebung. Es handelt sich dabei um ein zweites Zusatzfeld, das durch die magnetischen Momente der Elektronen am Ort der Kerne erzeugt wird. Anschaulich muss man die in Abbildung (2.1) dargestellte Situation nur invertieren: Das Elektron in seiner 1s-Wellenfunktion erzeugt seinerseits am Ort der umliegenden Silizium-Kernspins ein Feld, das zusammen mit Feldern anderer Elektronen ein Zusatzfeld am Ort der Kerne ergibt. Dies führt dazu, dass auch das Kernspinresonanzsignal um einen gewissen Betrag, eben die Paramagnetische Verschiebung, verschoben wird. Da der g-Faktor der Kerne und damit die Lage des Resonanzsignals bei einem bestimmten äußeren Feld im allgemeinen sehr genau bekannt ist, ist die Bestimmung dieser Größe einfach: Es muss lediglich das äußere Feld und damit die theoretische Linienlage genau bekannt sein. Die Messgrößen einer Overhausermessung sind nochmals in Abbildung (2.5) veranschaulicht.

Voraussetzung für die Overhausermessung sind sogenannte austausch- oder bewegungsverschmälerte Systeme. Gemeint sind Elektronensysteme, bei denen die Wechselwirkungszeit zwischen Elektron und Kern, die sogenannte Korrelationszeit, so kurz ist, dass für die Ausbildung der Hyperfeinwechselwirkung «keine Zeit bleibt». In den untersuchten Halbleitern wird dies durch ein Elektron, das sich über einen gewissen räumlichen Bereich frei bewegen kann, gewährleistet. Um dies zu verstehen, ist eine quantitative Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern erforderlich. Dies ist Gegenstand des nächs-

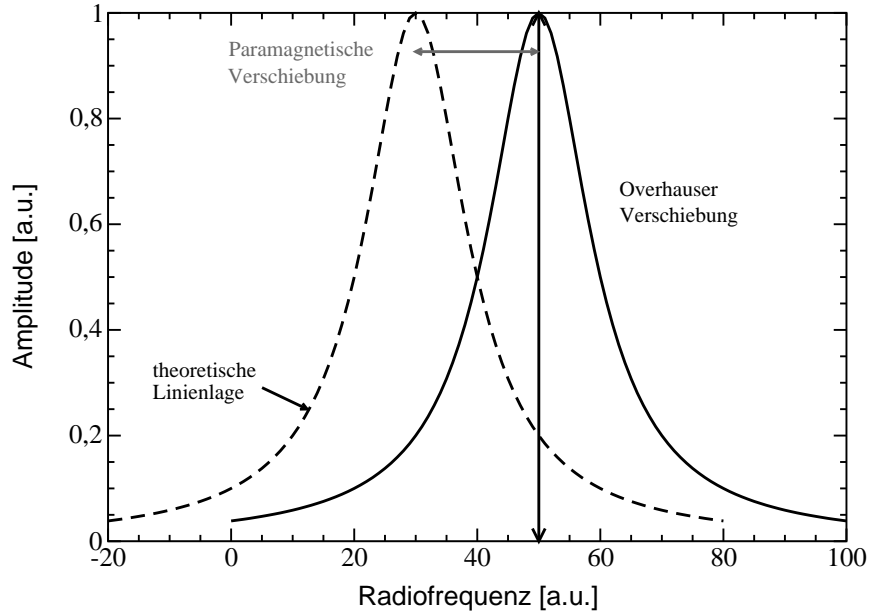


Abbildung 2.5: Ergebnisse einer Overhausermessung. Gestrichelt ist die theoretische Linienlage laut g-Faktor eingezeichnet. Die Amplitude ist die Overhauserverschiebung, die Verschiebung auf der x-Achse die Paramagnetische Verschiebung.

ten Abschnitts.

2.2 Quantitative Beschreibung der Overhausertechnik

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins \mathbf{S} und den Kernspins \mathbf{I} wird als Hyperfeinwechselwirkung $\bar{\mathbf{A}}$ bezeichnet. Sie ist im allgemeinen Fall ein Tensor 2. Stufe. Die Hyperfeinwechselwirkungsenergie lässt sich dann schreiben als

$$V_{HFW} = \mathbf{I} \bar{\mathbf{A}} \mathbf{S}. \quad (2.1)$$

In dieser Arbeit werden Halbleiter untersucht, deren Elektronenwellenfunktion s-Charakter hat. Aufgrund des s-Charakters der Wellenfunktion ist die Hyperfeinwechselwirkung isotrop

$$V_{HFW} = A \mathbf{I} \mathbf{S}. \quad (2.2)$$

A wird als Hyperfeinwechselwirkungskonstante bezeichnet. Die Hyperfeinwechselwirkung in Systemen mit s-artigen Elektronen ist überwiegend durch die nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort bestimmt und wird als Fermi-Kontaktwechselwirkung bezeichnet. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante ist dann gegeben durch

$$A = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) g_e \mu_B g_I \mu_k |\psi(\mathbf{r}_k)|^2. \quad (2.3)$$

Dabei bedeuten g_e und g_I den Elektronen- und den Kern-g-Faktor, μ_0 ist die Permeabilitätskonstante des Vakuums, μ_B ist das Bohrsche- und μ_k das Kern-Magneton. $|\psi(\mathbf{r}_k)|^2$ beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort \mathbf{r}_k .

Um nun den Effekt, den die räumliche Bewegung des Elektrons auf das Energiespektrum des Elektrons bzw. des Kerns hat, zu verstehen, betrachtet man den Hamiltonoperator für ein solches System in einem Magnetfeld B_0 in z-Richtung. Er besteht aus dem Elektronen-, dem Kern-Zeeman-Term und der Hyperfeinwechselwirkung:

$$\mathbf{H} = g_e \mu_B B_0 S_z - g_I \mu_k B_0 I_z + A \mathbf{I} \mathbf{S}. \quad (2.4)$$

Für nicht bewegungs- oder austauschverschmälerte Systeme führt dies zu dem aus der Atomphysik bekannten Aufspaltungsbild, das in Abbildung (2.6) für ein s-Elektron und den Kernspin $1/2$ dargestellt ist.

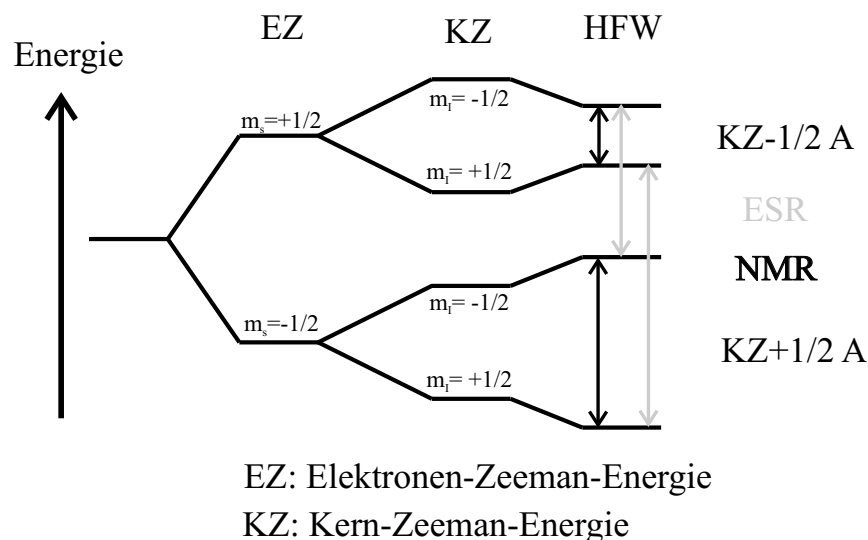


Abbildung 2.6: Energieniveauschema für die Wechselwirkung eines s-Elektrons mit einem Kernspin $I = 1/2$ im Magnetfeld bei einem nicht austausch- oder bewegungsverschmälerten System, nicht maßstabsgetreu.

Die Wechselwirkung führt in diesem Fall zu zwei Linien sowohl in der ESR als auch in der NMR, die jeweils den Abstand A zueinander haben. An solchen Systemen sind ENDOR-Messungen möglich. Es handelt sich dabei um die «klassische» Doppelresonanzmethode (ENDOR steht für **E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance), die gegenüber der konventionellen NMR ebenfalls eine Empfindlichkeitssteigerung ermöglicht.

Bewegt sich das Elektron jetzt aber schnell im Ortsraum, so kann sich die Hyperfeinwechselwirkung nicht mehr ausbilden und wird ausgemittelt [ande], ENDOR-Messungen sind dann nicht mehr möglich. Für die ESR bedeutet dies, dass nicht mehr zwei Linien im Abstand A zu sehen sind, sondern nur noch eine austauschverschmälerte Linie. Dieser Effekt ist in Halbleitern besonders schön zu sehen. Hier hängt es nämlich schlicht von der Höhe der Dotierung ab, ob das System die Aufspaltung zeigt oder nur eine austausch-

bzw. bewegungsverschmälerte Linie zu sehen ist. In Abbildung (2.7) sind als Beispiel die Signale zweier unterschiedlich dotierter Silizium-Proben zu sehen.

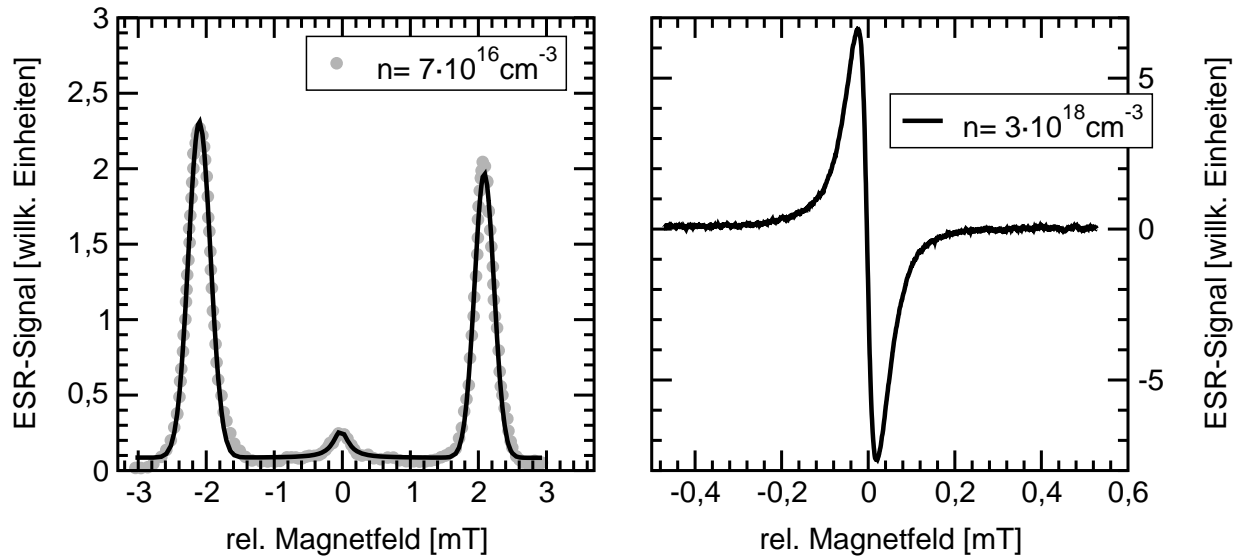


Abbildung 2.7: *Links:* ESR-Signal einer nieder dotierten Probe aus [feh1]. Der Linienabstand ist gleich der Hyperfeinwechselwirkungskonstanten in Si:P und beträgt 4.2 mT. *Rechts:* ESR-Signal der in dieser Arbeit verwendeten hoch dotierten Probe. Die Linienbreite beträgt 0.04 mT.

Man misst Ensemblemittelwerte über eine große Zahl äquivalenter Kerne und Elektronen. Der obige Hamiltonoperator kann dann aufgespalten werden in jeweils einen aus der Sicht der Kerne und einen aus der Sicht der Elektronen. Das eine Spinsystem sieht vom jeweils anderen nur noch einen Ensemblemittelwert des Spins, angedeutet durch die Klammer. Im Gleichgewicht ohne kohärente Einstrahlung von Wechselfeldern sind nur die z-Komponenten der Ensemblemittelwerte von Null verschieden. Es lässt sich daher schreiben:

$$\text{Elektronen: } \mathbf{H}_e = g_s \mu_B B_0 S_z + A \langle I_z \rangle S_z \quad (2.5)$$

$$\text{Kerne: } \mathbf{H}_I = -g_I \mu_k B_0 I_z + A \langle S_z \rangle I_z \quad (2.6)$$

oder durch Zusammenfassen der Elektronen- und Kernterme:

$$\text{Elektronen: } \mathbf{H}_e = g_s \mu_B \cdot \left[B_0 + \frac{A \cdot \langle I_z \rangle}{g_s \mu_B} \right] \cdot S_z \quad (2.7)$$

$$\text{Kerne: } \mathbf{H}_I = -g_I \mu_k \cdot \left[B_0 - \frac{A \cdot \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k} \right] \cdot I_z. \quad (2.8)$$

In diesen Gleichungen findet das im letzten Abschnitt eingeführte anschauliche Bild der Zusatzfelder seine Bestätigung: Die Elektronen sehen ein fiktives Zusatzfeld, das durch die mittlere Kernpolarisation $\langle I_z \rangle$ zustande kommt und relativ zu B_0 als die Overhauser-verschiebung D bezeichnet wird:

$$D := \frac{A \cdot \langle I_z \rangle}{g_s \mu_B B_0}. \quad (2.9)$$

Analog dazu wird das Zusatzfeld, das die Kerne sehen und von der mittleren elektronischen Polarisation $\langle S_z \rangle$ stammt, relativ zu B_0 als die Paramagnetische Verschiebung K bezeichnet:

$$K := \frac{-A \cdot \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k B_0}. \quad (2.10)$$

Im Bild der Energieniveaus bedeutet dies, dass man in der ESR und der NMR nur jeweils eine Linie sieht, die gegenüber ihres Zeemanwerts um die jeweiligen Felder verschoben ist.

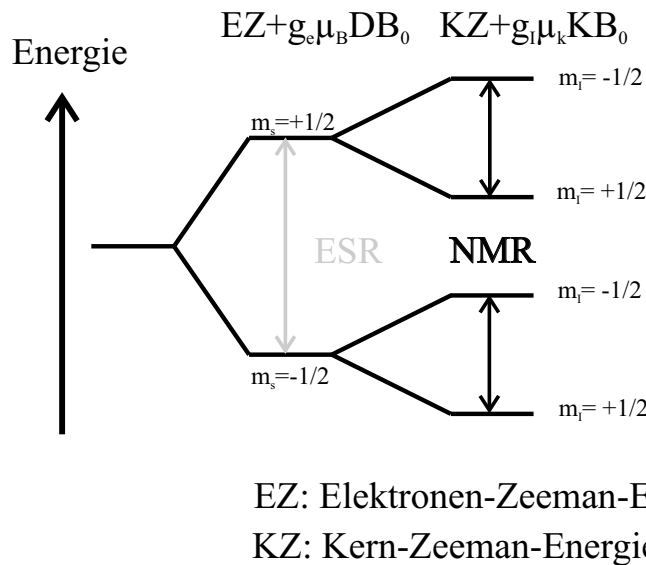


Abbildung 2.8: Energieniveauschema für die Wechselwirkung eines s-Elektrons mit einem Kern mit Kernspin $I = 1/2$ im Magnetfeld in einem bewegungsverschmälerten System, nicht maßstabsgetreu. Zu den jeweiligen Zeemanenergien kommen die Overhauserverschiebung bei den Elektronen und die Paramagnetische Verschiebung bei den Kernen hinzu.

Um nun eine Vorstellung von der Größe der Overhauser- bzw. der Paramagnetischen Verschiebung zu bekommen, ist es notwendig, die Ensemblemittelwerte der Spins zu berechnen. Einfach ist das nur für die Kernspins, da sie mit Hilfe der Boltzmannstatistik beschrieben werden können. Bei den Elektronen handelt es sich dagegen vor allem bei den in dieser Arbeit untersuchten hoch dotierten Halbleitern um ein wechselwirkendes Fermisystem, weswegen die Berechnung deutlich schwieriger ist.

Das Problem lässt sich auf die Berechnung der Suszeptibilität zurückführen, da die mittlere Polarisation unmittelbar mit dieser verknüpft ist. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass die Magnetisierung, die ja über die Suszeptibilität mit dem Magnetfeld verknüpft ist, auch als Produkt aus der Anzahl der Spins mal magnetischem Moment mal mittlerer Polarisation geschrieben werden kann:

$$M = n_e g_s \mu_B \langle S_z \rangle \quad \text{und} \quad M = \chi \cdot H \simeq \chi \cdot \frac{B_0}{\mu_0} \quad \text{für} \quad \chi \ll 1 \quad (2.11)$$

$$\Rightarrow \quad \langle S_z \rangle = \frac{\chi_e B_0}{g_s \mu_0 \mu_B n_e}. \quad (2.12)$$

Um nun die Suszeptibilität der Elektronen zu berechnen, muss die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau bekannt sein. Das ist sie im allgemeinen aber nicht. Für den hier untersuchten Halbleiter Si:P gibt es allerdings theoretische Berechnungen der Zustandsdichte, mit deren Hilfe die elektronische Suszeptibilität zumindest abgeschätzt werden kann. Dies wird im Abschnitt 3.4 beschrieben.

Für die Kerne ist die Berechnung erheblich einfacher. Hier kann die Boltzmannstatistik verwendet werden und man erhält im thermischen Gleichgewicht:

$$\langle I_z \rangle_0 = \frac{\hbar \gamma_n B_0 I(I+1)}{3kT}. \quad (2.13)$$

Im thermischen Gleichgewicht lässt sich die Größe der Overhauserverschiebung also sofort bestimmen. Es ergibt sich der sogenannte thermische Endwert D_0 :

$$D_0 = \frac{\hbar \gamma_n}{g_e \mu_B} \frac{I(I+1)}{3kT} A. \quad (2.14)$$

Die im letzten Abschnitt erwähnte Polarisation des Kernübergangs durch die ESR, die dynamische Kernspinpolarisation (DNP), treibt das System beim Einschalten der ESR jedoch sofort aus dem Gleichgewicht. Ursache hierfür ist der Anteil $A \cdot (I_x \cdot S_x + I_y \cdot S_y)$ der Hyperfeinkopplung, der mit Hilfe der Leiteroperatoren I_+ und I_- auch als $A/2 \cdot (I_+ \cdot S_- + I_- \cdot S_+)$ geschrieben werden kann. Dieser Form des Terms kann sofort entnommen werden, dass man es hier mit sogenannten Flip-Flop Übergängen zu tun hat. Darunter versteht man Übergänge, bei denen der Elektronen- und der Kernspin genau entgegengesetzt umklappt, also $\Delta m_s = +1$, $\Delta m_I = -1$ oder $\Delta m_s = -1$, $\Delta m_I = +1$. Sie sind darum so wirkungsvoll, weil in diesen Systemen die direkte Kopplung der Kerne an das Gitter schwach ist. Der Flip-Flop-Prozess ist hier der dominierende Relaxationsmechanismus der Kerne. Eine Änderung in der mittleren elektronischen Polarisation wird daher unmittelbar auf die Kernpolarisation übertragen.

Um nun also die Größe der Overhauserverschiebung, die in einem Experiment bestimmt wird, zu berechnen, muss man den Einfluss der dynamischen Kernspinpolarisation auf die mittlere Polarisation der Kerne berücksichtigen. Dieser hängt auf jeden Fall von der ESR-Leistung ab, denn je größer diese Leistung ist, um so mehr Flip-Flop-Prozesse finden statt. Dies stimmt natürlich nur solange der ESR-Übergang noch nicht gesättigt ist, dann nämlich befindet man sich im Gleichgewicht, in dem pro Zeiteinheit gleich viele Elektronenspins von «up nach down» und von «down nach up» klappen. Die Zahl der Flip-Flop-Prozesse hat dann ihr Maximum erreicht. Die Sättigung des ESR-Übergangs s_{mw} lässt sich als Abweichung von der mittleren elektronischen Polarisation im thermischen Gleichgewicht $\langle S_z \rangle_0$ darstellen:

$$s_{mw} = \frac{\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0}{\langle S_z \rangle_0}. \quad (2.15)$$

Der so definierte MW-Sättigungsparameter ist eins für vollständige Sättigung und Null ohne Einstrahlung von Mikrowellen. Aus den Blochschen Gleichungen lässt sich der Zusammenhang mit den mikroskopischen Größen ableiten (s. [wert]). Er ergibt sich zu:

$$s_{mw} = \frac{(\gamma B_1)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2}. \quad (2.16)$$

Dabei bedeuten B_1 die Mikrowellenfeldstärke und T_1 und T_2 die longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit der Elektronen. Da die Relaxationszeiten im Allgemeinen nicht bekannt sind, muss der Sättigungsparameter experimentell bestimmt werden. Zwei unterschiedliche Methoden hierfür werden im Abschnitt 3.3 gezeigt.

Eine theoretische Behandlung des Prozesses der dynamischen Kernspinpolarisation findet man in [abra] auf Seite 364 ff. oder in [sli] auf Seite 254 ff. . Man erhält eine Verstärkung der Kernpolarisation im thermodynamischen Gleichgewicht, abhängig von der Sättigung der ESR, um

$$\langle I_z \rangle = \langle I_z \rangle_0 \cdot (1 + V \cdot s_{mw}). \quad (2.17)$$

V ist dabei der Verstärkungsfaktor der dynamischen Kernspinpolarisation. Für den Fall, dass andere Relaxationspfade der Kerne als der über die Elektronen vernachlässigt werden, gilt:

$$V = \frac{\gamma_e}{\gamma_n}. \quad (2.18)$$

Der Verstärkungsfaktor hängt neben Fundamentalkonstanten wie dem Bohrschen- und dem Kernmagneton nur von den g -Faktoren des Elektrons bzw. des Kerns ab.

Die Overhauserverschiebung lautet nun also

$$D = D_0 \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) = \frac{\hbar \gamma_n}{g_e \mu_B} \frac{I(I+1)}{3kT} A \cdot (1 + V \cdot s_{mw}). \quad (2.19)$$

Sie lässt sich bei Kenntnis der Hyperfeinwechselwirkung A und des MW-Sättigungsparameters s_{mw} berechnen. Um sie allerdings messen zu können, ist das Ausschalten des Zusatzfeldes der Kerne am Ort der Elektronen nötig. Dies ist nur möglich, wenn der *Kernübergang* vollständig gesättigt werden kann. Dann sind die beteiligten Niveaus gleich stark besetzt und die Felder kompensieren sich vollständig. Um eine evtl. nicht vollständige Sättigung zu berücksichtigen, wird in obiger Formel durch die Einführung des RF-Sättigungsparameters s_{rf} noch der Grad der Sättigung des Kernübergangs mit berücksichtigt:

$$D = D_0 \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) = \frac{\hbar \gamma_n}{g_e \mu_B} \frac{I(I+1)}{3kT} A \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) \cdot s_{rf}. \quad (2.20)$$

Der Sättigungsparameter der Radiofrequenz ist analog zu dem der Mikrowelle definiert, also

$$s_{rf} = \frac{(\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}{1 + (\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}} \quad (2.21)$$

mit der Feldstärke der Radiofrequenz B_2 und den Kernrelaxationszeiten T_{1n} und T_{2n} .

Nachdem die Overhauserverschiebung jetzt theoretisch berechnet werden kann, soll im nächsten Abschnitt die Theorie zur Beschreibung des Donatorelektrons in einem Halbleiter vorgestellt werden. Sie liefert eine Wellenfunktion, mit deren Hilfe die Hyperfeinwechselwirkungskonstante bestimmt werden kann. Dann ist es möglich konkrete Zahlen anzugeben und die Anforderungen, die die Messung eines Zentralkerns an die Messapparatur stellt, näher zu untersuchen. Dies ist Thema des übernächsten Abschnitts.

2.3 Die effektive-Masse-Theorie

Die effektive Masse-Theorie (EMT) wird zur Beschreibung von Elektronen in Halbleitern in energetischer Nähe der Bandkanten und damit zur Beschreibung des überzähligen Valenzelektrons des Donators benutzt. Diese Elektronen können je nach Temperatur und Anzahl der Fremdatome im Wirtsgitter ins Leitungsband gelangen und dort zum Ladungstransport beitragen oder zusammen mit den Elektronen anderer Donatoren ein eigenes Band, das sogenannte Störstellenband, bilden (s. Abschnitt 3.10.2).

Die Donatoren bestimmen wesentlich die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters. Die EMT kann dazu benutzt werden, das Energiespektrum des Zusatzelektrons relativ einfach zu berechnen. Dieses ist von hohem Interesse, da die Lage des Grundzustandes relativ zum Leitungsband des Halbleiters bestimmt, wieviel Energie notwendig ist, um das Elektron ins Leitungsband anzuheben. Für die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen ist aber vor allem wichtig, dass die EMT eine Wellenfunktion zur Beschreibung des Donatorelektrons liefert. Es werden hier nur die Grundzüge der Theorie aufgezeigt, detaillierte Beschreibungen sind in [koh0] [koh1] und [koh2] zu finden.

Der Donator-Zustand wird durch folgende Schrödingergleichung beschrieben

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Dabei ist m^* die effektive Masse und $V(\mathbf{r})$ das periodische Potential eines Elektrons in einem perfekten Gitter und $U(\mathbf{r})$ das Zusatzpotential, das durch die Ersetzung eines Gitteratoms durch ein Fremdatom entsteht. Legt man den Ursprung des Koordinatensystems in den Donator und betrachtet Abstände, die viel größer als die Gitterkonstante sind, so lässt sich das Zusatzpotential schreiben als

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}. \quad (2.23)$$

Es ist ein einfaches Coulombpotential, dessen Wirkung durch die dielektrische Konstante des Materials ϵ abgeschwächt wird.

Indem man das Zusatzpotential in dieser Art formuliert macht man eine wichtige Einschränkung der EMT. Sie kann dann nämlich nur Aussagen über die Form der Wellenfunktion im Abstand einiger Gitterkonstanten vom Donator machen. Nahe am Donator ist das Potential nämlich sicherlich ein anderes. Hier sind beispielsweise die Verzerrungen des

Gitters durch das Fremdatom und der Übergang von obigem Potential zu $-\Delta Z e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ (ΔZ : Überschussladung des Donators gegenüber den Atomen des Wirtsgitters) zu berücksichtigen. Da das Coulombpotential aber durch die dielektrische Konstante des Materials stark abgeschwächt wird (In Silizium $\epsilon \approx 12$), lassen sich weit ausgedehnte Zustände des Elektrons erwarten, so dass diese Einschränkung nicht gravierend ist. Allerdings bleibt eine weitere Einschränkung der EMT auch dann bestehen: Die chemische Natur des Donators wird durch obige Beschreibung des Potentials nämlich ebenfalls außer Acht gelassen. Diese kann wieder nur durch Korrekturen für kleine Abstände zum Donator berücksichtigt werden. Für diese sogenannten «central cell corrections» gibt es in der Literatur verschiedene Vorschläge, die hier aber nicht näher behandelt werden sollen. Für den interessierenden Fall des Si:P wird weiter unten noch einmal auf dieses Problem eingegangen.

Für die Lösung der obigen Schrödingergleichung macht man den Ansatz einer Linearkombination der Blochfunktionen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ des ungestörten Gitters

$$\psi = \sum_{n, \mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) \cdot \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.24)$$

wobei die Summation über alle Bänder n unterbleiben kann, falls der Donator energetisch nahe am Leitungsband liegt. Man spricht dann von flachen Donatoren. Bei diesen wird nur das am nächsten liegende Leitungsband c weiter berücksichtigt:

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} c_c(\mathbf{k}) \cdot \psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.25)$$

mit

$$\psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Da man davon ausgeht, dass die Zustände weit ausgedehnt sind, bleiben die \mathbf{k} -Werte auf Werte nahe dem Zentrum der Brillouin-Zone $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \approx 0$ beschränkt. Dies hat zur Folge, dass sich der gitterperiodische Teil der Bloch-Welle $u_c(\mathbf{k})$ kaum ändert und somit als Konstante vor die Summe gezogen werden kann:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \underbrace{\left(\sum_{\mathbf{k}} c_c(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right)}_{F(\mathbf{r})} \cdot \underbrace{u_c(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})}_{\psi_i(\mathbf{k}_0, \mathbf{r})} \quad (2.27)$$

$$= F(\mathbf{r}) \cdot \psi_i(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$\psi_i(\mathbf{k}_0, \mathbf{r})$ ist dabei die Bloch-Welle im i -ten Minimum von $E(\mathbf{k})$ und $F(\mathbf{r})$ die Einhüllende der im Ortsraum schnell oszillierenden Bloch-Welle (s. Abbildung (2.9)). Diese erfüllt eine wasserstoffartige Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right) F(\mathbf{r}) = (E - E_C) F(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

deren Lösungen aufgrund der Analogie dem bekannten Wasserstoff-Problem entnommen werden können. Für den 1s-Grundzustand erhält man

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{eff}^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_{eff}}\right). \quad (2.30)$$

Der sogenannte effektive Bohrsche Radius a_{eff} hängt mit dem Bohrschen Radius a_0 wie folgt zusammen:

$$a_{eff} = \frac{\epsilon m_0}{m^*} a_0, \quad (2.31)$$

wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons bedeutet.

Analog lassen sich aus dem Wasserstoffproblem auch die Energieniveaus für das Donator-Elektron ableiten. Es ergibt sich relativ zur Leitungsbandkante E_c

$$E_n = E_c - \frac{m_{eff} e^4}{32\pi^2 (\epsilon \epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} \right). \quad (2.32)$$

Anwendung auf das System Si:P

In dieser Arbeit wird die EMT für die Beschreibung der Wellenfunktion des Elektrons am Phosphor-Donator in Silizium verwendet. Da bei tiefen Temperaturen gearbeitet wird, genügt die Betrachtung des 1s-Grundzustandes. Dies geht aus den berechneten Energieniveaus hervor. Deren Berechnung ist schwierig, da sich in Silizium die effektive Masse in Richtung der $\langle 100 \rangle$ -Achsen (z -Achse, $m_l^* = 0.98 m_0$) von denen senkrecht dazu ($m_t^* = 0.19 m_0$) unterscheidet und die effektive-Masse-Gleichung (2.29) dann

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_l^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} - (E - E_c) \right] F(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.33)$$

lautet. Außerdem hat man es in Silizium mit sechs äquivalenten Energiebändern zu tun, so dass dies nur eine von sechs Gleichungen ist. Diese werden in [koh2] mit einem Ansatz der Art

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \psi^i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \alpha^i F^i(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}_0^i, \mathbf{r}) \quad (2.34)$$

gelöst. Als Energie ergeben sich die in Tabelle (2.1) gezeigten Werte. Die linke Spalte gibt dabei den mit der EMT errechneten Wert für den jeweiligen Zustand an. Die rechte Spalte zeigt das Ergebnis von Korrekturen der EMT für den jeweiligen Donator zusammen mit einem experimentellen Wert für den Grundzustand.

Der Tabelle kann entnommen werden, dass der erste angeregte Zustand $2p, m=0$ ca. 33 meV vom Grundzustand entfernt ist. Verglichen mit $kT \approx 0.7$ meV bei einer Temperatur von 8K, bei der typischerweise die Messungen durchgeführt wurden, ist das groß genug, um angeregte Donatorzustände für die hier gemachten Betrachtungen vernachlässigen zu können.

Interessant ist vor allem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort $|\psi(0)|^2$. Sie bestimmt im wesentlichen die für die Magnetische Resonanz sehr wichtige Hyperfeinwechselwirkung (s. dazu Abschnitt 2.2). Sie lässt sich aus der Wellenfunktion in Gleichung (2.34) nach

$$|\psi(0)|^2 = 6 \cdot |F^1(0)|^2 \cdot |\psi(\mathbf{k}^1, 0)|^2 \quad (2.35)$$

bestimmen. Für die beiden Größen $|F^1(0)|^2$ und $|\psi(\mathbf{k}^1, 0)|^2$ können nur Abschätzungen gemacht werden. In [koh1] werden solche dann mit experimentellen Werten verglichen. Das

Zustand (Entartung)	Energie [meV]	
	EMT	EMT + Korrektur
1s, m=0 (1)	-29	-44 (experimentell)
1s, m=0 (5)	-29	-32
2p, m=0 (6)	-11.3	-11.3
2s, m=0 (1)	-8.8	-10.6
2s, m=0 (6)	-8.8	-9.3
2p, m=1 (12)	-5.9	-5.9
3p, m=0 (6)	-5.7	-5.7

Tabelle 2.1: Ergebnisse der EMT zur Energie des Donator-Elektrons des Phosphors in Silizium relativ zur Leitungsbandkante aus [koh2]. Der Wert von 44 meV wurde experimentell bestimmt.

Ergebnis zeigt, dass die berechneten Werte zu klein sind und mit Hilfe von Korrekturen der Wellenfunktion nahe am Donator korrigiert werden müssen.

Für die in dieser Arbeit gemachten Berechnungen wird eine etwas andere Strategie benutzt: Als Wellenfunktion zur Beschreibung des Donator-Elektrons wird nur die Envelope-Wellenfunktion nach Gleichung (2.30) verwendet. Der Faktor $|\psi(\mathbf{k}^1, 0)|^2$ in (2.35) wird insofern berücksichtigt als dass $|F^1(0)|^2$ mit einem Faktor versehen wird, so dass der Wert der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Donator mit dem experimentell bestimmten aus [feh1] übereinstimmt. Unberücksichtigt bleibt aber das nicht unbedingt monotone Abfallen der wahren Wellenfunktion. Diese ist in Abbildung (2.9) schematisch der Envelope-Wellenfunktion gegenübergestellt.

Die so konstruierte Wellenfunktion gibt dann zwar den richtigen Wert für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Donator, der weitere Verlauf ist dann allerdings ein etwas anderer als der typischer Wellenfunktionen der central-cell correction, die im Zentrum vom exponentiellen Verlauf abweichen (s. Abb. (2.10)). Dieser Unterschied betrifft aber nur die sehr wenigen, sehr nah am Donator liegenden Kerne und wird in Kauf genommen.

Ebenfalls unberücksichtigt bleibt schließlich noch die Asymmetrie der Wellenfunktion aufgrund der unterschiedlichen effektiven Massen in z- und x,y-Richtung. Diese bewirken eine Abweichung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der Kugelsymmetrie. Sie ist allerdings viel kleiner als das Verhältnis der effektiven Massen $m_l^*/m_t^* = 0.98/0.19 = 5.16$ vermuten lässt. In [koh3] wird ein Wert von 1.76 genannt.

Der Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeit lässt sich somit schreiben als

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(0)|_{exp.}^2 \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_{eff}}\right), \quad (2.36)$$

wobei der effektive Bohrscher Radius von $a_{eff} = 13.45 \text{ \AA}$ aus [reis] verwendet wird. a_{eff} ist somit ein experimentell bestimmbarer Anpassparameter, welcher die Wellenfunktion bezüglich der Hyperfeinwechselwirkung anpasst.

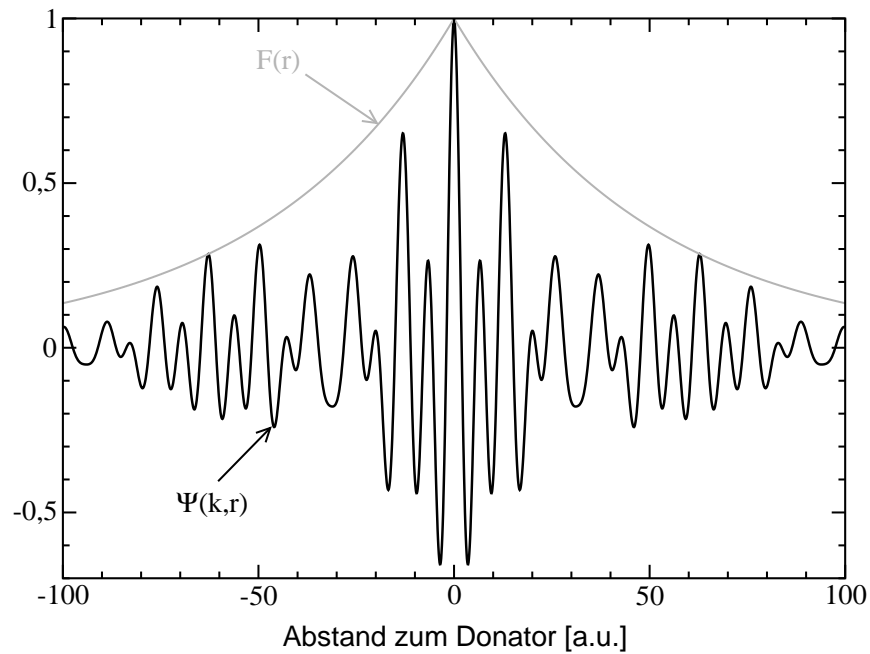


Abbildung 2.9: Schematische Gegenüberstellung des Verlaufs der wahren Wellenfunktion und der Envelope-Wellenfunktion.

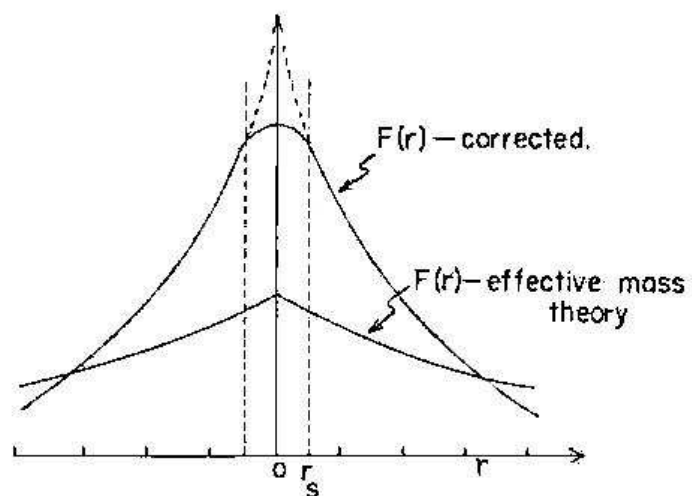


Abbildung 2.10: Beispiel für eine central cell correction aus [koh3].

2.4 Voraussetzungen für die Spektroskopie des Zentralkernes

Das Besondere am Zentralkern in Bezug auf die Overhausertechnik ist die zentrale Position, die er relativ zur Wellenfunktion des Elektrons einnimmt. Folge davon ist eine starke Wechselwirkung des Elektrons mit dem Zentralkern, die durch die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Zentrum der Wellenfunktion zustande kommt. Sie ist stärker als mit jedem anderen Kern im Material. Im Folgenden werden die Auswirkungen dieser starken Kopplung für die Overhausertechnik am Beispiel des Phosphor-Zentralkernes in Silizium dargestellt. Das Beispiel wird gewählt, weil in diesem Material die Größe der Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons mit dem Phosphor-Kern aus Messungen an niedrig dotiertem Material von Feher [feh1] bekannt ist und einem dies die Berechnung der beteiligten Größen erlaubt. Die Hyperfeinwechselwirkung hat in diesem Material in Frequenzeinheiten die Größe 117.5 MHz.

Betrachtet man zunächst einmal den thermischen Endwert der Overhauserverschiebung nach Gleichung (2.14), so kommt man zu dem Schluss, dass die starke Kopplung das Signal vergrößert und eine Messung des Zentralkernes somit vereinfacht. Man berechnet für den thermischen Endwert bei einer für diese Messungen typischen Temperatur von 8 Kelvin eine Größe von

$$D_0 = 1.087 \cdot 10^{-7}. \quad (2.37)$$

Das Signal der Phosphor-Kerne wäre also nur 0.1 ppm des äußeren Feldes groß. Die Messung eines solchen Signals stellt an die Feldstabilität Anforderungen, die in der Praxis kaum erreicht werden können.

Das in unserer Arbeitsgruppe von Thomas Fechner [fech] entwickelte Feld-Frequenz-Lock-System für das X-Band reduziert zwar das Feldrauschen der Standard-Hall-Regelung von ca. 100 Milligauss um einen Faktor 3 auf 30 Milligauß. Dies entspricht bei einem äußeren Feld im X-Band von rund 3500 Gauß aber immer noch ca. 10 ppm. Um also ein 100 Mal schwächeres Signal messen zu können, wären rund 10 000 Messdurchgänge, in denen das Signal aufsummiert wird, notwendig. Bei einer Dauer der Messung von 30 Sekunden ist eine solche Messung allein wegen der fehlenden Langzeitstabilität der Anlage undurchführbar.

Hier wird die Bedeutung der dynamischen Kernspinpolarisation deutlich. Sie wurde bei obiger Abschätzung noch nicht mit eingerechnet und erlaubt im Si:P-System eine Verstärkung des Signals bis zu einem Faktor 1621. Um sie voll nutzen zu können, muss einerseits die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Kerne praktisch ausschließlich über die Elektronen relaxieren, andere Relaxationspfade also vernachlässigt werden können. Andererseits ist auch eine nahezu vollständige Sättigung der ESR nötig. Natürlich ist dies erstens nicht erreichbar und würde zweitens falls sie erreichbar wäre die Messung der Verschiebung des Signals unmöglich machen, da das ESR Signal im Falle einer homogenen Linie mit zunehmender Sättigung immer breiter wird. Realistisch sind Sättigungsparameter um 0.8, so dass man mit ca. 80 Prozent der Verstärkung rechnen kann.

Dies eingerechnet würde man ein Signal der Größe 140 ppm erwarten, bei einem äße-

ren Feld von 0.35 Tesla also ca. $50 \mu\text{ T}$ oder 0.5 Gauß. Dieses Signal sollte eigentlich zu messen sein und es wäre nicht verständlich, warum es solange nicht gefunden wurde. Der Grund hierfür wird klar, wenn man bedenkt, dass die eben berechnete Größe zwar die auftretende Overhauserverschiebung ist. Diese wird jedoch bei einer Messung nicht unbedingt vollständig erfasst. Gemessen werden kann nämlich nur der Teil des Zusatzfeldes der Kerne, der auch mit Hilfe der Radiofrequenz ausgeschaltet werden kann. Der für die Messung des Zentralkernes entscheidende Faktor ist daher der RF-Sättigungsparameter. Wäre dieser tatsächlich eins, dürfte die Messung des Zentralkernes kein Problem sein. Da der Kern jedoch stark gekoppelt ist, kann davon ausgegangen werden, dass er eine kurze Relaxationszeit hat und der Kernübergang somit schwer zu sättigen ist.

Um eine Abschätzung des RF-Sättigungsparameters durchführen zu können, muss man die B_2 -Feldstärke sowie die Relaxationszeiten der Kerne kennen. Zumindest die Relaxationszeiten sind meist jedoch nicht explizit bekannt. Für eine Abschätzung kann man aber einen Zusammenhang zwischen der longitudinalen Relaxationszeit T_{1n} und der Hyperfeinkopplung verwenden (s. Abschnitt 3.5):

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{4 \cdot A^2 \tau_c}{\hbar^2} \quad (2.38)$$

Dabei bedeutet τ_c die Korrelationszeit, die in so hoch dotierten Halbleitersystemen wie dem hier als Beispiel beschriebenen mit $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Phosphor-Atomen dotierten Si:P Werte von ca. $1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ hat (s. z.B. [jero] [reis]). Die damit berechnete Relaxationszeit beträgt nur ca. 50 Mikrosekunden.

Nimmt man an, dass die transversale Relaxationszeit ungefähr gleich der longitudinalen ist und die B_2 -Feldstärke bei den in unserer Gruppe bisher verwendeten Probenhaltern ca. 1 Gauß beträgt (s. z. B. [lamp]), so kann s_{rf} berechnet werden:

$$s_{rf} = \frac{(\gamma \cdot 1 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (50 \cdot 10^{-6})^2}{1 + (\gamma \cdot 1 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^2} \approx 0.23. \quad (2.39)$$

Diese Zahl macht deutlich, dass es von allergrößter Wichtigkeit ist, ein möglichst hohes B_2 -Feld zu erreichen. Gleichzeitig darf sich jedoch die Güte des Resonators nicht zu sehr ändern. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit des Resonators, Energie zu speichern und beeinflusst somit die im Resonator wirksame Mikrowellenfeldstärke. Das ESR-Signal steigt mit der Wurzel aus der Güte. Eine hohe Güte ist somit wichtig damit der Mikrowellensättigungsparameter groß ist. Die Forderung einer hohen Güte schließt den Einsatz eines kommerziellen sogenannten ENDOR-Resonators aus. Er erlaubt zwar ein großes B_2 -Feld, die fest eingebauten Spulen für dessen Erzeugung vermindern aber die Güte des Resonators beträchtlich.

So lässt sich beispielsweise mit dem kommerziellen ENDOR-Resonator der Firma «Bruker» ESP360D-P laut Spezifikation zwar eine RF-Feldstärke von bis zu 8 Gauß erreichen, doch hat der *leere* Resonator im kritisch gekoppelten Zustand lediglich eine Güte von 800. Der in dieser Arbeit verwendete dielektrische Resonator ER4118X-MD-5 stammt ebenfalls von der Firma «Bruker» und hat leer eine Güte von 4500.

Dies ist der Grund für die in unserer Arbeitsgruppe verfolgte Strategie, den dielektrischen Resonator zu verwenden und die zusätzlich benötigte Radiofrequenz über eine am Probenhalter befestigte Spule zu erzeugen. Ein solcher Probenhalter wird in [den4] beschrieben und ist schematisch in Abbildung (2.11) dargestellt. Bei der Spule handelt es sich um eine Drahtschleife aus Kupferlackdraht, die um die für die Probenaufnahme vorgesehene Kerbe im Probenhalter verläuft.

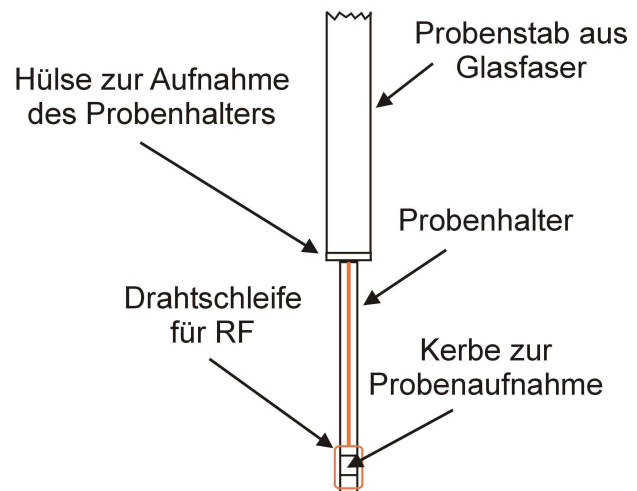
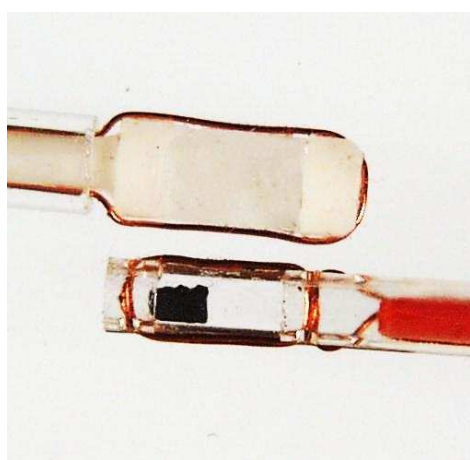


Abbildung 2.11: *Links:* Vergleich eines alten (oben) und eines neuen Probenhalters mit Probe. Der Neue ist schmaler, hat eine Doppelschleife und ist aus nur einem Material gefertigt. Zu sehen ist jeweils nur die Spitze des Probenhalters. *Rechts:* Schematischer Aufbau eines Probenstabs.

Bei der Anpassung eines solchen Probenhalters an die Erfordernisse der Messung von Donator-Signalen mit Hilfe der Overhauser-technik, gibt es zwei wichtige Randbedingungen: Zum einen sollten möglichst hohe RF-Feldstärken erreicht werden. Auf der anderen Seite darf der Probenhalter die Güte des Resonators nicht zu sehr verringern.

Aufbauend auf den bisher in der Arbeitsgruppe verwendeten Probenhaltern wurde daher ein System entworfen, das statt einer einzelnen Drahtschleife eine doppelte verwendet. Da die Güte des Resonators vor allem dann verringert wird, wenn leitfähiges Material im E-Feld zu liegen kommt, ist die dadurch erreichte Vergrößerung des RF-Feldes nur dann sinnvoll, wenn gleichzeitig eine Verringerung des Überlapps von E-Feld und Draht vorgenommen wird.

Da das E-Feld im zylinderförmigen dielektrischen Resonator auf der Zylinderachse einen Knoten hat, kann dies durch Verringerung der Breite der Drahtschleife erreicht werden. In Abbildung (2.11) ist der Vergleich eines solchen neuen Probenhalters mit einem bisher verwendeten zu sehen. Die laterale Ausdehnung der Schleife konnte von 4.5 auf 3.4 mm reduziert werden.

Der neue Probenhalter ist anders als die älteren an seiner Spitze vollständig aus Plexiglas hergestellt. Dadurch wird zusätzlich vermieden, dass es durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien beim Abkühlen zu nicht mehr fest sit-

zenden Teilen kommt, die dann durch die im B_0 -Feld auf die stromdurchflossene RF-Spule wirkenden Kräfte beginnen können zu schwingen. Der im neuen Probenhalter zu sehende rote PVC-Stab soll ein Schwingen der Zuleitungen verhindern.

Die mit diesem System erreichte RF-Feldstärke beträgt maximal 4 Gauß (Näheres und zur Messung s. Abschnitt 3.5) bei einer Güte von immerhin noch 2125 *mit Probe*. Berücksichtigt man, dass die Signalstärke der ESR mit der Wurzel aus der Güte zunimmt, hat man also ein um mindestens 1.6 besseres ESR-Signal als im kommerziellen ENDOR-Resonator. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass das Einbringen der Probe die Güte des ENDOR-Resonators noch erheblich verkleinern würde. Da es nicht gelungen ist, ein Signal der Phosphor-Kerne mit dem ENDOR-Resonator zu erhalten, scheint die höhere Güte im dielektrischen Resonator die kleinere RF-Feldstärke überzukompensieren.

An der Größe der Probe in Abbildung (2.11) ist zu sehen, dass eine weitere Verkleinerung der Drahtschleife wünschenswert wäre. Allerdings setzt diesem Wunsch die schwierige mechanische Bearbeitung von Plexiglas in diesen Dimensionen eine Grenze. Es zeigte sich jedoch, dass der Probenhalter für die Messung des Phosphor-Donators in Silizium ausreichend war. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen am Si:P- System wurden mit diesem Halter durchgeführt.

Für die Untersuchungen an ZnO und GaN wurden jedoch extra auf die Proben zugeschnittene Probenhalter benötigt. Sie sind zusammen mit dem für Si:P und einem weiteren der nächsten Generation in Abbildung (2.12) zu sehen. Bei der Herstellung wurde der Tatsache Rechnung getragen, dass einerseits die für die Probe wirksame RF-Feldstärke umso größer ist, je näher sich die Drahtschleife an der Probe befindet und andererseits die Güte des Resonators umso größer ist, je kleiner die laterale Ausdehnung der Schleife ist. Aus den oben genannten technischen Gründen wurden diese Probenhalter wieder aus mehreren Materialien gefertigt. Teflon wurde für die Herstellung des eigentlichen Probenhalters und Plexiglas für die Aufnahme dieses Halters und die Befestigung am Fieberglass-Probenstab verwendet. Die Bearbeitung des Teflons ist so einfach, dass die Herstellung der Probenspitze ohne Hilfe der mechanischen Werkstatt erfolgen konnte. Der unterschiedlichen Ausdehnung von Teflon und Plexiglas wurde durch die Verwendung von Vakuumsfett an der Schnittstelle der beiden Materialien begegnet. Dieses ist Signal-frei und wird bei tiefen Temperaturen sehr hart, so dass ein Schwingen der Materialien gegeneinander verhindert wird.

Als nächste Generation der Probenhalter werden Halter vorgeschlagen, die aus 0.5 mm dickem beidseitig mit 35 μm Kupfer beschichtetem Platinmaterial hergestellt werden (s. Abbildung (2.13)). Auf diesem Material kann die Elektronik-Werkstatt mit Hilfe einer computergesteuerten Fräsmaschine durch selektive Entfernung von Kupfer nahezu beliebige Strukturen mit einer Genauigkeit von weit unter einem Millimeter herstellen. Da es sich um beidseitig beschichtetes Material handelt, lässt sich eine Doppelschleife einfach durch entsprechende Bearbeitung von Vorder- und Rückseite realisieren. Die Verbindung erfolgt durch ein Loch in der Platine über einen angelöteten sehr feinen Draht. Zusätzlich können noch weitere Strukturen auf den zukünftigen Probenhalter aufgebracht werden, die z. B. eine Kontaktierung der Probe erlauben (s. rechtes Bild in Abbildung (2.13)). Die Ebenheit der Schleife erlaubt außerdem eine exakte Orientierung der Schleife relativ zum Hauptfeld.

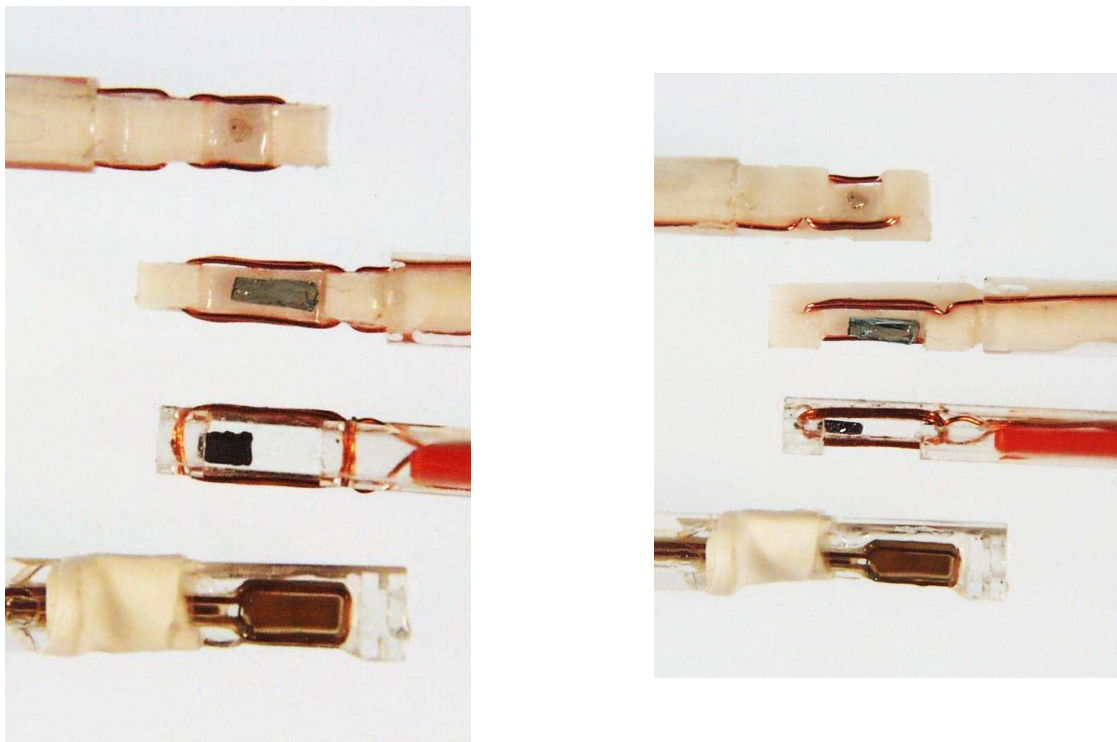


Abbildung 2.12: Die neue Generation der Probenhalter: Für jede Probe wird ein eigener auf die Größe der Probe zugeschnittener Probenhalter angefertigt. Von oben: GaN, ZnO, Si:P, nächste Generation der Probenhalter. *Links:* Aufsicht. *Rechts:* Seitenansicht.

Schwierigkeiten bereitete in der Testphase lediglich die Befestigung des so hergestellten Probenhalters am Probenstab. Da der Halter sehr dünn ist, muss er höchstwahrscheinlich mit einem Material, das ihm Stabilität gibt, verklebt werden. Die in Abbildung (2.12) zu sehende Lösung, bei der der Probenhalter mit Hilfe von Teflonband auf einem Plexiglasträger befestigt wurde, führte bei der Messung zu einem bei hohen Leistungen stark schwankenden Diodenstrom. Dies deutet darauf hin, dass sich im Resonator etwas bewegt hatte, die Befestigung des Halters auf dem Plexiglasträger somit nicht gut genug war. Der Diodenstrom der Mikrowellendiode ist nämlich ein empfindliches Maß für die exakte Kopplung des Mikrowellenresonators in Resonanz. Trotzdem bietet sich Plexiglas als Trägermaterial an: Es ist signalfrei und beeinträchtigt die Güte des Resonators kaum. Es muss lediglich noch eine geeignete Befestigungsmethode gefunden werden. Mit der oben gezeigten Anordnung konnte zusammen mit der GaN-Probe eine Güte von 3695 erreicht werden! Hier kommt also der Vorteil, dass bei dieser Konstruktion vergleichsweise wenig Kupfer in den Resonator eingebracht wird, voll zum Tragen.

Die erreichten Gütwerte für die verschiedenen Probenhalter jeweils mit Probe sind nochmals in Tabelle (2.2) zusammengestellt. Die kleine Güte beim ZnO-DL mit ZnO liegt an der Probe selbst wie durch Vergleich mit der Güte von ZnO-DL mit SiC ersichtlich ist. Es ist klar, dass die Probenhalter der nächsten Generation in Zukunft die dominierende Rolle

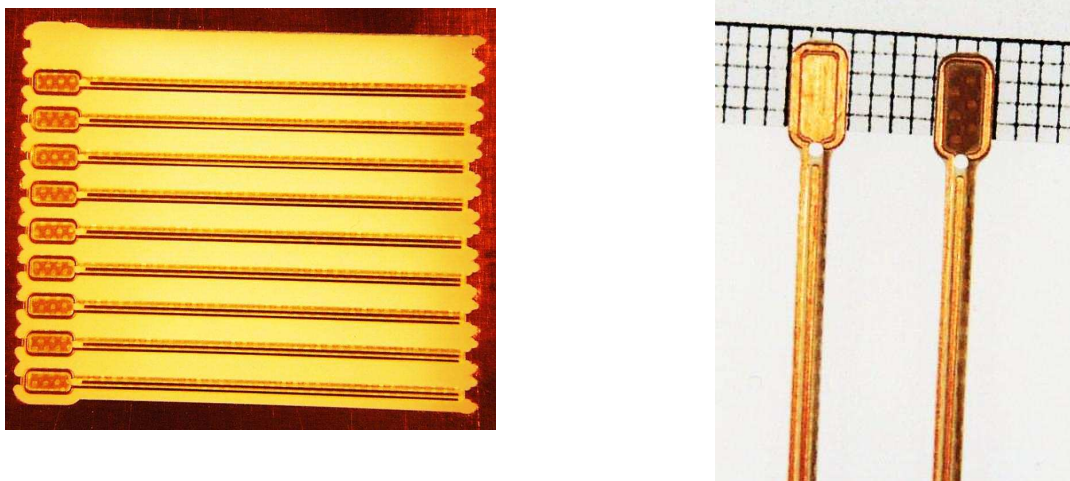


Abbildung 2.13: Die nächste Generation der Probenhalter werden aus beidseitig beschichtetem Platinmaterial hergestellt. Vorteile: Planar und damit exakt ausrichtbar, Kontaktierbarkeit der Proben, einfache und exakte Herstellung in kleinen Dimensionen, hohe Resonatorgüte durch vergleichsweise wenig Metall im Resonator.

spielen werden, sofern ein geeignetes Trägermaterial und ein geeignetes Befestigungsmittel gefunden werden.

Es sei hier auch auf einen Nachteil all dieser Probenhalter verwiesen. Vom Verstärker aus betrachtet handelt es sich nämlich fast um einen Kurzschluss, also um ein nicht angepasstes Ende. Messungen der von den Probenhaltern abgestrahlten Radiofrequenz mit Hilfe einer Aufnehmer-Spule und des Spektrum-Analyzers zeigen, dass insbesondere bei hohen Leistungen um die 10 Watt nicht nur die eingestrahlte Frequenz ausgesandt wird sondern auch Oberwellen. Wird die eingestrahlte Leistung dann weiter gesteigert, nimmt die Amplitude der Grundfrequenz nicht weiter zu sondern nur noch die Amplitude der Oberwellen.

Dies kann in der Overhauserspektroskopie zu unerwünschten Effekten führen. Wird nämlich beispielsweise bei hohen Leistungen bei 3 MHz eine Linie gemessen, so muss

Halter	Si:P-DL	Si:P-DL	ZnO-DL	ZnO-DL	GaN-DL	NxtGen
Probe	Si:P	SiC:N	ZnO:Ga	SiC:N	GaN:?	GaN:?
Güte	2124	1297	410	1186	2400	3695

Tabelle 2.2: Gütemessungen der verschiedenen Probenhalter mit Probe, kritisch gekoppelt. Der leere Resonator hat eine Güte von 4500, der leere kommerzielle ENDOR-Resonator ESP360D-P der Firma Bruker 800. Die Halter sind nach den Proben benannt, für die sie gefertigt wurden. DL steht für «double loop» und NxtGen für den Probenhalter der «Next Generation».

zunächst überprüft werden, ob nicht eine Linie bei 6, 9, 12 MHz vorliegt. Diese Frequenzen werden nämlich gleichzeitig abgestrahlt und können zu einer Linie bei 3 MHz führen, obwohl die Resonanzfrequenz des Kerns eigentlich 6, 9 oder 12 MHz ist. Dies kann insbesondere bei Proben mit vielen Linien zu einer Vielzahl von Signalen führen, die eigentlich gar keine sind. Hier ist dann bei der Auswertung allergrößte Sorgfalt anzuwenden, um die wahren Linien von den Artefakten zu unterscheiden (s. dazu die Messungen an GaN).

Um in Zukunft die Auswertungen zu vereinfachen und noch höhere Leistungen zu ermöglichen wird eine Frequenzanpassung des Probenhaltersystems mit einem veränderbaren Kondensator notwendig werden.

Um obiges Zahlenbeispiel für das Si:P-System wieder aufzunehmen, lässt sich sagen, dass mit dem Si:P-DL-Probenhalter eine B_2 -Feldstärke von 4 Gauß erreicht werden kann. Damit lässt sich der RF-Sättigungsparameter bis auf ca. 0.8 steigern. Das Signal beträgt dann also nicht mehr nur 20 Prozent des durch die dynamische Kernspinpolarisation erreichten Wertes sondern 80 Prozent. Knüpft man an die oben errechnete Zahl von 0.5 Gauß an, so wären das immerhin noch 0.4 Gauß, ein Signal, das messbar sein sollte. Es darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass für diese Abschätzung $T_{2n} \approx T_{1n}$ angenommen wurde. Die transversale Relaxationszeit kann jedoch durchaus auch kürzer sein, so dass die Amplitude weiter abnehmen würde.

Hier wird deutlich, dass die Reduktion des Feldrauschens durch den oben erwähnten Feld-Frequenz-Lock entscheidend sein kann, da das unter günstigen Annahmen berechnete Signal mit 400 Milligauß nur viermal so groß wie das Feldrauschen der reinen Hall-Regelung ist. Außerdem verbessert der zusätzliche Lock auch die Langzeitstabilität der Anlage, indem er langsame Drifts der Frequenz ausregelt. Dies ist insbesondere für Messungen mit vielen Messzyklen wichtig.

Ein weiteres Lock-System, das in unserer Arbeitsgruppe verwendet wird (Overhauser-Lock), sorgt zusätzlich dafür, dass man sich bei einer Doppelresonanzmessung immer im Nulldurchgang der (abgeleiteten) ESR-Linie befindet. Dies ist insbesondere für Messreihen in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung wichtig. Bei Änderung der Mikrowellenleistung ändert sich nämlich auch die Overhauserverschiebung und damit die Lage der ESR-Linie. Würde man also einfach unter denselben Bedingungen weiter messen, so würde man mit dem Feld nicht mehr exakt in der Mitte der Linie sitzen. Der Feld-Frequenz-Lock hat in diesem Fall keinen Anlass, etwas nachzuregeln: Weder die Mikrowellenfrequenz noch das Hauptfeld hat sich geändert. Man müsste daher bei Änderung der Mikrowellenleistung stets auch die ESR-Resonanzposition neu einstellen. Diese Aufgabe nimmt einem die Overhauser-Lock-Regelung ab, indem sie das Feld so nachstellt, dass man wieder genau im Nulldurchgang der ESR-Linie sitzt. Hierfür verwendet sie die Modulationsspulen des Resonators, so dass der Feld-Frequenz-Lock von diesem Zusatzfeld nichts mitbekommt.

Da man beim Durchfahren der Kernresonanz mit der Radiofrequenz auch die Lage der ESR-Linie ändert (indem man das Zusatzfeld der Kerne ausschaltet) wird dies vom Overhauser-Lock ebenfalls ausgeregelt. Als eigentliches Messsignal wird daher in unserer Gruppe die vom Overhauser-Lock-Gerät zum Ausregeln benötigte Spannung verwendet. Diese lässt sich durch eine einmalige Eichung in Feldeinheiten umrechnen.

Zusammenfassend lassen sich also folgende Punkte als Voraussetzung zur Messung von

Donator-Signalen mit Hilfe der Overhauser-Technik auflisten:

- Stabile Temperatur-Verhältnisse, die sich mit Standard Methoden zur Regelung des He-Flusses, des Unterdrucks im System sowie zur Heizleistung erreichen lassen.
- Hohe RF-Feldstärken bei gleichzeitig hoher Güte des Resonators. Dies wird durch die Verwendung spezieller Probenhalter im dielektrischen Resonator möglich.
- Verwendung eines Doppel-Lock-Systems zur Verringerung des Feldrauschens, der Langzeitdrift und um zu verhindern, dass die Mitte der ESR-Linie verlassen wird.

Kapitel 3

Der Phosphor-Donator in Silizium

In diesem Abschnitt werden erste Messungen an einem Zentralkern mit Hilfe der Overhauser-Overhauser-Technik gezeigt. Das vom ^{31}P -Kern in Si:P erhaltene Signal wird systematisch unter Veränderung der Mikrowellen-Leistung, der Radiofrequenz-Leistung und der Temperatur untersucht. Es werden insbesondere die dabei auftretenden Unterschiede zu herkömmlichen Overhauser-Signalen dargestellt. Hier leisten vor allem die gepulsten Overhauserspektren einen wertvollen Beitrag. Die gewonnenen Erkenntnisse führen schließlich zu dem in Abschnitt 3.10 vorgestellten Modell zur Erklärung der gemessenen Signale. Das Modell erlaubt dann eine Anpassung der Daten und ermöglicht so die Bestimmung bisher unbekannter Größen.

3.1 Die Probe

Über die industrielle Bedeutung von Silizium muss hier eigentlich nichts gesagt werden: 98 Prozent der Verkäufe im globalen Halbleitermarkt betreffen Silizium¹. Zwar gibt es inzwischen schnellere Materialien wie GaAs oder andere III-V-Halbleiter. Doch sind die Kosten der Produktion von Bauelementen bei diesen Materialien erheblich höher. Außerdem existieren in der Siliziumtechnik sehr gute, für die Herstellung von Transistoren so wichtige Isolatoren wie SiO_2 und SiN . Daher gehen aktuelle Trends auch in Richtung des Materials SiGe. Es erlaubt schnellere Bauteile, die auf Silizium-Wafer aufgebaut und darum relativ günstig produziert werden können.

Eine Technik, die ebenfalls an Bedeutung gewinnt, ist das Dotieren von Silizium durch Neutronen-Beschuss. Dabei wird ein Silizium-Atom in ein Phosphor-Atom umgewandelt:



Die so erzielten Dotierungen sind außerordentlich homogen und eignen sich daher vor allem für den Einsatz in Hochleistungsbauelementen. Mit dem Bau des FRM-II-Reaktors

¹<http://physicsweb.org/article/world/13/2/9>

in München wird auch bald in Deutschland eine geeignete Neutronen-Quelle für eine solche Technik zur Verfügung stehen.

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen mit ca. $3 \cdot 10^{18}$ Phosphor-Atomen pro Kubikzentimeter dotierten ca. $1.5 \times 2.5 \times 0.5$ mm großen Einkristall.

In der ESR erhält man aufgrund der hohen Dotierung eine sehr starke, austauschverschmälerte [ande] Linie (s. rechtes Bild in Abb. (3.1)).

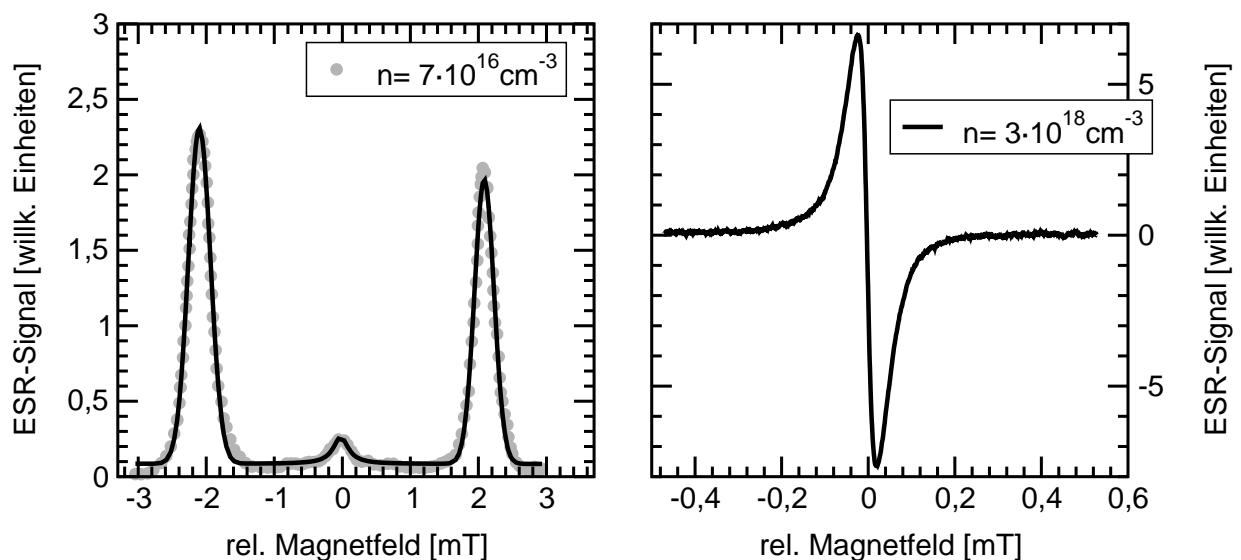


Abbildung 3.1: Links: ESR-Signal einer nieder dotierten Probe aus [feh1]. Der Lini-enabstand beträgt 4.2 mT. Rechts: ESR-Signal der in dieser Arbeit verwendeten hoch dotierten Probe. Die Linienbreite ist 0.04 mT.

Untersuchungen des Systems Si:P mit Hilfe der magnetischen Resonanz haben eine lange Tradition. Erste ESR-Messungen wurden von Portis, Kipp und Kittel 1953 an hoch dotierten Proben ($1 \cdot 10^{18}$ und $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) vorgestellt [port]. Sie bestimmten den g-Faktor der austauschverschmälerten Linie und maßen die temperaturabhängige Suszeptibilität. Es handelt sich dabei wie bereits in der Einleitung erwähnt um die erste ESR-Messung an einem Halbleiter überhaupt.

Ein Jahr später folgten dann Messungen an nieder dotierten Si:P-Proben ($5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) von Fletcher et al [flet]. Die Elektronen sind in diesen Systemen am Phosphor-Kern lokalisiert und man erhält ein Linienspektrum aus $2I+1$ Linien (s. linkes Bild in Abb. (3.1)). I ist dabei der Kernspin. Der Abstand der Linien ist durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung gegeben, deren Größe durch die effektive-Masse-Theorie von Kohn und Luttinger [koh1] [koh2] (s. Abschnitt 2.3) richtig berechnet werden konnte.

An höher dotierten Si:P-Proben ($8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) traten im ESR-Spektrum zusätzliche Linien auf, die nicht durch die Hyperfeinwechselwirkung zu erklären waren. Sie wurden von Slichter [sli] durch Phosphor-Cluster, deren Elektronen eine starke Austauschwechselwirkung zeigen, theoretisch beschrieben (s. auch [mori]).

Die von Kohn und Luttinger aufgestellte Theorie zur Bestimmung der Hyperfeinaufspaltung beruht im wesentlichen auf der Beschreibung der Elektronen-Wellenfunktion, deren Betragsquadrat die Größe der Aufspaltung bestimmt. Zur Überprüfung der Theorie führte Feher ENDOR (Elektron-Kern-Doppleresonanz) Experimente [feh1] an niedrig dotierten Proben durch und bestimmte so das Betragsquadrat der Wellenfunktion am Zentralkern und an den ihn umgebenden Siliziumkernen (Zur Unterscheidung zwischen der ENDOR- und der Overhauser-Technik s. Abschnitt 2.1). Außerdem untersuchte er die elektronischen Relaxationsprozesse [feh2] und die angeregten Zustände verschiedener Störstellen in Silizium [feh3].

Das Material galt schon zur damaligen Zeit als gut verstanden [koh3] und wurde daher als Modell-System zur Überprüfung elementarer Theorien (z.B. den Arbeiten von Pines, Bardeen und Slichter [pine] und von Abrahams [abha] zu den Relaxationsprozessen) herangezogen.

In neuerer Zeit spielte Si:P in der Untersuchung des Metall-Isolator-Übergangs [mott] eine große Rolle. Mit Hilfe der Dotierung ist es möglich, den Halbleiter praktisch kontinuierlich von einem Verhalten, das dem eines Isolators entspricht, bis hin zu einem metallischen Verhalten durchzustimmen. Die Donatorkonzentration bei der das Material metallisch wird, wird als kritische Konzentration bezeichnet. Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang, der durch die statistische Verteilung der Donator-Atome und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beeinflusst wird. Ziel der Untersuchungen ist ein theoretisches Modell zur Beschreibung des Phasenüberganges [sach]. Die magnetische Resonanz spielte dabei vor allem in der Bestimmung der elektronischen Suszeptibilität eine Rolle, wurde dabei später allerdings von den SQUID-Magnetometern abgelöst. Wichtige Kenngrößen für den Metall-Isolator-Übergang sind außerdem die elektrische Leitfähigkeit (eine Übersicht findet man in [loeh]), die spezifische Wärme [lak2] [paa1] und auch die optische Absorption im Fern-Infraroten [thom].

Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der Magnetischen Resonanz an Kernen in hochdotierten Proben dieses Systems. In [paa2] wird mit Hilfe der NMR die Relaxationsrate der ^{29}Si -Kerne gemessen. Durch Druck wird dabei die Dotierung verändert. Es konnten starke Abhängigkeiten der Relaxationsrate von der Temperatur und vom Magnetfeld beobachtet werden. Dieses Verhalten wird in [zgan] mit Hilfe eines Korringa-Verhaltens und eines neuen Modells der Kernspin-Relaxation über Singlets von lokalen elektronischen Momenten erklärt.

In [hir2] und [koba] wird ebenfalls die Kernspinresonanz von ^{29}Si in Si:P und auch in Si:As untersucht. Hier wird der Schwerpunkt auf die Größe und die beobachtete Verteilung in der Paramagnetischen Verschiebung der Kerne gelegt. Diese und die Arbeiten, die sich mit der magnetischen Resonanz an den Phosphor-Kernen befassen [allo] [jero], werden zum Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 3.9 noch ausführlicher besprochen werden.

Obwohl das Material Si:P nun schon seit über 50 Jahren mit den verschiedensten Methoden der Physik untersucht wurde, taucht es noch immer in aktuellen Gebieten der Physik auf.

- *Nanophysik.* Mit Hilfe der ESR wurden die Auswirkungen von «quantum confinement» in Silizium-Nanokristallen auf die elektronische Struktur des Phosphor-Donators untersucht [paw].
- *Laserphysik.* Es wurde die Lasertätigkeit des Materials im Fern-Infraroten durch Besetzungsinversion der Energieniveaus des Donatoratoms in Silizium entdeckt [orlo].
- *Rastersondenverfahren.* Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie konnten einzelne Phosphor-Atome auf Siliziumoberflächen sichtbar gemacht werden [trap] (s. Abb. (3.2)).

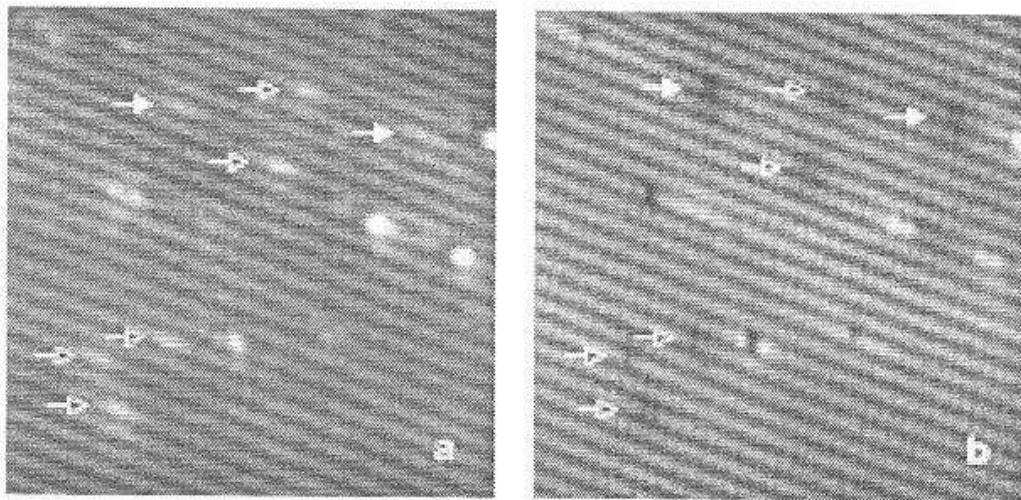


Abbildung 3.2: STM einer $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ großen (111) Oberfläche von Phosphor-dotiertem Silizium ($6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) aus [trap]. Die Bilder wurden simultan mit positiver (linkes Bild a) und negativer Probenspannung (rechtes Bild b) aufgenommen. Man sieht die obersten Atomreihen des Siliziums in $[01\bar{1}]$ -Richtung und einige Defekte. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Defekte konnten von den Autoren als Phosphor-Kerne der obersten beiden Atomlagen identifiziert werden.

- *Quantum Computing.* B. E. Kane machte einen Vorschlag, wie man einen Quanten-Computer auf der Basis von Phosphor-dotiertem Silizium aufbauen könnte [kane]. Die Spins der Phosphor-Kerne sind dabei die «Quanten-Bits». Die Manipulation der Bits erfolgt sowohl über die Hyperfein- als auch die Austauschwechselwirkung durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld. Dazu müssten sogenannte Gate-Elektroden auf das Material aufgebracht werden (s. Abbildung (3.3)), die einmal exakt über einem Donator und andererseits genau zwischen zwei Donatoren liegen müssten. An diese Gates werden Spannungen relativ zu einer rückseitig aufgebrachten Elektrode angelegt. Damit soll dann quasi die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an

den Gates beeinflusst werden. Über die Hyperfeinwechselwirkung ließe sich so die Resonanzfrequenz der Phosphor-Kerne und über die Austauschwechselwirkung die Kopplung benachbarter Kerne von außen steuern.

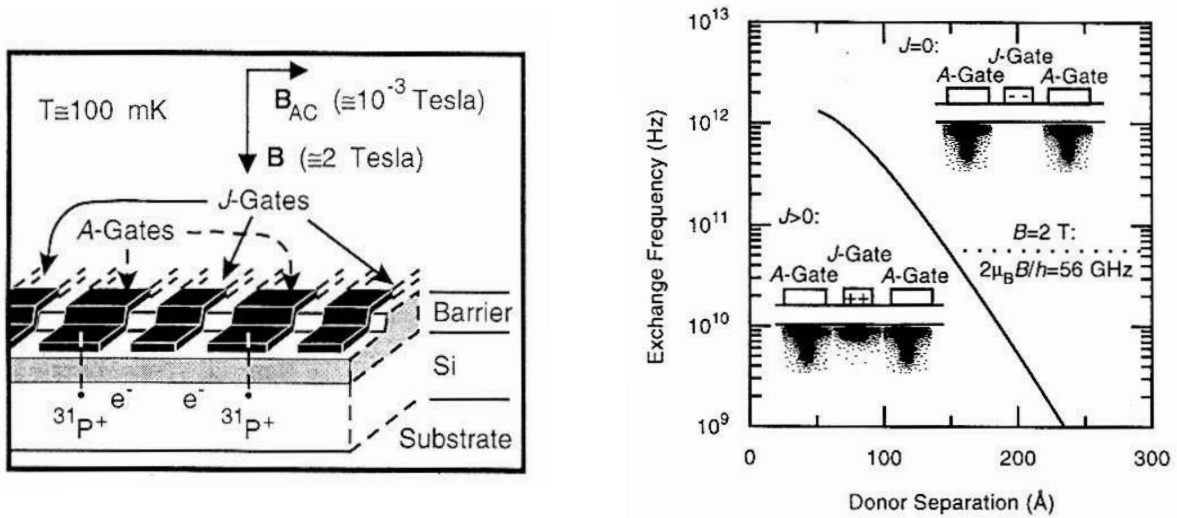


Abbildung 3.3: Zur Realisierung eines Quantencomputers nach [kane]. *Links:* Bauelement zur Realisierung eines Quantencomputers (Aus [kane]). Die Gate-Elektroden dienen zur Manipulation der Phosphor-Kernspins, die die Qubits darstellen. *Rechts:* Schematische Darstellung der Wirkung der Gatespannungen auf das Donatorelektron (Aus [kane]). Das A-Gate soll die Hyperfeinwechselwirkung und das J-Gate die Austauschkopplung (hier ausgedrückt als «exchange frequency») der Elektronen steuern.

Man ist heutzutage von der Realisierung eines solchen Konzepts noch weit entfernt. Der Vorschlag stellt höchste Anforderungen an die Strukturierung und die Reinheit des Materials. Außerdem ist eine ortsgenaue Dotierung erforderlich, die mit Standardmethoden, wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, nicht zu erreichen ist. Trotzdem ist es fruchtbar, einen solchen Vorschlag zu diskutieren und die Möglichkeiten seiner Realisierung zu untersuchen. Aufbauend auf Kanes Vorschlag existieren bereits Vorschläge zur Realisierung eines Quantencomputers in einer Silizium-Germanium Heterostruktur [rutg], deren technologische Hürden deutlich niedriger zu sein scheinen.

Das große Wissen über das Material einerseits und das noch immer große Interesse an neuen Erkenntnissen über das Material andererseits machen Phosphor-dotiertes Silizium zu einem idealen Modellsystem, an dem die Spektroskopie des Zentralkernes mit Hilfe der Overhauser-Technik in Angriff genommen werden kann. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Kenntnis der Hyperfeinkopplungskonstanten. Ein Ziel der Messungen ist, zu klären, ob die Overhauser-Technik in der Lage ist, den Zentralkern zu messen und ob aus den Messergebnissen eventuell Einsichten in die atomare Welt des Donators gewonnen werden

können, die bislang nicht oder nur mit hohem Aufwand zugänglich waren. Interessant im Hinblick auf die evtl. Verwendung des Materials als Modellsystem für einen Quantencomputer ist dabei vor allem die statistische Verteilung des Donators im Silizium-Gitter und die Auswirkungen auf die Kopplung der Kerne an das Elektronensystem. Die experimentellen Erkenntnisse an diesem System lassen sich dann auf Donatorsysteme übertragen, in welchen die Konzentration unbekannter Donatoren im Bereich des starken Austausches liegt.

3.2 Das Doppelresonanz-Signal des Phosphors

Der Phosphorkern hat gegenüber vielen anderen ebenfalls in der Overhauser-Technik untersuchten Kernen den Vorteil, dass man seine Wechselwirkung mit den Elektronen (Hyperfeinwechselwirkung) aus Messungen an nieder dotierten Si:P-Proben [feh1] kennt.

Die Wechselwirkung in solchen Systemen ist aufgrund der s-artigen Leitungselektronen isotrop und wird durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung A , also durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(\vec{r}_k)|^2$ des Elektrons am Kernort \vec{r}_k , dominiert. Sie wurde zu 117.5 MHz bestimmt (s. oben). Dies ermöglicht eine Abschätzung der Overhauser-Verschiebung D . Sie kann relativ zum angelegten Magnetfeld als Produkt aus den Termen «thermischer Endwert D_0 » und «Verstärkung durch dynamische Kernspinpolarisation V' » beschrieben werden:

$$D = D_0 \cdot V'. \quad (3.2)$$

Der erste Term beschreibt dabei die Verschiebung der Resonanzlage der Elektronen in der ESR durch das Feld, das die Kerne aufgrund der Boltzmann-Besetzung der beteiligten Niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht erzeugen. Er ist abhängig von der Hyperfeinwechselwirkung (s. Abschnitt 2.1) und lässt sich bei einer Temperatur von 8 K zu

$$D_0 = 1.087 \cdot 10^{-7} \quad (3.3)$$

berechnen.

Ohne die dynamische Kernspinpolarisation (DNP) wäre das Signal also nur ca. 0.1 ppm des äußeren Feldes groß und läge damit an der Messgrenze einer Doppelresonanzapparatur. Die Verstärkung durch die dynamische Kernspinpolarisation ist daher der für die Overhauser-Technik entscheidende Effekt. Er wird näher in Abschnitt 2.1 und 3.3 behandelt. Hier soll nur erwähnt werden, dass die Größe der Verstärkung V' von den g-Faktoren des untersuchten Kernes und der Elektronen abhängt. Für den Phosphor-Kern in Silizium beträgt er maximal 1621.

Im Falle einer voll wirksamen dynamischen Kernspinpolarisation hätte man damit ein Signal von 180 ppm des äußeren Feldes, bei $B_0 = 0.35$ T also $63 \mu\text{T}$. Diesen Wert wird man in der Praxis allerdings nicht messen können, da er nur bei einer vollständigen Sättigung des Elektronensystems (s. Abschnitt 3.3) erreicht werden kann. Die gemessene Overhauser-Verschiebung ist also von der Mikrowellen-Leistung abhängig.

Darüberhinaus wird der gemessene Wert auch von der Leistung der Radiofrequenz abhängen. Reicht diese nämlich nicht aus, um die Polarisation der Kerne vollständig abzubauen (d. h. eine Gleichbesetzung der Niveaus und damit eine Sättigung des Kernübergangs zu erreichen), so wird aufgrund der Messtechnik (s. Abschnitt 2.1) nur ein Teil der Overhauser-Verschiebung gemessen. Die Sättigung ist umso schwieriger zu erreichen, je kürzer die Relaxationszeiten der gemessenen Kerne sind. Da die Relaxationszeiten von der Kopplung an die Elektronen bestimmt werden, vergrößert eine starke Kopplung zwar den thermischen Endwert, verkleinert aber gleichzeitig das Signal durch kürzere Relaxationszeiten. Dies ist der Grund dafür, dass der Zentralkern in der Overhauser-technik so schwierig zu messen ist, seine Kopplung an das Elektronensystem ist stark.

Auf die Abhängigkeiten des Signals von der Mikrowellen (MW)- und Radiofrequenz (RF)-Leistung wird in den Abschnitten 3.3 und 3.5 näher eingegangen.

Ein von den Phosphor-Kernen erhaltenes Signal zeigt Abbildung (3.4). Es wurde bei hoher Mikrowellen- und hoher Radiofrequenz-Leistung aufgenommen. Das Signal ist nur ca. $0.3 \mu\text{T}$ groß und damit weit von dem oben abgeschätzten Maximalwert entfernt. Die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur liegt hier bei ca. 1 ppm.

Für eine systematische Untersuchung des Signals sind daher die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Maßnahmen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, das hier nur bei ca. 4 liegt, zwingende Voraussetzung.

Das Signal zeigt einen starken Untergrund (Baseline), der von der thermischen Belastung des Resonators durch die hohe RF-Feldstärke verursacht wird. Sie ist frequenzabhängig und wird auch von den beiden Lock-Systemen nicht verhindert. Für eine genaue Analyse des Signals muss der Untergrund vom eigentlichen Signal entfernt werden, ohne

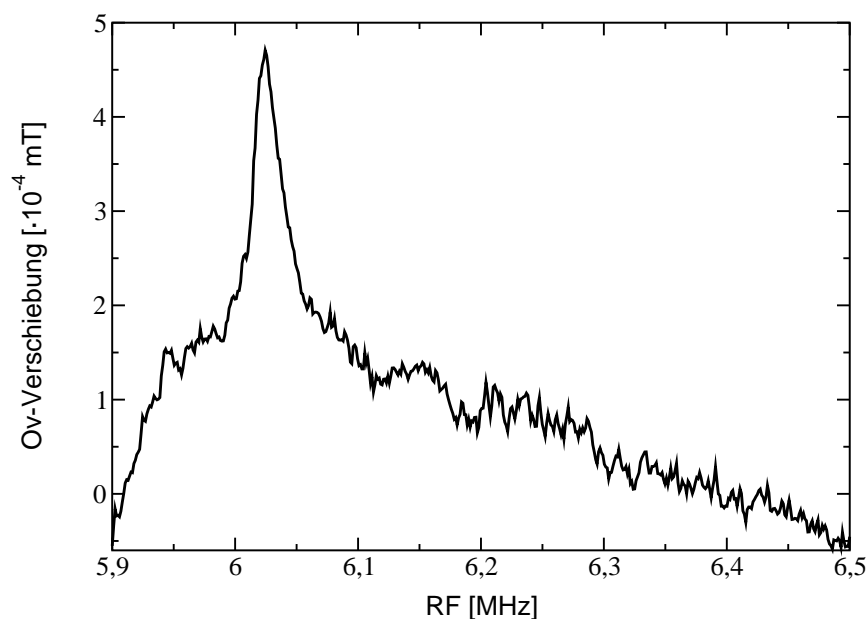


Abbildung 3.4: Signal des Phosphorkernes bei hoher RF- und MW-Leistung.

dabei die Linienform zu verfälschen. Hierzu wurden zunächst Messungen durchgeführt, die die thermischen Effekte ausschalten. Sie werden im Folgenden als *Sprungmessungen* bezeichnet.

Das Verfahren beruht auf dem Unterschied im zeitlichen Verhalten des Signals und der Erwärmung des Resonators. Während thermische Prozesse relativ langsam sind, ist die Relaxation der Kerne und damit der Abfall des Signals schnell.

Man wählt eine Bezugsfrequenz außerhalb der Linie, an der das Signal der Kerne Null ist. Springt man nun an jedem Messpunkt zu dieser Bezugsfrequenz, so ist das dort aufgenommene Signal nur das durch die Erwärmung des Resonators am Messpunkt entstandene. Die Kerne sind nämlich während des Sprungs bereits relaxiert und liefern somit keinen Signalbeitrag mehr. Das am Bezugspunkt aufgenommene Signal wird dann vom Signal am aktuellen Messpunkt abgezogen. Das Ergebnis ist ein um den frequenzabhängigen thermischen Untergrund bereinigtes Signal.

Voraussetzung für diese Sprungmessung ist lediglich, dass die Sprungzeit schneller als die thermische Zeitkonstante des Systems und langsamer als die Relaxationszeit der Kerne ist.

Abbildung (3.5) zeigt das Ergebnis einer solchen Sprungmessung im Vergleich zur normalen Messung. Wie deutlich zu sehen ist, kann der Untergrund mit dieser Methode praktisch vollständig eliminiert werden. Das scheinbar höhere Rauschen liegt an einer kürzeren

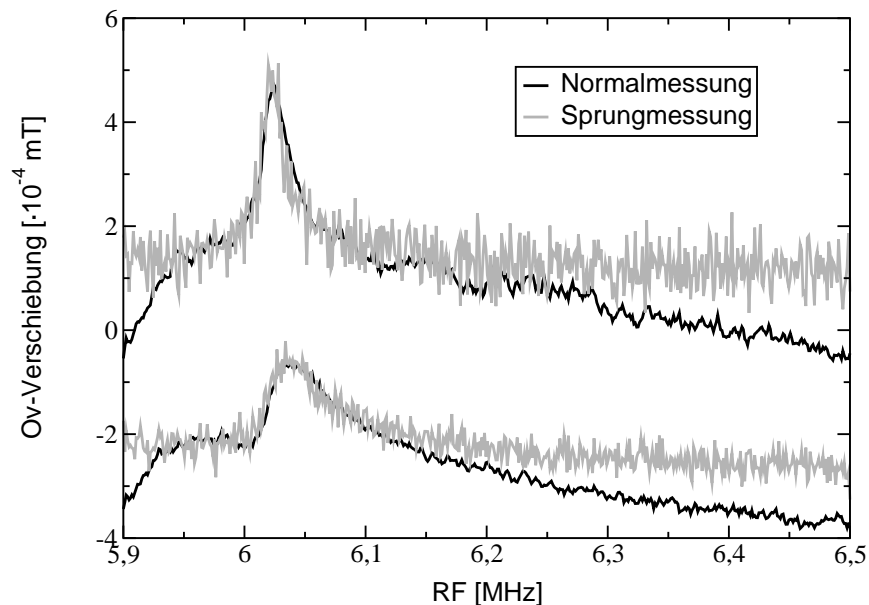


Abbildung 3.5: Vergleich der Sprungmessung zur Beseitigung des thermischen Untergrunds mit einer normalen Messung bei hoher (oben) und niedriger (unten) MW-Leistungen.

Integrationszeit des Lock-Ins, die nötig ist, damit die kurzen Aufnahmezeiten der Signale an Bezugs- und Messpunkt möglich sind.

Leider ist dadurch die Messdauer dieses Verfahrens so lang, dass es sich nicht als Standard-Messverfahren eignet. Die Ergebnisse können aber verwendet werden, um die rechnerische Korrektur des Untergrunds einer Messung zu überprüfen. In Abbildung (3.6)

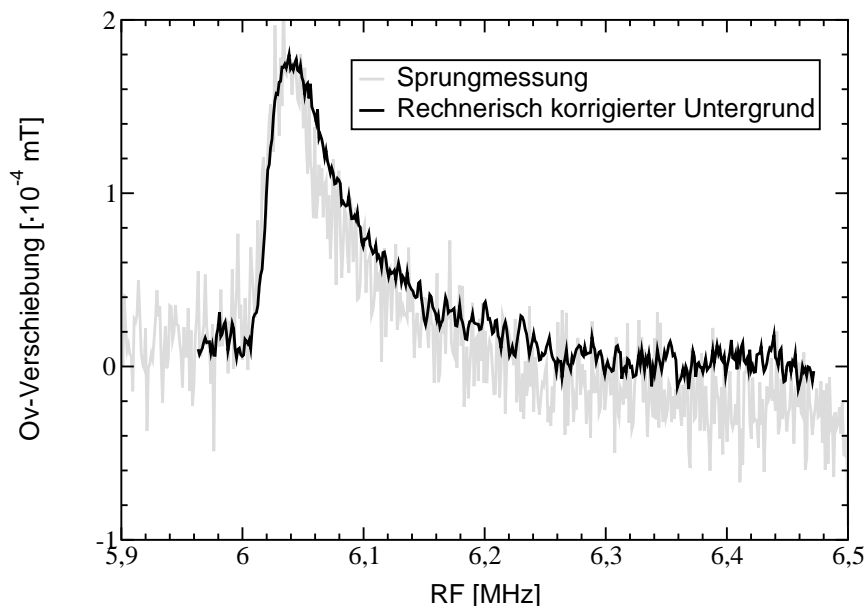


Abbildung 3.6: Vergleich der Sprungmessung mit einer rechnerisch korrigierten Messung.

ist der Vergleich einer so korrigierten Messung mit einer Sprungmessung gezeigt. Es wird deutlich, dass die rechnerische Korrektur die Signalform nicht beeinflusst.

Das Signal hat oberflächlich betrachtet eine in der Overhauser-Spektroskopie häufig beobachtete Form [reis] [vid]. Es handelt sich dabei um eine Lorentzkurve, deren abfallende Flanke von einem exponentiellen Zerfall überlagert wird. Eine solche Linienform tritt immer dann auf, wenn die Relaxationszeit der beobachteten Kerne größer ist als die zum Durchfahren der Linie notwendige Zeit.

Da für die Phosphor-Kerne aber kurze Relaxationszeiten erwartet werden, ist eine solche Linienform ungewöhnlich. Zur Überprüfung der Linienform wurden daher Spektren aufgenommen, bei denen die Radiofrequenz nicht wie sonst üblich erhöht sondern erniedrigt wurde. Man nähert sich also von der anderen Seite der Resonanzposition.

Wird die langsam abfallende Flanke durch Relaxation der Kerne verursacht, so muss diese nun zu kleineren Frequenzen zeigen. Wie in Abbildung (3.7) zu sehen ist, zeigt die Flanke auch bei der Rückwärtsmessung zu hohen Frequenzen hin. Sie wird also nicht durch eine Relaxation der Kerne verursacht. Vielmehr scheinen dort Resonanzpositionen von Kernen zu liegen, die für das Signal verantwortlich sind. Dies ist ein völlig anderes Verhalten als es zum Beispiel die Silizium-Kerne zeigen (s. Abschnitt 3.8).

Die Messungen am Phosphor-Zentralkern ergeben also ein für die Overhauser-technik ungewöhnliches Signal. Es ist deutlich kleiner als die Abschätzung erwarten ließ und scheint

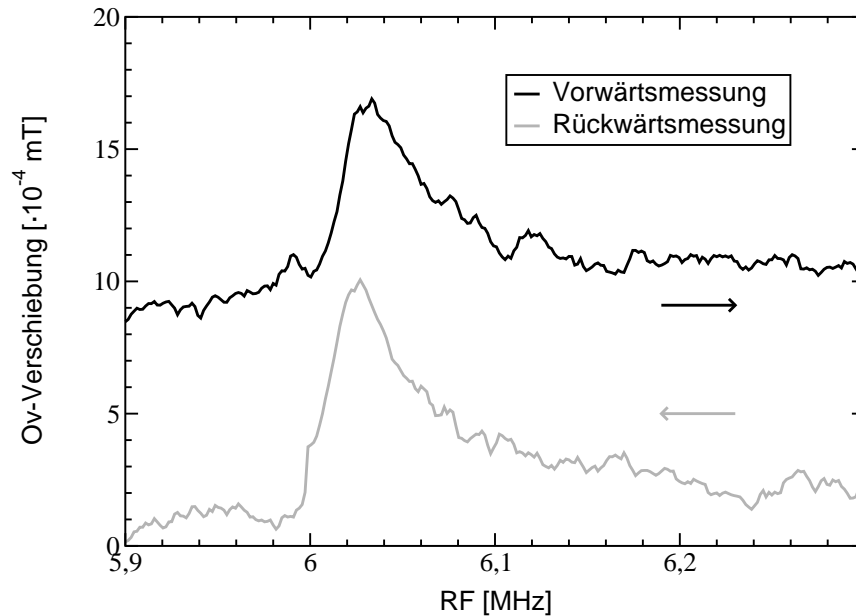


Abbildung 3.7: Vergleich der Phosphor-Signale bei Vorwärts- und Rückwärtsmessung. Da die lang auslaufende Flanke auch bei der Rückwärtsmessung zu hohen Frequenzen zeigt, kommt sie nicht durch eine Relaxation der Kerne zustande.

durch eine Verteilung der Kerne über einen gewissen Frequenzbereich zustande zu kommen. Zur weiteren Klärung sind systematische Messungen notwendig, die in den nächsten Abschnitten gezeigt werden.

3.3 Abhängigkeit des Signals von der Mikrowellenleistung

Betrachtet man ein zeemanaufgespaltenes Energieniveauschema im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind die beteiligten Niveaus nach Boltzmann besetzt. Im Falle des hier betrachteten Elektronenspins hat man ein Zweiniveausystem Spin up und Spin down. Je nach Vorzeichen des g-Faktors der Elektronen führt die unterschiedliche Besetzung der Niveaus zu einer Polarisierung entlang der durch das Magnetfeld vorgegebenen Vorzugsrichtung oder entgegengesetzt dazu. Durch das Einstrahlen von Mikrowellen geeigneter Frequenz werden nun Elektronenspins so umgeklappt, dass der Besetzungsunterschied und damit die Polarisierung abgebaut wird. Die Relaxation der Elektronenspins wirkt diesem Prozess entgegen. Der Grad bis zu dem der Besetzungsunterschied abgebaut werden kann wird in der magnetischen Resonanz durch den Sättigungsparameter s_{mw} beschrieben. Er hängt von der Stärke des Mikrowellenfeldes und den Relaxationszeiten der Elektronen ab. Man spricht von vollständiger Sättigung, wenn Gleichbesetzung vorliegt. Die Polarisierung ist dann Null und der Sättigungsparameter eins.

In der Overhauser-Spektroskopie spielt die ESR-Sättigung eine entscheidende Rolle. Sie bestimmt nicht nur die Größe der Overhauser-Verschiebung über die dynamische Kernspinpolarisation

$$D = D_0 \cdot (1 + V \cdot s_{mw}). \quad (3.4)$$

Sie hat über die Paramagnetische Verschiebung

$$K = K_0 \cdot (1 - s_{mw}) \quad (3.5)$$

auch einen Einfluss auf die Lage der Kernresonanzlinie (s. Abschnitt 2.2). Je größer die Mikrowellen-Sättigung ist, desto größer ist die Overhauser-Verschiebung und desto kleiner ist die Paramagnetische Verschiebung. Misst man also das Overhauser-Signal in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung, so sollte die Amplitude mit steigender Leistung zunehmen und die Lage immer mehr der über den g-Faktor berechneten gleichen.

Eine solche Abhängigkeit zeigt Abbildung (3.8) für das Phosphorsignal. Die Mikrowellenleistung ist hier als Dämpfung in dB angegeben. Je geringer der Dämpfungswert, umso höher ist die Leistung.

Wie erwartet nimmt die Amplitude des Signals mit sinkender Leistung und damit kleiner werdendem Sättigungsparameter ab und die Lage der Linie verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Gleichzeitig erkennt man eine Zunahme der Linienbreite. Dies ist ungewöhnlich. Beim Overhausersignal handelt es sich ja letztendlich nur um ein «normales» Kernresonanzsignal. Dieses sollte mit Abnahme der Leistung und damit der Sättigung des Systems eher eine Verringerung der Linienbreite zeigen, da die Sättigung eines Systems nach den Lösungen der Blochschen Gleichungen im Allgemeinen zu einer Verbreiterung führt. Die

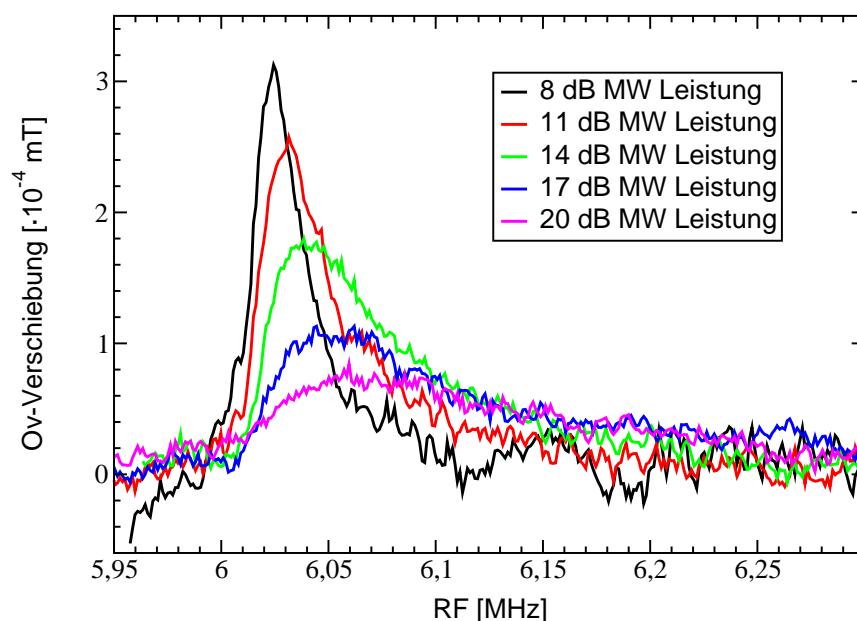


Abbildung 3.8: Verhalten des Phosphorsignals bei unterschiedlicher MW-Leistung bzw. -Dämpfung.

Breite des Signals bei halber Höhe ist in Abbildung (3.9) als Funktion der MW-Leistung dargestellt. Sie nimmt mit sinkender Leistung (also steigendem Dämpfungswert) annähernd um einen Faktor sieben zu!

Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei den untersuchten Signalen nicht einfach um eine Gauss- oder Lorentzkurve handelt. Im letzten Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass es sich möglicherweise um das Signal einer Verteilung von Kernen über einen gewissen Frequenzbereich handelt. Das Signal wäre dann eine Überlagerung vieler einzelner Signale.

Die Mikrowellenabhängigkeit zeigt nun, dass sich diese Überlagerung offensichtlich über die Mikrowelle beeinflussen lässt. Die Verteilung der Kerne auf die verschiedenen Resonanzfrequenzen scheint mit steigender Leistung schmaler zu werden.

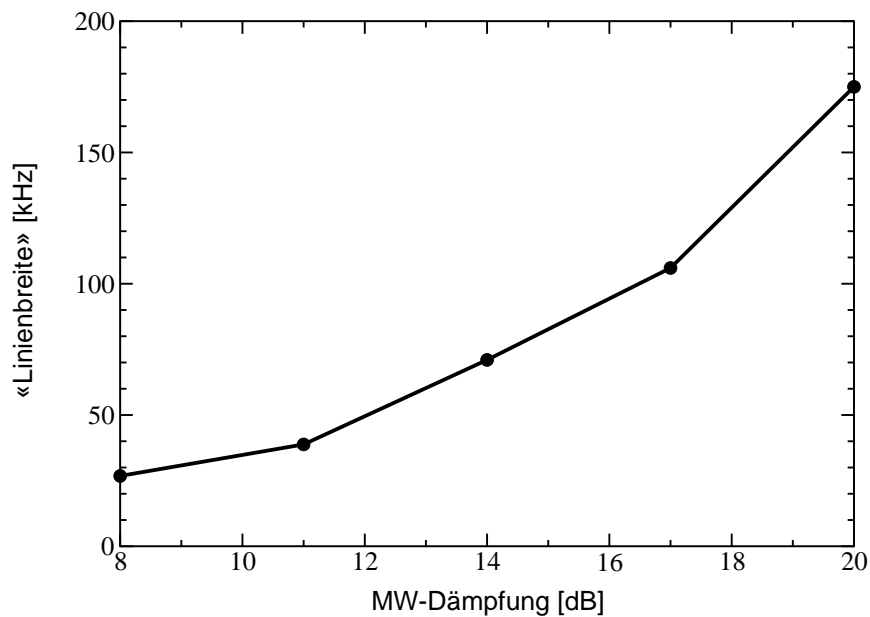


Abbildung 3.9: «Linienbreite» des Phosphorsignals bei unterschiedlicher MW-Leistung bzw. -Dämpfung. Die starke Zunahme mit abnehmender Leistung ist ungewöhnlich.

Eines der Ziele der Overhauserspektroskopie ist die Bestimmung der Hyperfeinstrukturwechselwirkung in austausch- oder bewegungsverschmälerten Elektronensystemen. Sie gibt Informationen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort und damit über die Wellenfunktion des Elektrons. Sie steckt sowohl im thermischen Endwert D_0 als auch in der Paramagnetischen Verschiebung. Ein Overhauserspektrum liefert einem also gleichzeitig zwei Größen, die die Bestimmung der Hyperfeinkopplung erlauben: Die Amplitude der Overhauserverschiebung auf der y-Achse und die Paramagnetische Verschiebung auf der x-Achse.

Eine Bestimmung anhand der Formeln (3.4) und (3.5) setzt allerdings die Kenntnis des Mikrowellen-Sättigungsparameters s_{mw} voraus.

3.3.1 Bestimmung des Mikrowellen-Sättigungsparameters

Wie oben bereits erwähnt beschreibt er die Abnahme der elektronischen Polarisation vom Wert im thermodynamischen Gleichgewicht zu Null hin. Da die elektronische Wellenfunktion in Systemen wie dem hier untersuchten Si:P weit ausgedehnt ist (s. Abschnitt 2.3), die Elektronen also über viele Kerne mitteln, müssen Ensemblemittelwerte $\langle I_z \rangle$ und $\langle S_z \rangle$ der Polarisation betrachtet werden (s. dazu [den2]). Damit gilt für den Sättigungsparameter

$$s_{mw} = \frac{\langle S_z \rangle_0 - \langle S_z \rangle}{\langle S_z \rangle_0}, \quad (3.6)$$

wobei der Index 0 für das thermodynamische Gleichgewicht steht.

Der so definierte Sättigungsparameter ist eins für vollständige Sättigung (keine Polarisation) und Null für verschwindende Sättigung (maximale Polarisation im thermodynamischen Gleichgewicht).

Aus der Lösung der Blochschen Gleichungen (s. [wert]) lässt sich ableiten, wie der Sättigungsparameter mit der Feldstärke B_1 der Mikrowelle und der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und der transversalen Relaxationszeit T_2 der Elektronen zusammenhängt. Es gilt:

$$s_{mw} = \frac{(B_1\gamma)^2 T_1 T_2}{1 + (B_1\gamma)^2 T_1 T_2}, \quad (3.7)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist.

Bei Kenntnis der Relaxationszeiten und der Mikrowellenfeldstärke ließe sich jetzt also s_{mw} berechnen. Da diese Kenntnisse aber nicht vorlagen und auch keine Möglichkeit zum Messen der Relaxationszeiten bestand, wurde ein anderer Weg zur Bestimmung des MW-Sättigungsparameters gewählt.

Dazu schreibt man Gleichung (3.4) mit Hilfe von Gleichung (3.7) als

$$D = D_0 \left(1 + V \cdot \frac{(B_1\gamma)^2 T_1 T_2}{1 + (B_1\gamma)^2 T_1 T_2} \right) = D_0 \left(1 + V \frac{\beta P_{mw}}{1 + \beta P_{mw}} \right), \quad (3.8)$$

wobei in β jetzt alle unbekanntenen Größen zusammengefasst sind.

Trägt man also die Amplitude des Overhauser-Signals über der MW-Leistung P_{mw} auf, so lässt sich über eine Anpassung an Gleichung (3.8) der Parameter β und mit diesem dann s_{mw} bestimmen.

Da man es bei den Phosphor-Kernen mit dem Signal einer Verteilung zu tun hat, das darüberhinaus noch ein schlechtes Signal zu Rausch-Verhältnis aufweist, ist dieses Signal für eine solche Analyse nicht besonders gut geeignet.

Der ESR-Sättigungsparameter hängt jedoch nur von elektronischen Eigenschaften und der eingestrahlten Mikrowellenleistung ab. Daher ist es möglich, die Anpassung an Gleichung (3.8) auch mit der Mikrowellenabhängigkeit der Amplitude des Signals der Siliziumkerne durchzuführen. Dieses hat ein weit besseres Signal-Rausch-Verhältnis (s. Abschnitt 3.8) und ist über einen größeren Leistungsbereich messbar, was eine Anpassung sehr erleichtert. Im linken Teil der Abbildung (3.10) ist die Amplitude des Silizium-Signals zusam-

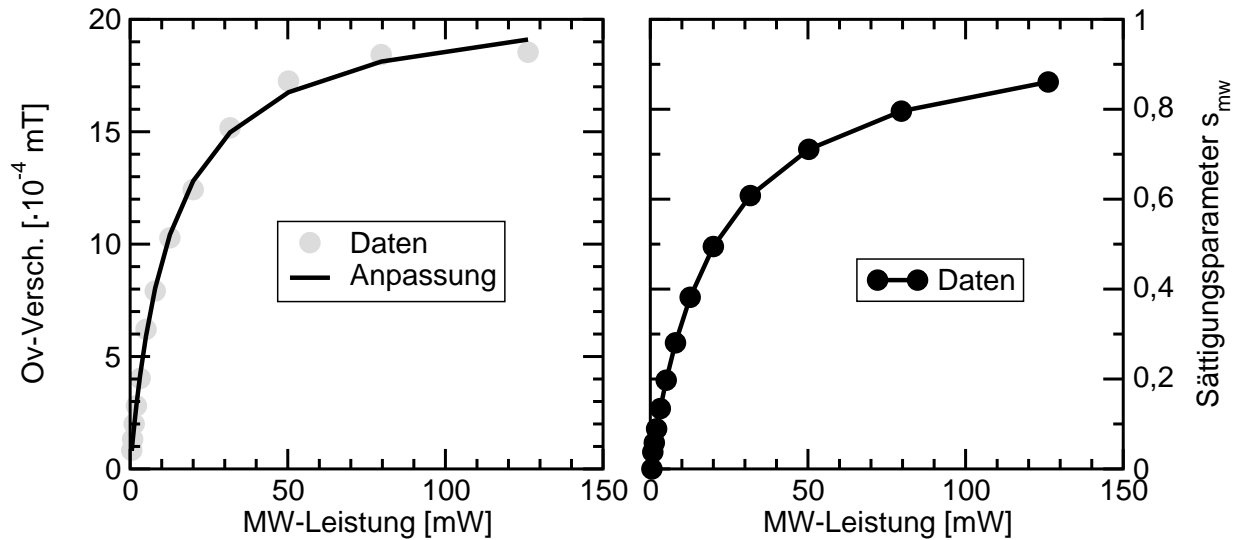


Abbildung 3.10: Experimentelle Bestimmung des ESR-Sättigungsparameters über das Overhauser-Signal der Silizium-Kerne. *Links:* Anpassung der Daten an Gleichung (3.8). *Rechts:* So bestimmtes s_{mw} .

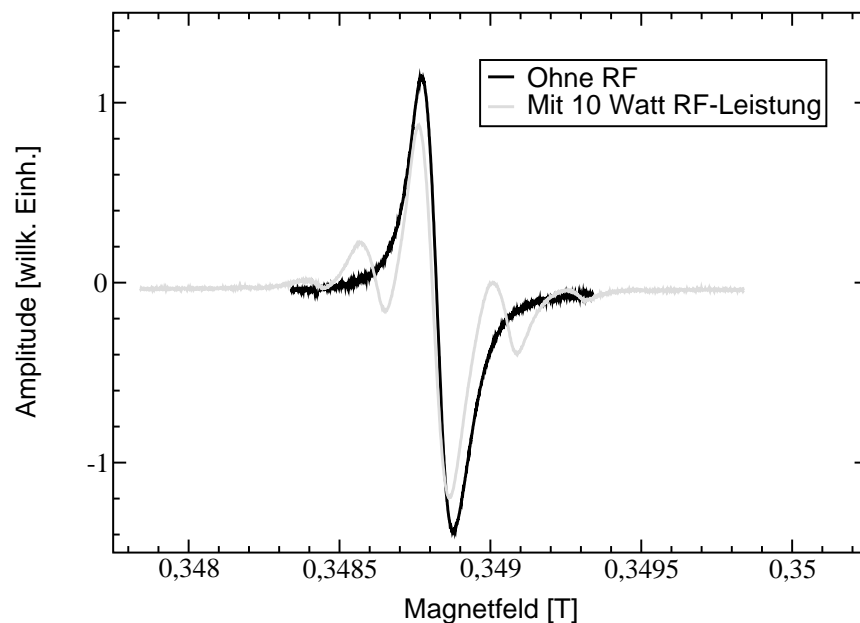


Abbildung 3.11: Vergleich einer ESR-Linie mit und ohne Einstrahlung von RF bei hoher Leistung. Die bei hohen Leistungen auftretenden Seitenbanden erschweren die Übertragung des am Silizium-Kern bei kleinen Leistungen bestimmten Sättigungsparameters auf die Verhältnisse beim Phosphor-Kern.

men mit einer Anpassung an Gleichung (3.8) gezeigt. Im rechten Teil der Abbildung ist als Ergebnis der Anpassung gezeigt, welcher MW-Sättigungsparameter bei einer bestimmten Leistung erreicht wird.

Prinzipiell sind die so ermittelten Werte direkt auf die Messungen am Phosphor-Kern übertragbar. Leider ist es in der Praxis aber so, dass zur Messung des Phosphor-Signals drei- bis zehnmal so hohe RF-Leistungen als beim Siliziumkern erforderlich sind. Dies hat zwar theoretisch keinen Einfluss auf den ESR-Sättigungsparameter. Praktisch führt die hohe Leistung aber zu Seitenbanden in der ESR, die durch eine Feld- oder Frequenzmodulation innerhalb des Resonators zustande kommen (s. Abbildung 3.11). Dadurch vermindert sich die in der Mittellinie zur Verfügung stehende und für die Overhauser-Spektroskopie entscheidende Leistung und damit auch die Sättigung.

Die Seitenbanden können durch korrekte Orientierung des Loops senkrecht zum B_0 -Feld zwar minimiert werden. Ganz vermieden werden können sie aber nicht. Auch die Verwendung einer zweiseitig beschichteten Platine als Probenhalter konnte hier keine Abhilfe schaffen. Zwar ist die Spule dann planar und damit optimal ausrichtbar. Doch das Problem einer Verkippung des gesamten Probenhalters relativ zur Achse des Resonators und damit zu B_1 bleibt nach wie vor bestehen.

Um nun einen wirklich verlässlichen Wert des MW-Sättigungsparameters für die Phosphor-Messungen zu haben, müsste also das Siliziumsignal mit der gleichen RF-Leistung wie das Phosphorsignal gemessen werden. Dies ist aber nicht möglich, da dann der Kernübergang so stark gesättigt ist, dass keine Mikrowellenabhängigkeit der Amplitude mehr gemessen werden kann.

Es wurde daher eine zweite Methode zur Bestimmung von s_{mw} benutzt, um herauszufinden, wie stark das Auftreten der Seitenbanden bei hohen RF-Leistungen die über die Siliziumkerne bestimmten Sättigungswerte verändert. Die Methode nutzt die Verbreiterung einer homogenen Lorentzlinie, wie sie in der ESR an Si:P auftritt, um den Sättigungsparameter zu bestimmen. Sie wird im Folgenden kurz erläutert.

Die Linienform einer abgeleiteten Lorentzlinie dY lässt sich unter Verwendung von s_{mw} und dem Magnetfeld B als Variable darstellen als (s. [pool] Kap. 13C)

$$dY(B) = \frac{16(B - B_0)\gamma T_2 (s_{mw} - 1)^2 B_1 dY^0}{3^{\frac{3}{2}} [1 + (s_{mw} - 1)(B - B_0)^2 \gamma^2 T_2^2]^2}. \quad (3.9)$$

dY^0 ist dabei die Amplitude für den Grenzfall sehr kleiner MW-Leistung, also für Sättigung Null. Die Peak-Peak Linienbreite ΔB_{pp} einer solchen Kurve ist durch ΔB_{pp}^0 und dem Sättigungsparameter s_{mw} gegeben:

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_{pp}^0 \cdot (1 - s_{mw})^{-\frac{1}{2}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta B_{pp}}{\Delta B_{pp}^0} = (1 - s_{mw})^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.10)$$

Andererseits gilt Gleichung (3.7). Wird also das Verhältnis der Linienbreiten zum Quadrat über der MW-Leistung aufgetragen, so erhält man die Gerade

$$y = 1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2 = 1 + \beta \cdot P_{mw}. \quad (3.11)$$

Die Steigung liefert den Parameter β , der alle Unbekannten zusammenfasst, und s_{mw} ist berechenbar. Das Vorgehen ist in Abbildung (3.12) dargestellt.

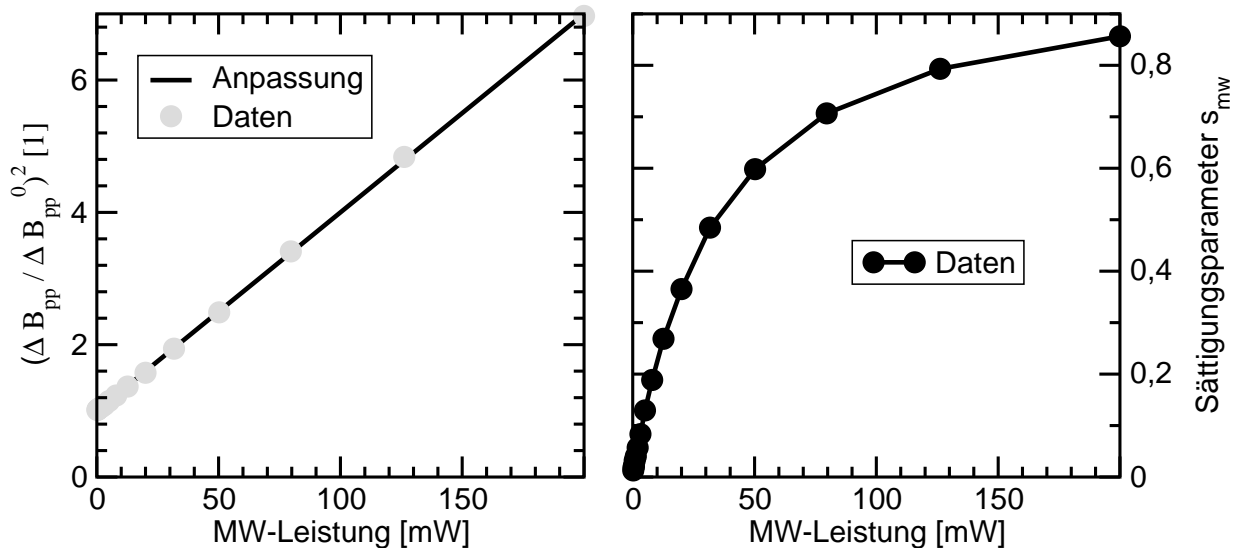


Abbildung 3.12: Bestimmung des MW-Sättigungsparameters über die Linienbreite der ESR. *Links:* Darstellung des Quadrats der Linienbreite nach Gleichung (3.10) und (3.11). *Rechts:* Ergebnis.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die ESR-Linienbreite auch mit RF-Einstrahlung bestimmt werden kann, sofern die Frequenz groß genug ist, so dass die Seitenbanden außerhalb der Linienbreite liegen. Es kann also praktisch der MW-Sättigungsparameter unter Berücksichtigung der Seitenbanden bestimmt werden.

Es liegen nun also zwei voneinander unabhängige Methoden zur Bestimmung des MW-Sättigungsparameters vor. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Auswirkung der Seitenbanden zu untersuchen. In Abbildung (3.13) ist das Ergebnis der beiden Methoden einander gegenübergestellt.

Aus dem Vergleich der Sättigungswerte ist zunächst einmal deutlich die erwartete Verringerung des Sättigungsparameters durch das Auftreten der Seitenbanden zu erkennen. Dieser Effekt sollte auf jeden Fall berücksichtigt werden. Zu sehen ist allerdings auch, dass die Bestimmung über die ESR selbst ohne Einstrahlung von RF um ca. 10 Prozent von derjenigen über die Doppelresonanz abweicht. Da beide Messungen bei niedriger bzw. ohne RF-Einstrahlung durchgeführt wurden, sollten sich hier eigentlich die gleichen Werte ergeben.

Es muss jedoch beachtet werden, dass die Bestimmung von β über die Anpassung an die Daten der Siliziumkerne stark von den Werten bei hohen Leistungen abhängt (s. Abbildung (3.10)). Leider war es bei der Messung nicht möglich, Daten bei 150 mW und mehr MW-Leistung aufzunehmen, so dass hier eine mögliche Fehlerquelle liegt.

Es ist nicht ohne weiteres zu klären, welche der bestimmten Werte die richtigen sind. Die absolute Bestimmung des MW-Sättigungsparameters ist damit nur auf 10 bis 15 Prozent

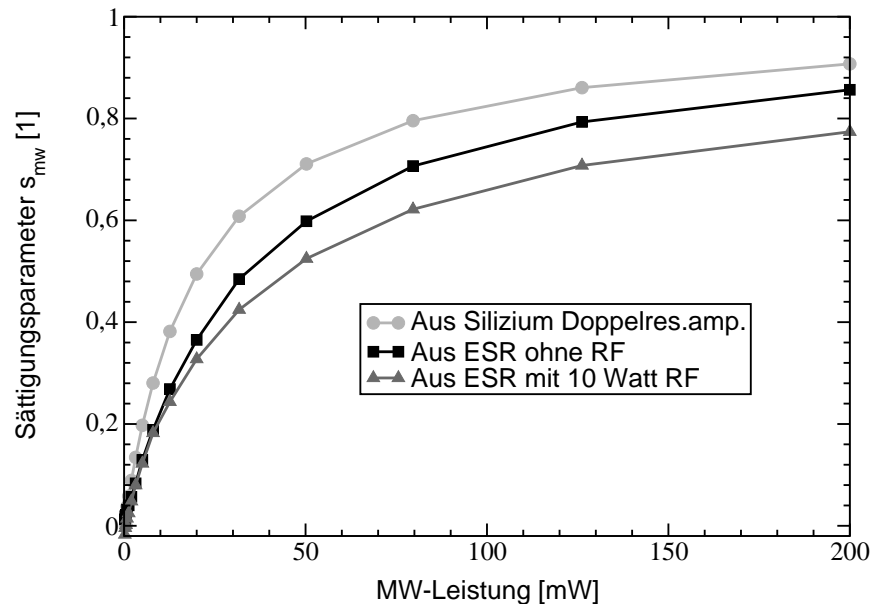


Abbildung 3.13: Vergleich der Methoden zur Bestimmung des MW-Sättigungsparameters.

genau. Im Folgenden wird der über das Siliziumsignal bestimmte Wert weiterverwendet.

3.3.2 Abhängigkeit des Signals vom Mikrowellen-Sättigungsparameter

Untersucht man jetzt das Verhalten des Phosphor-Doppelresonanzsignals in Abhängigkeit von der MW-Sättigung, so stellt man fest, dass sowohl die Amplitude als auch die Lage des Maximums der Linie proportional zum Sättigungsparameter sind (Abbildung (3.14)). Dieses Verhalten entspricht dem nach den Gleichungen (3.4) und (3.5) erwarteten. Die blaue Linie im rechten Bild von Abbildung (3.14) zeigt allerdings auch, dass die Linienbreite mit steigendem Sättigungsparameter stark abnimmt. Dies ist neben der Linienform also eine weitere Besonderheit des Overhausersignals der Phosphor-Kerne, die sich mit Hilfe der Annahme einer Verteilung der Kerne auf verschiedene Resonanzpositionen erklären ließe. Die Breite der Verteilung in der paramagnetischen Verschiebung wäre nämlich dann einfach proportional zum Faktor $(1 - s_{mw})$.

Betrachtet man unter diesem Aspekt nochmals die Linienbreite im rechten Teil der Abbildung (3.14), so erkennt man, dass das Verhalten in grober Näherung als linear in s_{mw} verstanden werden kann.

Als Ergebnis der Mikrowellenabhängigkeit lässt sich also festhalten, dass sich das Signal des Phosphor-Zentralkernes teilweise so verhält wie die Theorie erwarten lässt. Die Amplitude und Lage der Linie sind annähernd linear zum Sättigungsparameter der Mikrowelle. Es ergeben sich aber auch weitere Anhaltspunkte dafür, dass man es mit einer breiten Verteilung von Signalen und nicht mit einer einfachen Lorentzlinie zu tun hat. Die Frage,

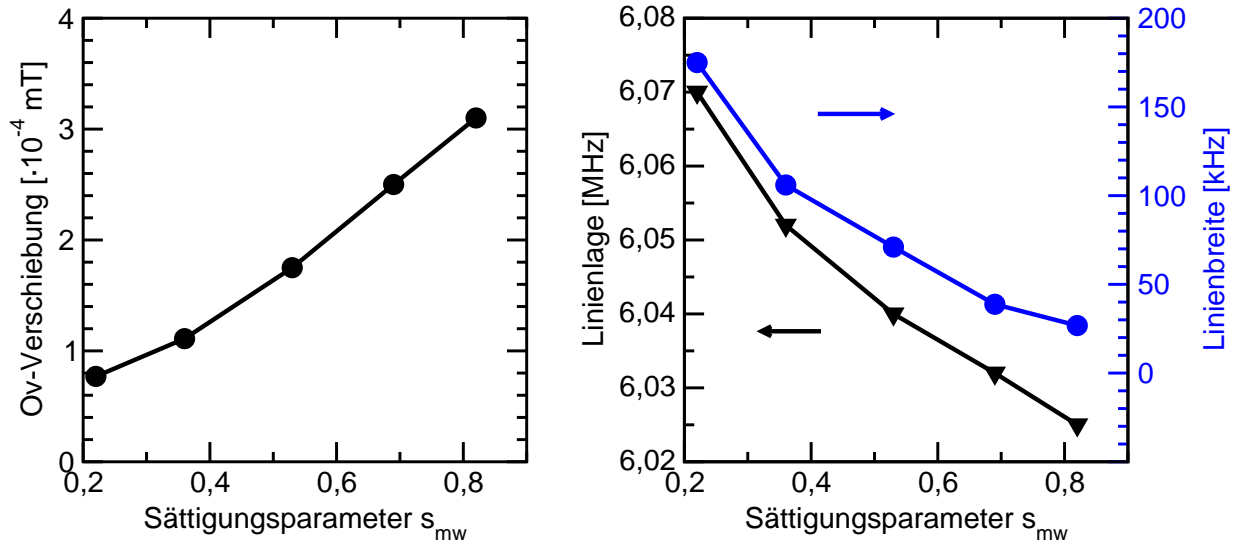


Abbildung 3.14: Eigenschaften des Phosphor-Signals in Abhängigkeit des MW-Sättigungsparameters. *Links:* Amplitude *Rechts:* Breite und Linienlage.

wodurch es zu so einer Verteilung kommt, bleibt zunächst offen.

Um aus dem gemessenen Signal Rückschlüsse auf die Hyperfeinkopplung der Kerne ziehen zu können, muss zunächst der RF-Sättigungsparameter und die elektronische Polarisation bestimmt werden. Der RF-Sättigungsparameter hat Einfluss auf die Amplitude des Signals, die elektronische Polarisation auf die Paramagnetische Verschiebung. Die Bestimmung der beiden Größen ist Ziel der beiden folgenden Abschnitte.

3.4 Paramagnetische Verschiebung des Signals

Unter der Paramagnetischen Verschiebung versteht man die Verschiebung der Kernresonanzfrequenz aufgrund des durch die Elektronen erzeugten effektiven Magnetfeldes. Sie hängt damit natürlich von der Polarisation der Elektronen und von der Kopplung der Elektronen an die Kerne ab. Die bisherige Analyse des Signals zeigt eine Verteilung der Kerne auf verschiedene Resonanzpositionen, also eine Verteilung in der Paramagnetischen Verschiebung. Um die Ursache hierfür zu ermitteln werden in diesem Abschnitt mit verschiedenen Modellen für die elektronische Polarisation Werte für die Paramagnetische Verschiebung ermittelt und mit den gemessenen verglichen.

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erläutert, erwartet man für den stark gekoppelten Zentralkern eine große Paramagnetische Verschiebung. Da man für den Phosphorkern in Silizium aus ESR-Messungen an gering dotierten Proben [feh1] die Hyperfeinstrukturkonstante $A \hat{=} 117,5$ MHz kennt und sie über große Dotierbereiche nicht von der Dotierung abhängt, lässt sich die Paramagnetische Verschiebung nach

$$K = \frac{A \cdot \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k B_0} \cdot (1 - s_{mw}) \quad (3.12)$$

bestimmen. Nachdem der Mikrowellensättigungsparameter im letzten Abschnitt bestimmt wurde, braucht man nur noch die mittlere elektronische Polarisation $\langle S_z \rangle$ zu kennen. Diese ist mit der elektronischen Suszeptibilität χ verknüpft nach

$$\langle S_z \rangle = \frac{\chi B_0}{g_s \mu_0 \mu_B n_e}. \quad (3.13)$$

Dabei bedeutet n_e die Dotierung der Probe. Die elektronische Suszeptibilität lässt sich unter verschiedenen Annahmen berechnen. Dies wird in den folgenden Abschnitten gezeigt. Die erhaltenen Werte werden in Abbildung (3.15) mit den gemessenen, die relativ zum g-Faktor des Phosphor-Kernes bestimmt wurden, verglichen.

3.4.1 Vergleich mit dem Curie-Wert

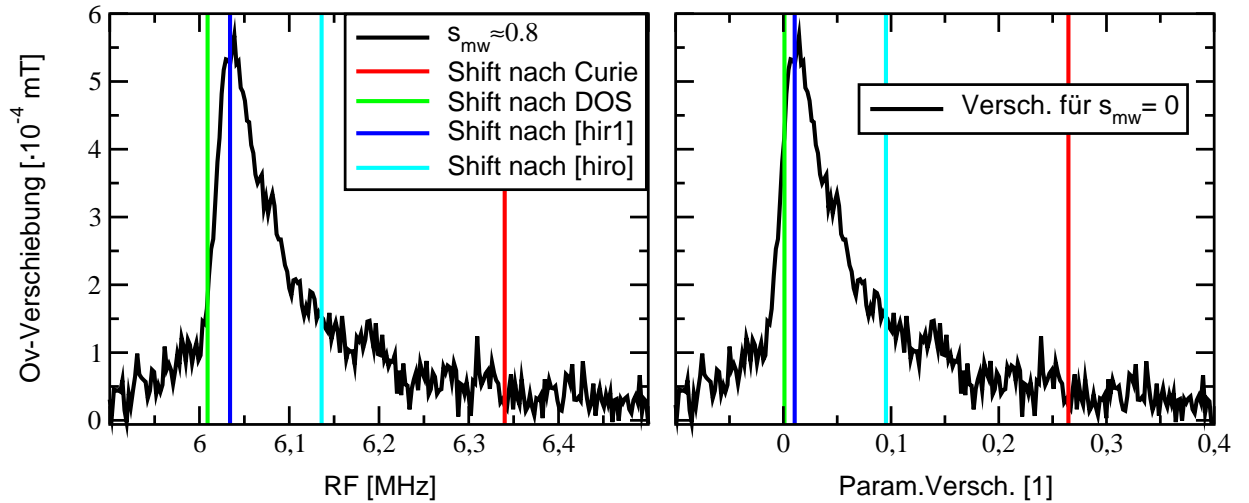


Abbildung 3.15: Vergleich der gemessenen paramagn. Verschiebung mit den berechneten Werten und Werten, die aus Suszeptibilitätsmessungen in der Literatur berechnet wurden. *Links:* Gemessene Linie über der Radiofrequenz. *Rechts:* Gemessene Linie über der vollen Paramagnetischen Verschiebung, also angegeben für $s_{mw} = 0$.

Wenn man zunächst einmal annimmt, alle Elektronenspins seien unabhängig voneinander, dann gehorcht die Suszeptibilität dem Curie-Gesetz und die mittlere elektronische Polarisation kann durch

$$\langle S_z \rangle = \frac{g_s \mu_B B_0}{4kT} = \frac{1.9985 \cdot \mu_B \cdot 0.349 \text{ T}}{4 \cdot k \cdot 8 \text{ K}} \approx 1.46 \cdot 10^{-2} \quad (3.14)$$

berechnet werden. Für die Paramagnetische Verschiebung würde sich daraus bei einer Mikrowellensättigung von $s_{mw} = 0.8$

$$K = 0.057 \quad (3.15)$$

ergeben. Dies entspricht bei einer Resonanzfrequenz des Phosphorkernes von ca. 6 MHz einer Frequenzverschiebung von 340 kHz.

Der Vergleich des so berechneten Wertes mit der Messung ist in Abbildung (3.15) dargestellt. Das linke Bild zeigt die Messung bei einer MW-Leistung, die zu einem MW-Sättigungsparameter von 0.8 führt über der Radiofrequenz. Im rechten Bild sind die Verhältnisse in Werten der Paramagnetischen Verschiebung gezeigt und zwar so, als würde man keine Mikrowelle einstrahlen (Also für $s_{mw} = 0$).

Die nach dem Curie-Gesetz berechnete Verschiebung ist als senkrechte Linie eingezeichnet und mit «Shift nach Curie» bezeichnet. Außerdem sind noch weitere Werte als senkrechte Linien dargestellt, die im Laufe des Abschnitts noch erklärt werden.

Klar zu erkennen ist, dass das Signal weniger stark verschoben ist als abgeschätzt wurde. Daraus wird geschlossen, dass die Curie-Beschreibung der beteiligten Elektronenspins nicht korrekt ist. Sie gilt nur für vollständig isolierte Spins. Im nächsten Abschnitt wird als weitere Abschätzung der Wert, den man für vollständig delokalisierte Elektronen in einem Metall erwarten würde, bestimmt.

3.4.2 Vergleich mit dem Pauli-Wert

Mit einer Dotierung von ca. $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt die Probe schon nahe am Übergang zum Metall bei $3.52 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [stup], dem sogenannten Metall-Isolator-Übergang. Die Wellenfunktionen der Elektronenspins beginnen zu überlappen und es bildet sich ein sogenanntes Störstellenband, in dem die von den Elektronen besetzbaren Zustände kontinuierlich aufeinander folgen. Das Band ist umso breiter, je größer der Überlapp der Wellenfunktionen ist, je näher sich die Elektronen also kommen. Umso breiter das Band ist, umso mehr gleichen die Elektronen denjenigen in einem Metall, sind also nicht mehr lokalisiert sondern delokalisiert.

Dies hat zur Folge, dass die statistische Behandlung der Ausrichtung der magnetischen Momente der Elektronenspins nicht mehr über die Boltzmann-Statistik (aus der das Curie-Gesetz folgt) erfolgen kann. Vielmehr muss jetzt die Fermi-Dirac-Statistik verwandt werden, die den Boltzmann-Fall als Grenzwert für sehr kleine Fermi-Temperaturen enthält (s. [kopi] und [kitte]).

Die Suszeptibilität lässt sich dann beschreiben durch

$$\chi = \frac{1}{4} \mu_0 (g_s \mu_B)^2 D_{E_F} \quad (3.16)$$

und heißt Pauli-Suszeptibilität. Dabei ist D_{E_F} die Zustandsdichte (im Folgenden auch durch DOS für Density of states abgekürzt) an der Fermibandkante. Sie ist nicht bekannt, lässt sich aber für eine Abschätzung für $T = 0 \text{ K}$ einer theoretischen Arbeit von Radjenovic und Tjapkin [radj] entnehmen.

Dort werden die Zustandsdichten im Störstellenband in Si:P für Dotierungen von $1 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ und $7 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ angegeben. Durch ein lineares Interpolationsschema erhält man die Zustandsdichte für die uns interessierende Dotierung von $3 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Sie ist in Abbildung (3.16) pro Spinpaar (up/down) dargestellt. Die Zustandsdichte im Leitungsband

wurde dabei unter Berücksichtigung der sechs äquivalenten Energieminima im Leitungsband von Silizium nach

$$D(E) = 6 \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E}}{\hbar^3} (m_{de})^{\frac{3}{2}}. \quad (3.17)$$

ergänzt. Dabei bedeutet m_{de} die effektive Masse der Elektronen, die sich aus transversaler und longitudinaler effektiver Masse wie folgt bestimmen lässt:

$$m_{de} = (m_l^* m_t^{*2})^{\frac{1}{3}} \cdot m_0 \quad \text{wobei} \quad m_l^* = 0.98 \quad \text{und} \quad m_t^* = 0.19 \quad \text{gilt.} \quad (3.18)$$

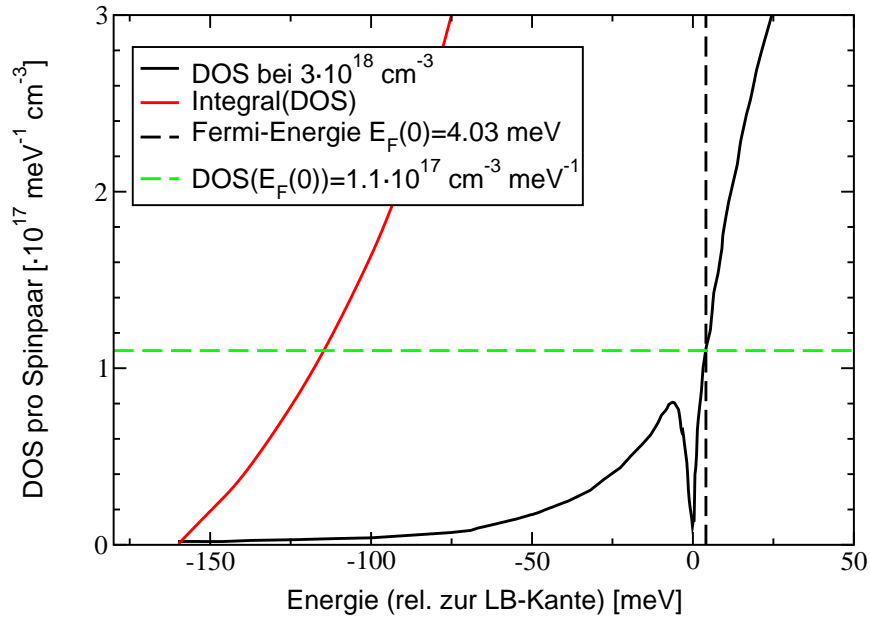


Abbildung 3.16: Zustandsdichte (DOS) nach einer theoretischen Arbeit von Radjenovic und Tjapkin. Grafische Ermittlung von $D_{E_F}(T = 0K)$ für die Bestimmung der Pauli-Suszeptibilität.

Die sich ergebende Zustandsdichte für das Leitungsband weicht von der in der zitierten Veröffentlichung angegebenen ab. Vermutlich wurde dort die sechsfache Entartung im Leitungsband nicht berücksichtigt.

Grafisch lässt sich hieraus durch Integration die Bandfüllung für die jeweilige Dotierung und damit die Fermi-Energie bei $T = 0K$ bestimmen. Damit wiederum erhält man einen Wert für die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie $D_{E_F}(T = 0K)$. Sie beträgt bei der hier vorliegenden Dotierung

$$D_{E_F}(T = 0K) = 1.1 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3 \text{meV}}. \quad (3.19)$$

Für die Suszeptibilität ergibt sich damit

$$\chi = 7.4 \cdot 10^{-8}. \quad (3.20)$$

Nach (3.12) ergibt sich für die Paramagnetische Verschiebung

$$K = 7.2 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - s_{mw}) = 1.44 \cdot 10^{-3}. \quad (3.21)$$

Das entspricht 9 kHz in Frequenzeinheiten. Der Wert ist ebenfalls in Abbildung (3.15) eingezeichnet. Geht man davon aus, dass die Linienform durch eine Verteilung der Kerne auf verschiedene Resonanzpositionen zustande kommt, so markiert er eine untere Grenze für den Großteil der auftretenden paramagnetischen Verschiebungen. Offensichtlich bewegen sich die gemessenen Paramagnetischen Verschiebungen zwischen den beiden abgeschätzten Werten.

Es soll nochmals betont werden, dass keine der beiden oben gezeigten Berechnungen der Suszeptibilität die Erklärung für die gemessene Paramagnetische Verschiebung liefern soll. Sie sollen lediglich einen Anhaltspunkt für deren Größe liefern. Im nächsten Abschnitt wird die Paramagnetische Verschiebung aus Suszeptibilitäts-Messungen in der Literatur bestimmt.

3.4.3 Vergleich mit Literaturwerten

Die gemessene Paramagnetischen Verschiebung sollte mit Werten, die mit gemessenen Suszeptibilitätsdaten aus der Literatur berechnet werden, übereinstimmen. Es finden sich zahlreiche Messungen an verschieden dotierten Proben². Einige der Daten sind für verschiedene Dotierungen bis 20 K in Abbildung (3.17) dargestellt.

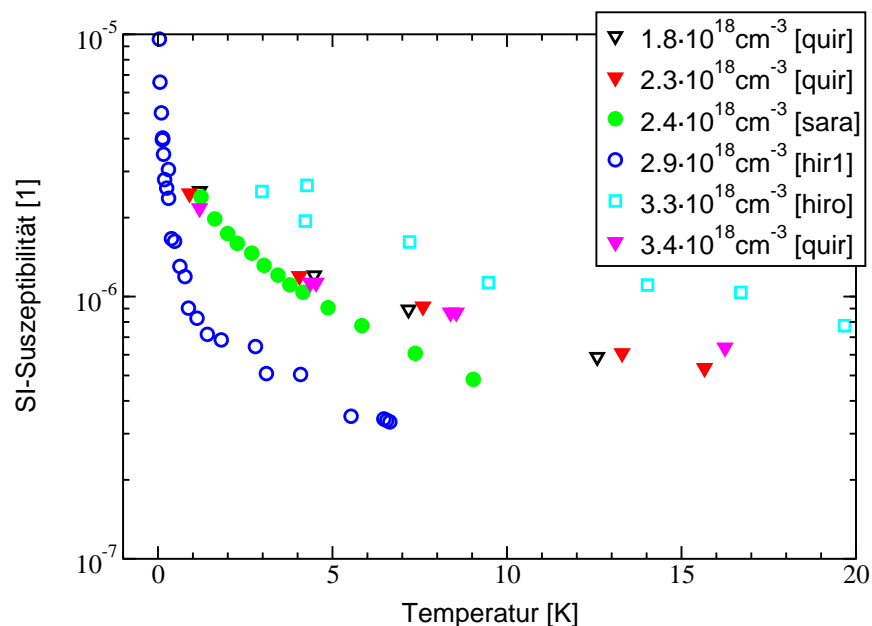


Abbildung 3.17: Einige Suszeptibilitätsmessungen aus der Literatur.

²[schl] [hir1] [ootu] [roy1] [roy2] [sara] [ikeh] [andr] [quir] [hiro]

An der Abbildung erkennt man, dass die Messungen auch für ähnliche Dotierungen erheblich differieren. [hir1] kann man zum Beispiel für eine Dotierung von $2.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei 8 K einen (extrapolierten) Wert von $2.9 \cdot 10^{-7}$ für die Suszeptibilität entnehmen. [hiro] misst für eine Dotierung von $3.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aber schon einen um den Faktor vier höheren Wert. Dabei muss beachtet werden, dass in [hir1] kompensierte Proben untersucht wurden. Übernimmt man aber trotzdem einmal diese Zahlen für die hier vorliegende Dotierung, so kommt man wieder unter Berücksichtigung des Sättigungsparameters auf Werte von $5.7 \cdot 10^{-3}$ bis $2.3 \cdot 10^{-2}$ bzw. 34 kHz bis 136 kHz für die paramagnetische Verschiebung. Sie liegen also genau zwischen den vorher bestimmten Größen für vollständig isolierte bzw. eher metallische Spins und damit in dem Bereich, der auch experimentell bestimmt wurde.

Aus dem Vergleich der gemessenen Paramagnetischen Verschiebung mit den in den letzten Abschnitten berechneten Werten muss der Schluss gezogen werden, dass in der Probe metallische Bereiche und Bereiche, die sich Curie-artig verhalten, vorhanden sind. Nur so lässt sich auf den ersten Blick die große Spanne in der gemessenen Paramagnetischen Verschiebung erklären. Eine solche Koexistenz von eher lokalisierten und eher delokalisierten («metallische») Elektronen-Spins ist in der Literatur auf beiden Seiten des Metall-Isolator-Übergangs unumstritten [lkn]. Bevor jedoch eine Verteilung in der elektronischen Suszeptibilität als Ursache für die beobachtete Verteilung der Kernresonanzen angenommen werden kann, muss noch geklärt werden, wie eine variierende Suszeptibilität die mit steigender Frequenz abnehmende Amplitude des Signals erklären kann.

Hierfür ist die Bestimmung des Sättigungsparameters der Radiofrequenz erforderlich. Er wird im nächsten Abschnitt ermittelt.

3.5 Abhängigkeit des Signals von der Radiofrequenzleistung

Bei den bisher vorgestellten Messungen wurde immer stillschweigend davon ausgegangen, dass die gemessene Overhauser-Verschiebung das volle von der Polarisation $\langle I_z \rangle$ der Kerne erzeugte Magnetfeld ist. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn die Sättigung des Kernübergangs durch die RF wirklich vollständig ist. Wie in Abschnitt 2.2 bereits erläutert ist es für eine quantitative Analyse des Signals daher notwendig, einen Radiofrequenz-Sättigungsparameter s_{rf} einzuführen, der eine eventuell nicht vollständige Sättigung des Kernübergangs bei der Overhauser-Verschiebung berücksichtigt:

$$D = D_0 \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) \cdot s_{rf}, \quad (3.22)$$

s_{rf} ist dabei analog zu s_{mw} definiert. Das Signal erhöht sich also mit steigender RF-Leistung.

Die starke Kopplung der Kerne an das Elektronensystem lässt kurze Relaxationszeiten und damit kleine Radiofrequenz-Sättigungen erwarten. Aus diesem Grund wurde das System auf hohe RF-Feldstärken optimiert. Mit kleinen Feldstärken ist das Signal praktisch nicht zu messen. Das Auftreten der Seitenbanden in der ESR und die zunehmende

Instabilität der Anlage, z. B. durch die thermische Belastung des Resonators, begrenzen die Feldstärke aber nach oben, so dass nur ein relativ kleiner Leistungsbereich für eine systematische Untersuchung genutzt werden kann.

In Abbildung (3.18) ist das Signal bei drei verschiedenen RF-Leistungen gezeigt.

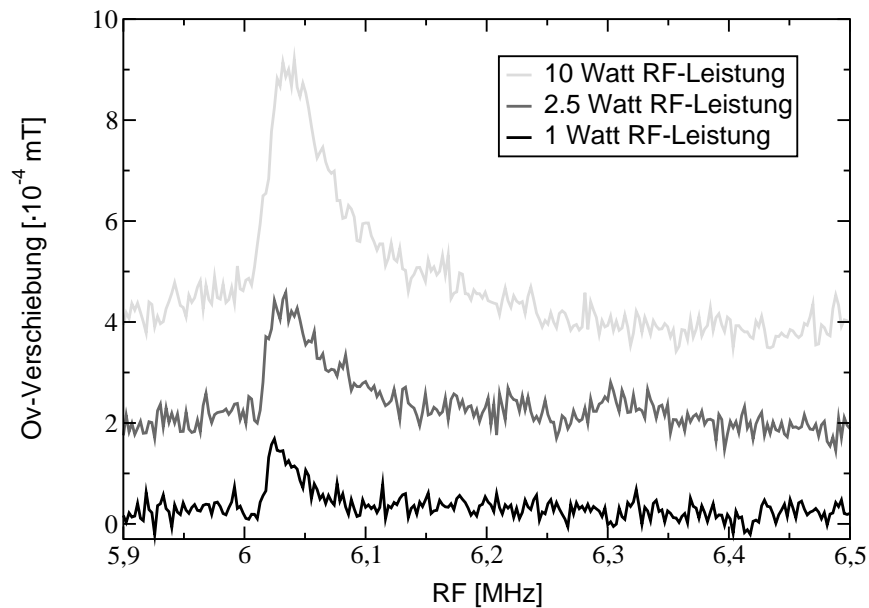


Abbildung 3.18: Phosphor Doppelresonanz-Signal bei verschiedenen RF-Leistungen.

Die starke Zunahme der Signalamplitude bis hin zu 10 Watt zeigt, dass man sich noch weit unterhalb der Sättigung des Kernübergangs befindet und bestätigt damit die erwartete starke Kopplung der Kerne an das Elektronensystem und den damit verbundenen kleinen RF-Sättigungsparameter. Die Dynamik reicht aber leider bei weitem nicht aus, um eine Bestimmung des RF-Sättigungsparameters aus der Abhängigkeit der Amplitude von der RF-Leistung analog zu der beim Mikrowellensättigungsparameter vorgestellten Methode zu ermöglichen. Auch der Trick, den Sättigungsparameter über einen anderen Kern zu bestimmen, funktioniert hier nicht, da es sich um eine dem jeweiligen Kern eigene Größe handelt.

Es bleibt somit nur die Möglichkeit, den RF-Sättigungsparameter abzuschätzen.

3.5.1 Abschätzung des Radiofrequenz-Sättigungsparameters

Der Sättigungsparameter der Radiofrequenz lässt sich analog zum MW-Sättigungsparameter schreiben als

$$s_{rf} = \frac{(\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}{1 + (\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}. \quad (3.23)$$

Dabei bedeutet B_2 die Feldstärke der Radiofrequenz und T_{1n} die longitudinale und T_{2n} die transversale Relaxationszeit. Keine dieser Größen ist zunächst explizit bekannt.

Allerdings erfolgt die T_{1n} bestimmende Relaxation der Kerne in Halbleitern hauptsächlich über die Elektronen. Die direkte Kopplung an das Gitter ist schwach. Fluktuationen in der Kopplung an die Elektronen auf der Larmorfrequenz der Kerne führen zur Relaxation der Kerne ([abra] Kap. IX). Die Stärke dieser Fluktuationen wird über die spektrale Dichte beschrieben. Sie gibt sozusagen die Menge der Fluktuationen bei einer bestimmten Frequenz an. Für die Relaxationsrate $1/T_{1n}$ der Kerne lässt sich dann folgender Zusammenhang formulieren:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot A^2 \cdot (\text{spektrale Dichte}(w_L)). \quad (3.24)$$

Die Relaxationsrate ist also proportional zur Dichte der Fluktuation auf der Resonanzfrequenz der Kerne ω_L und geht quadratisch mit der Kopplung an die Elektronen.

Die spektrale Dichte bei der Larmorfrequenz lässt sich durch $\frac{2}{\hbar\pi} \cdot \tau_c$ [reis] abschätzen. τ_c bedeutet dabei die Kernspin- Elektronenspin Korrelationszeit. Sie kann als die Zeit verstanden werden, während der sich das Elektron an einem Kern aufhält. Sie wird durch die Austauschwechselwirkung der Elektronen und somit durch den Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen bestimmt. Je größer die Austauschkopplung ist umso kleiner ist die Korrelationszeit. Anschaulich ausgedrückt bedeutet dies: Je größer die Austauschkopplung ist, desto weniger lokalisiert ist das Elektron (Ausbildung eines Störstellenbandes) und desto kürzer hält es sich bei einem bestimmten Kern auf.

Unter Annahme einer Wellenfunktion für das Donator-Elektron wie sie in der Effektiven-Masse-Theorie bestimmt wurde, lässt sich die Austauschkopplung in Phosphor-dotiertem Silizium abhängig von der Dotierung berechnen. Man erhält so Abschätzungen für die Korrelationszeit. Für die hier untersuchte Dotierung ergibt sich so für τ_c ein Wert von $1 \cdot 10^{-12}$ s [den7].

Bei Kenntnis der Hyperfeinwechselwirkung lässt sich damit die Relaxationsrate nach

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{4 \cdot A^2}{\hbar^2} \cdot \tau_c \quad (3.25)$$

abschätzen.

Um aber den RF-Sättigungsparameter abschätzen zu können müssen nun noch die transversale Relaxationszeit T_{2n} sowie die B_2 -Feldstärke bekannt sein.

Über die Größe der transversalen Relaxationszeit sind zunächst keine Informationen vorhanden. Sie beschreibt die Phasenkohärenz der Spins. Da diese mit der Relaxation des Spins auf jeden Fall zerstört wird, kann T_{2n} nie größer sein als T_{1n} . Mit $T_{2n} = T_{1n}$ lässt sich der RF-Sättigungsparameter also nach oben abschätzen.

Jetzt muss noch die RF-Feldstärke B_2 am Ort der Probe bestimmt werden. Da die Feldstärke eine Eigenschaft des Probenhalters ist konnte sie experimentell über gepulste Overhauser-Verschiebungs-Messungen an Li in Li:F bestimmt werden. Das Material wurde gewählt, da das Overhausersignal am Kern ${}^7\text{Li}$ sehr groß und die transversale Relaxationszeit lang ist. Es können daher Pulsdauern bis zu einer Millisekunde verwendet werden. Dies macht die Pulsmessungen relativ einfach. Darüber hinaus gibt es in der Arbeitsgruppe bereits Erfahrung mit Pulsmessungen an diesem Material [voeg].

Das Prinzip der Messung und die Bestimmung von B_2 soll nun kurz erläutert werden (s. [den1]). In der gepulsten Overhauser-Spektroskopie strahlt man kontinuierlich Mikrowellen ein. Die Radiofrequenz wird gepulst und die Antwort der Kerne detektiert.

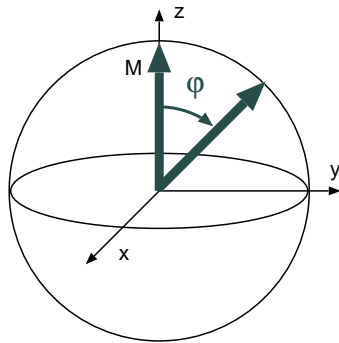


Abbildung 3.19: Zur Pulsmessung

$\varphi = \omega\tau_p$. Dabei steht ω für die Rabifrequenz der Kerne. Wäre der Winkel gerade 90 Grad, so wären die Niveaus gleichbesetzt und man hätte die maximal in der cw-Spektroskopie erreichbare Overhauser-Verschiebung.

Solange die Kernspins aber noch kohärent sind, man also mit der Pulszeit noch unterhalb von T_{2n} ist, lässt sich der Magnetisierungsvektor noch weiter drehen. Das maximale Signal erhält man, wenn er gerade um 180 Grad gedreht wurde. Die Polarisation wurde dann invertiert, die Besetzung der Niveaus also vertauscht. Verlängert man die Pulszeit noch weiter, so oszilliert das Signal abhängig von der Pulsdauer um den Wert bei kontinuierlicher Einstrahlung (oder 90 Grad-Puls) mit der Rabifrequenz $\omega = \gamma B_2$ bis sie bei einer Pulsdauer, die größer als T_{2n} ist, in diesen Wert übergeht. Aus der Periodendauer T dieser Schwingung lässt sich B_2 also leicht bestimmen. In Abbildung (3.20) ist das Ergebnis einer solchen Messreihe bei 6 K dargestellt.

Die Anpassung erfolgt nach

$$D = D(\tau = \infty) \cdot (1 - \exp(-\frac{\tau}{2T_{2n}})) \cdot \cos(2\pi\frac{\tau}{T}) \quad (3.26)$$

und die Periodendauer kann direkt entnommen werden. In Abbildung (3.20) ist auch das Ergebnis für das B_2 -Feld in Abhängigkeit von der RF-Leistung aufgetragen. Diese kann nach der Bestimmung von c durch obige Messung nach $B_2 = c \cdot \sqrt{P_{mw}}$ bestimmt werden.

Jetzt hat man die Möglichkeit, eine Abschätzung für s_{rf} zu machen. Man berechnet T_{1n} nach Gleichung (3.25) mit der aus [feh1] bekannten Hyperfeinkopplung $A = 117.5$ MHz für verschiedene Werte von τ_c , setzt $T_{2n} = T_{1n}$ und kann dann nach

$$s_{rf} = \frac{(\gamma B_2)^2 \cdot T_{1n} T_{2n}}{1 + (\gamma B_2)^2 \cdot T_{1n} T_{2n}} \quad (3.27)$$

den Sättigungsparameter nach oben abschätzen. Das Ergebnis ist in Tabelle (3.1) für eine RF-Leistung von 10 Watt dargestellt.

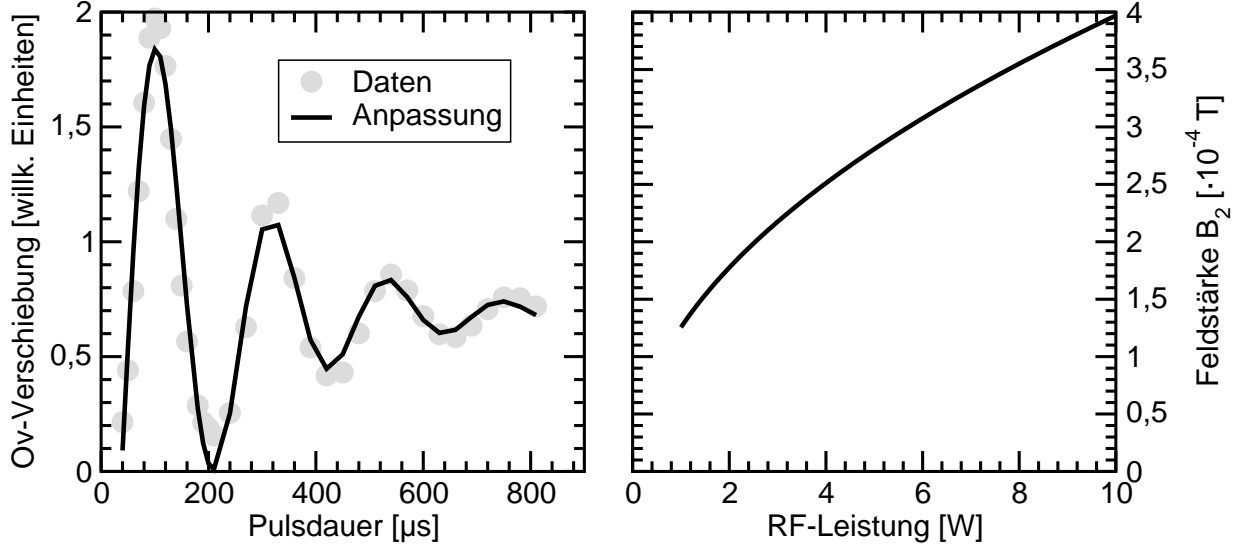


Abbildung 3.20: *Links:* Pulsmessungen an Li in LiF zur Bestimmung von B_2 über die Periodendauer der Rabifrequenz. *Rechts:* RF-Feldstärke B_2 des Probenhalters mit zwei Windungen.

τ_c [s]	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
T_{1n} [µs]	0.046	0.46	4.6	46
s_{rf}	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	0.80

Tabelle 3.1: Spin-Gitter Relaxationszeiten und RF-Sättigungsparameter für verschiedene Korrelationszeiten und einer Hyperfeinstrukturkonstanten nach [feh1].

Die Werte zeigen zunächst einmal, dass die Relaxationszeiten sehr kurz sind. Als Folge davon ist auch der RF-Sättigungsparameter klein (es handelt sich um eine Abschätzung nach oben). Außerdem hängt die Sättigung des Kernübergangs empfindlich von der Korrelationszeit ab, für $\tau_c \ll 10^{-3}$ s ist praktisch $s_{rf} \propto 1/\tau_c$.

3.5.2 Folgen für die Amplitude des Signals

Mit dem Wert für $\tau_c = 1 \cdot 10^{-12}$ s ergibt sich nun für die Overhauserverschiebung

$$D = D_0 \cdot (1 + V_{smw}) \cdot s_{rf} = 1.087 \cdot 10^{-7} \cdot (1 + 1621 \cdot 0.8) \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 5.64 \cdot 10^{-8}. \quad (3.28)$$

Bei einem äußeren Feld von 0.35 T würde man also maximal eine Overhauser-Verschiebung von nur ca. $0.02 \mu\text{T}$ erwarten. Dieser Wert ist mehr als einen Faktor 10 kleiner als der gemessene Wert von $0.5 \mu\text{T}$. Es gibt daher die Möglichkeit, dass entweder die Korrelationszeit kürzer oder aber die Hyperfeinkopplung kleiner ist. Letzteres würde zwar den thermischen Endwert verkleinern, dafür aber den RF-Sättigungsfaktor erheblich vergrößern. Hier geht die Hyperfeinkopplung über T_{1n} ja quadratisch ein.

Im Hinblick auf die Verteilung der Kerne auf verschiedene Resonanzpositionen muss außerdem die Abhängigkeit der Amplitude des Doppelresonanzsignals der Phosphor-Kerne von der Frequenz erklärt werden. Es muss daher in Betracht gezogen werden, dass der RF-Sättigungsparameters von der Frequenz abhängig sein könnte. Es ergeben sich somit zur Erklärung der Form des Overhauser-Signals folgende beide Szenarien:

- *Erstes Szenario:* Die Phosphor-Kerne sind statistisch im Silizium-Gitter verteilt. Sie sitzen also keinesfalls homogen in dem der Dotierung entsprechenden Abstand zu einander. Es gibt daher Bereiche, in denen die Kerne näher und Bereiche in denen die Kerne weiter voneinander entfernt sitzen. Dies führt zu unterschiedlich großen Überlappungen der Wellenfunktion und somit zu verschiedenen Korrelationszeiten. Mit der Korrelationszeit variiert auch der RF-Sättigungsparameter. Diese Variation muss derart sein, dass Kerne, die eine größere Paramagnetische Verschiebung haben, eine kleinere Overhauserverschiebung haben. Nur so lässt sich die zu hohen Frequenzen langsam abfallende Flanke des Signals erklären³. Man braucht somit bei hohen Frequenzen einen kleineren RF-Sättigungsparameter. Hier müsste deshalb die Korrelationszeit größer als bei kleineren Frequenzen sein damit die Relaxationszeit kurz ist.

Gleichzeitig müssten die größeren Korrelationszeiten zu einer größeren Paramagnetischen Verschiebung der Kerne führen. Dies wäre möglich, wenn man annimmt, dass die mittlere elektronische Polarisierung der Elektronen in den unterschiedlichen räumlichen Bereichen unterschiedlich groß ist. Eine große Korrelationszeit bedeutet eine kleine Austauschkopplung und damit einen relativ großen Abstand der Elektronenwellenfunktionen.

Für dieses Szenario müsste man also annehmen, dass die mittlere elektronische Polarisierung mit zunehmendem Abstand der Donatoren größer wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der elektronischen Suszeptibilität mit abnehmender Dotierung. Leider sind die in der Literatur zu findenden Messungen (Abbildung (3.17)) hier nicht eindeutig, so dass daraus keine Schlussfolgerungen gezogen werden können. Theoretisch ist eine Zunahme der Suszeptibilität mit abnehmender Dotierung möglich wenn man vom eher metallischen Zustand in den lokalisierten Zustand und damit von der Pauli- zur Curie-Suszeptibilität übergeht. Das Szenario kann somit nicht ausgeschlossen werden.

- *Zweites Szenario:* Die Verteilung der Kerne kommt durch eine unterschiedliche Kopplung an das Elektronensystem zustande. Die bei höheren Frequenzen liegenden Kerne sind stärker gekoppelt und darum stärker paramagnetisch verschoben. Die stärkere Kopplung führt zwar zu einem größeren thermischen Endwert, gleichzeitig nimmt aber auch der RF-Sättigungsparameter dramatisch ab. Dieses Szenario ist bestehend einfach, wenngleich noch geklärt werden muss, wie es zu den unterschiedlichen Kopplungen kommen kann.

³Die Amplitude des Overhausersignals hängt nicht mit der Anzahl der Kerne zusammen wie sonst in Magnetischen Resonanz üblich.

Beide Szenarien sind prinzipiell denkbar. Im ersten sollte man bei einer Temperaturabhängigkeit eine Änderung der Signalform beobachten können, da die eher lokalisierten Bereiche stärker temperaturabhängig sind als die delokalisierten metallischen Bereiche. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht.

Beide Szenarien sagen eine Verkürzung der Relaxationszeit mit steigender Frequenz voraus. Dieses Verhalten sollte auf jeden Fall zu beobachten sein. Dies wird durch gepulste Overhauser-Messungen im übernächsten Abschnitt überprüft.

3.6 Abhängigkeit des Signals von der Temperatur

Da das Phosphor-Signal nur für tiefe Temperaturen überhaupt messbar ist, ist die Untersuchung des Signals in Abhängigkeit von der Temperatur auf einen sehr kleinen Temperaturbereich beschränkt. Gemessen wurde nur von 6 bis 12 Kelvin. In Abbildung (3.21) sind

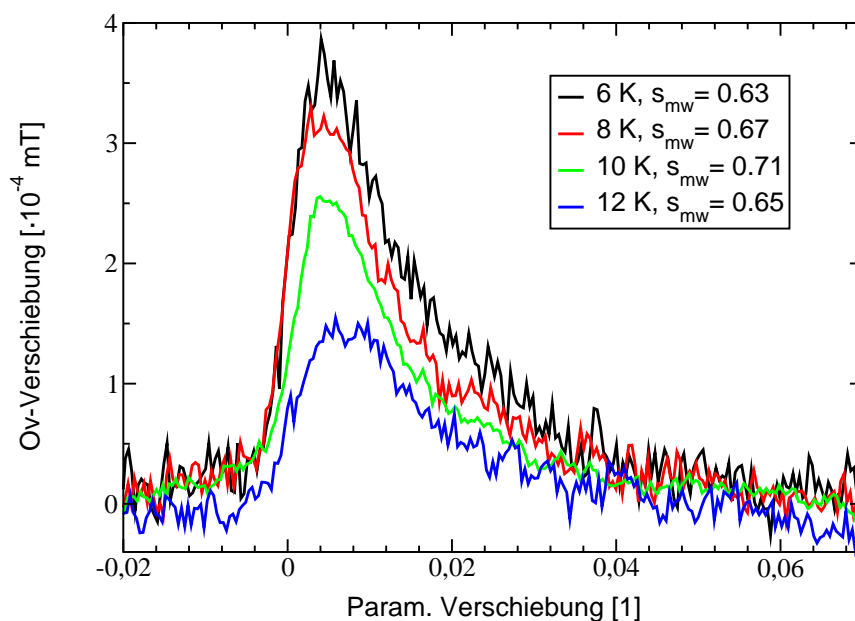


Abbildung 3.21: Phosphor-Signal bei verschiedenen Temperaturen und ähnlichen MW-Sättigungsparametern.

Phosphor-Signale bei verschiedenen Temperaturen aber möglichst ähnlichem Mikrowellen-Sättigungsparameter über der paramagnetischen Verschiebung dargestellt. Die Paramagnetische Verschiebung wird relativ zur berechneten Resonanzlage für das jeweilige B_0 -Feld angegeben.

Da die Temperatur umgekehrt proportional in die Overhauserverschiebung eingeht, ist die Abnahme des Signals mit steigender Temperatur verständlich. Sie stimmt bei einem Amplitudenverhältnis von 1:2.5 zwischen 12 und 6 K mit dem erwarteten Wert von 1:2 recht gut überein.

Verwunderlich ist aber, dass sich die Paramagnetische Verschiebung mit der Temperatur kaum zu ändern scheint. In Abbildung (3.22) ist dies durch eine normierte Darstellung der Signale bei 6 und 12 K, die noch zusätzlich durch ein Polynom-Filter 2. Grades geglättet wurden, verdeutlicht. Erwarten würde man eine Abnahme der Verschiebung mit

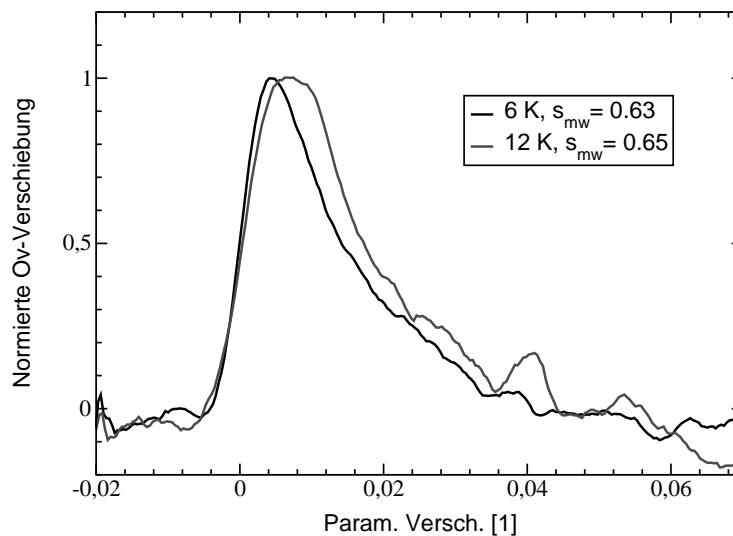


Abbildung 3.22: Geglättete und normierte Phosphor-Signale bei 6 und 12 K.

steigender Temperatur analog zum Verhalten der Suszeptibilität und damit der mittleren elektronischen Polarisation (s. Abbildung (3.17)).

Die Tatsache, dass selbst die Form der Verteilung annähernd unverändert bleibt, lässt den Schluss zu, dass es sich nicht um eine einfache Verteilung der lokalen Suszeptibilität handeln kann. In diesem Fall hätten nämlich Kerne mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit und die Linienform sollte sich ändern (Szenario 1).

Aber auch eine Verteilung der Hyperfeinstruktur kann das Temperaturverhalten nicht auf einfache Weise erklären (Szenario 2). Dann hätten nämlich alle Kerne die gleiche Suszeptibilität und die Linie sollte insgesamt entsprechend ihrer Temperaturabhängigkeit verschoben sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Signale scheint daher zwar das erste Szenario des letzten Abschnitts stark in Frage zu stellen. Gleichzeitig taucht aber die Frage auf, wie das zweite Szenario das beobachtete Verhalten erklären kann.

3.7 Pulsmessungen

Um zu überprüfen, ob unter dem gemessenen Signal Kerne mit unterschiedlicher Relaxationszeit liegen, wurden Pulsmessungen durchgeführt. Man erwartet, dass Kerne, die in der Flanke zu hohen Frequenzen hin liegen, wegen $(1/T_{1n}) = (4A^2\tau_c/\hbar^2)$ eine kürzere Relaxationszeit haben, als diejenigen, die bei niedrigeren Resonanzfrequenzen liegen. Sie weisen

nämlich eine höhere Paramagnetische Verschiebung auf, die durch eine größere Kopplung A oder eine längere Korrelationszeit im Sinne des ersten Szenarios des vorletzten Abschnitts zustande kommen könnte.

3.7.1 Methodik der Messung

Auf das Prinzip der gepulsten Overhauser-Messung wurde in Abschnitt 3.5 schon einmal eingegangen. Während sich die Elektronen in Resonanz befinden, wird die Radiofrequenz gepulst. Die Pulse wirken dabei auf die durch die dynamische Kernspinrelaxation DNP (s. Abschnitt 3.3) verstärkte Magnetisierung der Kerne. Der Magnetisierungsvektor \mathbf{M} wird dann je nach Pulslänge τ_P um einen Winkel $\varphi = \omega\tau_P$ aus seiner ursprünglichen Richtung (d. h. parallel zum Magnetfeld) gedreht (s. Abbildung 3.23). $\omega = \gamma B_2$ ist dabei

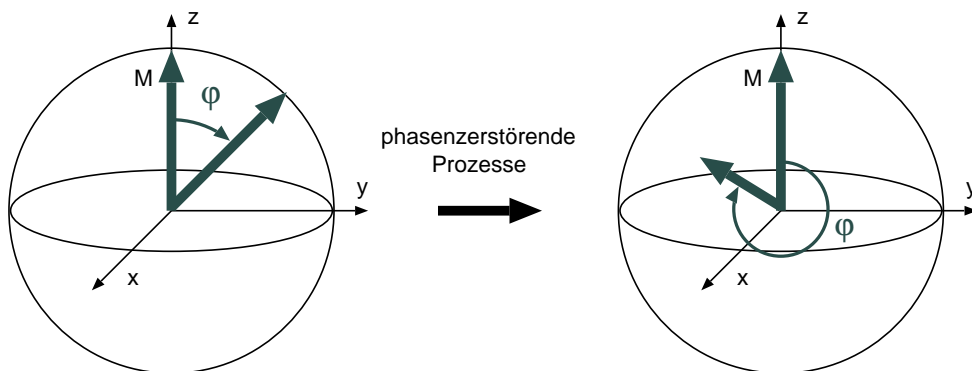


Abbildung 3.23: Zur gepulsten Overhauser-Messung. Rechts ist der Magnetisierungsvektor als Folge der phasenzerstörenden Prozesse verkürzt dargestellt.

die Rabifrequenz der untersuchten Kerne. Da das in der Overhauser-Technik gemessene Signal proportional zur Änderung der Magnetisierung der Kerne ist, kann man im Vergleich zu einer Messung mit kontinuierlicher Einstrahlung (cw-Messungen) ein doppelt so großes Signal erreichen, wenn man den Magnetisierungsvektor kohärent um 180 Grad dreht. Kohärent heißt, dass der Magnetisierungsvektor so schnell gedreht wird, dass nur wenige Spins während der Drehung außer Phase geraten und damit nicht mehr zum Magnetisierungsvektor beitragen.

In einer cw-Messung werden die Spins nicht-kohärent in die x-y-Ebene geklappt. Dies entspricht einer Sättigung des Übergangs. Das cw-Signal ist also maximal genauso groß wie das Pulssignal eines 90 Grad Pulses.

Um einen Signalgewinn gegenüber den cw-Messungen zu erzielen, muss die Pulsdauer kleiner als die für die phasenzerstörenden Prozesse charakteristische Zeit T_{2n} sein. Diese kann maximal so groß wie die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1n} sein:

$$T_{2n} \leq T_{1n}. \quad (3.29)$$

Mit den Erkenntnissen über die Spin-Gitter-Relaxationszeit der letzten Abschnitte (s. 3.5)

ist es daher möglich eine obere Abschätzung für die transversale Relaxationszeit T_{2n} zu geben.

Um innerhalb der T_{2n} -Zeit einen 180 Grad Puls auf die Phosphor-Kerne anwenden zu können, wäre eine B_2 -Feldstärke von

$$B_2 = \frac{\omega}{\gamma} = \frac{2\pi\nu}{\gamma} = \frac{2\pi}{\gamma T} = \frac{2\pi}{\gamma \cdot 2 \cdot T_{180}} \geq \frac{\pi}{\gamma \cdot T_{1n}} \quad (3.30)$$

notwendig. In Tabelle (3.2) sind die mit den Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_{1n} aus Tabelle (3.1) abgeschätzten Werte für T_{2n} und das für einen 180 Grad Puls benötigte B_2 -Feld angegeben.

τ_c [s]	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$
$T_{2n}^{max} = T_{1n}$ [μ s]	0.046	0.46	4.6	46
B_2 [mT]	630	63	6.3	0.63

Tabelle 3.2: Transversale Relaxationszeit T_{2n} und für einen 180 Grad Puls benötigte RF-Feldstärke B_2 für verschiedene Korrelationszeiten.

Es ist zu entnehmen, dass selbst für eine T_{2n} -Zeit von 46 μ s die mit dem verwendeten Probenhalter erreichte Feldstärke von 0.4 mT nicht für einen vollen 180 Grad Puls ausreicht. Ein Signalgewinn ist daher nach dieser Abschätzung von den Pulsmessungen kaum zu erwarten.

Für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit, auf die es hier ankommt, ist dies aber nicht notwendig. Die Pulsmessungen sollen lediglich eine selektive Anregung der Phosphor-Kerne und die Bestimmung der jeweiligen T_{1n} -Relaxationszeiten erlauben. Hierfür ist eine kohärente Anregung nicht erforderlich. Lediglich die Detektionseinheit muss schnell genug sein.

Da die Overhauser-Verschiebung über die Elektronen und damit über eine Lock-In-Technik gewonnen wird, hängt die minimale Zeitkonstante des Systems von der einsetzbaren Modulationsfrequenz ab. Bei der verwendeten Anlage sind dies maximal 100 kHz. Ein Signal, das innerhalb von 50 μ s abgeklungen ist, kann also gerade über 5 Periodendauern integriert werden. Kleine Signale, um welche es sich bei dem Phosphor-Signal mit Sicherheit handelt, dürften daher aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses kaum zu detektieren sein.

Auch an die zur Aufnahme verwendete Analog-Digital-Messkarte stellt eine solche Messung hohe Anforderungen. Soll ein in 50 μ s abfallendes Signal mit 100 Punkten aufgenommen werden, so wird bereits eine Samplingrate von 2 MHz benötigt.

3.7.2 Durchführung der Messung

Trotz dieser Anforderungen an die Messtechnik konnten jedoch gepulste Overhauser-Spektren der Phosphor-Kerne gemessen werden. Abbildung (3.24) zeigt ein solches Signal zusammen mit dem bei gleicher MW-Leistung aufgenommenem cw-Signal. Dies allein lässt nach oben

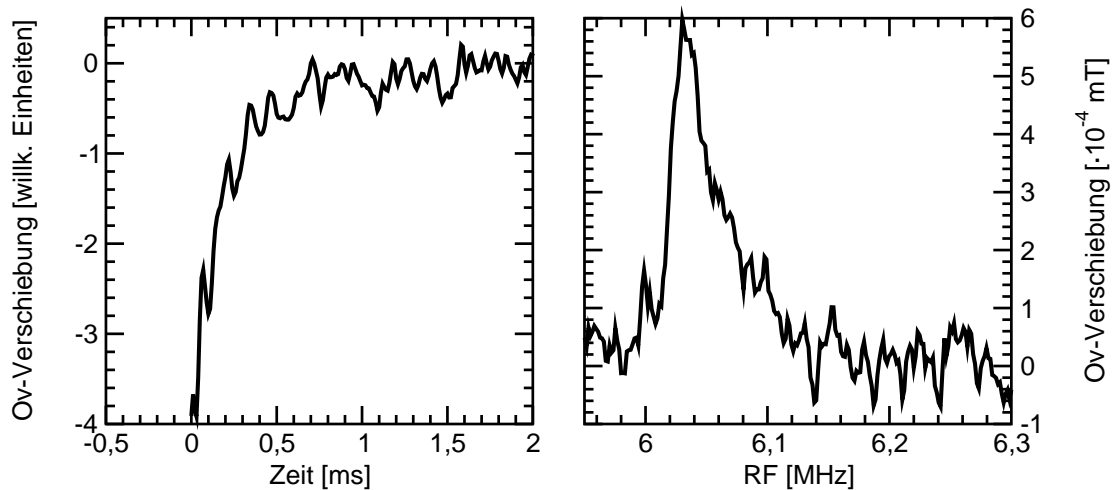


Abbildung 3.24: *Links:* Mit einer Pulsdauer von 1 ms und einer Frequenz von 6.03 MHz bei einem Feld von 0.3489 T erhaltenes Signal der Phosphor-Kerne. *Rechts:* Zugehöriges cw-Signal.

gesagtem darauf schließen, dass es sich hierbei um Kerne handelt, die langsamer relaxieren als abgeschätzt. Auf den ersten Blick entnimmt man der Abbildung, dass die Relaxationszeit weit größer als $50 \mu\text{s}$ sein wird.

Bevor jedoch eine genaue Analyse des Signals erfolgt, sollen hier noch die Voraussetzungen zur Aufnahme des Signals geschildert werden. Obwohl die Relaxationszeit viel länger zu sein scheint als angenommen, bleibt es sehr schwierig, das Signal zu messen. Bei dem in Abbildung (3.24) gezeigten handelt es sich um ein 50 000 Mal akkumuliertes Signal mit einem Signal zu Rausch-Verhältnis von vier zu eins. Es wurde mit der maximal einsetzbaren MW-Leistung (MW-Sättigung $s_{mw} \geq 0.9$) und einer RF-Leistung von 4 Watt und damit einem Feld von $B_2 = 0.25$ mT bei einer Temperatur von 6 Kelvin aufgenommen.

Das maximal mögliche B_2 -Feld von 0.4 mT konnte aufgrund der Reaktion des Resonators auf die Pulse nicht eingesetzt werden. Der Resonator wird durch den Puls bei hohen Leistungen so verstimmt, dass man Signale erhält, die in der Größenordnung des zu messenden Signals oder sogar darüber liegen. Man spricht vom Klingeln des Resonators. Da es auch bei kleineren Feldstärken auftritt, wurde allergrößte Sorgfalt darauf verwendet, diesen Effekt auszuschalten.

Dazu wurde nach jedem Puls mit einem zweiten Synthesizer ein Referenzpuls auf einer Frequenz etwas außerhalb der Linie eingestrahlt. Die Ausgangsleistungen beider Pulse waren dabei durch Messung vor dem Resonator aneinander angeglichen. Die Antwort auf den Referenz-Puls wurde dann in jedem Messpunkt von dem eigentlichen Messsignal abgezogen, so dass nur die Antwort der Probe als Signal übrig blieb.

Die Wirkungsweise dieses Verfahrens wurde durch Messungen, bei denen beide Synthesizer die gleiche Frequenz erzeugten, für verschiedene Frequenzen überprüft, so dass auch eine eventuell frequenzabhängige Ausgangsleistung ausgeschlossen werden kann (s. Abbildung (3.25)).

Als Pulslänge wurde für die Messung 1 ms gewählt. Man ist damit zwar auf jeden Fall über der T_{2n} -Zeit und kann als maximale Amplitude nur die der cw-Messung erwarten. Doch mit wesentlich kürzeren Pulsen konnten keine Overhauser-Verschiebungen gemessen werden. Dies könnte an der dann größeren spektralen Breite der Pulse liegen. Die RF-Leistung wäre dann über diesen Bereich verteilt. Anders ausgedrückt sinkt mit der Pulslänge die Leistung pro Frequenzintervall. Außerdem soll die Messung ja gerade eine frequenzselektive Beobachtung der Relaxationszeiten liefern, so dass spektral zu breite Pulse sowieso nicht erwünscht sind.

3.7.3 Ergebnisse

Unter diesen Voraussetzungen konnten dann Pulsmessungen an verschiedenen Resonanzpositionen durchgeführt werden. Sie sind in Abbildung (3.27) zusammen mit dem zugehörigen cw-Signal, an dem man die jeweiligen Resonanzpositionen sehen kann, dargestellt. Bei größeren Frequenzen als den gezeigten 6.05 MHz konnten keine Signale mehr gemessen werden. Die Ursache hierfür wird weiter unten im Absatz erläutert.

Unter Beachtung der x-Achsen-Skalierung kann man erkennen, dass die Relaxationszeiten mit größer werdender Frequenz kleiner werden. Das Signal klingt immer schneller ab. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung (3.26) die normierten Pulssignale bei 6.018 MHz und 6.04 MHz dargestellt.

Um die Relaxationszeiten nun ermitteln zu können, wurden die Messungen mit einer Exponentialfunktion angepasst. Dabei zeigte es sich, dass bei niederen Frequenzen eine Anpassung mit zwei Exponentialkurven erforderlich war. Dies lässt darauf schließen, dass diese Signale aus mindestens zwei Komponenten mit unterschiedlicher Amplitude und Relaxationszeit bestehen. Bei höheren Frequenzen war die langsamere dieser beiden Komponenten nicht mehr vorhanden. Die Anpassungen sind in Abbildung (3.28) und (3.29) zusammen

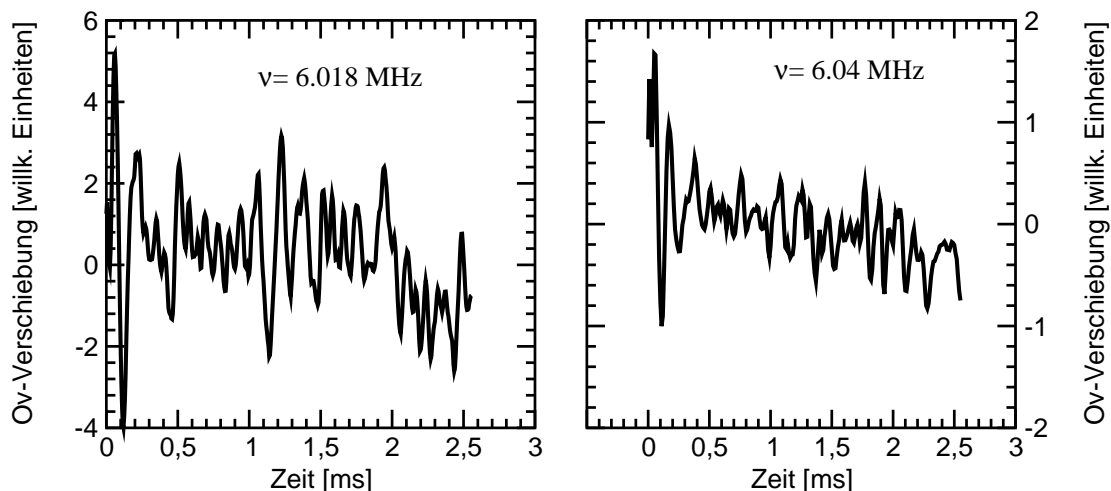


Abbildung 3.25: Referenzmessungen zur Überprüfung der Wirkungsweise der zur Unterdrückung des Resonator-Klingelns angewandten Methode (s. Text)

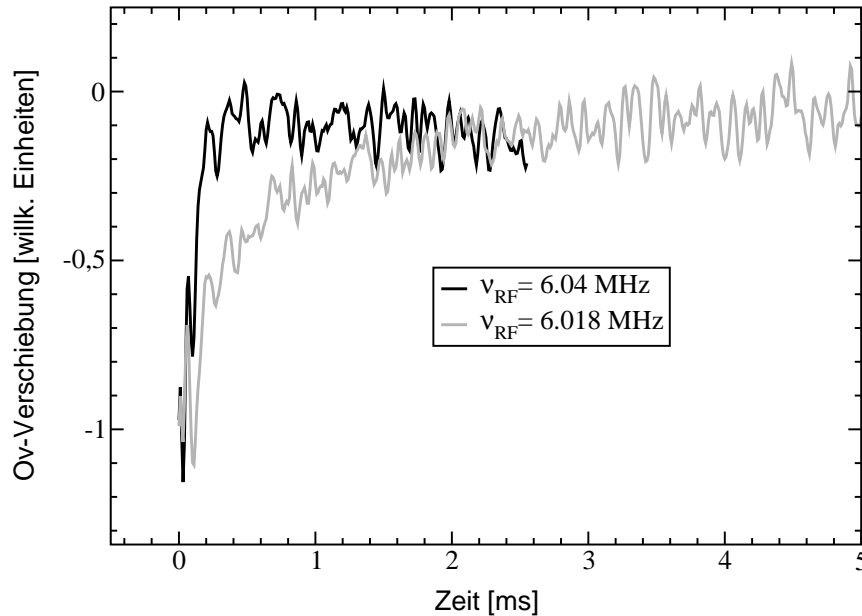


Abbildung 3.26: Normierte Darstellung der Pulssignale bei kleiner und großer Frequenz. Kerne bei höherer Frequenz relaxieren deutlich schneller.

mit den einzelnen Komponenten und der Differenz der Daten zu den Anpassungen an zwei Beispielen gezeigt.

Die so ermittelten Werte für die Relaxationszeiten sind für die einzelnen Messfrequenzen in Tabelle (3.3) dargestellt.

Resonanzpos. [MHz]	6.018	6.02	6.03	6.035	6.04	6.05
Volle Param. Versch. [1]	0	0.002	0.010	0.014	0.019	0.027
Relaxationszeit 1 [μ s]	323	322	177	117	99	81
Relaxationszeit 2 [ms]	2.55	3.66	4.39	-	-	-

Tabelle 3.3: Aus der Anpassung der Pulssignale erhaltene longitudinale Relaxationszeit T_{1n} . Nur für kleinere Frequenzen wurde eine Anpassung mit zwei Exponentialfunktionen verwendet.

Die kürzere der beiden Zeiten nimmt mit zunehmender Resonanzfrequenz deutlich ab, die zweite scheint zwar zunächst zuzunehmen, ist dann jedoch gar nicht mehr vorhanden.

Das Auftreten der zweiten, langsamen Relaxationszeit lässt die Vermutung zu, dass an diesen Resonanzpositionen der angelegte Puls eine ganze Verteilung von Kernen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten anregt. Auch ein multiexponentieller Abfall ist (vor allem bei dem gegebenen Signal-Rausch-Verhältnis) mit zwei Exponentialfunktionen in der Regel gut anpassbar. Die Tatsache, dass bei höheren Frequenzen nur noch eine Funktion benötigt wird, würde dann entweder eine schmalere Verteilung bedeuten oder aber eine Verteilung, von der nur der langsam relaxierende Teil überhaupt gemessen werden kann.

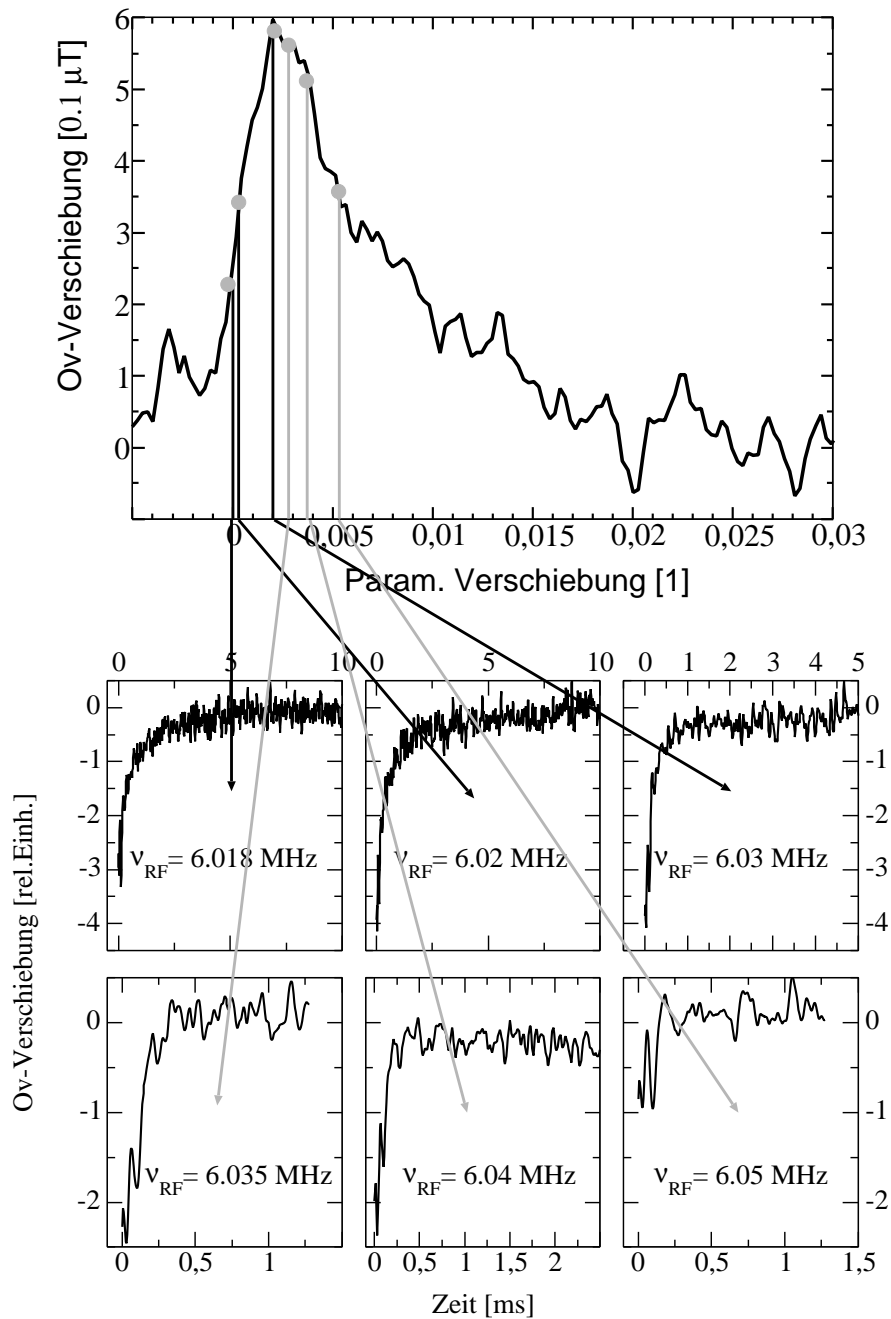


Abbildung 3.27: *Oben:* CW Phosphor-Spektrum bei 100 mW MW-Leistung und 6K über der Paramagnetischen Verschiebung für den entsprechenden Sättigungsparameter. *Unten:* Pulsmessungen am Phosphor-Kern an verschiedenen Positionen des CW-Signals. Beachte die unterschiedlichen Skalierungen.

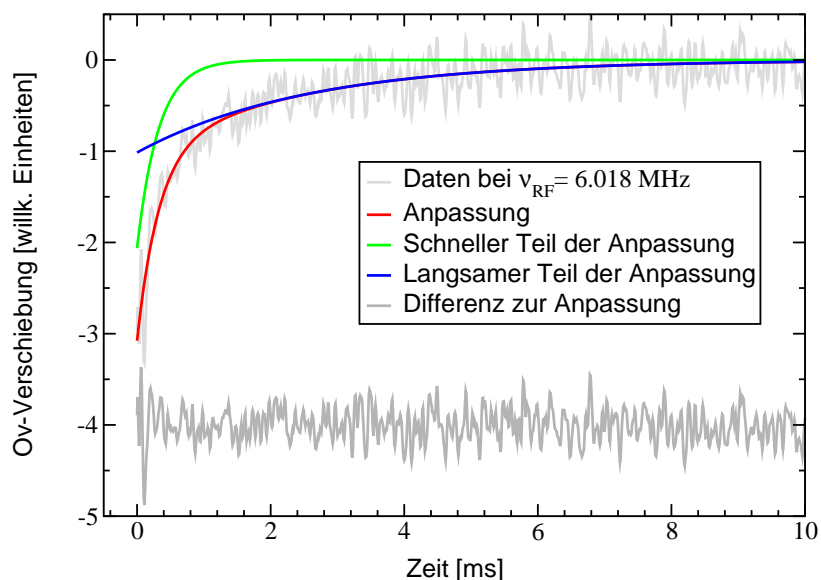


Abbildung 3.28: Anpassung der Pulsmessung mit zwei Exponentialfunktionen. Die Differenz zu den Daten ist verschoben dargestellt.

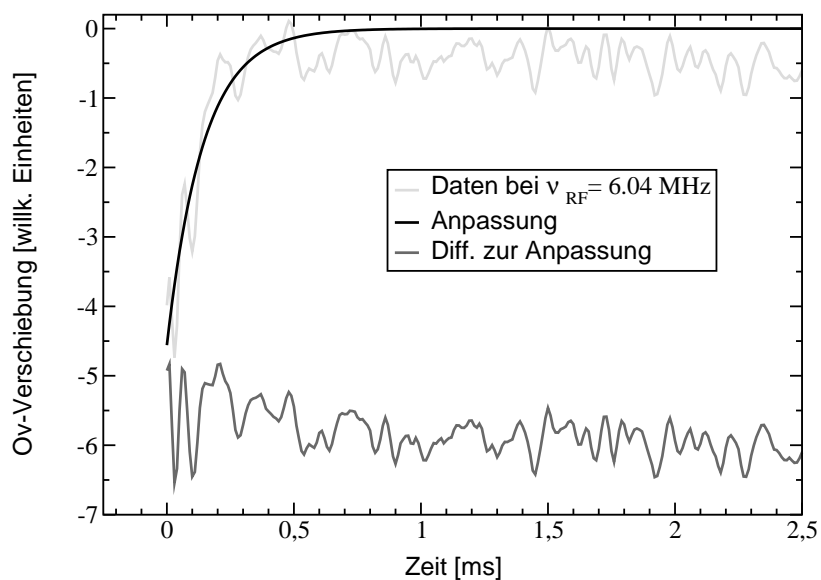


Abbildung 3.29: Anpassung der Pulsmessung mit nur einer Exponentialfunktion.

Letzteres würde auch erklären, warum im Pulsbetrieb zu höheren Frequenzen keine Overhauser-Verschiebungen mehr gemessen werden konnten. Die Kern-Relaxationsrate wird immer größer und die Kerne relaxieren so schnell, dass sie aufgrund der oben genannten apparativen Grenzen nicht mehr gemessen werden können. Dies ist beim Vergleich der Messungen bei 6.02 MHz und 6.05 MHz in Abbildung (3.27) besonders gut zu sehen. Obwohl die beiden Frequenzen im cw-Signal praktisch die gleiche Amplitude haben,

unterscheiden sie sich im Pulssignal erheblich. Im cw-Betrieb wird nämlich während der Einstrahlung gemessen. Ist der RF-Sättigungsparameter gross genug, so werden dabei auch Kerne mit kurzer Relaxationszeit gemessen. Im Pulsbetrieb beginnt die Messung erst nach der Einstrahlung. Sind die Kerne aber bereits vor Beginn der Messphase relaxiert, so sind sie für das Signal natürlich verloren.

Die Pulsmessungen zeigen somit deutlich, dass mit zunehmender Frequenz die Relaxationsrate der Kerne zunimmt. Da die Relaxationsrate in diesem System durch $1/T_{1n} = (4A^2\tau_c/\hbar^2)$ beschrieben werden kann, ist dies nur durch eine Zunahme der Hyperfeinkopplungskonstanten A oder aber der Korrelationszeit τ_c mit der Resonanzfrequenz möglich. Im ersten Fall würde die Paramagnetische Verschiebung der Kerne linear mit A anwachsen. Im zweiten Fall müsste die mittlere elektronische Polarisation und damit die lokale Suszeptibilität mit steigender Korrelationszeit größer werden, um eine Erklärung für die Verteilung der Paramagnetischen Verschiebung zu liefern.

Um im zweiten Fall so lange Relaxationszeiten zu bekommen wie beobachtet wurden, müssten Korrelationszeiten von weniger als 10^{-15} s angenommen werden. Einen weiteren Hinweis, dass eher die erste der beiden Annahmen zutrifft, erhält man aus der Amplitude der Overhauser-Verschiebung. Eine Abschätzung des RF-Sättigungsparameters für kleine Paramagnetische Verschiebungen mit Hilfe der in den Pulsmessungen erhaltenen Zeiten zeigt nämlich, dass für diesen Teil der Kerne von einer nahezu vollständigen Sättigung ausgegangen werden kann. So ergibt sich beispielsweise für eine RF-Feldstärke von $B_2 = 0.25$ mT und den Relaxationszeiten $T_{2n} = T_{1n} \approx 0.3$ ms ein RF-Sättigungsparameter von $s_{rf} = 0.99$. Dies sind Werte wie sie sich bei der gepulsten Overhauser-Messung bei 6.02 MHz ergaben (s. Tabelle (3.3)). Unter der Voraussetzung einer voll wirksamen dynamischen Kernspinpolarisation ($V=1621$) kann jetzt der gemessene Wert der Overhauser-Verschiebung mit dem theoretisch für die volle Kopplung zu erwartenden Wert verglichen werden. Es ergibt sich:

$$\Delta B = \frac{Ag_I\mu_k B_0}{g_s\mu_B 4 kT} \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) \quad (3.31)$$

$$= \frac{117.5 \cdot 10^6 h g_I \mu_k 0.35}{g_s \mu_B 4 k 6} \cdot (1 + 1621 \cdot 0.9) = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ mT}. \quad (3.32)$$

Der gemessene Wert bei dieser Frequenz beträgt dagegen nur ca. $0.25 \mu\text{T}$ (s. Abbildung (3.27)). Daraus könnte man also auf eine 300-fach kleinere Kopplung schließen. Selbst wenn also die transversale Relaxationszeit nur 1/100 der longitudinalen wäre und der RF-Sättigungsparameter damit nur 0.4 betragen würde, weist dieser Wert doch stark darauf hin, dass schwächer gekoppelte Kerne vorkommen und man somit eine Verteilung an Hyperfeinkopplungen vorliegt.

Die Pulsmessungen bestätigen die Annahme, dass die Doppelresonanz-Linie der Phosphor-Kerne durch Kerne mit unterschiedlich großer Relaxationszeit zustande kommt. Die Größe der ermittelten Relaxationszeiten weist zusammen mit der Amplitude des cw-Signals darauf hin, dass die unterschiedlichen Relaxationszeiten durch unterschiedlich große Kopplungen der Kerne zustande kommen. Eine Bestätigung dieser Annahme muss aber letztlich

eine Simulation der Linie auf der Basis eines Modells liefern. Dies ist Gegenstand des Abschnitts 3.10. Zunächst sollen die Mess-Ergebnisse für den Phosphor-Kern jedoch mit denen am Silizium-Kern und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden.

3.8 Vergleich mit dem Siliziumkern

Doppelresonanz-Messungen am Siliziumkern mit Hilfe der Overhauser-Technik sind in der Literatur bereits gut bekannt [den1] [reis] [vid]. Darum werden hier nur die Unterschiede zum Phosphor-Zentralkern dargestellt.

Im Gegensatz zum Phosphor-Kern, ist die Hyperfeinkopplungskonstante A für die Siliziumatome an den verschiedenen Positionen bezüglich des Donators nicht bekannt. Um eine Abschätzung über ihre Größe im Vergleich zum Phosphorkern machen zu können, muss zunächst einmal das Zustandekommen der Hyperfeinwechselwirkung beleuchtet werden. Die Hyperfeinkopplungskonstante hängt mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort $|\psi(0)|^2$ über

$$A = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_I \mu_k g_s \mu_B |\psi(0)|^2 \quad (3.33)$$

zusammen. Außerdem hängt sie nur von den Konstanten Bohrsches Magneton μ_B und Kern-Magneton μ_k , dem Elektronen- und dem Kern-g-Faktor g_s und g_I ab. Würde man im Rahmen der EMT eine wasserstoffartige Wellenfunktion mit einem effektiven Bohrschen Radius a_{eff} der Art

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(\pi a_{eff}^3)}} \exp\left(-\frac{r}{a_{eff}}\right) \quad (3.34)$$

annehmen, so könnte man die Hyperfeinwechselwirkung für die Silizium-Kerne ausrechnen.

Allerdings müsste man so dann auch diejenige für den Phosphor-Kern ausrechnen können. Rechnet man mit einem effektiven Bohrschen Radius von 13.45 Å [reis], so erhält man dafür einen Wert von 35 kHz. Er ist offensichtlich weit von dem experimentell bestimmten Wert von 117.5 MHz [feh1] entfernt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Phosphor-Kern scheint viel größer zu sein als sie im Rahmen der EMT erfasst wird. Die Erklärung hierfür ist, dass die EMT die Polarisation der Hüllenelektronen des Kerns durch das über die wasserstoffartige Wellenfunktion beschriebene Elektron [poo2] nicht berücksichtigt. Man spricht dabei von der Core- oder Exchange-Polarisation.

In einer vereinfachten Vorstellung, wechselwirkt der Spin des Valenzelektrons mit den Spins der Elektronen der inneren Schalen. Die Größe der Wechselwirkung hängt dabei von der relativen Spineinstellung ab und führt zu einer Störung der radialen Verteilung der Elektronen mit verschiedener Spineinstellung. Man erhält so eine Asymmetrie in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der inneren Elektronen mit entgegengesetztem Spin am Kernort der Art, dass die Wirkung des Valenzelektrons auf den Kern verstärkt wird.

In der Berechnung der Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt man diese Verstärkung

durch eine zusätzlichen Faktor C , den man als Core-Faktor bezeichnet:

$$A = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\left(\frac{8\pi}{3}\right)g_I\mu_k g_s\mu_B C |\psi(0)|^2. \quad (3.35)$$

Für den Phosphor-Kern beträgt er offensichtlich $C = 117.5 \text{ MHz}/0.035 \text{ MHz} = 3357$.

Die Bestimmung des Core-Faktors erfordert bei fehlenden experimentellen Ergebnissen eine aufwendige Hartree-Fock Rechnung, die bisher lediglich für Atome durchgeführt wurde [mort]. Dort wird für die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des Phosphor-Atoms 13.306 GHz angegeben. Der enorme Unterschied zu den in Silizium gemessenen 117.5 MHz lässt sich über eine stark verringerte Elektronendichte im Halbleiter im Vergleich zum Atom erklären.

Die reduzierte Dichte kommt daher, dass das Valenzelektron des Phosphors im Silizium über eine wasserstoffartige Wellenfunktion beschrieben werden kann. Der effektive Bohrsche Radius ist mit 13.45 \AA rund dreimal so groß wie die Gitterkonstante. Das Elektron ist also über viele Kerne verteilt. Mit Hilfe der Anzahl N_0 an Kernen pro Einheitszelle mit der Gitterkonstanten a , berechnet man die Anzahl an Kernen in dem Volumen a_{eff}^3 :

$$N = N_0 \cdot \frac{a_{eff}^3}{a^3} = 8 \cdot \frac{(13.45 \cdot 10^{-10})^3}{(5.43 \cdot 10^{-10})^3} \approx 122. \quad (3.36)$$

An diesen 122 Kernen allein hat das Elektron eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die größer als $1/e^2 \cdot |\psi(0)|^2$ ist. Entsprechend reduziert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Phosphor-Kern. Diese Dichtereduktion beträgt beim Phosphor

$$13.306 \text{ GHz}/117.5 \text{ MHz} = 113.$$

Um nun aus dem atomaren Wert der isotropen Hyperfeinkopplung für Silizium aus [mort] eine Aussage über die entsprechende Größe im Siliziumkristall machen zu können, muss zunächst die Dichtereduktion abgeschätzt werden. Dazu benutzt man die Kenntnis, dass sich die gemessene Hyperfeinkopplung in Metallen (z. B. in Lithium) nur durch den Dichteunterschied von den atomaren Werten unterscheidet [reis] [den3]. Denkt man sich also ein hypothetisches Silizium-Metall, das pro Atom genau ein Elektron besitzt, so lässt sich die Dichtereduktion abschätzen und der Core-Faktor bestimmen.

Aus dem atomaren Wert von $A = -4.594 \text{ GHz}$ in [mort] erhält man eine Elektronendichte am Kernort von

$$|\psi(0)|^2 = \frac{3}{2} \cdot A[J] \cdot (\mu_0 g_I \mu_k g_s \mu_B)^{-1} = 3.455 \cdot 10^{31} \text{ m}^{-3}. \quad (3.37)$$

Für die Elektronendichte n_{Si} eines hypothetischen Silizium-Metalls erhält man aus der Anzahl der Atome pro Einheitszelle

$$n_{Si} = \frac{8}{(5.43 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} = 4.99 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}. \quad (3.38)$$

Der Quotient ergibt 693. Dies ist der Faktor, um den die Hyperfeinkopplung im Silizium-Metall gegenüber dem atomaren Wert reduziert ist. Man erwartet also

$$A = -4.594 \text{ GHz}/699 = -6.57 \text{ MHz}.$$

Den Core-Faktor für Silizium kann man jetzt durch Vergleich mit dem Wert 17.20 kHz bestimmen, den man aus Gleichung (3.33) bekommt. Es ergibt sich ein Wert von 382. Er stimmt im Rahmen der Überlegungen gut mit dem in [reis] aus Simulationen ermittelten Wert von 240 überein.

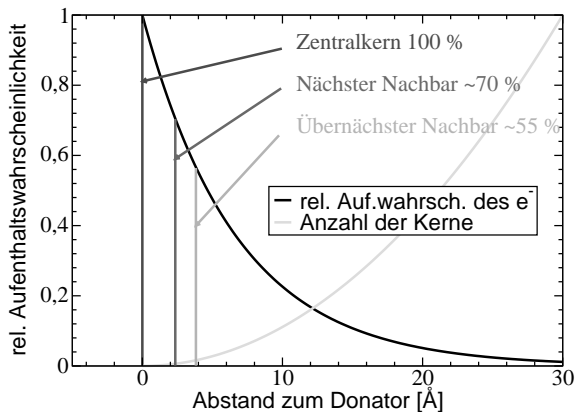


Abbildung 3.30: $|\psi|^2$ für Silizium.

Abbildung 3.30) zeigt die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Donator-Elektrons bei Annahme einer Wasserstoff-artigen Wellenfunktion exponentiell mit dem Abstand zum Donator abnimmt. Die Kerne sind also mit zunehmendem Abstand zum Donator weniger stark an das Elektronensystem gekoppelt. Da aber die Zahl der Silizium-Kerne gleichzeitig proportional zum Quadrat des Abstandes zunimmt, erwartet man für die Mehrzahl der Kerne eine noch schwächere Kopplung als obige Abschätzung bereits ergibt. Die Folge davon sollte eine Verteilung der paramagnetischen Verschiebung und der Kern-Relaxationszeiten sein.

So hat das Elektron an den vier nächsten Nachbarn des Donators nur noch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 Prozent des Wertes am Zentralkern, an den 12 übernächsten sogar nur noch 55 Prozent. Bedenkt man nun noch die natürliche Häufigkeit des Spintragenden Siliziumkerns von nur 4.67 Prozent, so wird der Unterschied zum Zentralkern was die Kopplungsstärke betrifft noch deutlicher.

Ein Overhauser-Signal der Silizium-Kerne zeigt Abbildung (3.31) und zwar aufgenommen sowohl mit steigender als auch mit fallender Radiofrequenz. Es ist deutlich zu sehen, dass es sich bei der Asymmetrie dieser Kurve nicht um eine Verteilung so wie beim Phosphor-Kern handelt. Hier beobachtet man tatsächlich die Relaxation der ^{29}Si -Kerne. Dies ist durch den Seitenwechsel der flachen Flanke bei den verschiedenen Messrichtungen bewiesen.

Trotzdem handelt es sich bei dem Signal um eine Reaktion unterschiedlich stark gekoppelter Kerne auf die Radiofrequenz-Einstrahlung. Dies wird zum Beispiel bei der Anpassung der Kurve an eine Lorentzfunktion mit exponentiellem Abfall deutlich (s. Abb. 3.32). Es handelt sich nämlich um einen multiexponentiellen Zerfall, der mit mindestens zwei Relaxationszeiten angepasst werden muss. Dies kann durch Pulsmessungen am ^{29}Si bestätigt werden. Diese sind wieder zusammen mit einer kontinuierlichen Messung (cw-Messung) in Abbildung (3.33) dargestellt.

Der Vergleich der Hyperfeinkopplungskonstanten lässt also bei gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort eine um mehr als 15 mal kleinere Kopplung erwarten. Dieser Wert kann natürlich nur als eine Art Richtwert betrachtet werden. Trotzdem lässt sich vorhersagen, dass die Paramagnetische Verschiebung des Silizium-Kerns viel kleiner sein wird als beim Phosphor. Außerdem erwartet man beträchtlich längere Relaxationszeiten.

Darüberhinaus erwartet man für die Silizium-Kerne nicht nur eine Kopplung, sondern eine Verteilung (s. Abbildung

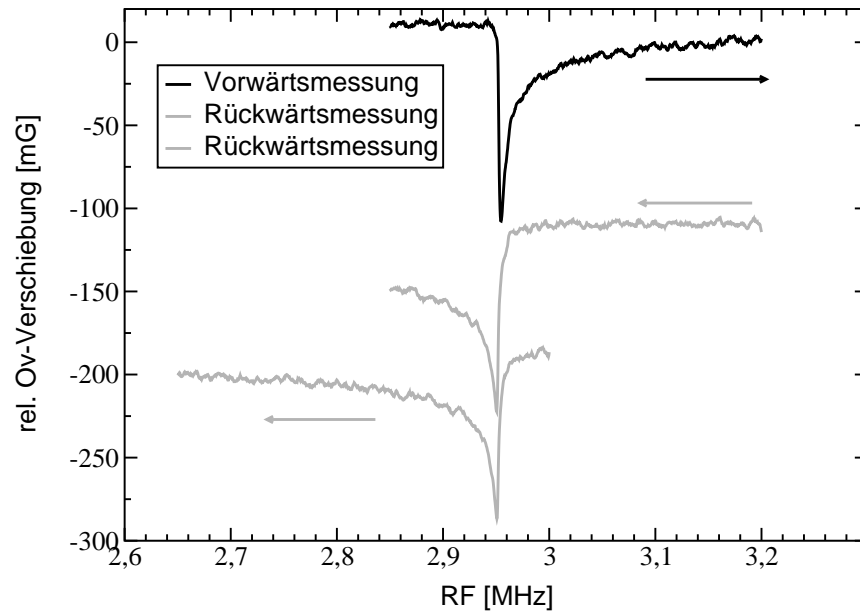


Abbildung 3.31: Signal der Silizium-Kerne, aufgenommen mit steigender und fallender Radiofrequenz. Die langsam abfallende Flanke kommt hier im Gegensatz zum Phosphor-Kern durch die Relaxation der Kerne zustande.

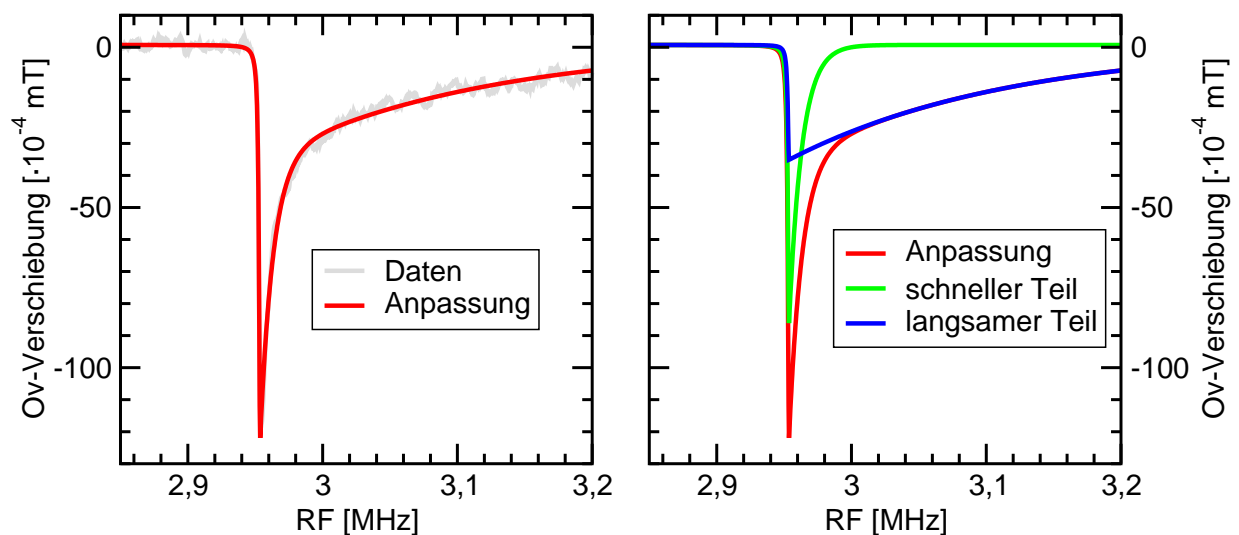


Abbildung 3.32: Links: Anpassung des Silizium-Signals mit zwei Lorentzkurven mit exponentiellem Abfall. Rechts: Beiträge zur Anpassung.

Wieder wird quasi über die Resonanzfrequenz der Pulsmessungen die cw-Messung abgetastet. Allerdings muss hier im Vergleich zum Phosphor-Kern beachtet werden, dass bei der verwendeten Pulslänge von $120 \mu\text{s}$ die Anregungsbandbreite bereits einen erheblichen

Resonanzfrequenz [MHz]	2.95	2.955	2.96	2.965	2.97
Relaxationszeit 1 [ms]	176	170	13	9	8
Relaxationszeit 2 [ms]	1980	2450	213	(3800)	(2638)

Tabelle 3.4: Spin-Gitter Relaxationszeiten der Silizium-Kerne an verschiedenen Resonanzpositionen. Bei den geklammerten Werten, wird vom Programm versucht, einen linearen Untergrund mit einer Exponentialfunktion anzupassen (s. Abb. 3.33). Hier wäre eine Anpassung mit nur einer Exponentialfunktion plus linearer Untergrund sinnvoller.

Teil der Linienbreite ausmacht. Man wird also als Signal immer eine Überlagerung verschiedener Resonanzpositionen erhalten. Trotzdem kann über die gewählte Pulsfrequenz zumindest die Gewichtung der unterschiedlichen Resonanzpositionen verändert werden. Dies wird durch die ermittelten Relaxationszeiten und deren Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz bestätigt. Durch die Kombination der Puls-Messungen mit der cw-Messung kann man besonders schön sehen, über welchen Bereich die ^{29}Si -Kerne verteilt sind. Bei 2.97 MHz ist sowohl das Signal der Pulsmessung als auch das der Rückwärtsmessung nur noch sehr klein. Die Flanke der Vorwärtsmessung ist hier jedoch noch lange nicht abgeklungen und ca. einen Faktor 6 größer als das der Rückwärtsmessung, da hier die Kerne noch nicht relaxiert sind.

Die in Tabelle (3.4) aufgeführten Relaxationszeiten sind wesentlich länger als beim Phosphor-Kern (s. Tabelle (3.3)). Vergleicht man die mit «Relaxationszeit 1» bezeichneten Werte, so sind die Silizium-Relaxationszeiten um rund einen Faktor 1000 größer, was wegen $T_1 \propto A^{-2}$ eine um den Faktor 30 kleinere Kopplung bedeuten würde. Erst bei hohen Frequenzen und damit stark gekoppelten Kernen liegen die Zeiten im Bereich der am schwächsten gekoppelten Phosphor-Kerne. Dabei ist zu beachten, dass die Relaxationszeiten der am stärksten gekoppelten Phosphorkerne gar nicht gemessen werden konnten. Gleichfalls ist aber auch nicht auszuschließen, dass noch stärker gekoppelte Siliziumkerne vorhanden sind, die nur mit größerer RF-Leistung messbar wären. Da es hier aber zunächst einmal nur um Größenordnungen geht, können beide Einwände vernachlässigt werden.

Das Verhalten bezüglich der Resonanzfrequenz ist bei beiden Kernen vergleichbar: Man erkennt zumindest bei der Relaxationszeit 1 eine deutliche Abnahme mit zunehmender Frequenz. Dies ist die Bestätigung für die Annahme eines multiexponentiellen Zerfalls bei der kontinuierlichen Messung des Siliziums. Hier erfasst man unterschiedlich gekoppelte Kerne innerhalb der Linienbreite. Leider verhält sich der mit «Relaxationszeit 2» bezeichnete Wert beim Silizium nicht so eindeutig. Diese Werte sind sehr groß und hängen wahrscheinlich mit Spindiffusionsprozessen zusammen, die mit den bisher beschriebenen Relaxationsmechanismen nicht erfasst werden.

Das Bild, das sich also von den Silizium-Kernen zeichnen lässt, sieht folgendermaßen aus: Sie zeigen die erwartete Verteilung in der Resonanzfrequenz. Diese wird von den langen Relaxationszeiten der Kerne bei weitem überdeckt. Wollte man wirklich die Verteilung der Kernresonanzen in einer Overhauser-Verschiebungs-Messung ähnlich wie beim Phosphor-Kern bestimmen, so müsste man langsamer als die längste Relaxationszeit die

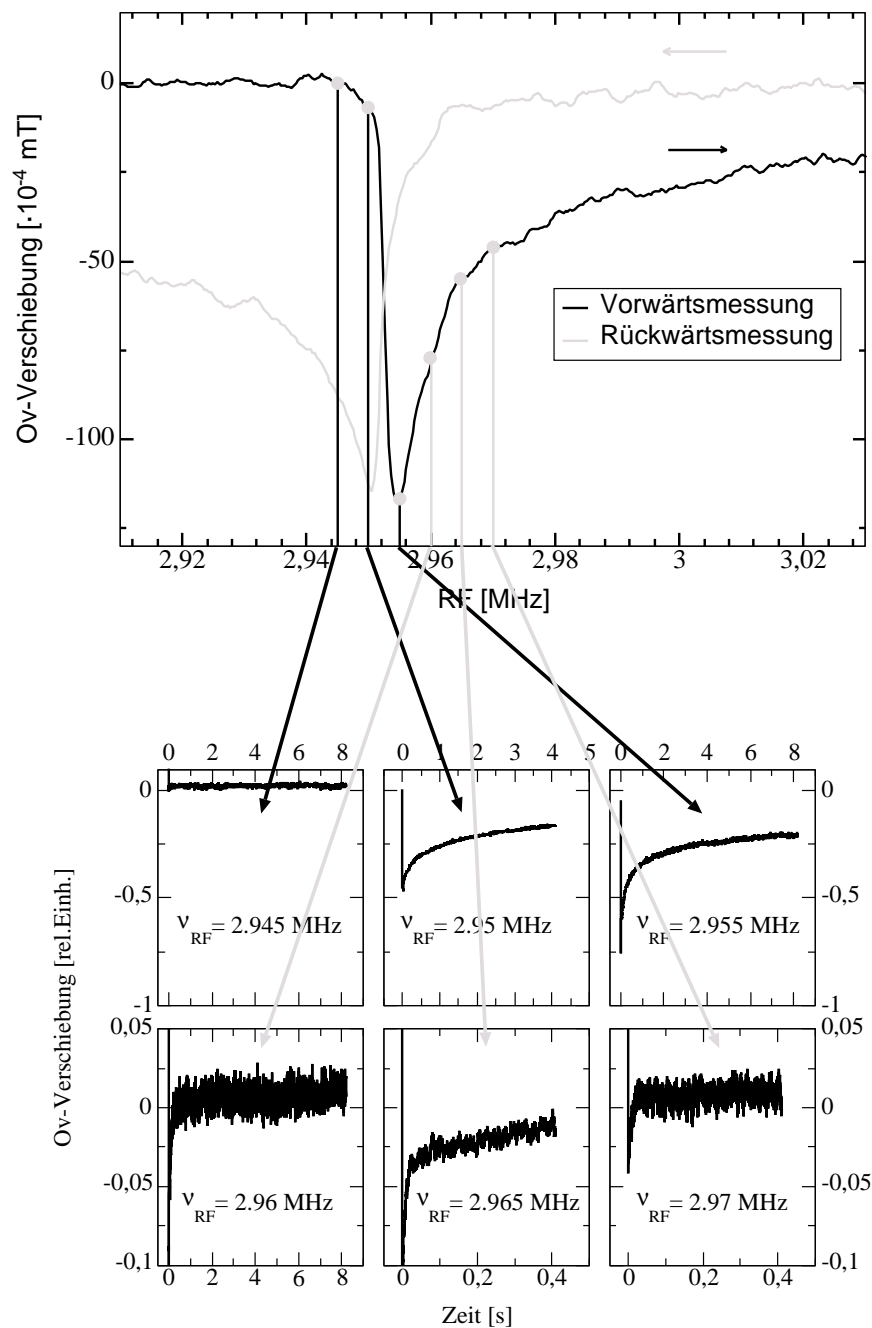


Abbildung 3.33: *Oben:* Kontinuierliche Messung mit den Resonanzpositionen der Pulsmessungen und einer Rückwärtsmessung. *Unten:* Pulsmessungen an verschiedenen Resonanzpositionen. Die Pulsmessungen zeigen zusammen mit den kontinuierlichen Messungen, über welchen Frequenzbereich die ^{29}Si -Kerne verteilt sind. Beachte die unterschiedliche Skalierung.

Linie durchfahren. Dies kann sehr langsam sein, da die Kerne aufgrund ihres Abstandes zum Zentralkern sehr schwach gekoppelt sein können. Es wurden Messungen mit einer Rate von 1 Sekunde pro kHz bis 1/16 Sekunde pro kHz durchgeführt ohne nennenswerte Veränderungen der Linienform zu erhalten. Die gepulsten Overhauser-Messungen liefern aber sowieso eine bessere Vorstellung von der Breite der Verteilung der Silizium-Kerne.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Anregungsfrequenz und die Übereinstimmung im Frequenzbereich, in dem ein Signal detektiert werden kann, mit den cw-Messungen, erlauben die Schlussfolgerung, dass die Breite der cw-Linie nicht durch die eigentliche Linienbreite (also durch die T_2 -Zeit) bestimmt ist sondern durch die Verteilung der Kerne auf verschiedene Resonanzpositionen. Daher kann eine weitere Methode zur Bestimmung der Breite der Verteilung darin bestehen, die aufsteigenden Flanken der verschiedenen Messrichtungen als Maß für die Verteilung zu nehmen. Dies ist in Abbildung (3.34) gezeigt. Dort ist zum Vergleich auch das Signal der Phosphorkerne für den gleichen MW-Sättigungsparameter gezeigt. Die beiden Breiten sind somit vergleichbar.

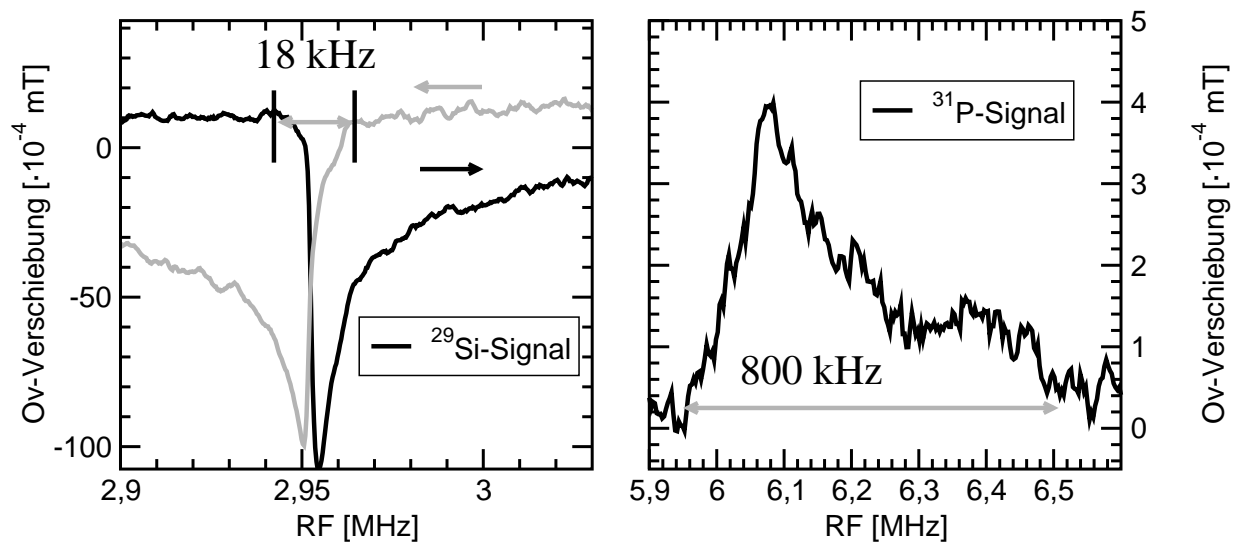


Abbildung 3.34: *Links:* Die Breite der Verteilung der Siliziumkerne lässt sich näherungsweise aus den aufsteigenden Flanken der beiden Messrichtungen bestimmen. *Rechts:* Phosphorsignal bei der gleichen MW-Sättigung. Beim Phosphorsignal beträgt die Breite der Verteilung relativ zur Linienlage ca. 100 000 ppm, beim Siliziumsignal sind es nur 6000 ppm.

Die Breite der Silizium-Linie ist in absoluten Frequenzeinheiten mehr als einen Faktor 40 kleiner als beim gezeigten Phosphor-Signal. Will man jedoch die Breite der Paramagnetischen Verschiebung miteinander vergleichen, so muss berücksichtigt werden, dass die Kopplung des Siliziumkerns nach bisherigen Erkenntnissen rund einen Faktor 30 kleiner als die des Phosphors ist. Man kommt so zu dem Schluss, dass die beiden Verteilungen der Paramagnetischen Verschiebung eine ganz ähnliche Breite zeigen.

Abbildung (3.34) kann außerdem der auffälligste Unterschied der beiden Kerne entnommen werden: Obwohl das Phosphor-Signal mit der 40-fachen RF-Leistung aufgenommen

wurde, ist seine Amplitude um das 25-fache kleiner! Dies ist ein enormer Unterschied. Er kann nur unter der Annahme einer sehr unterschiedlichen Kopplung und damit einer sehr unterschiedlichen Kern-Relaxationszeit erklärt werden. Dies führt zwar zu einem linear mit der Kopplung wachsenden thermischen Endwert, doch gleichzeitig sinkt der RF-Sättigungsparameter mindestens quadratisch.

Nimmt man bei beiden Linien einmal die kürzere Relaxationszeit im Linienmaximum, so unterscheiden sich diese um einen Faktor 1000 (s. Tabelle 3.4 und 3.3)! Die Linien wurden zwar bei unterschiedlichen MW-Sättigungsparametern gemessen, doch sollte dies lediglich die Resonanzposition des Linienmaximums verändern, nicht aber die dort auftretenden Relaxationszeiten, so dass diese direkt vergleichbar sind.

Bedenkt man weiterhin, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit quadratisch in s_{rf} eingeht und dass sich die ebenfalls quadratisch eingehende transversale Relaxationszeit der beiden Kerne in erster Näherung auch um einen ähnlichen Faktor unterscheiden wird, so wird deutlich, dass der RF-Sättigungsparameter für den großen Amplitudenunterschied mit verantwortlich zu machen ist.

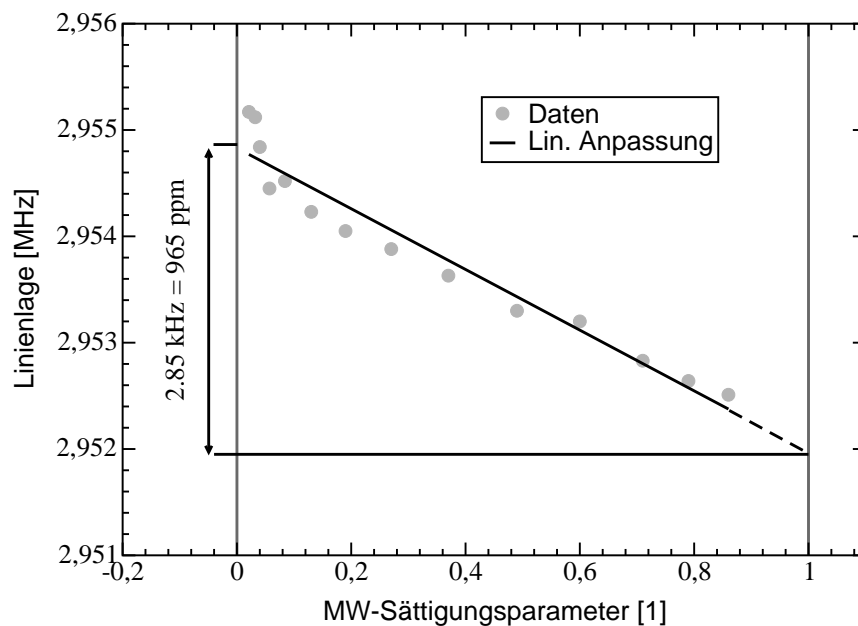


Abbildung 3.35: Zur Bestimmung der Paramagnetischen Verschiebung über die Linienlage in Abhängigkeit vom MW-Sättigungsparameter.

Der letzte Vergleich der beiden Resonanzlinien soll über die Paramagnetische Verschiebung geschehen. Beim Phosphor-Signal wurde sie immer für eine bestimmte MW-Leistung angegeben. Dies liegt an der Proportionalität der Paramagnetischen Verschiebung zum MW-Sättigungsparameter $K \propto (1 - s_{mw})$. Üblicherweise wird in der Magnetischen Resonanz jedoch die Paramagnetische Verschiebung für $s_{mw} = 0$, also ohne Einstrahlung von Mikrowelle angegeben. Da in der Overhauser-Technik die Kernresonanz über die ESR detektiert wird ist dieser Wert nicht direkt zugänglich. Er wird daher indirekt über die

Abhängigkeit der Paramagnetischen Verschiebung von der Mikrowellen-Leistung ermittelt. Man trägt dazu die Linienlage der Kernresonanz über dem MW-Sättigungsparameter auf (s. Abb. (3.35)). Man erhält eine Gerade, der man die extrapolierten Linienlagen für $s_{mw} = 0$ und $s_{mw} = 1$ entnehmen kann. Die Differenz dieser Werte entspricht der maximal möglichen Verschiebung und damit der Paramagnetischen Verschiebung für $s_{mw} = 0$.

Dieses Verfahren lässt sich beim Phosphorkern vor allem deshalb nicht anwenden, weil man mit kleinen bis moderaten MW-Leistungen kein Signal mehr erhält, die Extrapolation zu $s_{mw} = 0$ also unsicherer wird. Darüber hinaus hat man es mit einer sehr breiten Verteilung zu tun, so dass die Bestimmung der Linienlage auch problematisch ist.

Beim Silizium dagegen kann die Linie über einen großen Leistungsbereich verfolgt werden und die Verteilung ist so schmal, dass sie unter der Linienbreite liegt. Man erhält für die Paramagnetische Verschiebung einen Wert von 965 ppm. Vergleicht man ihn mit Verschiebungen des Phosphorkerns (s. z.B. Abb. 3.21), die bei 6 K und einem Sättigungsparameter von 0.63 einen Wert von ca. 0.005 für das Maximum der Linie, für $s_{mw} = 0$ also ungefähr $0.005 \cdot (1 - 0.63)^{-1} \approx 0.01$ betragen, so kommt man zu dem Schluss, dass das Maximum des Phosphorsignals 10 mal stärker verschoben ist als dasjenige des Siliziums. Der Verteilung des Phosphor-Signals kann man außerdem entnehmen, dass es auch Kerne gibt, die nochmals 10 mal stärker verschoben sind. Überträgt man dies auf die Silizium-Kerne, so müssten unter der Linie auch Kerne vorkommen, die 10 mal stärker verschoben sind als das Maximum. Für die in Abbildung (3.34) links gezeigte Linie würde das bedeuten:

Das Signal wurde mit einem MW-Sättigungsparameter von $s_{mw} = 0.37$ aufgenommen. Das Signal ist also nur um $(1 - 0.37) \cdot 965 \text{ ppm} = 608 \text{ ppm}$ verschoben, da es nicht bei $s_{mw} = 0$ aufgenommen wurde. 10 Mal so stark verschobene Kerne hätten eine Paramagnetische Verschiebung von 6080 ppm und müssten damit bei einer Frequenz von 2.97 MHz liegen. Dies ist gerade die Frequenz, bei der man bei den Pulsmessungen noch ein kleines Signal erhält. Die Relaxationszeit 1 ist hier ca. einen Faktor 20 kürzer als im Linienmaximum, passt also nicht ganz zu der zehnfachen Kopplung.

Die Silizium-Kerne sind also über einen ganz ähnlichen Bereich verteilt wie die Phosphor-Kerne. Die verschiedenen Messgrößen und die Folgerungen für das Verhältnis der Hyperfeinstrukturkonstanten der beiden Kerne sind in Tabelle (3.5) zusammengestellt. Bei den angegebenen Relaxationszeiten muss beachtet werden, dass die Messungen für unterschiedliche MW-Sättigungsparameter durchgeführt wurden. Beim Silizium wurden außerdem nur die mit «Relaxationszeit 1» bezeichneten Werte berücksichtigt. Da beim Phosphor die Relaxationszeiten der stark gekoppelten Kerne nicht gemessen werden konnten, wurden für die Bestimmung des Verhältnisses der Hyperfeinstrukturkonstanten Werte aus den Relaxationszeiten die Werte im Maximum der Linien verwendet.

Die Ergebnisse lassen auf eine rund 20-fach kleinere Kopplung für den Silizium-Kern schließen, so dass verständlich ist, dass die Verteilung der Paramagnetischen Verschiebung unter der Linienbreite und der langen Flanke der langsam relaxierenden Kerne liegt.

Der gravierende Unterschied zum Phosphor-Kern besteht aber nach wie vor darin, dass man für diesen eigentlich gar keine Verteilung der Resonanzposition erwartet. Beim Silizium versteht man die Verteilung der Hyperfeinkopplungen aufgrund der unterschiedlichen Abstände zum Donator sofort. Dies kann durch oben gezeigte Messungen und durch die

Vergleich der beiden Kerne				
		Silizium	Phosphor	Folgerungen für das Verhältnis A_{Ph}/A_{Si}
Hyperfeinkopplung	atomar [GHz] nach [mort]	-4.594	13.306	2.90
	Core-Faktor- Abschätzung / gemessen [feh1]	- 6.57 MHz	117.5 MHz	18
Breite der Verteilung [kHz] bei $s_{mw} \approx 0.37$		18	800	40
Max. Param. Versch. im Maximum		965 ppm	0.01	10
Relaxationszeit		8-176 ms	4.39 ms - 81 μ s	30

Tabelle 3.5: Zusammenfassender Vergleich der Messergebnisse für den Silizium- und Phosphor-Kern. In der rechten Spalte steht das Verhältnis der Kopplungen der Kerne wie man es aus den jeweiligen Messungen ableiten kann.

Simulationen in [reis] und [vid] als gesichert angesehen werden. Der in dieser Arbeit durchgeführte Vergleich mit dem Phosphor-Kern erlaubt auch eine Abschätzung für die Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten am Silizium. Es bleibt nun noch zu verstehen, wie es zu einer ähnlichen Verteilung bei den Phosphor-Kernen kommen kann.

Zuvor sollen jedoch noch die Messergebnisse an den beiden Kernen mit Daten aus der Literatur verglichen werden.

3.9 Vergleich mit Daten aus der Literatur

In diesem Abschnitt werden die Messungen am Silizium- und Phosphor-Kern mit Messungen in der Literatur verglichen. Dabei werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Messungen beleuchtet.

3.9.1 Silizium

Vergleich mit NMR Messungen

Im letzten Abschnitt wurde mit Hilfe von gepulsten Overhauser-Messungen gezeigt, dass auch die Silizium-Kerne eine Verteilung der Resonanzfrequenz zeigen. Dies wird auch in NMR-Messungen beobachtet. Hirsch und Holcomb [hir2] nahmen zum Beispiel NMR-Spektren des ^{29}Si -Kernes sowohl in Si:P als auch in Si:As über einen Dotierbereich von $1.1 \cdot 10^{17}$ bis $6.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1.6 \cdot 10^{18}$ bis $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf. Ihre Messungen bestätigen und erweitern die bereits von Kobayashi [koba] für Si:P erhaltenen Ergebnisse.

Sie beobachteten für alle Dotierungen und unabhängig vom Material eine asymmetrische Linie mit einer lang auslaufenden Flanke zu hohen Frequenzen hin (s. Abbildung(3.36)). Sie konnten zeigen, dass Kerne mit großer Paramagnetischer Verschiebung eine kürzere Relaxationszeit haben als solche mit kleiner. Qualitativ stimmen die Ergebnisse also mit denen im letzten Abschnitt vorgestellten überein.

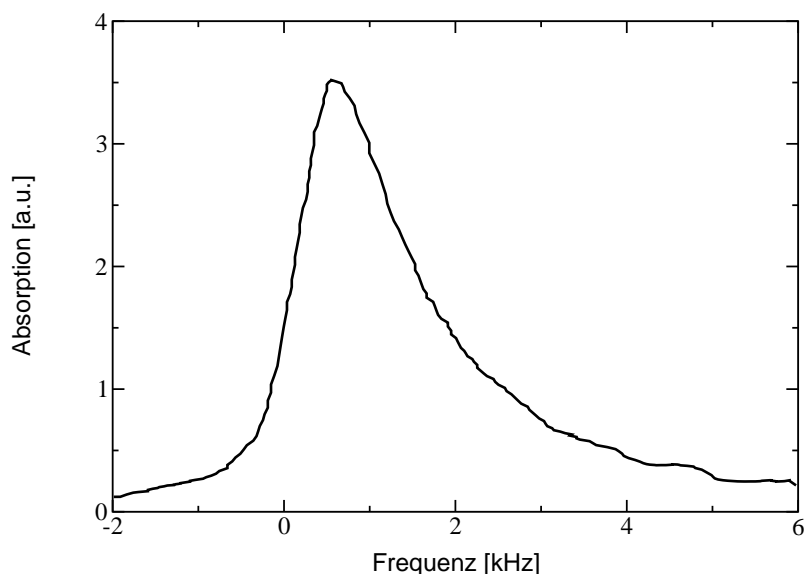


Abbildung 3.36: NMR-Signal von ^{29}Si in einer mit $1.08 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dotierten Si:As-Probe aus [hir2]. Die Unebenheiten der Linie sind hauptsächlich eine Folge der für die Darstellung durchgeführten Digitalisierung.

Beim quantitativen Vergleich treten aber deutliche Unterschiede auf. So wird die Größe der Paramagnetischen Verschiebung im Linienmaximum bei einer Dotierung von $2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Phosphoratomen nur mit rund 5 ppm angegeben. Bei der doppelten Dotierung wurde auch rund die doppelte Verschiebung gemessen. Diese Werte liegen sehr weit von den in dieser Arbeit bestimmten 1000 ppm entfernt. Der Unterschied kann nicht durch die unterschiedlichen Temperaturen bei der Messung (4.3 K in der Literatur und 6 K hier) erklärt werden. Im Gegenteil erwartet man mit sinkender Temperatur auch eine aufgrund der steigenden Suszeptibilität größer werdende Verschiebung.

Auch die angegebenen Relaxationszeiten liegen weit von den hier bestimmten entfernt. In [hir2] wird für eine mit $1.08 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ As dotierte Si:As-Probe ein Viertel des Korringa-Wertes bei 4.3 K für Silizium angegeben. Dies entspricht Relaxationszeiten von mehr als 140 Minuten. In [koba] sind ebenfalls Relaxationszeiten angegeben. Dort wird für eine Si:P-Probe mit einer ganz ähnlichen Dotierung wie bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe, nämlich $3.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, im Linienmaximum bei 4.2 K ein Wert von ca. 10 Minuten für die Relaxationszeit angegeben. Die Zeiten liegen damit weit von denen mit der gepulsten Overhauser-Messung bestimmten entfernt, welche im Linienmaximum bei 6 K zwischen 2.5 Sekunden und 170 Millisekunden liegen. Die Relaxationszeiten sind zwar feldabhängig [paa2], doch wurde die Messung in [koba] bei einem Feld von 0.38 Tesla durchgeführt, das damit kaum größer ist als das bei der Overhauser-Messung.

Eine Erklärung für diese Unterschiede scheint darin zu liegen, dass die NMR anders als die Overhauser-Verschiebung für die relativ wenigen, nah am Donatorkern liegenden und damit stark gekoppelten Kerne nicht empfindlich genug ist. Dies wird in [hir2] auch als Ursache für die Unterschiede der dort gemessenen Verschiebungen zu denjenigen von

J erome [jero] bestimmten genannt. J erome verwendet ebenfalls eine Doppelresonanzmethode und misst für eine Phosphor-Konzentration von $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Verschiebungen für den Silizium-Kern zwischen 800 und 7000 ppm bei 1.3 K. Hirsch und Holcomb schließen daraus, dass die Silizium-Kerne über den gesamten Bereich, also von 5 bis 7000 ppm verteilt sind. Die NMR wäre demnach für die schwach verschobenen und die von J erome benutzte Doppelresonanzmethode mehr für die stark verschobenen Kerne empfindlich.

In der Overhauser-Technik ergeben stark gekoppelte Kerne einen größeren thermischen Endwert. Solange man also genügend RF-Leistung aufbringen kann, um die stark gekoppelten Übergänge zu sättigen, erhält man ein größeres Signal als für die schwach gekoppelten Kerne. Das erwartete Overhauser-Signal der theoretisch am schwächsten gekoppelten Silizium-Kerne lässt sich wie folgt abschätzen. Man nimmt an, dass alle Donatoren den der Dotierung entsprechenden Abstand zueinander haben, sie also isotrop verteilt sind. Die Kerne, die genau zwischen zwei Donatoren liegen sind dann am schwächsten gekoppelt. Bei der vorliegenden Dotierung müssen Kerne im Abstand von 35   untersucht werden.

Geht man einmal von einer rund zwanzig-fach kleineren Hyperfeinkopplungskonstanten als derjenigen des Phosphors aus (s. letzter Abschnitt) und berechnet damit die Kopplungsstärke eines 35   vom Donator entfernten Silizium-Kerns, so ergibt sich:

$$A_{Si}(r = 35 \text{  }) = A_{Si}(r = 0) \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_{eff}}\right) = 5.88 \text{ MHz} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot 35}{13.45}\right) = 32.3 \text{ kHz}. \quad (3.39)$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons mit dem Abstand zum Kern exponentiell abnimmt. Es lässt sich dann die erwartete Overhauser-Verschiebung bei Annahme einer voll wirksamen dynamischen Kernspinpolarisation ($V=3300$) und vollständiger RF-Sättigung ($s_{rf} = 1$) für 6 K bestimmen:

$$D = D_0 \cdot (1 + V s_{mw}) = \frac{A g_I \mu_k B_0}{g_s \mu_B 4kT} \cdot (1 + V \cdot 0.37) = 8.36 \cdot 10^{-6} \text{ mT}. \quad (3.40)$$

Es ergeben sich damit Werte, die jenseits der erreichten Messgenauigkeit liegen. Diese Kerne sind der Overhauser-Technik daher nicht zugänglich. Man muss sich also fragen, bis zu welchem Abstand vom Donator Kerne detektierbar sind.

Legt man die Nachweisgrenze auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ mT}$ fest, so ergibt sich, dass nur Kerne bis zu einem Abstand von 18.3   noch nachgewiesen werden können. Das bedeutet, dass weniger als 10 Prozent aller Kerne detektiert werden!

Die Paramagnetische Verschiebung dieser mit 387.6 kHz gekoppelter Kerne ist

$$K = \frac{A \cdot \chi}{g_I \mu_k g_s \mu_B \mu_0 n_e} \approx 655 \cdot \chi \approx 655 \text{ ppm}. \quad (3.41)$$

Bei einer MW-Sättigung von $s_{mw} = 0.37$ wie sie bei der Messung der Linie in Abbildung (3.37) vorlag, ergibt das einen Wert von rund 400 ppm, bei der Resonanzfrequenz von 2.953 MHz also eine Frequenzverschiebung von gerade einmal 1.2 kHz. Sowohl die Pulsmessungen als auch die cw-Messung ergaben bereits bei 2.95 kHz ein Signal. Das ist einerseits die Folge der großen Anregungsbandbreite bei der Pulsmessung und kann andererseits als

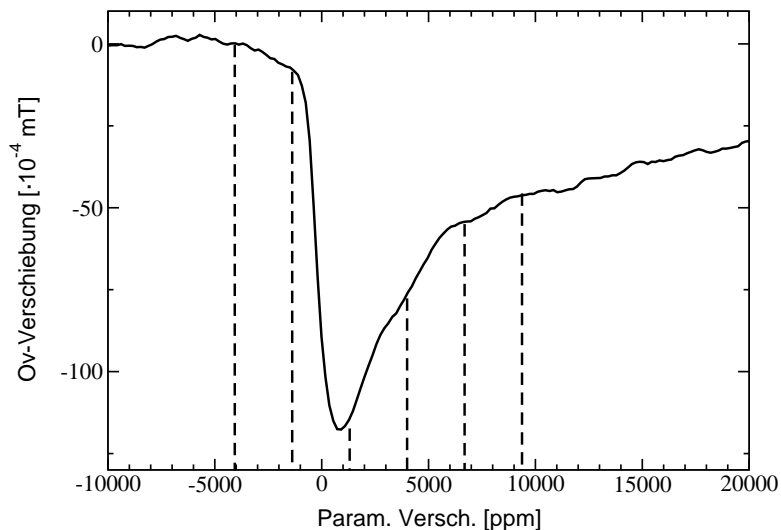


Abbildung 3.37: Signal der Silizium-Kerne. Gestrichelte Linien deuten die Positionen der Pulsmessungen aus dem letzten Abschnitt an.

Hinweis auf eine gewisse Linienbreite in der cw-Messung gedeutet werden. Aus beiden Gründen kann aus den Messungen nicht entschieden werden, ab welcher Paramagnetischen Verschiebung tatsächlich Kerne gemessen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die absolute Verschiebung in Frequenzeinheiten bei der verwendeten Feldstärke so klein ist, dass sie nur schwer aufgelöst werden kann.

Die Stärke der Overhauser-Technik liegt darin, stark gekoppelte Kerne zu messen. So ist auch bei 2.97 MHz noch ein deutliches Signal zu erkennen. Berücksichtigt man wieder den MW-Sättigungsparameter von 0.37 bei dieser Messung, so erhält man für diese Frequenz eine Paramagnetische Verschiebung von $(2.97 - 2.95)/2.95 \cdot (1 - 0.37)^{-1} \approx 10000$ ppm. Mit der Abschätzung von oben lässt sich also der Bereich, in dem Kerne detektiert werden, mit 655 bis 10000 ppm angeben. Die maximal gemessene Verschiebung in [hir2] beträgt dagegen nur 50 ppm.

Die NMR ist demnach für die vielen schwach gekoppelten Kerne und die Overhauser-technik für die wenigen stark gekoppelten Kerne empfindlich. Interessiert man sich also für das Verhalten der Elektronen eines solchen Systems, ist die Overhauser-Technik die Methode der Wahl. Mit ihr können Kerne untersucht werden, die nahe am Donator liegen und damit empfindlichere Sonden für die Untersuchung der Elektronen sind als nur schwach mit dem Elektronensystem wechselwirkende Kerne.

Eine unmittelbare Folge der fehlenden Empfindlichkeit gegenüber den stark gekoppelten Kernen der NMR ist die sowohl von Kobayashi als auch Hirsch beobachtete Abweichung der aus der Paramagnetischen Verschiebung erhaltenen elektronischen Suszeptibilität von der über ESR-Messungen bestimmten. Sie tritt bei Dotierungen unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs auf und nimmt mit abnehmender Dotierung zu (s. Abbildung (3.38)).

Hier wird deutlich, dass es sich bei der NMR um eine lokale Methode handelt. Während

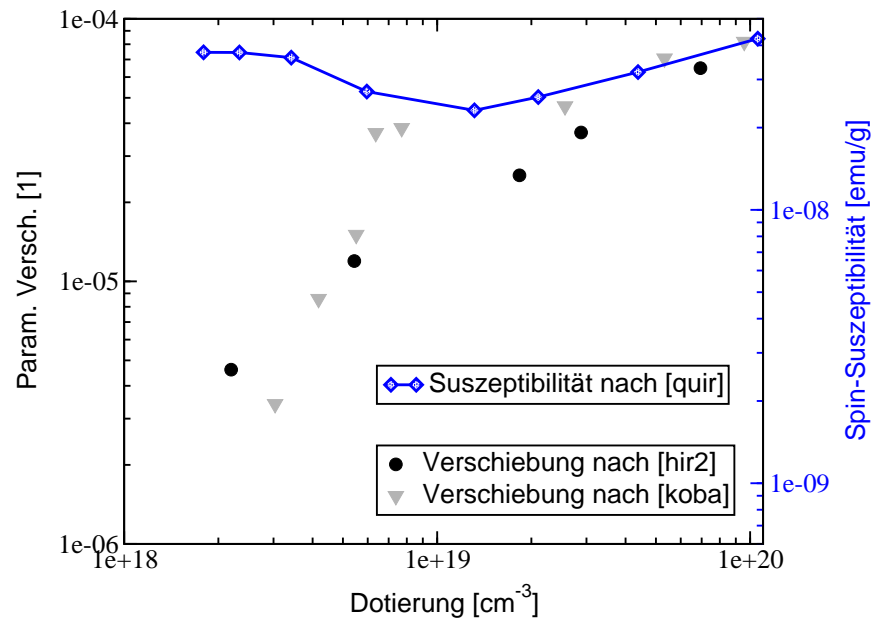


Abbildung 3.38: Darstellung der Suszeptibilitätsdaten verschiedener Messungen nach [hir2] bei 4.3 K. Die über die NMR bestimmten Werte im Linienmaximum weichen von denen über die ESR bestimmten mit abnehmender Dotierung immer stärker ab. Ursache ist die fehlende Empfindlichkeit der NMR für stark gekoppelte Kerne (s. Text).

die ESR nämlich quasi über die gesamte Probe integriert, kann die NMR nur dann Informationen über die Elektronen erhalten, wenn diese auch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern haben. Die Abweichungen können daher folgendermaßen verstanden werden:

Bei hohen Dotierungen ist die Elektronen-Wellenfunktion nicht mehr am Donator lokalisiert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons schwankt zwar noch von Ort zu Ort und führt zu der auch bei hohen Dotierungen beobachteten Verteilung. Die starke Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Donator ist aber nicht mehr vorhanden, so dass auch die sehr stark gekoppelten Kerne im Verhältnis abnehmen. Die von der NMR gemessene Paramagnetische Verschiebung tastet somit ein Großteil der elektronischen Wellenfunktion ab und liefert daher richtige Ergebnisse für die Suszeptibilität.

Mit sinkender Dotierung ist das Elektron mehr und mehr am Donator lokalisiert, die stark gekoppelten Kerne nehmen zu und können von der NMR nicht detektiert werden. Die gemessene Verschiebung spiegelt nur einen Teil der wirklich vorhanden wieder und die errechnete Suszeptibilität wird zu klein.

Aus dem gleichen Grund erhält man aus den Overhauser-Messungen auch viel zu große Werte für die Paramagnetische Verschiebung im Vergleich zu den Werten aus der ESR (Bei 6 K ergaben sich Werte von $9.65 \cdot 10^{-4}$. Bei 4.3 K würde man also $1.45 \cdot 10^{-3}$ erwarten. Vergleiche mit Abbildung 3.38). Offensichtlich werden hier die schwach gekoppelten Kerne zu wenig berücksichtigt.

Für die korrekte Ableitung der elektronischen Suszeptibilität aus der Paramagnetischen Verschiebung ist daher eine geeignete Mittelung erforderlich. Unter der Voraussetzung, dass alle Kerne erfasst werden, müsste man alle vorkommenden Verschiebungen gewichtet mit der Anzahl an Kernen zusammenzählen.

Stark vereinfacht könnte man also aus einer Kombination der NMR mit der Overhauser-Technik die elektronische Suszeptibilität dadurch erhalten, dass man die im Maximum erhaltenen Werte mit der Anzahl an Kernen gewichtet, die im jeweiligen Experiment erfasst werden. In der Overhauser-Messung erfasst man ca. 8 Prozent der Kerne (s. oben). Nimmt man einmal an, die NMR würde alle verbleibenden Kerne messen, so erhielte man für die Paramagnetische Verschiebung

$$K_{\text{Gesamt}} = \frac{N_{\text{Ov}} \cdot 1.45 \cdot 10^{-3} + N_{\text{NMR}} \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{100} = 1.2 \cdot 10^{-4}. \quad (3.42)$$

Dabei wurden die 5 ppm für die in der NMR erhaltene Verschiebung Schaubild (3.38) für eine Dotierung von $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entnommen. Der so erhalten Wert liegt erstaunlich nahe an dem aus ESR-Messungen für diese Dotierung erhaltenen (s. Abbildung (3.38)).

Natürlich handelt es sich hier nur um eine sehr grobe Abschätzung. Es wäre erforderlich, die Summe über alle vorkommenden gewichteten Verschiebungen vorzunehmen. Außerdem erfasst die NMR unter den oben gemachten Annahmen bei einer maximal gemessenen Verschiebung von 50 ppm ([hir2]) nur Kerne die weiter als ca. 36 Å vom Zentralkern entfernt sind. Kerne, die einen Abstand zwischen 18 und 36 Å zum Kern haben, werden bei dieser Vorstellung also von keiner der beiden Messtechniken erfasst.

Aus dem Umstand, dass die NMR nach obiger Abschätzung nur Kerne messen kann, die weiter als 36 Å vom Donator entfernt sind, könnte man schließen, dass die Kerne nicht homogen verteilt sein können. Dann ergäbe sich nämlich bei der in [hir2] verwendeten Dotierung von $2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nur ein mittlerer Donatorabstand von 77 Å und es gäbe damit gar keine so weit vom Donator entfernten Kerne. Allerdings sollte hierbei beachtet werden, dass alle obigen Abschätzungen auf dem Wert der Hyperfeinstrukturkonstanten im Zentrum der Wellenfunktion beruhen. Dieser wurde im letzten Abschnitt aus verschiedenen Parametern im Vergleich zum Phosphor-Kern abgeleitet. Dabei konnte nur eine Größenordnung ermittelt werden, so dass obige Aussagen nicht überbewertet werden dürfen. Insgesamt aber ergibt sich ein qualitativ richtiges Bild.

Die Tatsache, dass bei der NMR im Linienmaximum eine so sehr verschiedene Verschiebung bestimmt wurde als in dieser Arbeit liegt daran, dass unterschiedliche Kernpositionen miteinander verglichen werden. Die Intensität der NMR-Spektren wird nämlich bestimmt durch die Summe der magnetischen Momente an einer bestimmten Resonanzposition. In diesem Sinne können auch viele kleine Momente zu einem großen Signal führen. In der Overhauser-Technik ist die Amplitude dagegen im wesentlichen⁴ durch die Summe des Produkts aus Hyperfeinkopplung und Anzahl bestimmt. Es können somit auch wenige dafür aber stark gekoppelte Kerne die Intensität des Signals bestimmen. Das Amplitudenmaximum tritt daher bei den unterschiedlichen Messmethoden für verschieden stark gekoppelte Kerne auf.

⁴Bei ausreichender MW- und RF-Sättigung

Jetzt können auch die stark verschiedenen Relaxationszeiten erklärt werden. Die über die Overhauser-Technik gemessenen Kerne sind tatsächlich so sehr viel stärker gekoppelt und relaxieren daher auch schneller als die Kerne, die mit Hilfe der NMR gemessen wurden. Vergleicht man die Zeiten von [koba] (10 min.) mit den im letzten Abschnitt ermittelten 170 ms im Maximum der Silizium-Linie, so ergibt sich ein Faktor von ca. 3500 für die Zeiten und damit eine 60-fach stärkere Kopplung der Kerne in der Overhausertechnik.

Vergleich mit anderen Overhauser-Messungen

In einer während der Entstehung dieser Arbeit veröffentlichten Dissertation von U. Fasel [faso] werden ebenfalls mit Hilfe der Overhauser-Technik Messungen an verschiedenen dotierten Si:P-Proben durchgeführt. Die am Silizium-Kern erhaltenen Signale werden mit Hilfe eines Modells erklärt, das bereits in [vid] und [reis] zur Erklärung der dort gemessenen Overhauser-Spektren am Silizium verwendet wurde. Es beruht auf der Vorstellung, dass die Kerne mit zunehmendem Abstand zum Donator aufgrund der exponentiell abfallenden Wellenfunktion des Elektrons immer schwächer gekoppelt sind. In [vid] und [reis] wurde aufbauend auf diesen Vorstellungen ein Modell zur erfolgreichen *quantitativen* Erklärung sowohl der gemessenen Overhauser-Verschiebung als auch der beobachteten Paramagnetischen Verschiebung im Linienmaximum entwickelt.

In [faso] wird dagegen versucht, das Profil der Linien mit diesem Modell zu simulieren. Es wurden Messungen durchgeführt, bei denen die Frequenz mit weniger als einer Rate von 25 Sekunden pro kHz verändert wurde. Die Autorin geht davon aus, dass dann das wahre Profil der Linie gemessen werden kann, es also nicht mehr durch eine Relaxation überlagert wird so wie das bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen der Fall war. Das erhaltene Profil wird dann ausschließlich *qualitativ*⁵ mit Simulationen auf der Basis des oben angesprochenen Modells verglichen.

Da das Signal auf der Basis der gleichen Vorstellung wie in [vid] und [reis] simuliert wird und die vorliegende Arbeit unmittelbar an [vid] anknüpft, ergeben sich auch keine wesentlichen Unterschiede zu den hier gemachten Schlussfolgerungen. Eine wesentliche Erweiterung in der vorliegenden Arbeit sind die gepulsten Overhauser-Messungen. Sie erlauben eine weit exaktere Bestimmung der Relaxationszeiten vor allem im stark gekoppelten Bereich und stellen damit eine direkte Methode zur Bestimmung der Hyperfeinkopplung dar. Die in [faso] verwendete Methode, bei der der Aufbau der Kernspinrelaxation nach dem Abschalten der Radiofrequenz über die Verschiebung der ESR-Linie beobachtet wird, ist auf relativ lange Relaxationszeiten beschränkt und berücksichtigt auch keine thermischen Effekte wie sie z.B. durch das Abkühlen des Resonators nach erfolgter Radiofrequenz-Abschaltung auftreten können. Gravierend werden diese Effekte beim Phosphor-Kern. Darauf wird im nächsten Abschnitt weiter eingegangen.

⁵Sowohl Paramagnetische Verschiebung als auch Overhauser-Verschiebung der Simulation werden in beliebigen Einheiten angegeben!

3.9.2 Phosphor

In der Literatur existieren nur wenige Messungen mit Methoden der Magnetischen Resonanz am Phosphor-Kern.

Vergleich mit NMR-Messungen

NMR-Messungen am Phosphor-Kern wurden für verschiedene Dotierungen (2.8 bis $16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) von Alloul und Dellouve [allo] durchgeführt. Das Signal zeigt bei allen untersuchten Dotierungen eine breite Verteilung der Resonanzpositionen der Phosphor-Kerne. Abbildung (3.39) zeigt beispielhaft ein Signal bei einer Dotierung von $4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

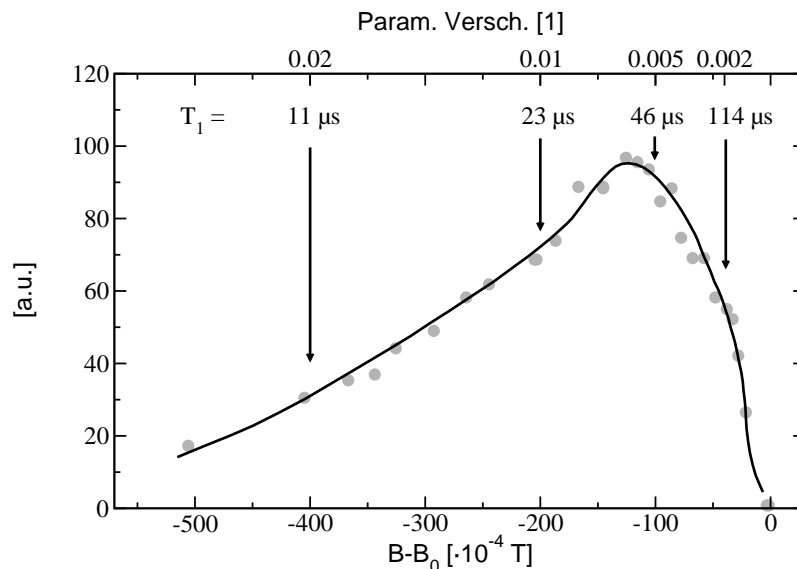


Abbildung 3.39: NMR-Signal der Phosphor-Kerne in Si:P bei 4.2 K und einem Feld von 2 Tesla aus [allo]. Dotierung $4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die eingetragenen Relaxationszeiten stammen ebenfalls aus [allo].

Bei einer Dotierung von $2.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ konnten bei 4.2 K Paramagnetische Verschiebungen bis zu 0.01 detektiert werden. Dieser Wert ist rund ein Faktor 10 kleiner als der hier gemessene maximale Wert bei 6K (s. Abbildung (3.15)). Das Signal der NMR-Messungen ist bei diesen Dotierungen allerdings schon sehr klein. Die Overhauser-Technik misst also wieder stärker gekoppelte Kerne als die NMR. Da die absoluten Verschiebungen viel größer als beim Silizium sind ist für die Phosphor-Kerne der Schluss erlaubt, dass die Overhauser-Technik auch die verhältnismäßig schwach verschobenen Kerne misst. Hier scheint es also im Gegensatz zum Silizium so zu sein, dass die Overhauser-Technik für einen größeren Anteil der Kerne empfindlich ist als die NMR. Dies folgt auch unmittelbar aus der im letzten Abschnitt gezogenen Schlussfolgerung, dass die NMR eher für die schwach und die Overhauser-Technik eher für stark gekoppelte Kerne empfindlich ist. Die Verhältnisse sind in Abbildung (3.40) dargestellt.

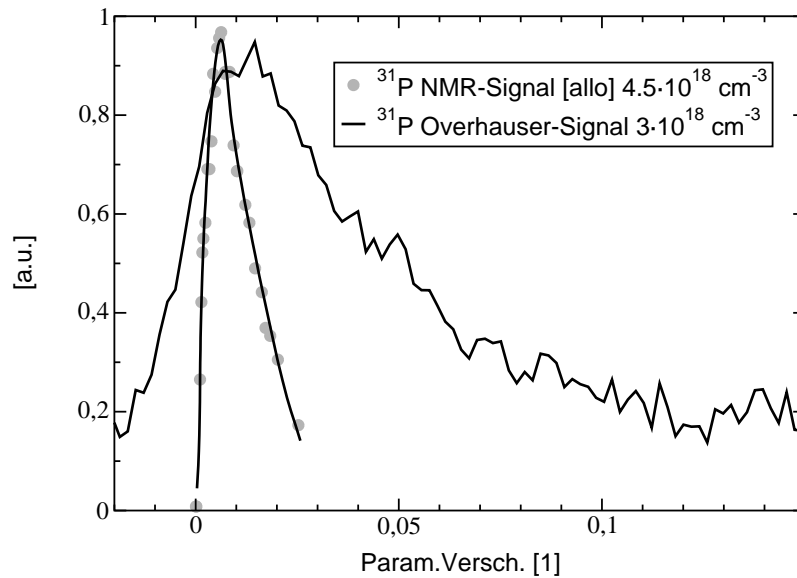


Abbildung 3.40: Gegenüberstellung der normierten Ergebnisse der NMR aus [allo] und der Overhauser-Technik. Die Overhauser-Technik erfasst eine deutlich größere Variation der Paramagnetischen Verschiebung.

Es ist klar ersichtlich, dass die Overhauser-Technik für die Untersuchung des Zentral- kernes die deutlich geeignetere Methode ist, da sie gerade für stark gekoppelte Kerne unter der Voraussetzung einer genügend hohen RF-Sättigung empfindlich ist.

Auch Alloul und Dellouve führen die von ihnen beobachtete Verteilung der Phosphor- Kerne auf unterschiedliche Kopplungen zurück. Allerdings weisen sie darauf hin, dass sie auch eine lokale Variation der Suszeptibilität als Ursache für die Verteilung nicht ausschließen können.

In der über die Paramagnetische Verschiebung ermittelten Suszeptibilität wird wieder ähnlich wie bei den NMR-Messungen am Silizium eine mit abnehmender Dotierung größer werdende Abweichung von der über die ESR bestimmten beobachtet. Die Autoren führen dies ebenfalls auf eine Zunahme des Anteils an stark gekoppelten Kernen zurück, die dann von der NMR nicht mehr gemessen werden können.

Sie weisen außerdem darauf hin, dass die Abweichung bei einer Dotierung auftritt, bei der die von der ESR gemessene elektronische Suszeptibilität von der Pauli-Suszeptibilität freier Elektronen im Silizium-Leitungsband abzuweichen beginnt (s. Abbildung 3.41). Dies kann als weiterer Hinweis auf die beginnende Lokalisierung der Elektronen gedeutet werden.

Auch bei den in dieser Veröffentlichung durchgeführten Relaxationsmessungen ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie dasjenige, das sich aus den gepulsten Overhauser-Messungen ableiten ließ: Stärker paramagnetisch verschobene Kerne zeigen eine kürzere Relaxationszeit. Alloul und Dellouve ermitteln einen linearen Zusammenhang zwischen dem inversen Produkt aus Temperatur und Relaxationszeit $(T_1 \cdot T)^{-1}$ und dem Quadrat der Paramagnetischen Verschiebung K^2 , ein sogenanntes Korringa-Verhalten.

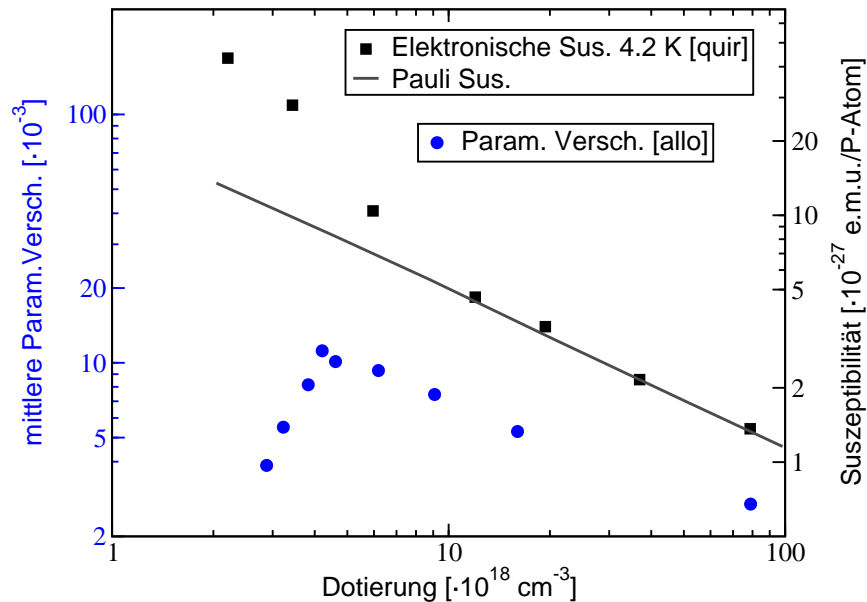


Abbildung 3.41: Aus der NMR ermittelte mittlere Paramagnetische Verschiebung des Phosphor-Signals im Vergleich zur elektronischen Suszeptibilität nach [allo]. Wie beim Silizium-Signal der NMR wird mit fallender Dotierung eine Abweichung in der ermittelten Suszeptibilität festgestellt.

Die daraus errechenbaren Relaxationszeiten sind in Abbildung (3.39) für verschiedene Verschiebungen eingezeichnet.

Versch.	T_1 NMR	T_1 OV
0.002	114 μs	322 μs
0.01	23 μs	177 μs
0.02	11 μs	99 μs

Dem Vergleich mit den aus der gepulsten Overhauser-Messung erhaltenen Werten (s. nebenstehende Tabelle) kann entnommen werden, dass die Zeiten für gleiche Werte der Paramagnetischen Verschiebung zumindest in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Dabei muss natürlich berücksichtigt werden, dass sich sowohl die Dotierung der Proben als auch die Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, unterscheiden. Trotzdem zeigt der Vergleich, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte realistisch sind, auch wenn die Relaxationszeiten für Kerne sehr kurz sind.

Vergleich mit anderen Overhauser-Messungen

J erome [jero] nennt einige Daten zur von ihm mit Hilfe von «Overhauser-Polarisations-Experimenten» beobachteten Paramagnetischen Verschiebung. Das Maximum der Linie liegt dort bei einer Dotierung von $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und 1.3 K bei einer Verschiebung von $1.6 \cdot 10^{-2}$. Unter Berücksichtigung des Temperaturunterschieds liegt dieser Wert damit in der gleichen Größenordnung wie der hier gemessene. Leider ist in [jero] nicht weiter dokumentiert unter welchen Bedingungen die Messungen durchgeführt wurden, so dass ein exakter Vergleich unmöglich ist. So wird zum Beispiel nichts über die MW-Sättigung gesagt,

deren Wert für den Vergleich der Paramagnetischen Verschiebungen aber entscheidend ist.

Die in [faso] gezeigten Phosphor-Signale unterscheiden sich von denen in dieser Arbeit gezeigten nicht. Es werden die gleichen Mikrowellen- und Radiofrequenz-Abhängigkeiten beobachtet. Wieder erweitert die vorliegende Arbeit aber die Erkenntnisse in Bezug auf die Relaxationszeiten der Kerne durch die gepulsten Overhauser-Messungen. So konnte in [faso] keine Abhängigkeit der Relaxationszeit über das Spektrum ermittelt werden. Dies ist aber ein wichtiger Beweis dafür, dass tatsächlich nicht wie erwartet nur eine Kopplungsstärke auftritt sondern viele. Auch die ermittelte Größe der Relaxationszeit stimmt nicht mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten überein. So wird für eine mit $2.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe bei 5.4 K ein T_1 -Wert von $750 \mu\text{s}$ über die gesamte Linienbreite angegeben. Die gepulste Overhauser-Messung ergab jedoch schon für die schwach gekoppelten Kerne Zeiten, die nur halb so groß sind. Es konnten für stärker gekoppelte Kerne Zeiten bis zu $81 \mu\text{s}$ ermittelt werden und die Vermutung liegt nahe, dass noch weit schnellere Kerne in der Flanke der Linie existieren, die allerdings auch in dieser Arbeit nicht gemessen werden konnten. Möglicherweise wurde in [faso] eine Zeitkonstante des Systems gemessen.

Auch die Modelle, die in [faso] zur Erklärung des Phosphor-Signals beschrieben werden, unterscheiden sich von denen in dieser Arbeit verwendeten (s. nächster Abschnitt). Wieder wird in [faso] das Ergebnis der Simulation in beliebigen Einheiten angegeben und liefert somit keine quantitativen Größen. Die Autorin stellt selbst fest, dass keines der beiden von ihr entworfenen Modelle das Verhalten des Signals als Ganzes erklären kann.

In dieser Arbeit wird dagegen im nächsten Abschnitt ein Modell zur Erklärung des Phosphor-Signals aufgestellt, welches die Form des Signals und auch sein Verhalten bzgl. der Mikrowellen-Leistung vollständig erklären kann. Darüberhinaus können die in das Modell eingehenden Parameter mit Hilfe eines Anpassungsalgorithmus an die Daten angepasst werden, so dass auch quantitative Größen erhalten werden können. Die Entwicklung des Modells ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

3.10 Modell zur Simulation des Phosphor-Signals

In diesem Abschnitt wird ein Modell entwickelt, das eine quantitative Simulation der gemessenen Overhauser-Spektren ermöglicht. Hierzu wurde auf Basis der physikalischen Vorstellungen, die in den Abschnitten «Anforderungen» und «Entwicklung des Modells» formuliert werden, ein Programm entwickelt, das einerseits die Anpassung der in das Modell eingehenden Parameter an die Daten und andererseits die Vorhersage nicht gemessener Spektren erlaubt. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass das Signal der Phosphor-Kerne durch eine Verteilung der Hyperfeinwechselwirkung zustande kommt. Die Ursache für die Verteilung wird im Abschnitt «Entwicklung des Modells» behandelt. Alternative Erklärungen für das Phosphor-Signal werden ebenfalls diskutiert.

3.10.1 Anforderungen

Die Anforderungen an das Modell sind klar. Zunächst einmal muss die physikalische Ursache für die unterschiedlich starke Hyperfeinwechselwirkung geklärt werden. Diese muss auf der Basis einer atomaren Betrachtung die richtige Größe für die gemessene Overhauser-Verschiebung und gleichzeitig für die Paramagnetische Verschiebung liefern. Genauer gesagt muss sie die richtige Overhauser-Verschiebung bei einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung liefern. Gleichzeitig muss die bei der Verschiebung gemessene Relaxationszeit mit der für diese Kopplung berechneten übereinstimmen. Sind alle diese drei Bedingungen erfüllt, hat man bei einer bestimmten Resonanzfrequenz ein in sich geschlossenes Bild. Das physikalische Modell für die unterschiedlich starke Kopplung muss dann noch die richtige Spanne der Kopplungsstärken liefern. Man erhält ein Spektrum, das sich mit dem gemessenen deckt.

Unter der Voraussetzung, dass alle bis dahin in das Modell eingegangenen Annahmen richtig sind, müssen sich dann die Abhängigkeiten des Signals von äußeren Bedingung (Leistungen und Temperatur) mit nur einem Parametersatz anpassen lassen. Die sich ergebenden Parameter sind mit den experimentell ermittelten zu vergleichen. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 3.42 grafisch veranschaulicht.

3.10.2 Entwicklung des Modells

In den letzten Abschnitten wurden mehrfach Hinweise darauf erwähnt, dass die Hyperfeinkopplung *schwächer* als die von Feher [feh1] gemessenen 117.5 MHz sei. Diese Hinweise sollen hier zusammengestellt werden.

- **Relaxationszeit.** Die nach $(T_{1n})^{-1} = 4 A^2 \tau_c / (\hbar^2)$ erwartete Relaxationszeit hängt von der Korrelationszeit τ_c ab. Für $\tau_c = 1 \cdot 10^{-14}$ ergibt sich mit der Hyperfeinkopplungskonstanten von Feher 46 μs und entsprechend für $\tau_c = 1 \cdot 10^{-15}$ ein Wert von 459 μs . Da in den gepulsten Overhauser-Messungen auch deutlich längere Relaxationszeiten beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass einige Kerne schwächer gekoppelt sind. (Die Tatsache, dass vermutlich auch kürzere Relaxationszeiten auftreten, kann einerseits mit einer stärkeren Kopplung andererseits aber auch mit einer längeren Korrelationszeit erklärt werden.)
- **Paramagnetische Verschiebung.** Die Paramagnetische Verschiebung lässt sich nach $K = A \cdot \chi / (g_I \mu_k g_s \mu_B \mu_0 n_e)$ berechnen. Suszeptibilitätsmessungen in [quir] ergeben $\chi \approx 1 \cdot 10^{-6}$. Mit der Annahme, dass die Overhauser-Messung beim Phosphor einen Großteil der Kerne misst (s. Abschnitt 3.9), lässt sich die erwartete Paramagnetische Verschiebung damit zu $K = 0.098$ bestimmen. Dies entspricht ungefähr der maximal gemessenen Verschiebung. Der Großteil des Signals scheint also von schwächer gekoppelten Kernen zu kommen.
- **Amplitude.** Für schwach verschobene Kerne (aufsteigender Ast der Linie) lässt sich aus den gemessenen Relaxationszeiten (0.3 ms und länger) abschätzen, dass der

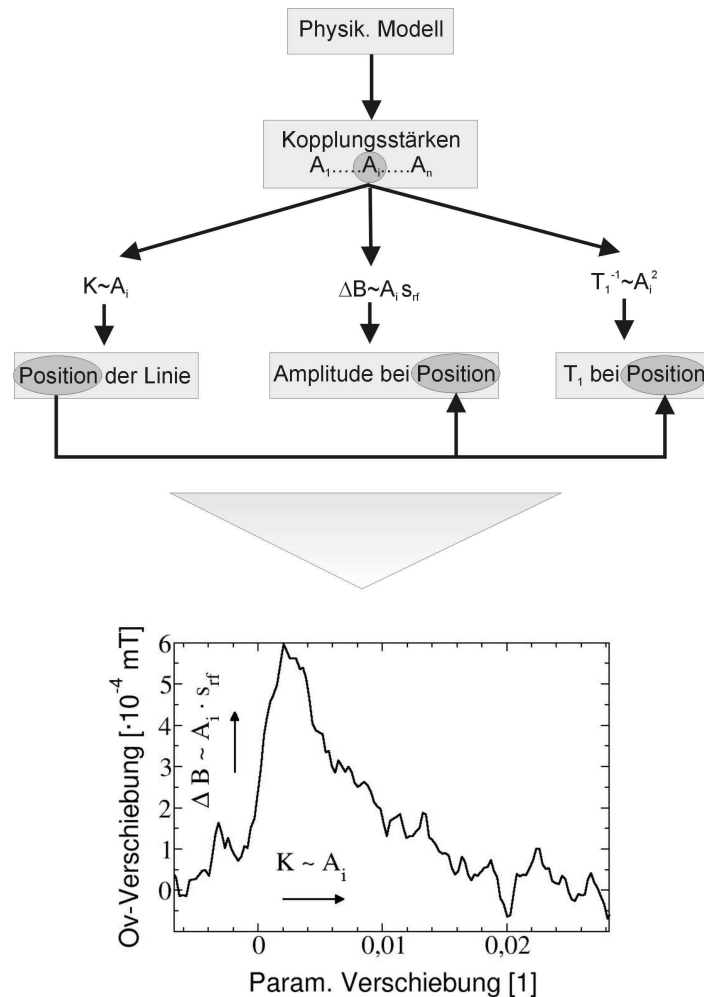


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Anforderungen, die das Modell zu erfüllen hat.

Kernübergang bei den verwendeten Leistungen nahezu gesättigt, s_{rf} also praktisch gleich eins ist. Unter der Annahme einer voll wirksamen DNP lässt sich dann die erwartete Overhauser-Verschiebung für die entsprechende MW-Leistung und Temperatur (z.B. $s_{mw} \approx 0.9$ und 6K) zu $\Delta B = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ mT}$ berechnen. Dieser Wert ist rund ein Faktor 300 größer als der hier gemessene Wert von $0.25 \mu\text{T}$, so dass selbst bei einer nicht vollständigen DNP von einer kleineren Kopplung dieser Kerne ausgegangen werden muss.

Nimmt man diese Hinweise als Ausgangspunkt auf der Suche nach den physikalischen Ursachen für die beobachtete Verteilung der Hyperfeinkopplungen der Phosphor-Kerne, so muss nach einem Modell gesucht werden, das kleinere Kopplungen bis hin zu der von Feher in der ESR gemessenen Kopplung erklärt.

Ausgeschlossen sind damit alle Vorstellungen, die zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen führen würden. Insbesondere scheidet damit die Vorstel-

lung aus, dass ein Phosphor-Donator so nah an einem benachbarten sitzt, dass er nicht nur mit seinem eigenen Elektron sondern auch mit dem seines Nachbarn wechselwirkt. In einem einfachen Bild könnte man dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden Elektronen am betrachteten Kernort addieren und hätte dann eine Verteilung an Wechselwirkungen, die vom statistischen Abstand der Donatoren abhängen würde. Dies würde allerdings zu einer Kopplung führen, die mindestens die von Feher bestimmte wäre und stünde somit im Widerspruch zu den oben angeführten Hinweisen.

Eine Möglichkeit für eine schwächere Kopplung zwischen dem Donator und seinem Elektron wäre ein ausgedehnter Zustand des Elektrons wie man ihn für das Leitungsband erwartet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons wäre dann über eine Vielzahl an Kernen verteilt und am Donator entsprechend viel niedriger. Liegt dieser Kern in der Nähe eines lokalisierten Zustandes, so wechselwirkt er hauptsächlich mit dessen Elektron. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons des benachbarten Donators am Kern wäre so größer als diejenige des eigenen Elektrons. Bedenkt man die Größe der in Abschnitt 3.9 berechneten Verkleinerung der Hyperfeinwechselwirkung im Silizium-Kristall gegenüber dem atomaren Wert in [mort] durch die Ausdehnung der Wellenfunktion in der Effektiven-Masse-Theorie⁶, so wird klar, dass die Wechselwirkung mit dem eigenen Elektron im Vergleich vernachlässigbar klein sein wird. Natürlich ist der Abstand der Donatoren zueinander statistisch verteilt. Genauso wird also auch der Abstand zwischen eher lokalisierten und eher delokalisierten Zuständen verteilt sein. Auf diese Weise erhält man dann eine Verteilung der Hyperfeinwechselwirkung am Phosphor-Kern, deren maximale Größe durch die lokalisierten Zustände und damit durch die von Feher bestimmte Wechselwirkungskonstante gegeben ist.

Es muss also die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, dass bei einer bestimmten Dotierung sowohl lokalisierte als auch delokalisierte elektronische Zustände auftreten. Experimentelle Hinweise darauf wurden sowohl bei Messungen der spezifischen Wärme (s. [lagn]) als auch bei Bestimmung der Suszeptibilität (s. [roy2]) gefunden.

Noch deutlicher zeigen jedoch theoretische Berechnungen der Zustandsdichte in dotierten Halbleitern eine solche Koexistenz lokalisierter und delocalisierter Zustände. So berechnen Serre und Ghazali [serr] die Zustandsdichten in Halbleitern abhängig von der Dotierung (s. Abbildung (3.43)). Bei Dotierungen weit unterhalb der kritischen Konzentration N_c , berechnet nach Motts Kriterium $N_c^{\frac{1}{3}} \cdot a_{eff} \approx 0.25$, bilden demnach die Donatoren ein Störstellenband, das vom Leitungsband des Silizium-Kristalls separiert ist (Kurven mit den Nummern 7 bis 10 in Abbildung (3.43)). Mit steigender Dotierung wird das Störstellenband breiter und die Lücke zum Leitungsband schließt sich (Kurven 5 bis 7 in Abbildung (3.43)). Bei noch höheren Dotierungen verschmelzen die vorher getrennten Bänder zu einer weit auslaufende Flanke des Leitungsbandes.

Für die hier interessierende Frage, wann man lokalisierte und wann delokalisierte Zustände vorliegen hat, ist besonders interessant, dass die Autoren mit der von ihnen verwandten Methode auch in der Lage waren spektrale Dichten $S(E, \vec{k})$ zu berechnen. Darunter versteht man die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron mit der Energie E im

⁶Als «Dichtereduktion» bezeichnet. Sie betrug den Faktor 113.

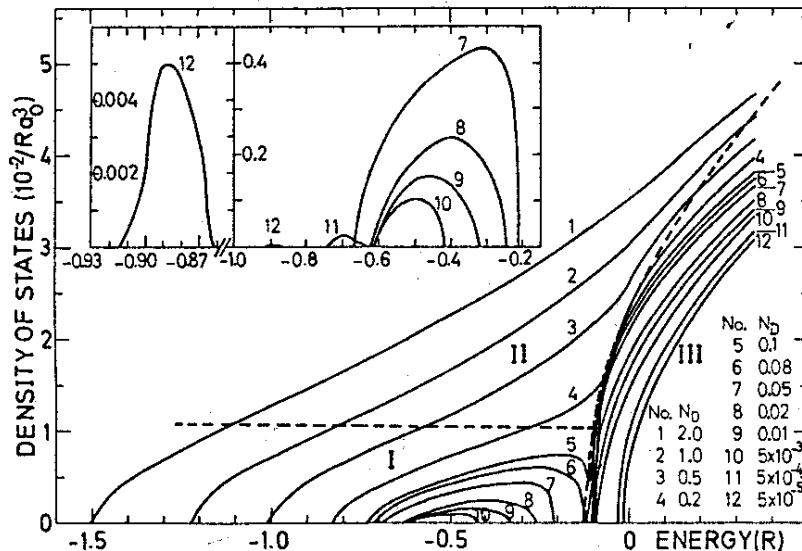


Abbildung 3.43: Aus [serr]. Gerechnete Zustandsdichte für verschiedene Dotierungen. Die Dotierung ist in Einheiten der nach dem Mott-Kriterium berechneten kritischen Dichte angegeben. Die durch gestrichelte Linien getrennten Bereiche I, II und III stehen für lokalisierte, Hybrid- und delokalisierte Zustände (s. Text). Das Insert zeigt das Störstellenband für sehr kleine Dotierungen.

Zustand $|\vec{k} >$ befindet. Die erhaltenen Werte sind für drei verschiedene Dotierungen und ausgewählte Energien in Abbildung (3.44) dargestellt.

Das Schaubild ist folgendermaßen zu interpretieren. Bei niedrigen Dotierungen (oberes Bild) ist die spektrale Dichte bei der Energie Null und damit an der Leitungsbandkante eine im k -Raum schmale Linie, deren Maximum bei $k \neq 0$ liegt. Dieser Zustand wird als derjenige eines quasi freien Elektrons interpretiert, dessen Wellenfunktion aufgrund der Unschärferelation im Ortsraum weit ausgedehnt ist. Bei einer Energie die kleiner als Null ist, befindet man sich bei der niedrigen Dotierung in dem vom Leitungsband separierten Störstellenband. Die spektrale Dichte ist hier eine breite Verteilung um $k = 0$. Dies sind lokalisierte Zustände, da der wahrscheinlichste Wellenvektor $k = 0$ ist und die Verteilung im Ortsraum schmal ist.

Bei einer Dotierung, bei der die Lücke zum Leitungsband schon geschlossen ist (mittleres Bild), wird die spektrale Dichte für drei verschiedene Energien berechnet. Oberhalb der Leitungsbandkante erkennt man wieder Zustände von quasi freien Elektronen, weit im Störstellenband wieder lokalisierte Zustände. Bei einer Energie nahe der Leitungsbandkante ($E = -0.05$) hat man aber eine spektrale Dichte, die von den Autoren als Hybridisierung zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen bezeichnet wird. Sie hat eine endliche Amplitude bei $k = 0$, ist asymmetrisch und hat ein breites Maximum bei $k \neq 0$.

Bei hohen Dotierungen (unteres Bild) erkennt man schließlich noch immer die drei verschiedenen Typen der spektralen Dichte. Kommt man von negativen Energien her, so

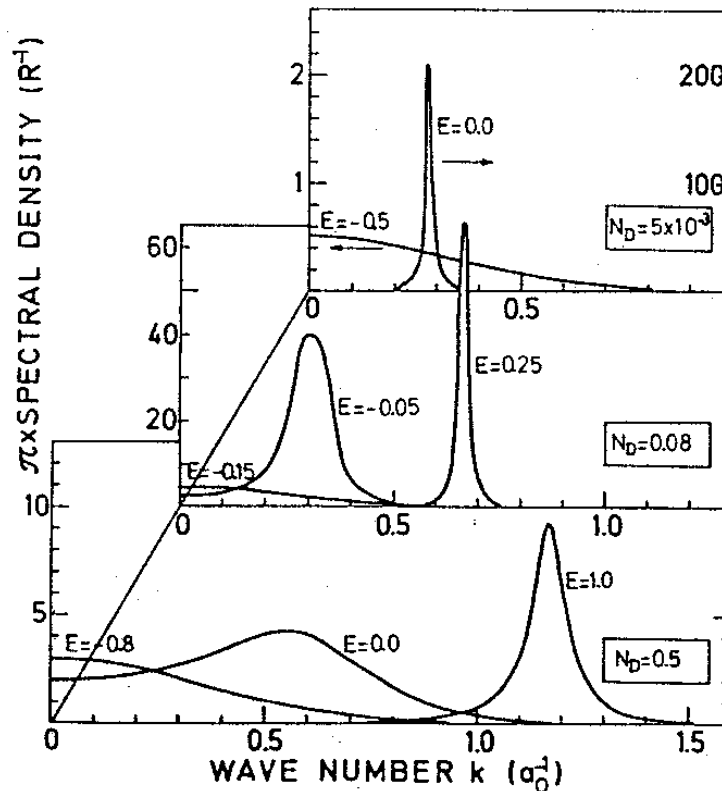


Abbildung 3.44: Aus [serr]. Spektrale Dichte bei unterschiedlichen Dotierungen. $E = 0$ entspricht der Leitungsbandkante, $E > 0$ dem Leitungsband und $E < 0$ dem Störstellenband.

hat man zunächst lokalisierte, dann Hybrid- und schließlich delokalisierte Zustände.

Die Autoren teilen die Zustandsdichte in drei verschiedene Zonen ein (Abbildung (3.43)). In Zone I gibt es nur lokalisierte Zustände, in Zone II hauptsächlich Hybrid- und in Zone III hauptsächlich delokalisierte Zustände. Sie sind in Abbildung (3.43) durch gestrichelte Linien voneinander getrennt.

Um nun diese Ergebnisse auf die hier untersuchte Probe anwenden zu können, muss zunächst geklärt werden, welche Zustandsdichte für die Probe zutrifft. Mit dem hier verwendeten effektiven Bohrschen Radius von $a_{eff} = 13,45 \text{ \AA}$ ergibt sich nach dem Mottschen Kriterium eine kritische Dichte von

$$N_c = (0,25 / (13,45 \cdot 10^{-10})^3) = 6,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

Bei der vorliegenden Dotierung von $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ hat man also ca. $0,5 \cdot N_c$. Die zugehörige Zustandsdichte wäre also die in Abbildung (3.43) mit 3 bezeichnete. Demnach hätte man also alle drei Bereiche in der Probe vorliegen und eine Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten Zuständen wäre erklärt.

Die schon in Abschnitt 3.4 gezeigte und in [radj] speziell für Phosphor-dotiertes Silizium berechnete Zustandsdichte scheint aber eher der in Abbildung (3.43) mit 5 bezeichneten Kurve zu gleichen. In diesem Fall hätte man keinen Hybrid-Bereich, sondern nur delokalisierte Zustände im Leitungsband und lokalisierte Zustände im Störstellenband. Da hier nicht entschieden werden kann, welche Zustandsdichte nun die richtigere ist, muss auch für diesen Fall untersucht werden, ob eine Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten Zuständen erklärbar wäre. Es taucht daher die Frage auf, welche Elektronen bei der Messung erfasst werden.

Zur Klärung muss die Fermische Verteilungsfunktion berechnet und mit der Zustandsdichte multipliziert werden. Man erhält so die bei der jeweiligen Temperatur besetzten Zustände. Dies muss für beide Spineinstellungen unter Berücksichtigung der Zeemanenergie durchgeführt werden. Dazu wurde die berechnete Zustandsdichte halbiert, so dass die Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Zustände gleich bleibt. Das elektrochemische Potential $\mu(T)$ ⁷, das in die Fermifunktion

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp \frac{(E - \mu(T))}{k_B T} + 1} \quad (3.43)$$

eingeht wird ermittelt, indem es so lange verändert wird bis das Integral

$$Z(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E, T) \cdot D(E) dE, \quad (3.44)$$

das die Summe aller besetzten Zustände angibt, gleich der Dotierung ist. Für $T = 6$ K ergibt sich $\mu = 1.32$ meV relativ zur Leitungsbandkante. In Abbildung (3.45) ist die sich damit ergebende Fermifunktion zusammen mit den durch die Zeemanenergie verschobenen Zustandsdichten für die beiden Spineinstellungen dargestellt. Allerdings ist hier die Zeemanenergie der besseren Übersichtlichkeit halber viel zu groß eingezeichnet. Sie beträgt bei dem hier verwendeten Magnetfeld eigentlich nur ca. 0.04 meV. Um zu klären, welche Zustände in einer ESR-Messung erfasst werden, muss nun noch die Differenz der Produkte aus Fermifunktion und Zustandsdichte für beide Spineinstellungen gebildet werden. Das sich ergebende Bild ist links unten in Abbildung (3.45) dargestellt. Es zeigt, bei welcher Energie sich die Anzahl an unterschiedlich orientierten Spins unterscheidet. Die Summe aller Werte dieser Kurve ergibt den Gesamtunterschied der Spineinstellungen. Er ist unmittelbar proportional zur Magnetisierung.

Man erkennt, dass die meisten Spins im Leitungsband sitzen (oberhalb von $E=0$). Außerdem sieht man auch eine geringe Anzahl an Spins im Störstellenband (unterhalb von $E=0$). Dies bedeutet, dass selbst bei dieser Form der Zustandsdichte sowohl lokalisierte als auch delokalisierte Elektronen von der ESR gemessen werden. Es ist dies eine unmittelbare Folge der Fermifunktion bei einer von Null verschiedenen Temperatur.

Bei beiden möglichen Zustandsdichten wäre somit erklärbar, dass sowohl lokalisierte als auch delokalisierte Elektronen für die Messung eine Rolle spielen. Man hat also neben den oben erwähnten experimentellen auch theoretische Hinweise auf eine solche Koexistenz.

⁷ $\mu(0) = E_F$

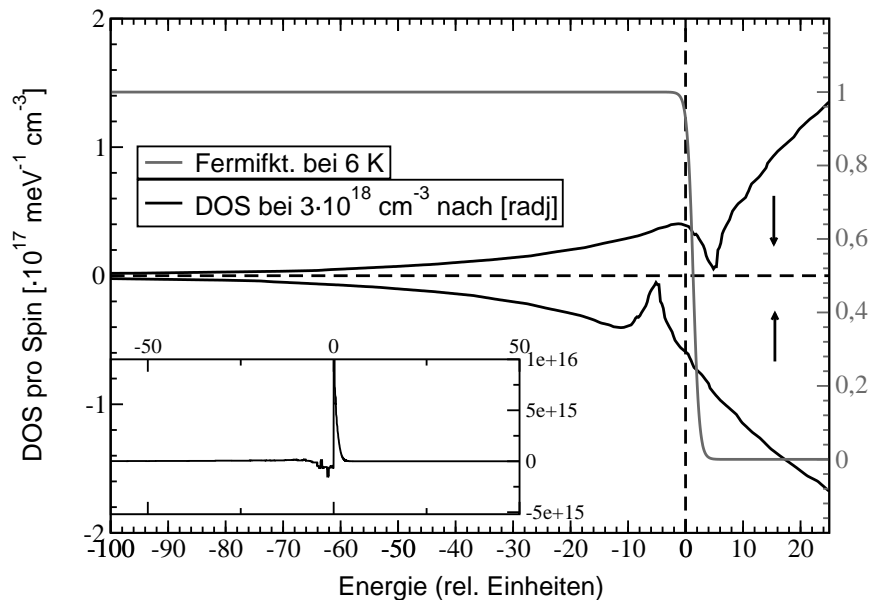


Abbildung 3.45: Zustandsdichten für verschiedene Spineinstellungen unter Berücksichtigung der nicht maßstabsgerecht eingezeichneten Zeemanaufspaltung und Fermifunktion bei 6K. *Links unten:* Differenz der unterschiedlichen Spineinstellungen bei 6K über der Energie im meV relativ zur Leitungsbandkante.

Freilich ist fraglich, ob eine genaue Analyse des Problems anhand der theoretisch berechneten Zustandsdichten sinnvoll ist. Nicht zuletzt ist unklar, welche Zustandsdichte nun genau die vorliegende Dotierung beschreibt. Darüberhinaus wurden die DOS-Rechnungen in beiden Arbeiten bei $T = 0 \text{ K}$ und ohne Berücksichtigung des Spins durchgeführt und es lässt sich ohne genaue Kenntnis der Rechnungen nicht nachvollziehen, welche Änderungen sich dadurch ergeben. Trotzdem ist die aus der oben gezeigten Differenz der verschiedenen Spineinstellungen berechnete Suszeptibilität mit $\chi(6 \text{ K}) = 3.5 \cdot 10^{-7}$ nicht weit von dem experimentell bestimmten Wert $\chi \approx 1 \cdot 10^{-6}$ entfernt.

Die Ergebnisse der Theorie werden hier daher nur als Beweis für die Möglichkeit einer Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten Zuständen bei der vorliegenden Dotierung angesehen. Sie werden jedoch nicht quantitativ ausgewertet.

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich nun das oben bereits kurz skizzierte Bild weiter entwickeln. Geht man von einem lokalisierten Zustand aus, so muss die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet werden, dass in einem bestimmten Abstand ein weiterer Donator liegt, dessen Elektron sich in einem ausgedehnten Zustand befindet. Die Hyperfeinwechselwirkung dieses Donators ist dann im Wesentlichen durch die Kopplung an das Elektron im lokalisierten Zustand bestimmt, da das Elektron im ausgedehnten Zustand nur noch eine sehr kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort hat (s. Abbildung (3.46)). In guter Näherung kann also davon ausgegangen werden, dass der Kern gar kein eigenes Elektron mehr hat. Entscheidend ist dann nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des lokalisierten

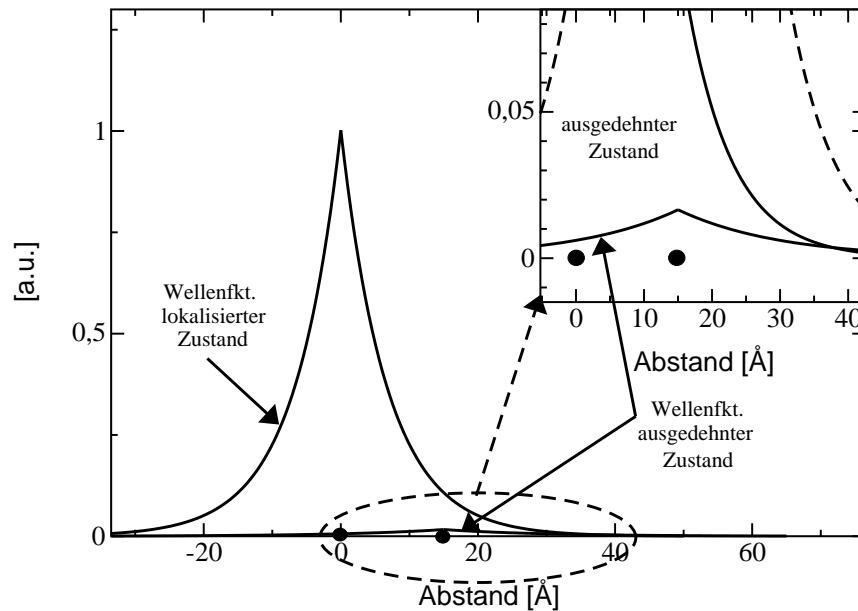


Abbildung 3.46: Schematische Darstellung eines ausgedehnten Zustandes unter der Wellenfunktion eines lokalisierten Zustandes. Die Wechselwirkung der Kerne mit dem Elektron des ausgedehnten Zustandes ist sehr klein und wird vernachlässigt.

Elektrons an dem Kern mit einem bestimmten Abstand zum Ausgangskern.

Natürlich gibt es auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass der Kern ebenfalls ein Elektron in einem lokalisierten Zustand hat. Die Wellenfunktion dieses Zustandes wäre dann deutlich komplizierter. Man kann jedoch in einem ersten stark vereinfachenden Ansatz davon ausgehen, dass die Kopplung die Summe der Kopplungen durch die beiden Elektronen sei. Es ist schwierig abzuschätzen, wie groß die Wahrscheinlichkeit für ein solches Szenario ist. Die Betrachtung der Differenz der Besetzungszahlen der beiden Spineinstellungen unter Annahme einer Zustandsdichte nach [radj] zeigt jedoch, dass die überwiegende Mehrzahl der Zustände ausgedehnt zu sein scheint, so dass die Wahrscheinlichkeit auf jeden Fall kleiner als für einen ausgedehnten Zustand ist. Außerdem wurden bereits am Beginn dieses Abschnitts mehrere Gründe dafür genannt, dass diese Zustände nicht das gemessene Spektrum erklären könnten. Sie werden daher im Folgenden nicht weiter in Betracht gezogen.

3.10.3 Realisierung

Realisiert wird die Simulation, in dem um einen Donator-Kern eine dreidimensionale Diamant-Gitterstruktur aufgebaut wird. An jedem Gitterpunkt wird dann mit Hilfe eines Monte-Carlo-Verfahrens entschieden, ob es sich um einen Phosphor-Kern handelt oder nicht. Falls ja, wird davon ausgegangen, es handle sich um einen ausgedehnten Zustand. Die Kopplungskonstante wird dann entsprechend des Abstandes d zum lokalisierten Zu-

stand relativ zur von Feher [feh1] bestimmten Kopplungskonstanten A_{feh} bestimmt:

$$A_i = A_{feh} \cdot e^{\left(\frac{-2d}{a_{eff}}\right)}. \quad (3.45)$$

Die Paramagnetische Verschiebung dieses Kerns kann dann einfach nach

$$K = \frac{A \cdot \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k} (1 - s_{mw}) \quad (3.46)$$

berechnet werden. $\langle S_z \rangle$ ist einer der in die Simulation eingehenden Parameter, s_{mw} wird aus der Messung übernommen.

Etwas schwieriger ist die Bestimmung der Overhauserverschiebung. Betrachtet man zunächst einmal die gesamte Overhauserverschiebung des Elektrons, so ist das die Summe aller unter einer Wellenfunktion vorkommenden Verschiebungen:

$$\Delta B = \sum_i \Delta B_i = \frac{\langle I_z \rangle_0}{g_s \mu_B} \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) \sum_i A_i. \quad (3.47)$$

Anschaulich kann man sich vorstellen, dass das Elektron einem Zusatzfeld ausgesetzt ist, das sich aus den Beiträgen der einzelnen Kerne unter seiner Wellenfunktion zusammensetzt. Natürlich müssten hierbei auch die spintragenden Silizium-Kerne berücksichtigt werden. Da aber die gemessenen Spektren simuliert werden sollen und bei einer bestimmten Frequenz nur diejenigen Kerne gesättigt werden, die bei dieser Frequenz sitzen, ist eine solch integrale Betrachtung hier nicht zielführend. Es muss daher die Overhauserverschiebung bei einer bestimmten Frequenz und damit bei einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung ermittelt werden. Nur diese kann an der entsprechenden Frequenz gemessen werden. Sollte es vorkommen, dass eine Paramagnetische Verschiebung zweimal unterhalb einer Wellenfunktion vorkommt (was sehr unwahrscheinlich ist), so werden die entsprechenden Overhauserverschiebungen summiert.

Nimmt man einmal an, man würde um den zentralen Donator ein Gitter mit dem Radius von 20 Gitterkonstanten aufbauen, so befinden sich in dieser Kugel ca. $2.68 \cdot 10^5$ Gitterplätze, von denen entsprechend einer Dotierung von $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nur $6 \cdot 10^{-3}$ Prozent, also ca. 16 Plätze mit Phosphor-Kernen besetzt sind. Um eine einigermaßen sinnvolle Statistik zu bekommen, ist es daher nötig, sehr viele solcher Kugeln zu betrachten. Für jeden Phosphorkern innerhalb einer solchen Kugel wird die Paramagnetische und die Overhauser-Verschiebung berechnet. Hat man in verschiedenen Kugeln einmal die gleiche Paramagnetische Verschiebung, so bedeutet dies, dass die Kerne an der gleichen Resonanzposition sitzen. Die dort gemessene Overhauserverschiebung⁸ ist dann einfach das arithmetische Mittel der beiden Werte. Diesem Verfahren liegt die Tatsache zu Grunde, dass die Overhauserverschiebung nicht proportional zur Anzahl der Kerne ist! Man erhält z.B., anders als für z.B. die ESR-Intensität, keine größere Verschiebung, wenn das Probenvolumen vergrößert wird. Entsprechend verdoppelt sich auch nicht die Overhauser-Amplitude, wenn

⁸Sie kann unterschiedlich sein, wenn die Eindringtiefe mitberücksichtigt wird. s. später.

zwei Kerne gleich stark verschoben sind. Gemessen wird die Summe aller Overhauserverschiebungen an der jeweiligen Resonanzposition relativ zur Gesamtzahl der Kerne an dieser Position, also

$$\Delta B(\nu_i) = \frac{\sum_n (\Delta B_n(\nu_i))}{N(\nu_i)}. \quad (3.48)$$

Die Notwendigkeit, die Rechnung für sehr viele lokalisierte Donatorelektronen durchzuführen, führt zu sehr langen Rechenzeiten, die für das angestrebte Anpassungsprogramm nicht hingenommen werden können. Es war daher nötig, die Berechnung deutlich zu beschleunigen. Hierzu wurde die Rechnung auf nur noch einen lokalisierten Donator beschränkt, unter dessen Wellenfunktion aber jeder Gitterplatz mit einem Phosphor-Kern besetzt ist. Die Verteilung der Abstände der Donatoren bleibt dabei gleich, da jeder Gitterplatz mit der gleichen Wahrscheinlichkeit mit einem Phosphor-Kern besetzt werden kann. Große Abstände sind deshalb viel häufiger, weil es mehr Gitterplätze gibt. Dies wird aber auch bei der Betrachtung nur noch einer Wellenfunktion gewährleistet. Lediglich bei der Berechnung der Overhauserverschiebung muss beachtet werden, dass es jetzt sehr wahrscheinlich ist, dass zwei Kerne die gleiche Paramagnetische Verschiebung haben. Die Overhauserverschiebung darf dann nicht mehr addiert werden, sondern es muss das arithmetische Mittel gebildet werden, ganz so als würden die Kerne unter unterschiedlichen Wellenfunktionen liegen. Es werden also bei dieser Art der Berechnung nur diejenigen Fälle der ausführlichen Rechnung nicht mehr berücksichtigt, bei denen zwei der 16 Kerne unter einer Wellenfunktion dieselbe Paramagnetische Verschiebung haben. Diese sind jedoch sehr unwahrscheinlich.

Auf diese Art und Weise kann die Rechenzeit bei praktisch gleichwertigem Ergebnis erheblich verkürzt werden. Erst hierdurch wurde es möglich, das entstehende Programm als eine Anpassungsroutine zu verwenden, mit deren Hilfe die in das Modell eingehenden Parameter an die Daten angepasst werden können.

Das gemessene Feld entspricht nur dann der oben angegebenen Overhauserverschiebung wenn die RF-Leistung ausreicht, den Kernübergang vollständig zu sättigen. Da der Sättigungsparameter aber von der Kopplungskonstanten abhängt, muss er bei der Simulation berücksichtigt werden. Es gilt

$$s_{rf} = \frac{(\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}{1 + (\gamma B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}. \quad (3.49)$$

Dies lässt sich mit Hilfe der Gleichung

$$(T_{1n})^{-1} = \frac{4A^2}{\hbar^2} \cdot \tau_c \quad (3.50)$$

als eine Funktion der Hyperfeinkopplung schreiben:

$$s_{rf} = \frac{(\gamma \hbar B_2)^2 T_{2n}}{4A^2 \tau_c + (\gamma \hbar B_2)^2 T_{2n}}. \quad (3.51)$$

Die RF-Feldstärke B_2 wurde gemessen, τ_c und T_{2n} gehen als Parameter zwei und drei in die Simulation ein. Für die Overhauserverschiebung eines mit A_i gekoppelten Kerns gilt jetzt:

$$\Delta B_i = \frac{A_i \langle I_z \rangle_0}{g_s \mu_B} \cdot (1 + V \cdot s_{mw}) \cdot \frac{(\gamma \hbar B_2)^2 T_{2n}}{4A_i^2 \tau_c + (\gamma \hbar B_2)^2 T_{2n}}. \quad (3.52)$$

Damit steht das Grundgerüst des Programms. Da endlich dicke Proben vorlagen, wurde auch die Eindringtiefe der Mikrowelle in das Material mit berücksichtigt. Dies wurde dadurch realisiert, dass der experimentell bestimmte Sättigungsparameter als Anfangswert für die bei einer bestimmten Leistung maximal erreichte Sättigung genommen wurde. Dies entspricht dem Wert am Rand der Probe. Die Rechnung wird dann für unterschiedliche Tiefen in der Probe, also exponentiell abklingendem Mikrowellenfeld und damit entsprechend kleinerem MW-Sättigungsparameter s_{mw} wiederholt. Als Wert für die Eindringtiefe wurde aus Messungen des spezifischen Widerstandes von unterschiedlich dotiertem Silizium von Yamanouchi [yama] $80 \mu\text{m}$ berechnet. Aus Symmetriegründen braucht die Eindringtiefe nur in einer Dimension berücksichtigt werden.

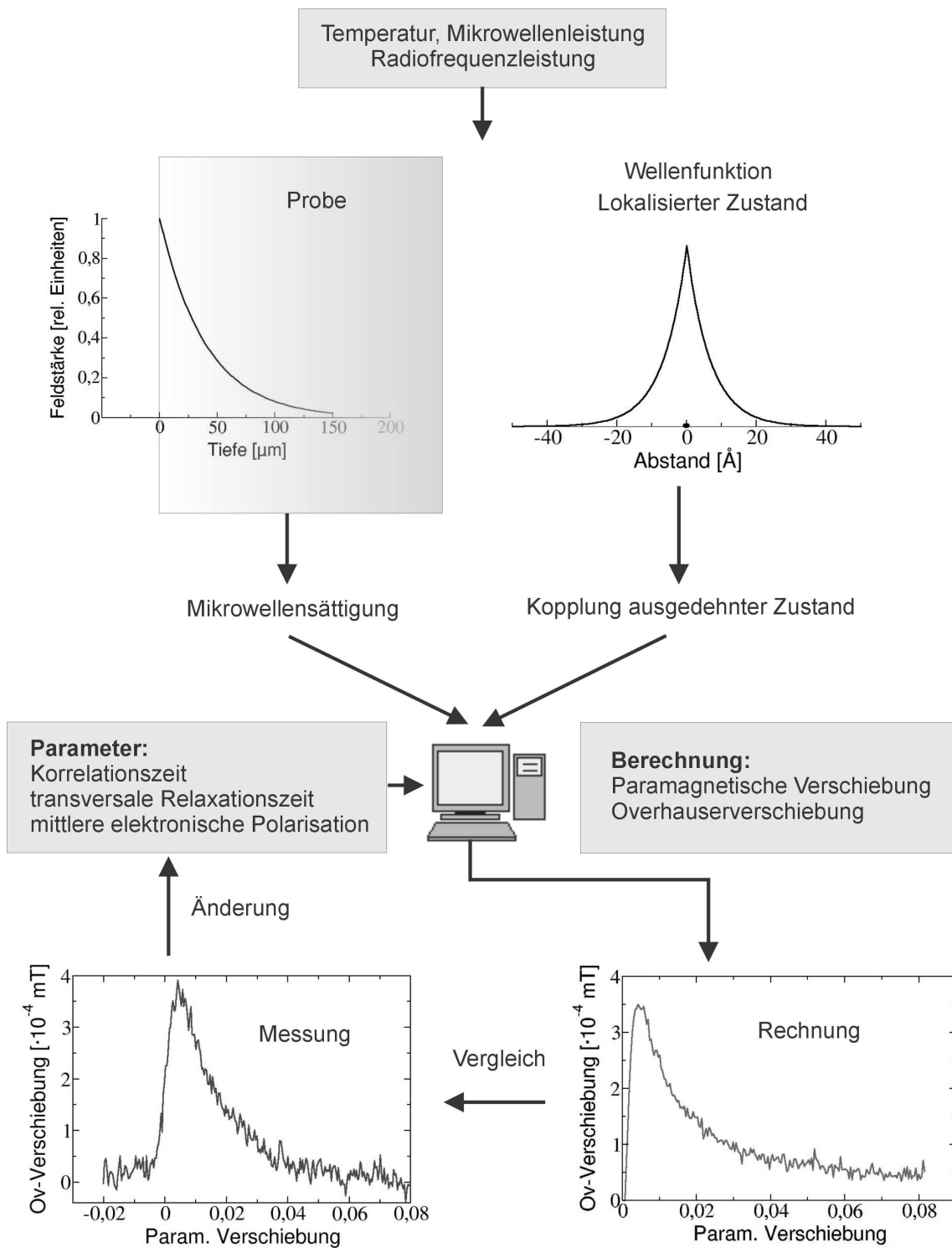


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung zur Berechnung eines Overhauser-Spektrums von ^{31}P in Silizium.

3.10.4 Erste Anwendung

Vor der Bearbeitung ganzer Datensätze, soll in diesem Abschnitt das genaue Vorgehen bei den Anpassungen dargestellt werden. Als Beispiel wird das Signal einer $150\ \mu\text{m}$ dicken Probe bei einem MW-Sättigungsparameter von $s_{mw} = 0.62$ und einer RF-Leistung von 10 Watt behandelt. Es ist in Abbildung (3.48) dargestellt. Wie schon bei der ersten Vorstellung der Doppelresonanz-Signale erwähnt, sitzt das Signal aufgrund der hohen RF-Leistung auf einem starken Untergrund. Dieser wird entfernt, indem das Signal mit einer Lorentzkurve mit exponentiellem Abfall und einer Geraden angepasst wird. Die Anpassung soll nicht ein Modell für die Linienform sein, sondern nur dazu dienen, den Untergrund sinnvoll zu ermitteln. Sie ist ebenfalls in Abbildung (3.48) dargestellt.

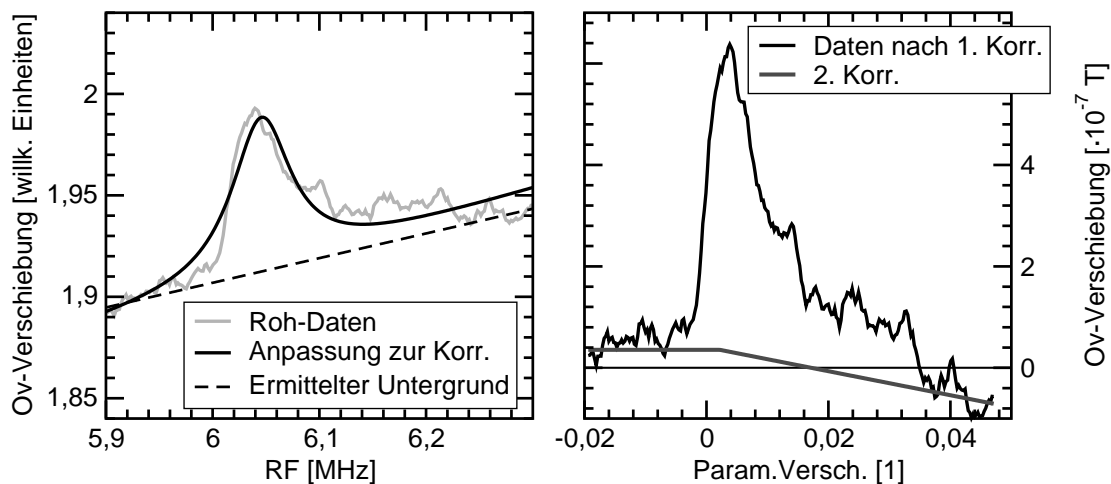


Abbildung 3.48: *Links:*Roh-Daten direkt nach der Messung und Anpassungskurve zur ersten Korrektur des Untergrunds. *Rechts:* Daten nach der ersten Korrektur in Einheiten der Overhauser-Verschiebung und der Paramagnetischen Verschiebung. Außerdem ist die Kurve der zweiten Korrektur eingezeichnet.

Jetzt kann die Umrechnung der y-Werte von ADC-Einheiten in z.B. Tesla erfolgen. Der Umrechnungsfaktor wird mit Hilfe einer Eichmessung, bei der das Magnetfeld von Hand um einen bestimmten Betrag aus dem ESR-Resonanzfeld heraus versetzt und das erhaltene ADC-Signal aufgenommen wird, ermittelt. Die Umrechnung der Frequenz in Einheiten der Paramagnetischen Verschiebung erfolgt relativ zu der aus dem ESR-Resonanzfeld und dem Literatur g-Faktor-Wert für ^{31}P 2.2632 bestimmten Resonanzfrequenz der unverschobenen Phosphor-Kerne. Das um die ermittelte Gerade korrigierte Signal ist in diesen Einheiten im rechten Teil der Abbildung (3.48) dargestellt (Korrektur 1).

Noch immer ist der Untergrund nicht vollständig beseitigt: Das Signal fällt nach Durchlaufen des Maximums unter die Nulllinie ab. Dies kann z.B. dadurch verursacht werden, dass sich der Resonator aufgrund der Absorption im Linienmaximum thermisch verändert. Auf jeden Fall handelt es sich hierbei um einen apparativen Effekt, der durch Abzug der in Abbildung (3.48) dargestellten Geraden, korrigiert wird. Das Ergebnis der Korrekturen

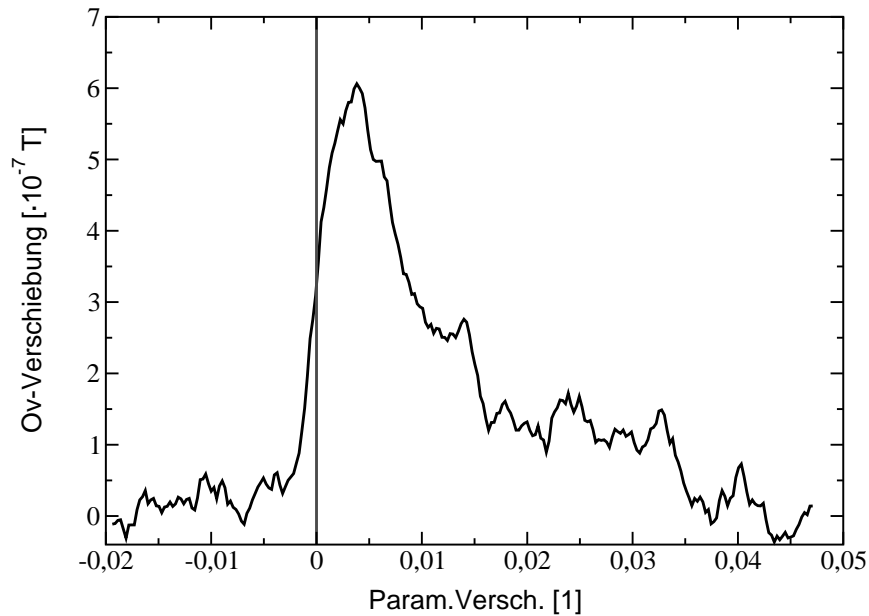


Abbildung 3.49: Ergebnis der Korrekturen zur Beseitigung des Untergrunds.

ist in Abbildung (3.49) dargestellt. Der Untergrund konnte erfolgreich entfernt werden.

Dem Bild kann ein weiteres Problem für die Anpassung mit dem im letzten Abschnitt vorgestellten Modell entnommen werden: Offensichtlich hat man schon bei x -Werten kleiner Null ein Signal. Physikalisch können die Kerne natürlich keine negative Paramagnetische Verschiebung haben, so dass dieses Verhalten von dem Modell nicht wiedergegeben werden kann. Es ist daher zu diskutieren, wie ein solches Verhalten erklärt werden kann. Die naheliegendste Begründung wäre ein Fehler in der Bestimmung der Größe des Magnetfeldes. Dieses wird zur Bestimmung der unverschobenen Linienlage der Phosphor-Kerne verwendet und ist der Referenzpunkt für die Bestimmung der Paramagnetischen Verschiebung. Apparativ wird es durch eine Hallsonde bestimmt, die an den Polschuhen des Magnets befestigt ist. Es ist daher möglich, dass am Ort der Probe, die sich zwischen den Polschuhen im Resonator und Kryostaten befindet, ein leicht verschiedenes Magnetfeld herrscht.

Um eine Vorstellung von der Größe dieser Abweichung zu bekommen, wurde mit dem selben Aufbau eine Messung an Lithium in Lithiumfluorid vorgenommen. Der g -Faktor dieses Materials ist mit einer Genauigkeit von 10^{-6} bekannt und beträgt 2.002293 [stes]. Da die Mikrowellenfrequenz ebenfalls mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden kann (mindestens 10^{-5}) ist über die Lage der ESR-Linie von Lithium eine sehr genaue Feldmessung am Ort der Probe möglich. Die so ermittelten Abweichungen vom Wert der Hallsonde liegen im Bereich von $0.5 \cdot 10^{-3}$ und sind daher zu klein um den Effekt erklären zu können. Zu klein wären wahrscheinlich auch Felder, die durch die Radiofrequenz verursacht werden und durch eine nicht exakte Ausrichtung des Loops im Resonator parallel zu B_0 liegen würden. Allerdings ist die Größe solcher Felder nur sehr schwer abzuschätzen. Sie sollten allerdings sehr viel kleiner sein als das Feld senkrecht zu B_0 , welches bei den hier verwendeten RF-Leistungen vier Gauss beträgt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des Effekts, ist eine nicht zu vernachlässigende Linienbreite der Kernresonanzlinien. Diese wird in der Simulation nicht berücksichtigt, da bisher davon ausgegangen wurde, dass $T_{2n} \approx T_{1n}$ gilt. Unter der Annahme, dass die Linienbreite hauptsächlich durch T_{2n} bestimmt wird, kann man aus den gemessenen T_{1n} -Zeiten für kleinste Paramagnetische Verschiebungen Linienbreiten bis maximal rund 3 kHz (entspricht einer relativen Verschiebung von $5 \cdot 10^{-4}$) berechnen. Dies entspricht gerade der Auflösung bei den Simulationen und der Effekt kann daher vernachlässigt werden.

Bei höheren Verschiebungen werden die Relaxationszeiten kürzer und die Linien daher bei den gemachten vereinfachenden Annahmen breiter. Die kürzeste gemessene Relaxationszeit führt zu rund 10 kHz Linienbreite. Es ist aber nicht auszuschließen, dass die transversale Relaxationszeit deutlich kürzer als die longitudinale ist, oder dass noch andere Mechanismen zu einer Verbreiterung der Linien führen, so dass es möglich wäre, dass die Linienbreite nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Berücksichtigung der Linienbreite könnte auch dazu führen, dass das Signal bereits bei x-Werten kleiner Null ansteigt. Das beobachtete Verhalten wäre somit erklärbar.

Für die Anpassung an das vorgestellte Modell ist es nötig, die Linie auf der x-Achse so zu verschieben, dass keine negativen Paramagnetischen Verschiebungen auftreten. In das Modell wird ebenfalls ein Parameter eingebaut, der die Verschiebung der simulierten Linie bestimmt. Aus der Differenz der Verschiebung der Daten und der zur Anpassung notwendigen Verschiebung kann dann die vom Modell nicht wiedergegebene Verschiebung exakt bestimmt werden.

Die Anpassung des Modells an die Daten wird exemplarisch anhand von Abbildung (3.50) demonstriert.

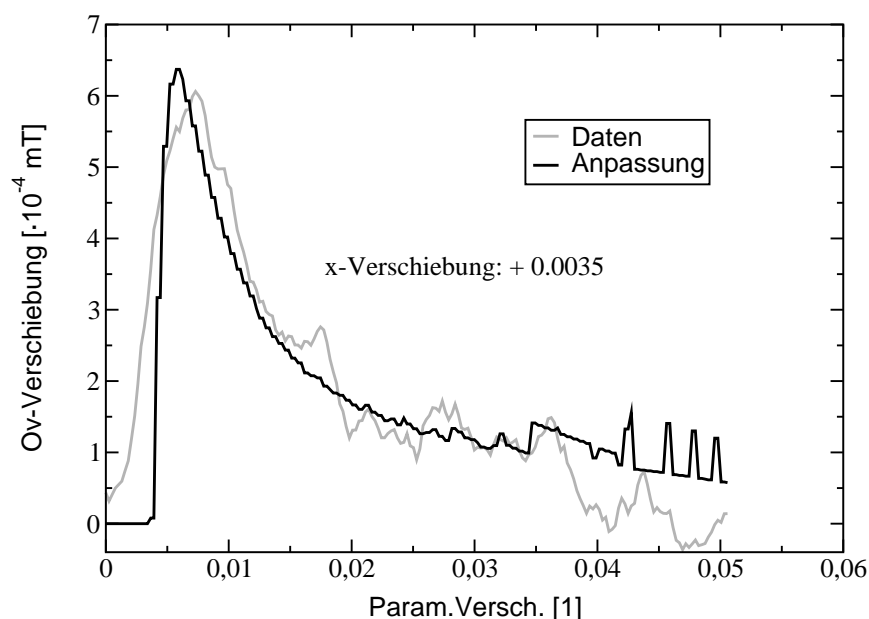


Abbildung 3.50: Auf der x-Achse verschobene Daten und deren Simulation auf der Basis des vorgestellten Modells.

Die Abbildung zeigt das Ergebnis einer Anpassung an Daten, die bei 6 K, 10 Watt RF-Leistung und einem MW-Sättigungsparameter von $s_{mw} = 0.62$ an einer $150 \mu\text{m}$ dicken Probe gemessen wurden. Als unbekannte Parameter gehen folgende Größen in die Simulation ein:

- Die Korrelationszeit τ_c .
- Die transversale Relaxationszeit T_{2n} .
- Die mittlere elektronische Polarisierung $\langle S_z \rangle$.

Die Korrelationszeit und die transversale Relaxationszeit sind im Modell voneinander abhängig. Beide bestimmen die Größe des RF-Sättigungsparameters

$$s_{rf} = \frac{(\gamma \hbar B_2)^2}{4A^2 \frac{\tau_c}{T_{2n}} + (\gamma \hbar B_2)^2} \quad (3.53)$$

und gehen ansonsten nicht in das Modell ein. In der Anpassung wird daher nur die transversale Relaxationszeit als veränderlich angesehen, τ_c wird auf einem bestimmten Wert festgehalten. Die Anpassung liefert darum nur einen Wert für den Quotienten der beiden Größen. Für alle drei Größen existiert eine Vorstellung von der Größenordnung, in der sie liegen sollten. $\langle S_z \rangle$ ist mit der elektronischen Suszeptibilität verknüpft, die aus der Literatur entnommen werden kann. τ_c lässt sich über eine Abschätzung des Austauschintegrals und damit der Austauschwechselwirkung abschätzen und T_{2n} kann höchstens gleich T_{1n} sein.

Als weitere veränderliche Parameter wird die oben besprochene Verschiebung auf der x-Achse und eine Amplitudenkorrektur mit berücksichtigt. Diese beiden Parameter sind als eine Korrektur zu verstehen, falls das Modell die Daten nicht korrekt beschreibt. Die Abweichungen vom Sollwert sind somit ein Maß für die unvollständige Beschreibung der Wirklichkeit durch das Modell.

Der Mikrowellensättigungsparameter wurde experimentell bestimmt. Er wird daher in der Anpassung zunächst auf diesem Wert festgehalten, später jedoch frei gegeben. Weitere experimentell bestimmte Parameter sind

- das äußere Magnetfeld B_0 , das über die Hallsonde bestimmt wird (s. oben),
- das RF-Feld B_2 , das über Pulsmessungen an Li in Li:F bestimmt wurde,
- die Temperatur, die über ein Thermoelement gemessen wird, das durch einen hochgenauen Cernox-Widerstand, der am Ort der Probe eingebaut wurde, geeicht ist.

Aus der Literatur stammen die Werte für die Hyperfeinstrukturkonstante am Zentralern $A = 7.7856 \cdot 10^{-26} \text{ J}$ [feh1] und der Eindringtiefe bei der vorliegenden Dotierung $\delta = 80 \mu\text{m}$ [yama]. Die Tiefe d , bis zu der die Abnahme der MW-Feldstärke berechnet wird, ist die halbe Probendicke.

	Veränderliche Größen					Feste Größen			
	T_{2n} [s]	$\langle S_z \rangle$	s_{mw}	x_{off}	A_{korr}	τ_c [s]	B_2 [G]	B_0 [G]	T [K]
Soll	unbekannt	$5 \cdot 10^{-3}$	0.62	0.0035	1	$1 \cdot 10^{-13}$	4	3487.6	6.63
Fit	$3.75 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.63	0.0035	0.75	-	-	-	-

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der in das Modell eingehenden Größen. Lediglich die als veränderliche Größen bezeichneten Parameter werden bei der Anpassung verändert. Die Soll-Größen der veränderlichen Parameter konnten durch Messung bestimmt oder aus der Literatur entnommen werden. Die Zeile «Fit» gibt das Ergebnis der Anpassung wieder.

Die für die Anpassung wichtigen Parameter sind nochmals in Tabelle (3.6) zusammengefasst. Die Tabelle zeigt außerdem das Ergebnis der Anpassung, die in Abbildung (3.50) gezeigt ist. Der Abbildung kann entnommen werden, dass die simulierte Kurve die Daten recht gut wiedergibt. Insbesondere die weit abfallende Flanke wird sehr gut wiedergegeben. Sehr gut passt auch die Größe und die Breite der Verteilung der Paramagnetischen Verschiebung, da die Simulation mit der gleichen x-Verschiebung durchgeführt wurde, mit der auch die Daten verschoben wurden (s. Tabelle (3.6)). Der Parameter-Tabelle kann weiterhin entnommen werden, dass die Amplitude, die mittlere elektronische Polarisierung sowie der MW-Sättigungsparameter ebenfalls ausgezeichnet mit den erwarteten Werten übereinstimmen.

Die Breite der Linie scheint zumindest für kleine Verschiebungen nicht ganz richtig herauszukommen. Ein Vergleich mit den unverschobenen Daten in Abbildung (3.49) zeigt, dass es sich bei dem nicht richtig wiedergegebenen Teil der Linie um denjenigen handelt, der schon vorher nicht erklärbar war, weil er eigentlich eine negative Paramagnetische Verschiebung bedeuten würde und der möglicherweise mit einer nicht berücksichtigten Linienbreite zusammenhängt.

Die Bewertung der ermittelten T_{2n} -Zeit ist schon etwas schwieriger. Erstens hängt sie wie oben erwähnt mit der Korrelationszeit zusammen. Dies ist noch nicht so schlimm, da beide Parameter physikalisch sinnvolle Größen haben. Zweitens aber wurde stets davon ausgegangen, dass $T_{2n} \approx T_{1n}$ gilt. Die longitudinale Relaxationszeit ändert sich aber in Abhängigkeit von der Paramagnetischen Verschiebung während die transversale im Modell als konstant und unabhängig von K angenommen wurde.

Genau genommen steht der Parameter im Modell ja eigentlich für den Quotienten aus transversaler Relaxationszeit und Korrelationszeit, da letztere als nicht veränderlich vorgegeben wurde. Es ist somit zu überlegen, ob sich der Quotient auch mit der Paramagnetischen Verschiebung, also entlang der x-Achse, ändert. Diese Frage kann sicher nicht endgültig geklärt werden.

Trotzdem soll die Anpassung der Daten an ein Modell, das einen sich ändernden Quotienten aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit berücksichtigt, gezeigt werden. Dazu wurde T_{2n} in der Form

$$T_{2n} = n \cdot T_{1n} = n \cdot \frac{\hbar^2}{2\pi A^2} \quad (3.54)$$

	Veränderliche Größen				
	T_{2n} [s]	$\langle S_z \rangle$	s_{mw}	x_{off}	A_{korr}
Soll	unbekannt	$5 \cdot 10^{-3}$	0.62	0.0035	1
Fit	$2.13 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.64	0.0035	1.02
T_{2n} -Fit	n=0.13, m=1.945	$6 \cdot 10^{-3}$	0.63	0.0015	0.35

Tabelle 3.7: Vergleich der Anpassungen ohne und mit veränderlichem T_{2n} . Feste Parameter sind gleich (s. Tabelle (3.6)). n gibt den Faktor und m den Exponenten der Anpassung an (s. Text).

geschrieben, wobei $n < 1$ gelten soll. Wieder wird die Korrelationszeit festgehalten, so dass n eigentlich das Verhältnis der beiden Parameter wiedergibt. Um eine andere Abhängigkeit des Quotienten von der Paramagnetischen Verschiebung zuzulassen, wurde die quadratische Abhängigkeit von der Hyperfeinkopplung durch einen weiteren Parameter m ersetzt:

$$T_{2n} = n \cdot T_{1n} = n \cdot \frac{\hbar^2}{2\pi A^m}. \quad (3.55)$$

Das Ergebnis ist zusammen mit der vorigen Anpassung in Abbildung (3.51) dargestellt.

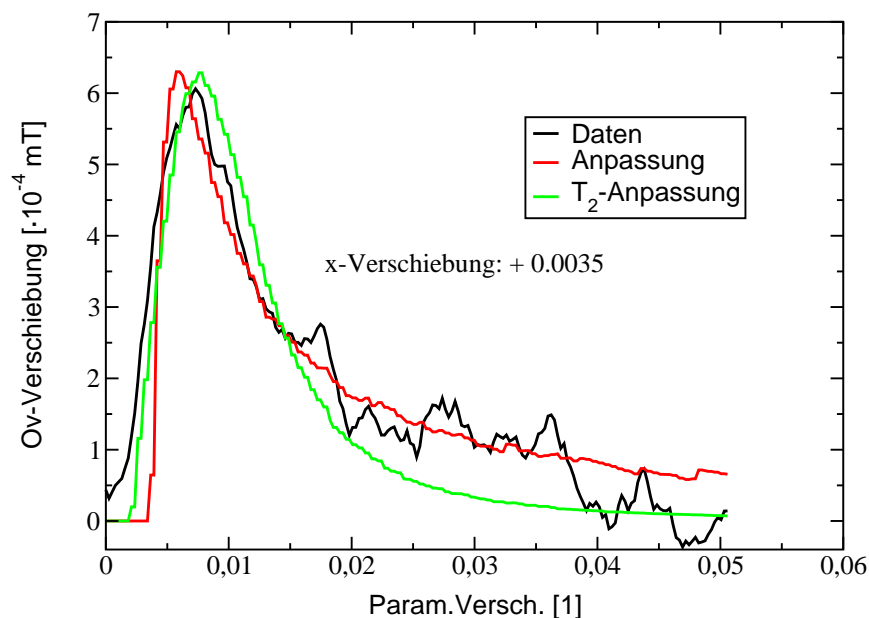


Abbildung 3.51: Vergleich der Anpassung mit festem und veränderlichem T_{2n} (T_{2n} -Anpassung). Parameter der Anpassungen in Tabelle (3.7) beachten!

Wie dem Bild entnommen werden kann ist zwar auch mit veränderlichem T_{2n} eine Anpassung möglich, doch wird die abfallende Flanke der Linie nicht mehr so gut wiedergegeben. Bei der Betrachtung der Anpassungsparameter in Tabelle (3.7) sieht man außerdem, dass weder die Größe noch die Lage der Amplitude bzgl. K richtig wiedergegeben werden.

Die Änderung im Modell betreffen eigentlich nur den Radiofrequenzsättigungsparameter s_{rf} . Nur hier gehen die Parameter Korrelationszeit und transversale Relaxationszeit ein. Die Änderung hat somit nur Auswirkungen auf die Amplitude des Signals bei einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung. In Abbildung (3.52) ist das arithmetische

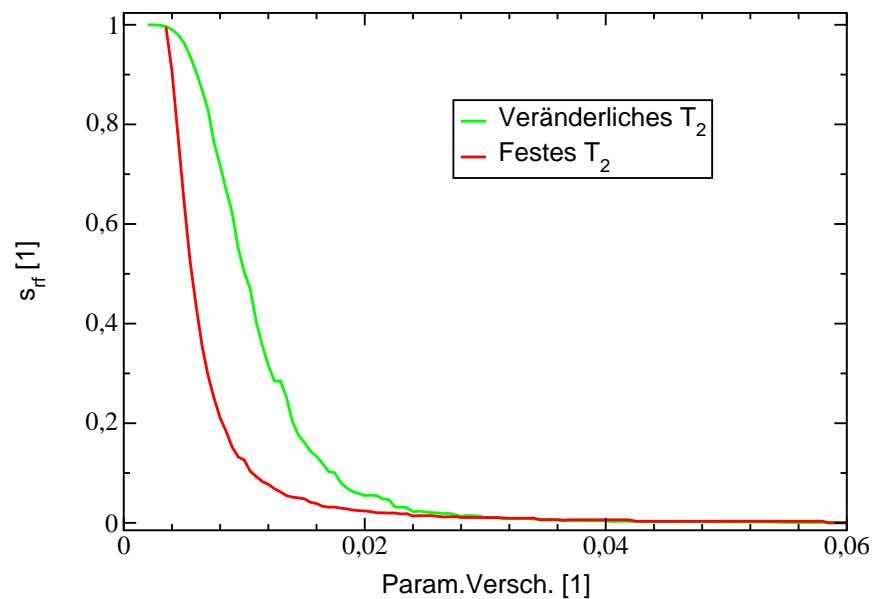


Abbildung 3.52: Vergleich der Modelle mit festem und veränderlichem T_{2n} bzgl. des RF-Sättigungsparameters.

Mittel des RF-Sättigungsparameters zum Vergleich der beiden Ergebnisse in Abhängigkeit von der Paramagnetischen Verschiebung dargestellt. Im Falle des veränderlichen T_{2n} -Parameters fällt er langsamer mit K ab.

Da aus den Messungen nicht entschieden werden kann, wie groß der Sättigungsparameter bei einem bestimmtem K ist, und da das Modell ohne veränderliches T_{2n} die Lage und die Flanke der Linie besser wiedergibt, wird im Folgenden mit diesem Modell weitergearbeitet.

3.10.5 Ergebnisse des Modells

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Modells anhand der Anpassung an die im letzten Abschnitt gezeigten Daten vorgestellt. Diskutiert werden die Hyperfeinkopplung, die Relaxationszeiten, die Sättigungsparameter sowie die Eindringtiefe und die Proben Dicke. Es werden dabei stets die arithmetischen Mittelwerte pro Position angegeben, da aufgrund der Berücksichtigung der Eindringtiefe keine eindeutige Zuordnung zwischen der Hyperfeinkopplung und der Paramagnetischen Verschiebung erfolgen kann. Eine zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse folgt dann im Abschnitt 3.10.8.

Radiofrequenz-Sättigungsparameter

Das Verhalten des RF-Sättigungsparameters wurde bereits in Abbildung (3.52) gezeigt. Er wird bestimmt durch den Quotienten aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit, der Hyperfeinkopplung und der RF-Feldstärke B_2 . Für kleine Paramagnetische Verschiebungen und damit kleine Hyperfeinkopplungen reicht die vorhandene Feldstärke offensichtlich aus, um den Kernübergang vollständig zu sättigen. Mit größer werdender Verschiebung nimmt er dann rasch ab und ist für starke Kopplungen des Kerns an das Elektronensystem praktisch Null. Er ist dafür verantwortlich, dass die Amplitude des Signals trotz größer werdendem thermischen Endwert für große Paramagnetische Verschiebungen sehr klein ist. Er ist somit entscheidend für die Amplitude des Signals und bestimmt wesentlich die Form des Doppelresonanzsignals. Dies wird auch durch das im letzten Abschnitt vorgestellte Modell mit veränderlichem T_{2n} deutlich. Obwohl sich das Verhalten des Sättigungsparameters dadurch nur relativ wenig änderte, hatte dies große Auswirkungen auf die Amplitude des Signals bei einem bestimmten K.

Da die Korrelationszeit und die transversale Relaxationszeit als Quotient in s_{rf} eingehen, kann durch alleinige Veränderung der Korrelationszeit das Verhalten des Sättigungsparameters in Abhängigkeit beider Parameter dargestellt werden. Dies zeigt Abbildung (3.53).

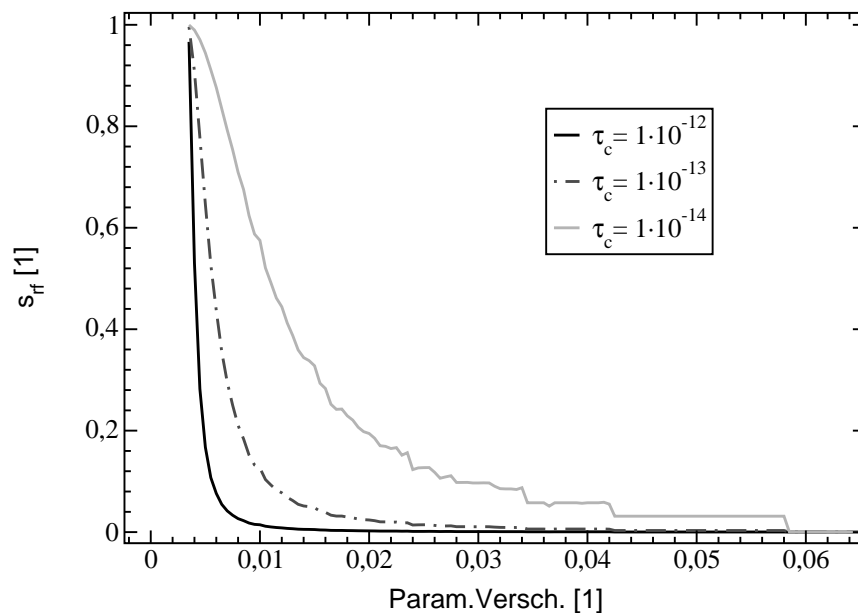


Abbildung 3.53: Verhalten des RF-Sättigungsparameters bei Veränderung der Korrelationszeit stellvertretend für den Quotienten aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit. Das wesentliche Verhalten wird durch die quadratische Abhängigkeit von der Hyperfeinkopplung bestimmt.

Die Korrelationszeit bzw. der Quotient mit der transversalen Relaxationszeit bestimmt also, wie schnell der RF-Sättigungsparameter bei steigender Paramagnetischer Verschie-

bung abfällt. Die hauptsächliche Form der Kurve wird durch die quadratische Abhängigkeit von der Hyperfeinkopplung bestimmt. Hier geht somit wesentlich die Grundlage des Modells ein, nämlich dass die Linie durch eine Verteilung der Hyperfeinkopplungen und damit durch unterschiedlich stark paramagnetisch verschobene Kerne zustande kommt. Für die Form der Kurve ist vor allem auch die ganze Spanne an unterschiedlich großen Kopplungen erforderlich wie sie das Modell liefert.

Amplitude, Hyperfeinkopplung, Mikrowellensättigung

Das Verhalten der mittleren Overhauserverschiebung ohne RF-Sättigungsparameter⁹ ist in Abbildung (3.54) links zu sehen. Entsprechend der Zunahme der Kopplung mit steigen-

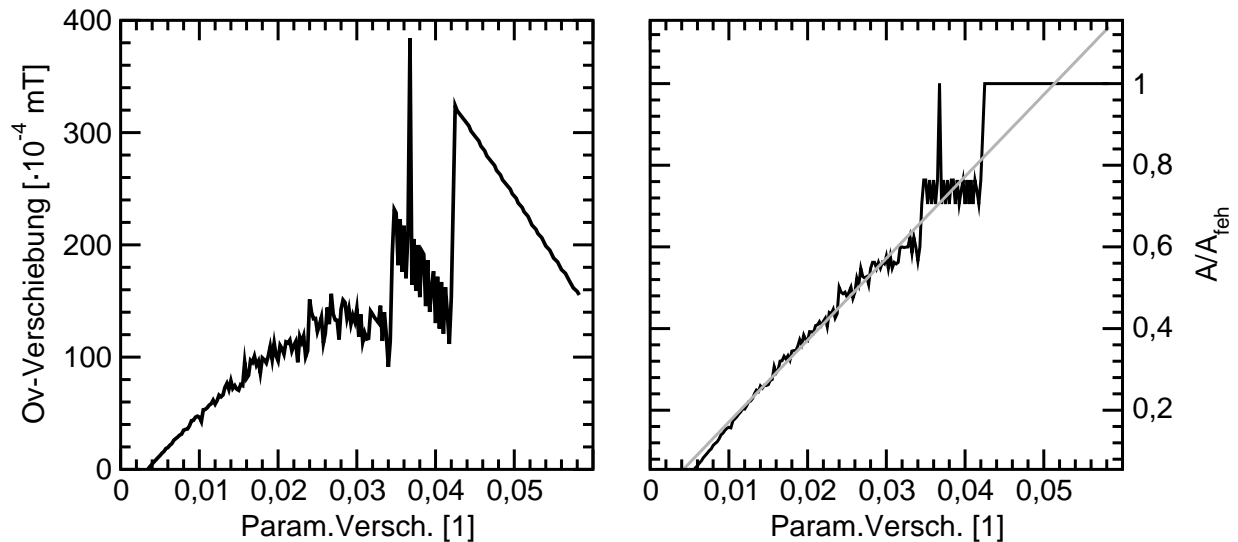


Abbildung 3.54: *Links:* Mittlere Amplitude der Overhauserverschiebung ohne Berücksichtigung des RF-Sättigungsparameters. *Rechts:* Mittlere Hyperfeinstrukturkonstante relativ zur Hyperfeinstrukturkonstanten nach Feher. Die Abweichung von der Geraden ist durch s_{mw} bedingt.

der Paramagnetischer Verschiebung, nimmt auch die Amplitude der Overhauserverschiebung zu. Allerdings erfolgt die Zunahme nicht linear wie man zunächst erwarten würde. Dies liegt am Mikrowellen-Sättigungsparameter, dessen arithmetisches Mittel in Abbildung (3.55) dargestellt ist. Es nimmt mit zunehmender Paramagnetischer Verschiebung leicht ab und ist im Mittel mehr als ein Faktor drei kleiner als der experimentell bestimmte Wert. Offensichtlich tragen an jeder Resonanzposition auch Kerne zum Signal bei, die tiefer in der Probe liegen und somit einen kleinen MW-Sättigungsparameter haben.

Der Kurvenverlauf in Abbildung (3.55) bei hohen Verschiebungen kommt dadurch zustande, dass sich nahe des Zentralkernes die Hyperfeinkopplung in relativ großen Schritten ändert. Dies ergibt einen regelrechten Sprung in der Paramagnetischen Verschiebung und

⁹Also $s_{rf} = 1$ für alle K

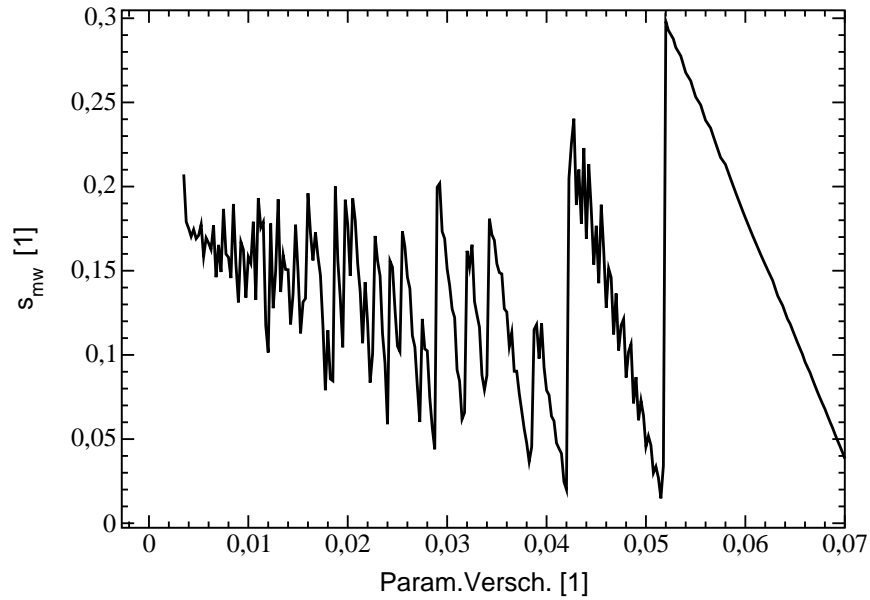


Abbildung 3.55: Mittlerer MW-Sättigungsparameter.

damit auch im mittleren MW-Sättigungsparameter. Der Zwischenbereich ist von Kernen besetzt, die alle gleich stark gekoppelt sind, aber in verschiedenen Tiefen liegen. Hier gilt daher $s_{mw} \propto (1 - K)$.

Dies ist auch die Ursache für die Stufen, die bei hohen Verschiebungen in der mittleren Overhauserverschiebung in Abbildung (3.54) links zu sehen sind: Hier ist die Hyperfeinkopplung über einen bestimmten Bereich von K konstant und die Amplitude ändert sich nur aufgrund des sich ändernden MW-Sättigungsparameters. Die mittlere Hyperfeinkopplung ist im rechten Teil der Abbildung (3.54) zu sehen.

Hier lässt sich unter Beachtung der Ergebnisse für s_{rf} erkennen, dass die eigentlichen Zentralkerne ($A/A_{feh} = 1$) weit verschoben sind und nur eine sehr kleine Amplitude haben, da s_{rf} hier schon praktisch Null ist.

Longitudinale Relaxationszeit

Aus der ermittelten Hyperfeinkopplung lässt sich nun nach $1/T_{1n} = (4 \cdot A^2 \cdot \tau_c)/(\hbar^2)$ die longitudinale Relaxationszeit über der Paramagnetischen Verschiebung berechnen. Das Ergebnis zeigt Abbildung (3.56). Es wurde eine Korrelationszeit von $1 \cdot 10^{-13}$ s verwendet. Wie erwartet nimmt die Relaxationszeit mit zunehmender Paramagnetischer Verschiebung stark ab. Die Werte reichen von 1 s bei sehr schwach gekoppelten Kernen bis hin zu wenigen Mikrosekunden für die stark gekoppelten.

In die Abbildung eingetragen ist die Relaxationszeit am Maximum der Linie, die in Abbildung (3.51) zu sehen ist (ohne veränderliches T_{2n}). Es ergibt sich ein Wert von $460 \mu s$. Er kann nun mit dem im Maximum gemessenen Wert verglichen werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass die Pulsmessungen in Abschnitt 3.7 an einer anderen Probe

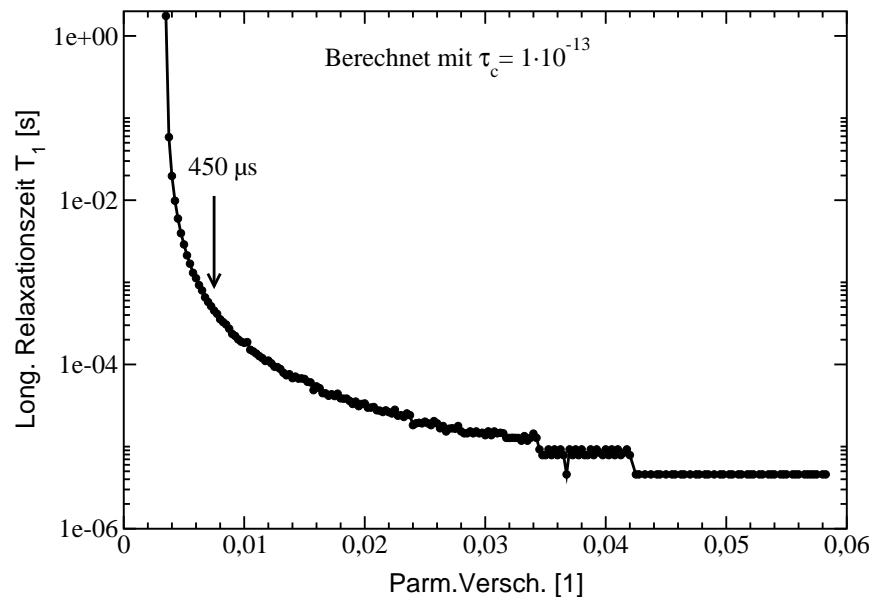


Abbildung 3.56: Aus der Hyperfeinkopplung berechnete longitudinale Relaxationszeit.

durchgeführt wurden. Es handelt sich aber um eine Probe, die von dem selben größeren Probenstück abgetrennt wurde wie die in diesem Abschnitt verwendete. Lediglich die Dicke der Probe und der MW-Sättigungsparameter sind verschieden. Da der MW-Sättigungsparameter in erster Näherung jedoch nur die Lage des Maximums angibt, dieses aber quasi von den gleichen Kernen gebildet wird wie bei einem anderen Sättigungsparameter, sollten die beiden Werte trotzdem vergleichbar sein. Die unterschiedliche Dicke der Probe könnte jedoch einen Einfluss auf die Relaxationszeiten haben, da dies möglicherweise die Zusammensetzung der Kerne an einer bestimmten Position beeinflussen kann. Dies könnte zu einer veränderten mittleren Hyperfeinkopplung bei einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung und damit zu einer anderen Relaxationszeit führen. Dies wird weiter unten im Abschnitt untersucht.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen lassen sich die Werte vergleichen. Die Messung ergibt einen Wert von $177 \mu\text{s}$ (s. Tabelle (3.3) auf Seite 66, Relaxationszeit 1). Er liegt damit im gleichen Größenordnungsbereich, so dass auch hier eine befriedigende Übereinstimmung des Modells mit den Messungen vorliegt.

Einfluss der Probendicke

Der Einfluss der Probendicke kann mit dem Programm dadurch ermittelt werden, dass die Tiefe, bis zu der gerechnet wird, variiert wird. Die Mikrowellenfeldstärke nimmt exponentiell mit der Tiefe ab. Aus Symmetriegründen braucht man das Problem nur eindimensional betrachten, so dass bei einer $20 \mu\text{m}$ dicken Probe nur bis zu einer Tiefe von $10 \mu\text{m}$ gerechnet werden muss. Das Ergebnis der Rechnung für unterschiedliche Probendicken ist in Abbildung (3.57) zu sehen. «Ohne» bedeutet dabei, dass die Eindringtiefe nicht berücksichtigt

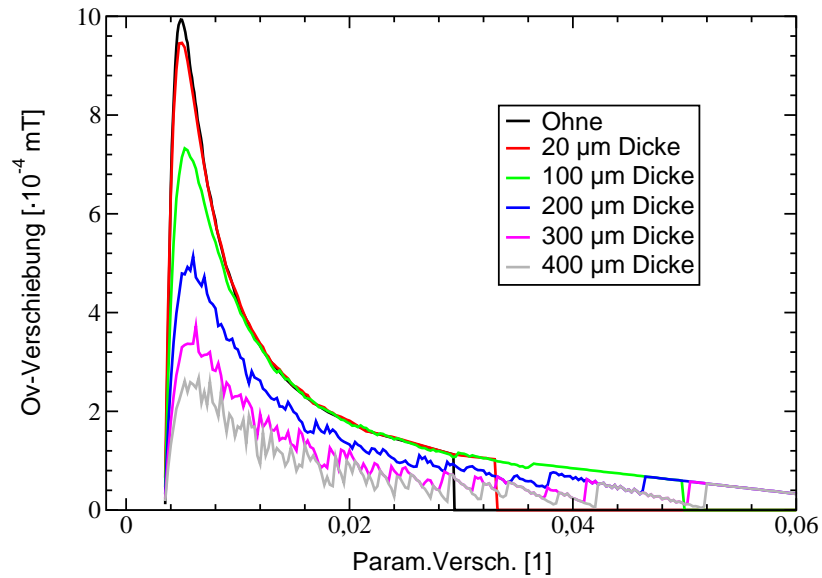


Abbildung 3.57: Ergebnis der Simulation für unterschiedliche Probendicken.

wurde.

Auf den ersten Blick ändert sich nur die Amplitude. Sie wird mit zunehmender Dicke der Probe kleiner. Dies ist ungewöhnlich. In der Magnetischen Resonanz ist man es eigentlich gewöhnt, dass die Amplitude mit der Menge an Material, die untersucht wird, zunimmt.

Abbildung (3.58) zeigt die auf eins normierten Signale. Man erkennt, dass mit zunehmender Dicke nicht nur die Amplitude abnimmt, sondern dass gleichzeitig die Breite

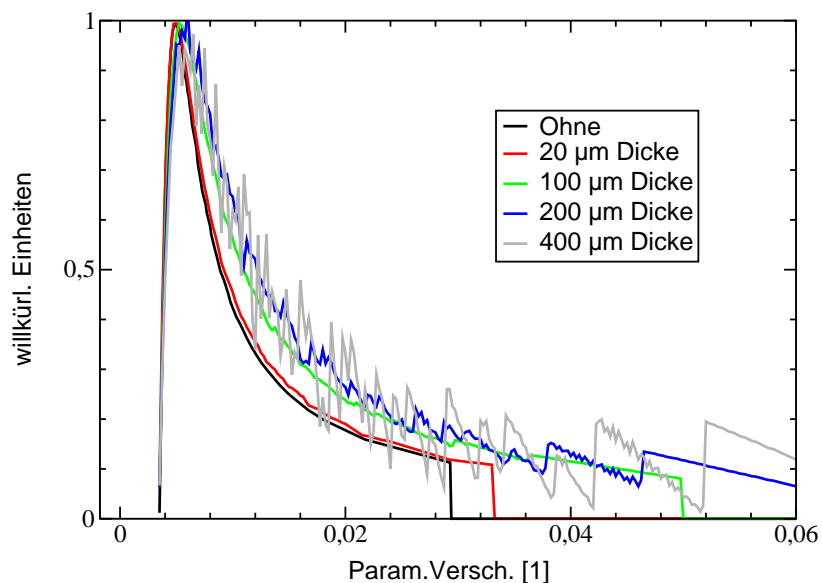


Abbildung 3.58: Auf eins normierte Signale aus Abbildung (3.57).

zunimmt. Man kann also davon sprechen, dass sich die Linienform ändert. Besonders bemerkenswert ist dabei, dass diese Änderung bis hinunter zu sehr dünnen Proben beobachtet werden kann. Der Effekt der Eindringtiefe muss also bei einem Versuch die Linienform zu erklären auf jeden Fall berücksichtigt werden, ganz egal, wie dünn die Proben auch sein mögen.

Außerdem ist zu sehen, dass sich die Linienform ab einer bestimmten Dicke nicht mehr ändert. Dies ist verständlich, da sich der MW-Sättigungsparameter ab einer bestimmten Tiefe nicht mehr sehr von Null unterscheiden wird.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse werden in Abbildung (3.59) die Signale zweier unterschiedlich dicker Proben bei sonst gleichen Messbedingungen verglichen. Sie zeigen genau das vorhergesagte Verhalten: Das Signal der dickeren Probe ist nicht nur kleiner sondern auch breiter.

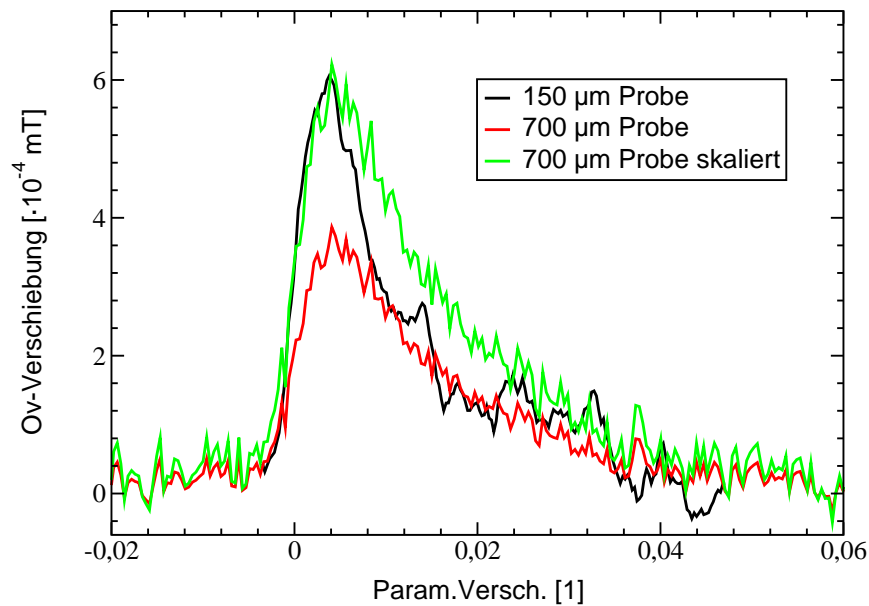


Abbildung 3.59: Signale zweier unterschiedlich dicker Proben, aufgenommen unter den gleichen Messbedingungen, insbesondere gleichen MW-Sättigungsparametern und gleicher Temperatur.

Man erhält vergleichbare Ergebnisse, wenn man den Wert für die Eindringtiefe verändert. Bei gleicher Probendicke ergeben höhere Eindringtiefen ein größeres und breiteres Signal. Der Wert der Eindringtiefe ist somit ein für die Anpassung wichtiger Parameter.

Der verwendete Wert von $80 \mu\text{m}$ wurde aus Messungen des spezifischen Widerstandes unterschiedlich dotierter Proben von Yamanouchi [yama] berechnet. Es handelt sich um eine Interpolation zweier temperaturabhängiger Messungen an einer mit $3.15 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer mit $2.75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten Probe. Hier liegt natürlich eine gewisse Fehlerquelle, weil die Messungen bereits sehr alt sind und die Bestimmung der Dotierung möglicherweise noch nicht so genau waren. Allerdings kann es sich dabei höchstens um Fehler im Bereich

unter 20 Prozent handeln. Dies hätte aber für die Linienform keine wirklich gravierenden Auswirkungen.

Am Schluss soll jetzt noch einmal auf den oben gemachten Vergleich der Relaxationszeiten zwischen dem Ergebnis der Simulation einer dünnen Probe und der Messung an einer dicken Probe eingegangen werden. Dazu wird jetzt das Ergebnis der Simulation an einer dicken Probe mit dem vorherigen Ergebnis einer dünnen Probe verglichen. Abbildung (3.60) zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

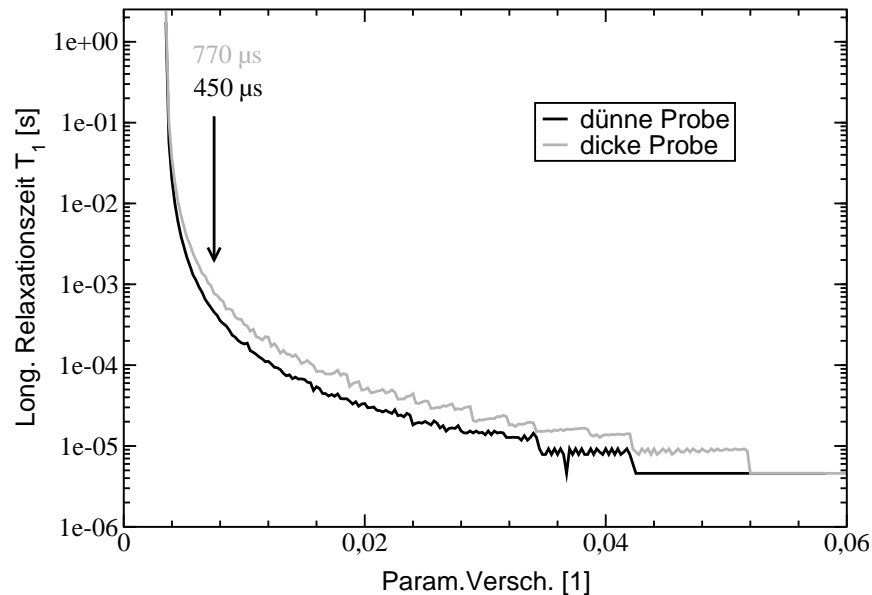


Abbildung 3.60: Vergleich der ermittelten Relaxationszeiten bei einer dünnen und einer dicken Probe mit ansonsten gleichen Parametern.

Bei einer dicken Probe sind die Relaxationszeiten länger ($770 \mu\text{s}$). Die Simulation liegt damit noch weiter vom experimentell bestimmten Wert $177 \mu\text{s}$ entfernt als bereits zuvor. Allerdings muss dabei bedacht werden, dass es sich bei dem Ergebnis der Simulation um einen mittleren Wert handelt: Bei jeder Position tragen unterschiedlich gekoppelte Kerne zum Signal bei. Der oben dargestellte Wert wird aus dem arithmetischen Mittel aller Kopplungen an dieser Position ermittelt.

Auch die Messung lieferte Anzeichen dafür, dass an einer Position unterschiedlich schnell relaxierende Kerne vorkommen: Die erhaltenen Signale der Pulsmessungen ließen sich nicht durch nur eine Exponentialfunktion anpassen. Im Maximum der Linie wurden im Abschnitt 3.7 zwei Exponentialfunktionen für die Anpassung verwendet. Es ergaben sich Zeiten von $177 \mu\text{s}$ und 4.39 ms . Da die Gewichtung der einzelnen Zeiten nicht bekannt ist, kann daraus nicht eine Zeit ermittelt werden, die mit der aus der Simulation berechneten verglichen werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich bei den aus der Messung bestimmten Zeiten um Extremwerte einer ganzen Verteilung.

3.10.6 Simulationen

In diesem Abschnitt werden nun ganze Datensätze, also das Verhalten der Signale bei Veränderung eines Parameters, angepasst.

Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung

Abbildung (3.61) zeigt die Signale der $150\ \mu\text{m}$ Probe bei verschiedener MW-Leistung und 6 K zusammen mit den Anpassungen. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle (3.9) aufgelistet.

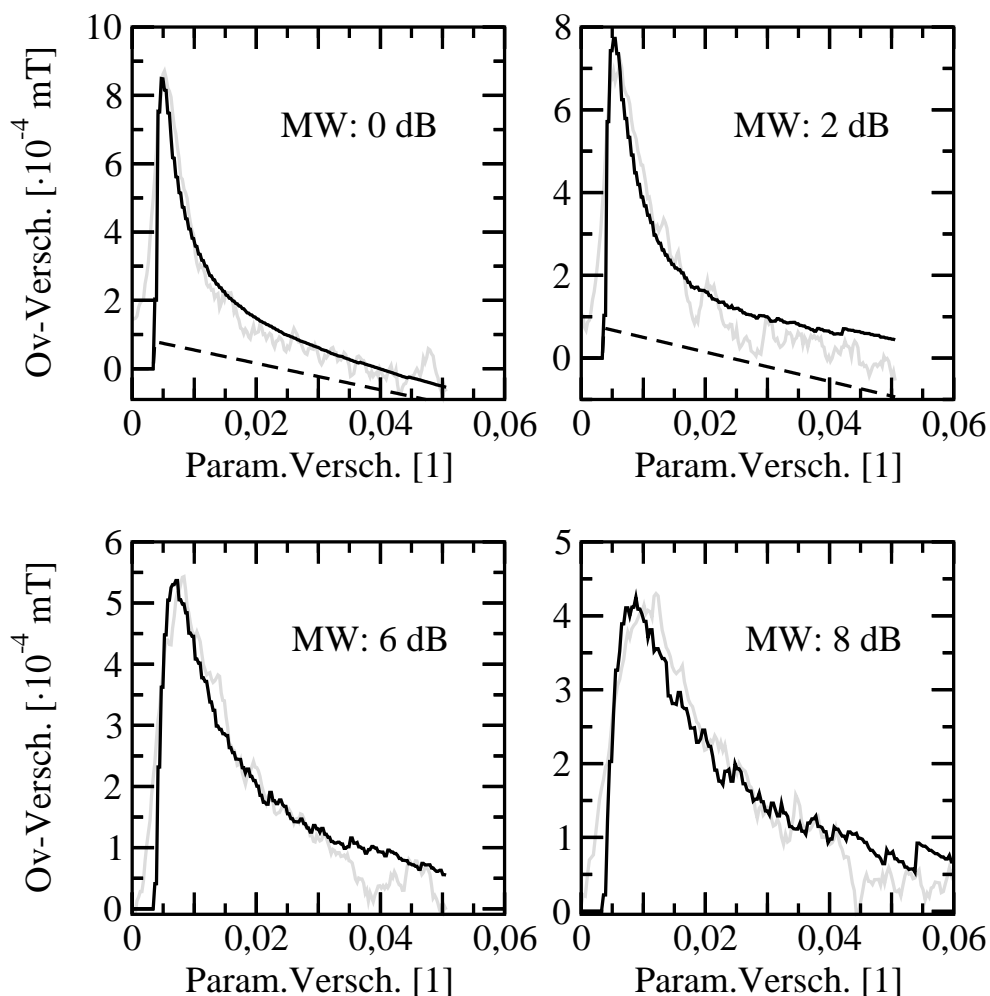


Abbildung 3.61: Daten (grau) der $150\ \mu\text{m}$ -dicken Probe bei unterschiedlichen MW-Leistungen und 6K zusammen mit den Anpassungen (schwarz). Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle (3.9) aufgelistet.

Der Abbildung entnimmt man, dass die Anpassung der Daten für alle MW-Leistungen sehr gut ist. Bei den ersten beiden Bildern musste trotz aller Anstrengungen zur Beseitigung des Untergrunds bei der Anpassung ein linearer Untergrund berücksichtigt werden.

Feste Größen				
τ_c [s]	B_2 [G]	B_0 [G]	T [K]	x-Offset [1]
$1 \cdot 10^{-13}$	4	3487.6	6.63	0.0035

Tabelle 3.8: Feste Größen bei den Anpassungen der 150 μm -Probe in Abbildung (3.61).

Veränderliche Größen				
s_{mw}^{ex}	s_{mw}^{sim}	$T_{2n} \cdot 10^{-7}$ [s]	$\langle S_z \rangle$	A_{korr}
0.77	0.78	1.39	0.0046	1.15
0.71	0.62	1.50	0.0044	1.38
0.53	0.54	3.09	0.0051	0.89
0.43	0.44	5.36	0.0051	0.69

Tabelle 3.9: Veränderliche Parameter der Anpassung der Daten der 150 μm dicken Probe in Abbildung (3.61).

Er ist als gestrichelte Linie mit eingezeichnet und wird sehr wahrscheinlich durch zusätzliche thermische Effekte in Resonanz bei hohen Leistungen verursacht. Der Tabelle kann entnommen werden, dass die Anpassungen sowohl den richtigen MW-Sättigungsparameter als auch eine mit dem Literaturwert von $5 \cdot 10^{-3}$ sehr gut übereinstimmende mittlere elektronische Polarisierung $\langle S_z \rangle$ liefern. Größere Abweichungen (um die 13 Prozent für den Sättigungsparameter) sind lediglich für die Messung bei 2 dB MW-Leistung in der zweiten Zeile feststellbar.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für den mit T_{2n} bezeichneten Parameter, der eigentlich für den Quotienten aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit steht. Hier ist eine systematische Zunahme mit abnehmender MW-Leistung zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Abweichung der Amplitude vom Sollwert eins zu. Für 0 dB MW-Leistung liegt sie noch 15 Prozent über dem Sollwert, während sie dann für 8 dB 30 Prozent unterhalb des erwarteten Wertes liegt.

Trotz dieser Abweichungen ist die erreichte Übereinstimmung mit den Daten so gut, dass das Ergebnis als Bestätigung des Modells gewertet werden kann. Auch die Drift des mit T_{2n} bezeichneten Parameters kann erklärt werden ohne die physikalischen Grundlagen des Modells in Frage zu stellen. Dies ist Thema des Abschnitts 3.10.7.

Als Ergebnis kann man somit festhalten, dass bei einer Temperatur von 6 K gilt:

- $1 \cdot 10^{-7} < \tau_c/T_{2n} < 6 \cdot 10^{-7}$.
- $\langle S_z \rangle = (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$.

Abhängigkeit von der Radiofrequenzleistung

Um zu überprüfen, ob das Modell die Abhängigkeit von der Radiofrequenzleistung richtig wiedergibt, wurde von einer Anpassung bei einer bestimmten Leistung ausgegangen und für die Anpassung der anderen Leistungen nur noch der Parameter, der für die B_2 -Feldstärke

steht, zur Variation frei gelassen. Die aus der Anpassung erhaltene Feldstärke kann dann mit der für die jeweilige Leistung erwarteten Feldstärke nach Abbildung (3.20) verglichen werden.

Die Anpassungen sind ausgehend von der Anpassung an die Daten der dicken Probe bei 6 K, 9 dB MW- und 10 Watt (40 dBm) RF-Leistung in Abbildung (3.62) dargestellt. Es wurden Anpassungen bis minimal 2.5 Watt vorgenommen. Ersichtlich ist es möglich, die Daten durch alleinige Veränderung des Parameters, der die Feldstärke beschreibt, anzupassen. Lediglich die Amplitude im Amplitudenmaximum bei 34 dBm RF-Leistung wird nicht ganz richtig wiedergegeben.

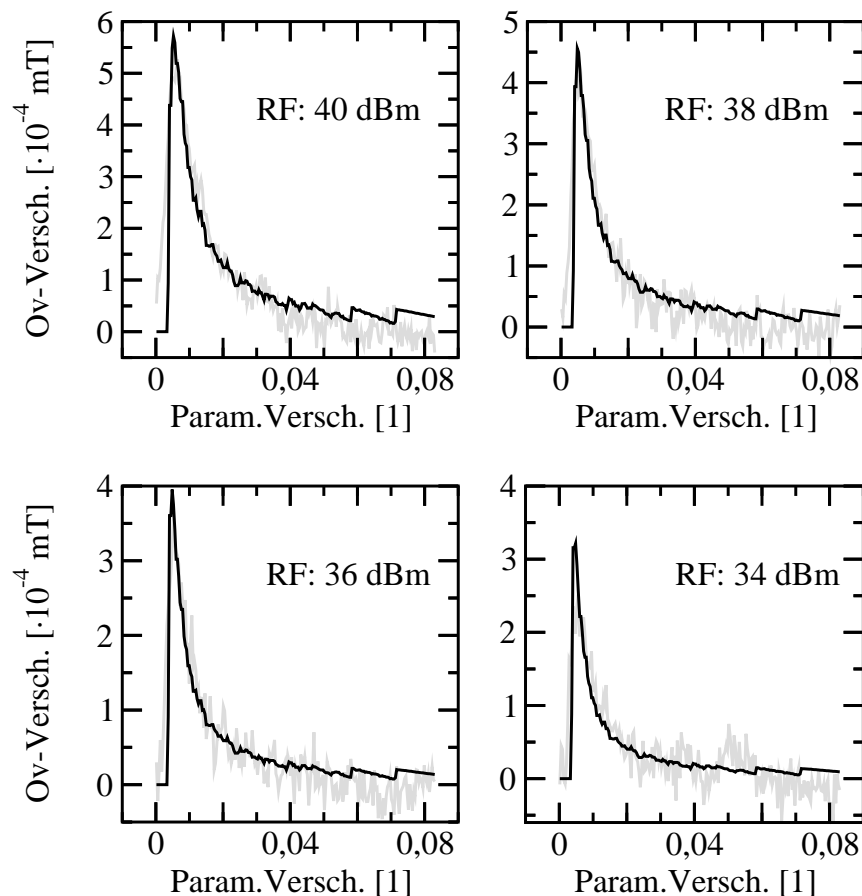


Abbildung 3.62: Anpassung der Abhängigkeit von der Radiofrequenz-Leistung ausgehend von der Anpassung der Daten bei 40 dBm. Für die Anpassung der anderen Leistungen wurde nur die Variation des für die RF-Feldstärke stehenden Parameters zugelassen. Die Werte sind mit den experimentell bestimmten aus Abbildung (3.20) zu vergleichen (s. Tabelle (3.10)).

Der Vergleich des Parameters mit den experimentell bestimmten Werten für die RF-Leistung ist in Tabelle (3.10) dargestellt. Die Anpassung liefert also automatisch den rich-

	Feldstärke B_2 [G]			
P_{RF} [dBm]	40	38	36	34
Soll	4	3.1	2.5	2.0
Ist	4	3.2	2.7	2.3

Tabelle 3.10: Parameter für die RF-Leistung bei Anpassung der RF-Leistungsabhängigkeit im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten.

tigen Wert für die Feldstärke bei sonst gleichen Parametern. Die Abhängigkeit von der RF-Leistung wird somit durch das Modell richtig wiedergegeben.

Abhängigkeit von der Temperatur

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Phosphor-Signals von der Temperatur ist aus mehreren Gründen schwierig. Man erwartet nämlich, dass sich mit der Temperatur mehrere Parameter ändern: Die Relaxationszeiten sollten mit steigender Temperatur kürzer werden und die mittlere elektronische Polarisation der Suszeptibilität folgen, also kleiner werden. Bei der Messung konnte für verschiedene Temperaturen aber kaum eine Änderung des Signals beobachtet werden. Es schien so, als ob sich lediglich die Amplitude ändern würde. Zur Erinnerung ist in Abbildung (3.63) nochmals die Temperaturabhängigkeit für möglichst gleiche MW-Sättigungsparameter gezeigt.

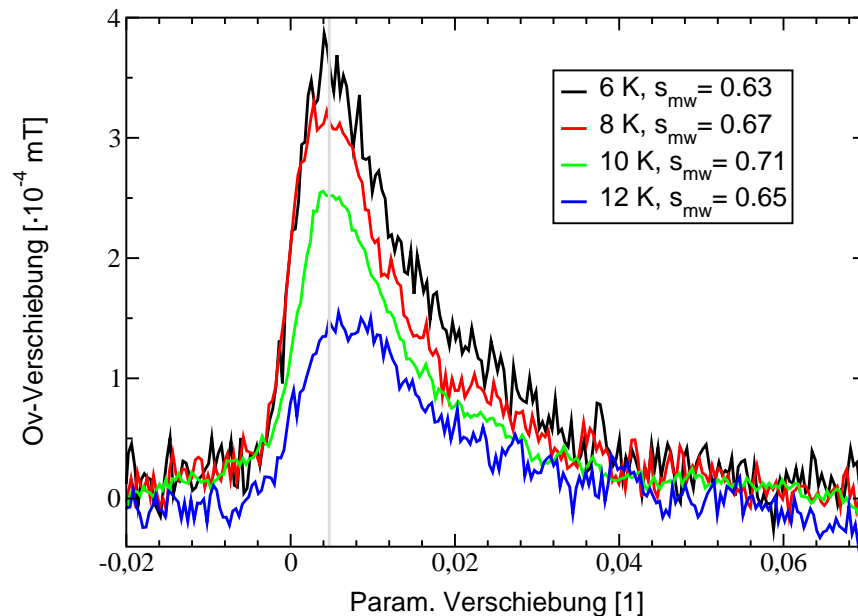


Abbildung 3.63: Temperaturabhängigkeit des Phosphor-Signals für möglichst gleiche MW-Sättigungsparameter.

Da die elektronische Suszeptibilität mit Zunahme der Temperatur abnimmt, erwartet man eigentlich eine Abnahme der Paramagnetischen Verschiebung. Nach [quir] sinkt sie in

diesem Temperaturbereich von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ auf $5 \cdot 10^{-7}$ ab (s. Abbildung (3.17)). Dies spiegelt sich jedoch nicht in der über die Overhauser-Technik gemessenen Paramagnetischen Verschiebung wieder.

Da in der Anpassung weder der T_{2n} -Parameter noch die mittlere elektronische Polarisation explizit temperaturabhängig sind, kann das Modell auch keine Aussage liefern, wie sich die Parameter bei einer Temperaturänderung verhalten. Da auch die longitudinale Relaxationszeit temperaturabhängig ist, muss bei dem verwendeten Zusammenhang $1/T_{1n} = (4 \cdot A^2 \tau_c) / \hbar^2$ die Korrelationszeit temperaturabhängig sein: Sie sollte mit steigender Temperatur größer werden. Im Bild der spektralen Dichte bedeutet dies nichts anderes als dass diese auf der Larmorfrequenz mit der Temperatur größer wird.

Die Anpassungen der temperaturabhängigen Messungen zeigt Abbildung (3.64).

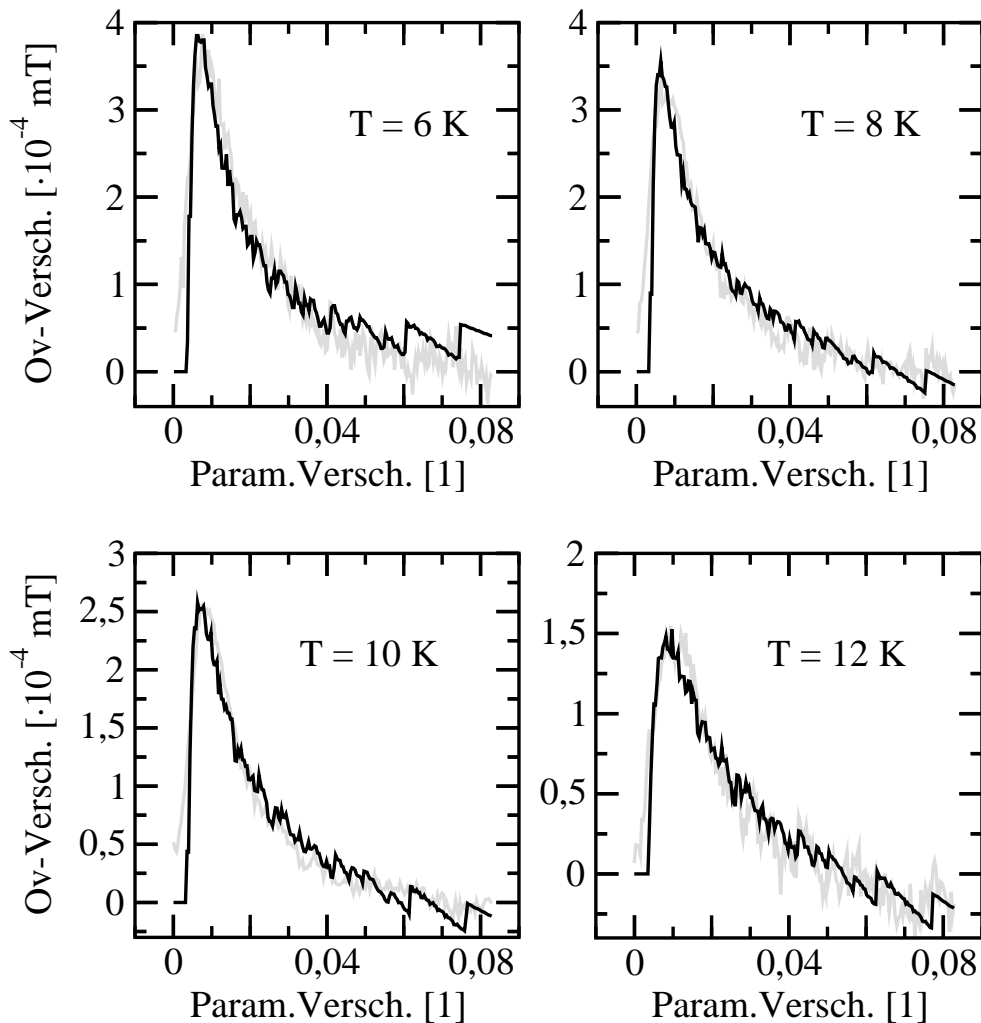


Abbildung 3.64: Anpassungen der temperaturabhängigen Messungen.

Da der T_{2n} -Parameter in der Anpassung eigentlich für den Quotienten τ_c/T_{2n} steht und die transversale Relaxationszeit mit steigender Temperatur ebenfalls kleiner werden

sollte, erwartet man in der Anpassung auf jeden Fall einen steigenden T_{2n} -Parameter bei steigender Temperatur.

Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle (3.11) zusammengestellt.

Temperatur [K]	s_{mw}^{ex}	Veränderliche Größen			
		s_{mw}^{sim}	$T_{2n} \cdot 10^{-7}$ [s]	$\langle S_z \rangle$	A_{korr}
6	0.63	0.67	3.27	0.0054	0.81
8	0.67	0.68	2.3	0.0055	0.97
10	0.71	0.71	3.98	0.0056	0.69
12	0.65	0.65	6.89	0.0056	0.40

Tabelle 3.11: Veränderliche Parameter bei der Anpassung der Temperaturabhängigkeit.

Der erwartete Trend im T_{2n} -Parameter ist zwar da, aber nicht sehr ausgeprägt. Wie erwartet zeigt der Parameter für die mittlere elektronische Polarisation keine Abhängigkeit von der Temperatur, da dies die Messungen auch nicht zeigen. Der Amplitudenkorrekturfaktor sinkt mit steigender Temperatur: Offensichtlich fällt die Amplitude etwas stärker ab, als dies vom Modell vorhergesagt wird.

3.10.7 Einschränkungen des Modells

In diesem Abschnitt wird der Ursache des systematischen Drifts zu größeren Werten in dem mit T_{2n} bezeichneten Parameter bei der Anpassung der MW-Abhängigkeit nachgegangen. Hierfür werden zunächst die Anpassungen der Signale einer dickeren Probe (700 μm) gezeigt.

Sie sind in Abbildung (3.65) dargestellt. Die Messungen erfolgten wie bei der dünnen Probe bei einer Temperatur von 6 K und einer RF-Leistung von 10 Watt. Bei den nicht veränderlichen Parametern wurde lediglich das Hauptfeld B_0 angepasst. Für die veränderlichen Parameter sollten sich eigentlich die gleichen Werte wie bei der dünnen Probe ergeben. Sie sind in Tabelle (3.12) aufgelistet.

s_{mw}^{ex}	Veränderliche Größen			
	s_{mw}^{sim}	$T_{2n} \cdot 10^{-7}$ [s]	$\langle S_z \rangle$	A_{korr}
0.87	0.87	0.55	0.0053	2.34
0.77	0.77	1.30	0.0053	1.51
0.63	0.67	3.27	0.0054	0.81
0.46	0.46	7.14	0.0054	0.47

Tabelle 3.12: Veränderliche Parameter der Anpassung der Daten der 700 μm dicken Probe. Beachte Hinweis zum Korrektur-Faktor der Amplitude im Text.

Bei der Bewertung der Parameter muss allerdings beachtet werden, dass die gezeigte Anpassung nicht die volle Probendicke berücksichtigt. Es wurde nämlich aus Gründen der

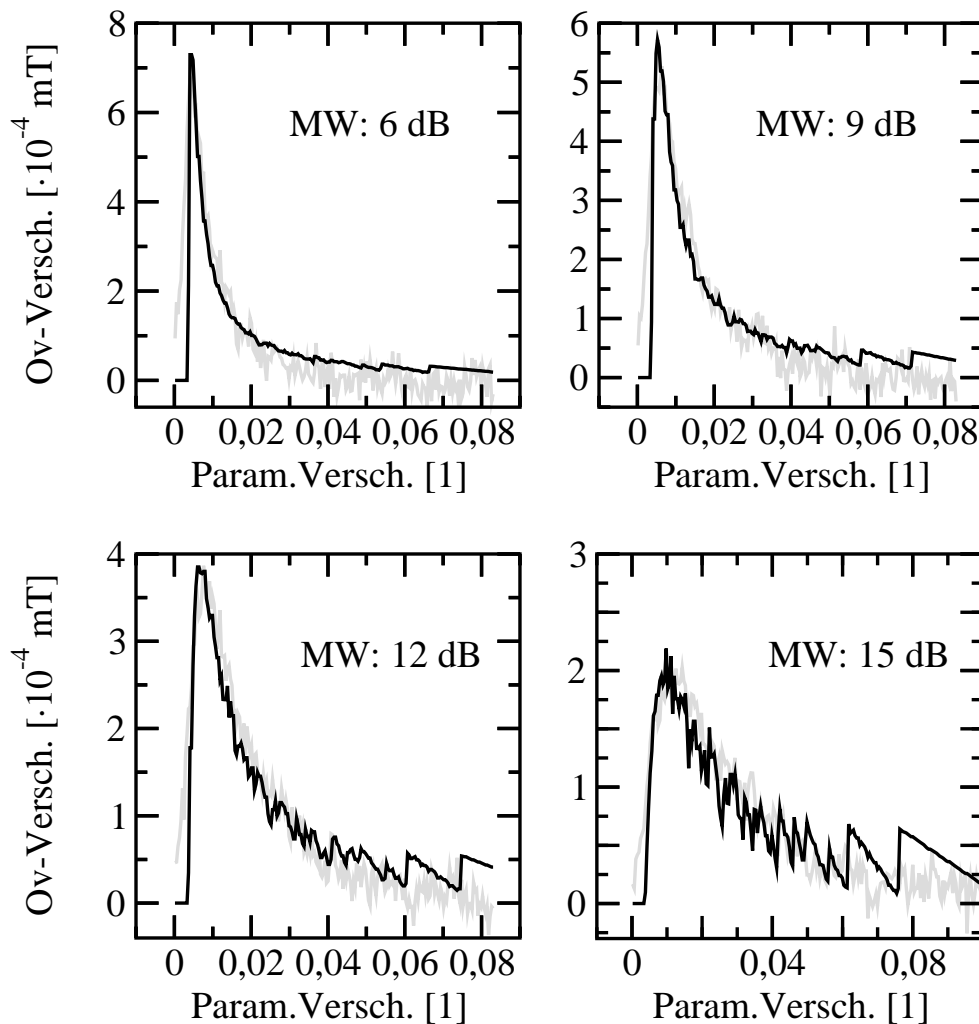


Abbildung 3.65: Daten (grau) der 700 μm -dicken Probe bei unterschiedlichen MW-Leistungen und 6K zusammen mit den Anpassungen (schwarz). Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle (3.12) aufgelistet.

Programmlaufzeit nur bis zu einer Probentiefe von 150 μm gerechnet, was einer Probendicke von nur 300 μm entspricht. Aus der Darstellung der Abhängigkeit des Simulationsergebnisses von der Probendicke im vorletzten Abschnitt weiß man, dass dies lediglich die Amplitude der Linie verändert. Die Form der Linie ist nur bis zu dem Wert von 150 μm (300 μm Probendicke) von der Probendicke abhängig. Die Amplitude wird daher einfach durch Variation des Amplitudenfaktors korrigiert.

Dies ist in Abbildung (3.66) nochmals veranschaulicht. Dort ist das Ergebnis der Rechnung bis zu einer Probentiefe von 350 μm (entspricht einer 700 μm dicken Probe) mit den ansonsten gleichen Anpassungsparametern wie bei der 150 μm (entspricht einer 300 μm dicken Probe) Rechnung gezeigt. Multipliziert man im Ergebnis der 350 μm -Rechnung die Amplitude mit dem Faktor 2.43, so erhält man wieder eine sehr gute Übereinstimmung

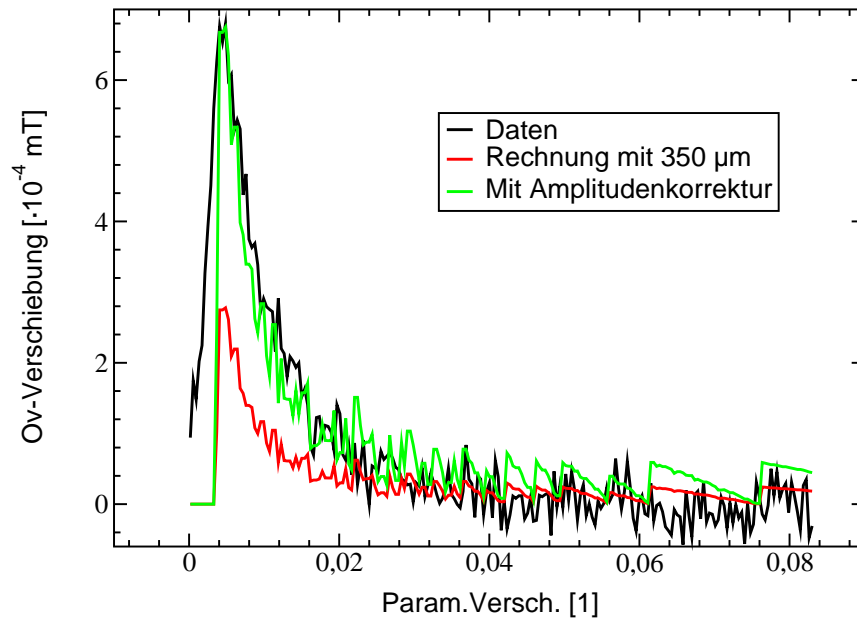


Abbildung 3.66: Daten (schwarz) der $700\ \mu\text{m}$ -dicken Probe und Rechnung (rot) bis zu einer Probentiefe von $350\ \mu\text{m}$ mit denselben Parametern wie bei der $150\ \mu\text{m}$ Anpassung. Multipliziert man die Rechnung mit dem Faktor 2.43 (grün), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten.

mit den Daten. Die Rechnung unterscheidet sich somit nur durch einen multiplikativen Faktor. Für den Amplitudenfaktor der $150\ \mu\text{m}$ -Rechnung in Tabelle (3.12) bedeutet dies, dass die dort aufgeführten Werte eigentlich mit diesem Faktor multipliziert werden müssten. Berücksichtigt man also die eigentliche Probendicke, so ergibt sich eine Abweichung der Amplitude bis hin zu einem Faktor sechs, also ein deutlich größerer Fehler als bei der Anpassung der dünnen Probe im letzten Abschnitt. Auch die Drift des T_{2n} Wertes ist deutlich stärker. Allerdings ist auch der Bereich der Variation des MW-Sättigungsparameters etwas größer.

Eine Erklärung für die Drift des T_{2n} -Parameters und des Amplitudenkorrekturfaktors sollte also auch berücksichtigen, dass die Drift mit zunehmender Probendicke größer wird.

Eigentlich sollte die MW-Abhängigkeit der Signale nur durch Variation des MW-Sättigungsparameters angepasst werden können. Er ist in Abbildung (3.67) für verschiedene Leistungen und verschiedene Probendicken dargestellt. Genauer gesagt zeigt die Abbildung den mittleren MW-Sättigungsparameter in Abhängigkeit von der Paramagnetischen Verschiebung. Bei der Mittelung wird davon ausgegangen, dass das Signal an jeder Resonanzposition durch ein arithmetisches Mittel aller dort liegenden Kerne zustande kommt. Da die Paramagnetische Verschiebung sowohl von der Hyperfeinkopplung als auch vom MW-Sättigungsparameter bestimmt wird, tragen an einer bestimmten Resonanzposition sowohl stark gekoppelte Kerne mit großem Sättigungsparameter als auch schwach gekoppelte mit kleinem Sättigungsparameter zum Signal bei. Demzufolge ist auch der mittlere Sättigungsparameter ein arithmetisches Mittel. Auf diese Weise wird der Tatsache Rech-

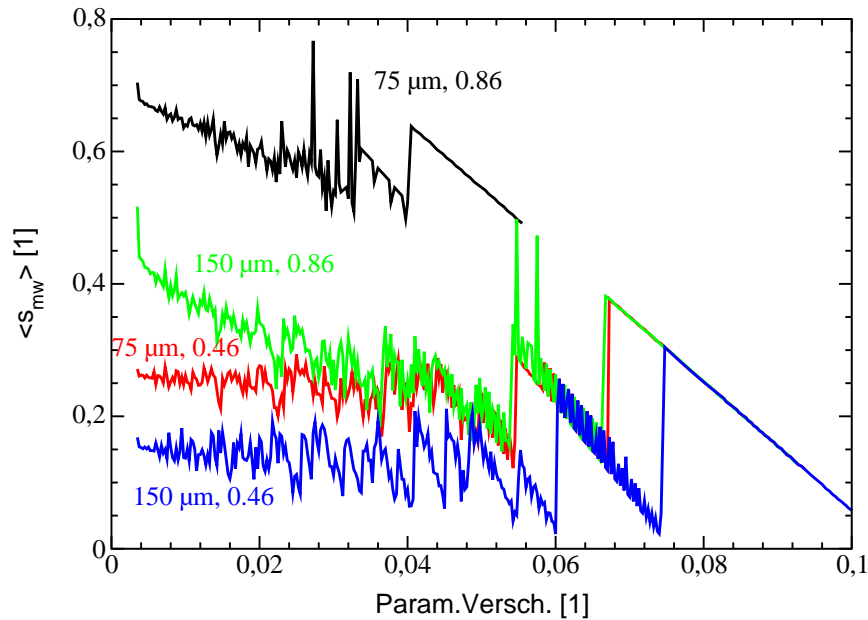


Abbildung 3.67: Mittlere MW-Sättigungsparameter für verschiedene Leistungen und verschiedene Probendicken. An den Kurven ist die Rechentiefe (halbe Probendicke) und der experimentell bestimmte Sättigungsparameter angegeben.

nung getragen, dass die Overhauserverschiebung durch ein Ensemble-Mittel $D \propto \langle I_z \rangle$ zustande kommt.

Dies führt dazu, dass der mittlere Sättigungsparameter nie den experimentell bestimmten «äußeren» Sättigungsparameter erreicht. An jeder Position sitzen auch Kerne tiefer in der Probe, die weniger MW-Leistung sehen, zum Ausgleich aber stärker gekoppelt sind. Mit zunehmender Rechentiefe nehmen die Kerne, die weiter innen in der Probe sitzen, immer mehr zu und der mittlere Sättigungsparameter wird immer kleiner. Dies ist in Abbildung (3.67) deutlich zu sehen. Die dickere Probe hat den kleineren MW-Sättigungsparameter.

Dieser Effekt ist zwar in der Messung auch zu sehen (wie der Amplitudenvergleich in Abbildung 3.59 zeigt), doch ist er lange nicht so ausgeprägt wie es die Simulation ergibt.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung (3.68) nochmals die unter gleichen Messbedingungen aufgenommenen Signale der beiden unterschiedlich dicken Proben dargestellt. Außerdem ist eine Simulation zu sehen, die mit den Parametern der Anpassung an die dünne Probe berechnet wurde. Es wurde lediglich die Rechentiefe an die dicke Probe angepasst. Das sich ergebende Signal hat eine im Vergleich zum Signal der 700 μm -dicken Probe zu kleine Amplitude. Die Form des Signals wird jedoch richtig wiedergegeben wie dem Vergleich mit dem auf die Simulation normierten Signal der 700 μm -dicken Probe entnommen werden kann. Offensichtlich ist nur die Amplitude des berechneten Signals zu klein.

Würde man also in einem Gedankenexperiment die Probe immer dicker machen, so würde das Ergebnis der Simulation immer weiter von der gemessenen Linie abweichen. Im

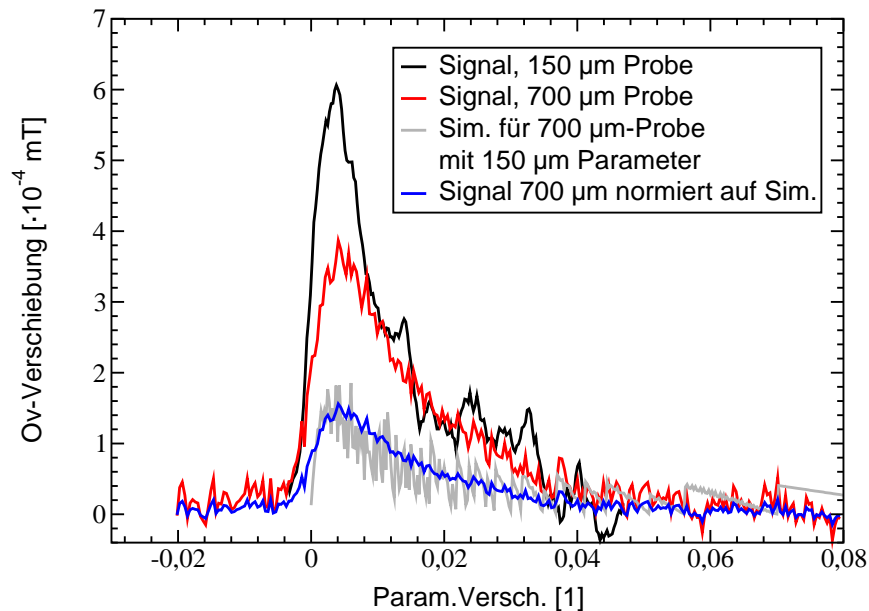


Abbildung 3.68: Veranschaulichung des Fehlers in der Mittelung der Simulation. Das mit den Anpassungsparametern der dünnen Probe simulierte Signal ist für die dicke Probe deutlich zu klein.

Extremfall für unendlich dicke Proben würde die Simulation eine Amplitude von nahezu Null liefern.

Die zu kleine Amplitude ist eine Folge des mit der Rechentiefe abnehmenden MW-Sättigungsparameters. Mit steigender Rechentiefe nehmen die Kerne, die nur sehr kleine MW-Leistungen sehen, stark zu. Offensichtlich werden diese durch das in der Rechnung vorgenommene arithmetische Mittel zu stark berücksichtigt. Es scheint nicht richtig zu sein, die vielen kleinen Signale der weit im Innern der Probe liegenden Kerne genauso stark zu berücksichtigen wie die starken Signale der außen liegenden Kerne.

Physikalisch bedeutet dies, dass das Ensemblemittel an einer bestimmten Resonanzposition nicht über alle dort liegenden Kerne gebildet werden darf. Denkbar wären beispielsweise Ensemblemittelwerte über bestimmte Bereiche, die räumlich nicht zu weit auseinanderliegen, insbesondere was die Tiefe der Kerne in der Probe angeht. Das arithmetische Mittel wird dann aus den einzelnen Ensemblemittelwerten eines bestimmten Tiefenbereichs gebildet. Auf diese Weise könnte die Gewichtung der vielen im Innern liegenden Kerne reduziert werden, so dass die vielen kleinen Amplituden von weit in der Probe liegenden Bereichen die Gesamtamplitude kaum noch beeinflussen.

Es bleibt noch die Frage zu klären, welche Rolle die fehlerhafte Mittelwertbildung für die MW-Abhängigkeit spielt. Dazu muss man die Änderung des mittleren RF-Sättigungsparameters mit der MW-Leistung und der Rechentiefe betrachten. Da sich mit der MW-Leistung die Resonanzlage der Kerne mit einer bestimmten Hyperfeinkopplung ändert, ändert sich auch der Wert des RF-Sättigungsparameters an einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung. Dies ist in [Abbildung \(3.69\)](#) dargestellt.

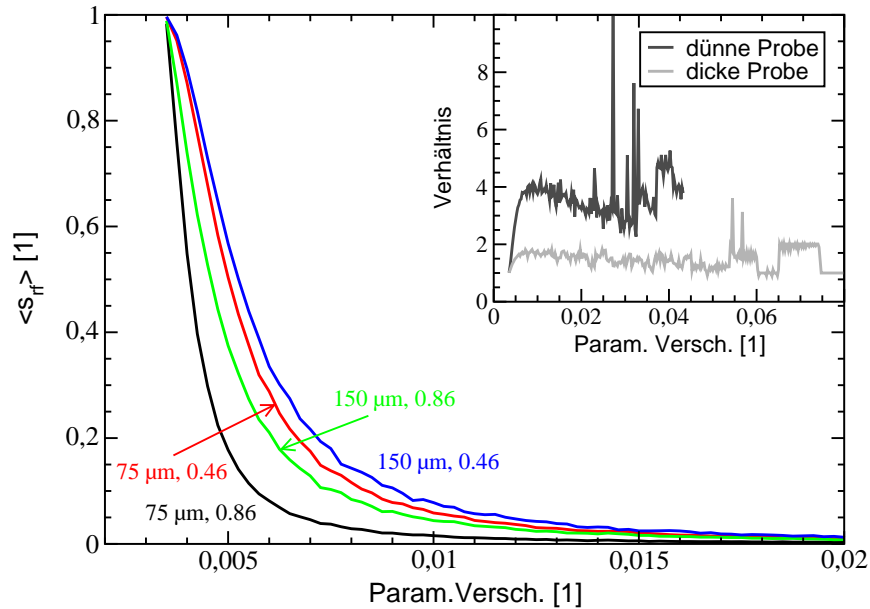


Abbildung 3.69: Änderung des mittleren RF-Sättigungsparameters bei Veränderung der MW-Leistung für zwei unterschiedlich dicke Proben. Rechts oben ist das Verhältnis der Sättigungsparameter für die beiden Probendicken dargestellt. Die Größe der Änderung des mittleren RF-Sättigungsparameters ist von der Größe des mittleren MW-Sättigungsparameters abhängig.

Zu sehen ist der mittlere RF-Sättigungsparameter für jeweils zwei verschiedene MW-Leistungen bei zwei Probendicken. Es ist deutlich, dass die Änderung von $\langle s_{rf} \rangle$ mit der MW-Leistung für die beiden Probendicken unterschiedlich stark ist. Das Verhältnis von $\langle s_{rf} \rangle$ für die unterschiedlichen MW-Leistungen ist pro Probendicke rechts oben in der Abbildung zu sehen: Es ist für die dünnere Probe deutlich größer. Dies bedeutet, dass die Änderung des mittleren RF-Sättigungsparameters von der Größe des mittleren MW-Sättigungsparameters abhängt: Ist er größer, so ist auch die Änderung des mittleren RF-Sättigungsparameters mit der MW-Leistung größer.

Die Drift des T_{2n} -Parameters bei der Anpassung der MW-Leistung ist nun genau so, dass sie die Änderung des RF-Sättigungsparameters mit sinkender MW-Leistung verstärkt. Die Änderung des RF-Sättigungsparameters mit der MW-Leistung ist im Modell also zu schwach. Nach oben gesagt kommt dies durch einen zu kleinen mittleren MW-Sättigungsparameter zustande. Dieser wiederum ist zu klein, weil bei der Mittelwertbildung die Kerne mit sehr kleinem MW-Sättigungsparameter zu stark berücksichtigt werden.

Da die Änderung des RF-Sättigungsparameters mit der MW-Leistung für die dicke Probe kleiner ist (s. Abbildung (3.69)), ist hier auch die Drift des T_{2n} -Parameters größer.

Auch die Abweichung des Amplitudenkorrekturfaktors von seinem Sollwert eins ist so erklärbar. Die Amplitude hängt schließlich stark vom MW-Sättigungsparameter ab.

Für die Anpassung von Signalen dicker Proben muss das Modell also geringfügig geändert

werden. Die Änderungen betreffen jedoch in keinsten Weise die physikalischen Grundlagen des Modells, so dass diese nicht in Frage gestellt werden müssen.

3.10.8 Zusammenfassende Analyse

Das Modell gibt die Messungen richtig wieder. Es liefert die korrekten Größen für die Paramagnetische Verschiebung, die Breite der Verteilung der Paramagnetischen Verschiebung und sogar für die Overhauser-Verschiebung bei einer bestimmten Paramagnetischen Verschiebung. Kurz gesagt wird die gesamte Form der Linien richtig wiedergegeben. Außerdem konnte die richtige Größenordnung der gemessenen Relaxationszeiten aus dem Modell entnommen werden. Es ist ferner möglich, Abhängigkeiten von der Mikrowellen- und der Radiofrequenzleistung wiederzugeben.

Als Parameter gehen in die mit dem Modell gemachten Anpassungen lediglich der Quotient aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit, die MW-Sättigung sowie die mittlere elektronische Polarisation ein. Es ergeben sich dabei im Einzelnen folgende Werte:

- Für den Quotienten aus Korrelationszeit und transversaler Relaxationszeit liegen die ermittelten Werte bei der 150 μm -dicken Probe im Bereich von

$$1 \cdot 10^{-7} < \frac{\tau_c}{T_{2n}} < 6 \cdot 10^{-7}. \quad (3.56)$$

Bei einer Korrelationszeit von 10^{-13} s ergeben sich für die transversale Relaxationszeit damit folgende Werte

$$T_{2n} = (3 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{ s}. \quad (3.57)$$

Diese Werte sind rund 100 Mal kleiner als die longitudinalen Relaxationszeiten und können damit als realistisch eingestuft werden.

- Die ermittelten MW-Sättigungsparameter stimmen praktisch mit den für verschiedene MW-Leistungen experimentell bestimmten überein.
- Für die mittlere elektronische Polarisation ergeben sich Werte, die nur wenige Prozent von der aus Suszeptibilitätsmessungen in der Literatur bestimmten abweichen, nämlich

$$\langle S_z \rangle \approx 5 \cdot 10^{-3}. \quad (3.58)$$

Die Übereinstimmungen zwischen Modell und Messungen einerseits und zwischen den ermittelten Parametern und erwarteten Werten für diese Parameter andererseits erlauben die Schlussfolgerung, dass das Modell und die Annahmen, die zur Formulierung des Modells geführt haben, richtig sind. Zusammen mit den experimentellen Hinweisen kann daher als gesichert angesehen werden, dass eine unterschiedlich große Hyperfeinkopplung zu der beobachteten Verteilung in den Resonanzlagen des Signals der Phosphorkerne führt. Die Verteilung der Hyperfeinkopplungen ist ebenfalls für die mit zunehmender Paramagnetischer Verschiebung abnehmende longitudinale Relaxationszeit verantwortlich.

Als Ursache für die unterschiedlichen Hyperfeinkopplungen wurde die Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten elektronischen Zuständen genannt. Da diese Annahme wesentlich die Spanne der vorkommenden Kopplungen bestimmt, spricht die Übereinstimmung mit den Messungen auch dafür, dass diese Annahme richtig ist. Die gewonnenen Ergebnisse sind jedoch kein Beweis hierfür. Ein Alternativmodell muss zunächst aber die gleichen Leistungen erbringen.

Für die beobachtete Temperaturabhängigkeit kann das Modell keine Erklärung liefern. Insbesondere die fehlende Abhängigkeit der Paramagnetischen Verschiebung von der Temperatur bleibt unverstanden. Möglicherweise ist eine Analogie zur Abweichung der NMR-Messungen der elektronischen Suszeptibilität über die Knight-Verschiebung von der über die ESR bestimmten Suszeptibilität vorhanden (s. Abschnitt 3.9).

Für die Untersuchung dicker Proben muss das Modell mit einer anderen Mittelwertbildung als dem einfachen arithmetischen Mittel erweitert werden (s. Abschnitt 3.10.7).

Die für die Untersuchungen des Metall-Isolator-Übergangs interessanten Abhängigkeit des Signals von der Dotierung der Probe wurde hier nicht untersucht. Das Modell lässt aber den Schluss zu, dass sich das Signal nicht wesentlich ändert solange die Dotierung und damit die Zustandsdichte eine Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten elektronischen Zuständen zulässt.

Kapitel 4

Donatoren in anderen Halbleitern

In den beiden folgenden Abschnitten werden Messungen an weiteren dotierten Halbleitern vorgestellt. Dabei soll es weniger um die Klärung von materialspezifischen Fragestellungen gehen, als vielmehr darum, zu zeigen, dass die Messung von Donatoren in verschiedenen Halbleitern mit den bereitgestellten Mitteln möglich ist. Interessante materialspezifische Fragen ergeben sich zum Beispiel beim ZnO und auch im dritten Abschnitt beim GaN, in dem Anzeichen für Sauerstoff als bisher unbekanntem Donator gefunden wurden.

4.1 Stickstoff in Siliziumkarbid

Wie in der Einleitung erwähnt soll es bei diesen Messungen weniger um materialspezifische Fragestellungen gehen. Daher wird hier zur Probe nicht viel gesagt und auf [reis] verwiesen. Es handelt sich um sogenanntes 6H-SiC, also um eine hexagonale Kristallstruktur mit sechs SiC-Doppelschichten pro Einheitszelle. Dies ist der Polytyp, der in der technischen Anwendung die größte Bedeutung hat.

In [reis] werden ESR-Messungen an hoch und nieder dotierten Proben gezeigt. Als Donator wurde Stickstoff verwendet, von dem bekannt ist, dass er anstelle eines Kohlenstoffatoms auf dem Kohlenstoffplatz eingebaut wird. Dort kann er aufgrund der Kristallstruktur zwei unterschiedliche Umgebungen haben: kubisch oder hexagonal. Dies führt zu unterschiedlichen g-Faktoren der ESR und zu unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen, die mit 33.31 MHz für den Platz mit kubischer Symmetrie und 2.63 MHz für denjenigen mit hexagonaler Symmetrie angegeben werden. In ESR-Messungen konnte nur die Hyperfeinwechselwirkung des kubischen Platzes beobachtet werden. Dies wird neben der mehr als eine Faktor 10 kleineren Hyperfeinkopplung auch auf den Umstand zurückgeführt, dass die kubischen Plätze doppelt so häufig sind wie die hexagonalen.

Die Dotierung der hier vermessenen Probe wurde auf ca. 10^{18} cm^{-3} abgeschätzt, so dass in der ESR eine sehr starke austauschverschmälerte Linie zu sehen ist. In den in [reis] durchgeführten Doppelresonanzmessungen konnten sowohl die Signale des Kerns ^{29}Si als auch diejenigen von ^{13}C aufgenommen werden, obwohl letzteres Isotop nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 1.11 Prozent vorkommt.

Eine für die Overhauser-Zentralkern-Spektroskopie interessante Aufgabe könnte demnach im Auffinden der Stickstoff-Signale beider Plätze liegen. Die Signale sollten aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Kopplung eine verschieden große Paramagnetische Verschiebung haben, so dass zwei Signale mit unterschiedlicher Resonanzposition erwartet werden können.

Leider sind die Voraussetzungen zum Auffinden der Signale nicht optimal. Zwar hat man eine sehr starke austauschverschmälerte ESR-Linie, es ist jedoch fraglich, ob mit der zur Verfügung stehenden MW-Leistung eine hinreichende Sättigung der ESR erreicht werden kann. Leider ist die Bestimmung des MW-Sättigungsparameters mit beiden beim System Si:P vorgestellten Methoden nicht möglich: Die austauschverschmälerte ESR-Linie besteht wahrscheinlich aus zwei Anteilen der beiden Plätze, so dass die Bestimmung von s_{mw} über die ESR ausfällt, da hierfür eine homogene Linie Voraussetzung wäre. Außerdem sind die Linien der Doppelresonanzsignale von Silizium und Kohlenstoff zu schwach, um Abhängigkeiten von der MW-Leistung aufnehmen zu können.

Einen Hinweis darauf, dass die Bedingungen nicht optimal sind, gibt die Größe der Overhauser-Verschiebung am Kern ^{29}Si . Sie wird in [reis] mit maximal 0.7 Milligauß angegeben. Dies ist mit dem rund 200 Mal größeren in Si:P gemessenen Wert von 150 Milligauß zu vergleichen. Da der in [reis] ermittelte effektive Bohrsche Radius mit 17 Å relativ ähnlich dem in Si:P verwendeten ist (13.45 Å), können die Signalgrößen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen direkt verglichen werden. Selbst wenn man den unwahrscheinlichen Fall annimmt, dass die Silizium-Linie hauptsächlich durch Kerne unter der Wellenfunktion des schwach gekoppelten Donators auf dem hexagonalen Gitterplatz zustande kommt, ist die Linie noch einen Faktor 4 bis 5 zu klein. Da die RF-Sättigung nach [reis] nahezu vollständig zu sein scheint, ist dieser Faktor nur durch eine kleinere MW-Sättigung oder durch eine weit weniger effektive dynamische Kernspinpolarisation in SiC erklärbar. Beide Effekte würden die Messung eines Zentralkern-Signals aber erschweren.

Die in [reis] gemachten Simulationen führen auf einen MW-Sättigungsparameter von ca. 0.5, so dass auf jeden Fall auch andere Relaxationspfade als der über die Elektronen¹ diskutiert werden müssen, um die großen Unterschiede in der Signalamplitude erklären zu können.

Geht man einmal von diesem MW-Sättigungsparameter aus und berücksichtigt die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der ESR-Amplitude sowie der Paramagnetischen Verschiebung der Doppelresonanzlinien in [reis], die beide ein Curie-Verhalten der Elektronen vermuten lassen, so kann die erwartete Paramagnetische Verschiebung des Zentralkernes abgeschätzt werden. Mit dem Curie-Wert der mittleren elektronischen Polarisation

$$\langle S_z \rangle = \frac{g_s \mu_B B_0}{4kT} \approx 1.46 \cdot 10^{-2} \quad (4.1)$$

erhält man

$$K = \frac{A \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k B_0} \cdot (1 - s_{mw}) = A [\text{Hz}] \cdot 6.84 \cdot 10^{-9}. \quad (4.2)$$

¹Dies führt zu einer kleineren DNP

Bei einer Kopplung von 33.31 MHz bzw. 2.63 MHz führt dies auf eine Paramagnetische Verschiebung von 0.228 bzw. 0.018, bei einer nominellen Resonanzfrequenz des ^{14}N -Kerns von 1.068 MHz also auf eine Frequenzverschiebung von rund 240 kHz bzw. 20 kHz.

Die Abschätzung der erwarteten Overhauserverschiebung ergibt für den stark gekoppelten Kern einen thermischen Endwert von

$$D_0 = 3.1 \cdot 10^{-8}. \quad (4.3)$$

Zusammen mit dem theoretischen Verstärkungsfaktor von ca. 9100 und der MW-Sättigung von 0.5 kann also bei einem Feld von 0.35 Tesla maximal eine Overhauserverschiebung von 500 Milligauß erwartet werden.

Der RF-Sättigungsparameter lässt sich wieder mit

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4A^2}{\hbar^2} \cdot \tau_c \quad (4.4)$$

und $\tau_c = 7 \cdot 10^{-14}$ Sekunden [reis], $T_2 \approx T_1$ und $B_2 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Tesla zu

$$s_{RF} = 0.3 \quad (4.5)$$

abschätzen. Unter diesen Annahmen hätte man also ein Signal von 150 Milligauß zu erwarten, das immerhin noch eine Faktor fünf über dem Feldrauschen liegt (s. Abschnitt 2.4). Allerdings ist hier noch nicht die oben erwähnte möglicherweise verminderte dynamische Kernspinpolarisation berücksichtigt, so dass man nicht sehr weit von einem Signal zu Rausch Verhältnis von eins zu eins entfernt sein dürfte. Das Signal des Stickstoff-Donators wird also sehr schwer zu messen sein.

Für die Suche danach bietet es sich an, im Frequenzbereich von 1 bis 1.5 MHz zu messen. Unglücklicherweise hat sowohl der Probenhalter Si:P-DL als auch der ZnO-DL-Halter bei 1 MHz eine Eigenresonanz, so dass nur Frequenzen, die etwas über 1 MHz lagen, eingestrahlt werden konnten. Abbildung (4.1) zeigt eine Messung im Frequenzbereich 1.11 bis 1.5 MHz mit dem Si:P-DL-Halter.

Die zu sehende Linie liegt bei einer Resonanzfrequenz von 1.245 MHz und damit sehr nahe an dem erwarteten Signal des stark gekoppelten Donators bei 1.308 MHz. Die etwas niedriger liegende Resonanzfrequenz ließe sich durch eine kleinere Suszeptibilität oder vielleicht auch durch eine höhere MW-Sättigung erklären. Leider handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit trotzdem nicht um das Stickstoff-Signal.

Wie bereits bei der Vorstellung der Probenhalter erwähnt, senden diese stets auch Oberwellen der eingestrahnten Frequenz aus. Man muss also bei einem Signal immer auch überprüfen, ob nicht bei dem n-fachen der Frequenz ebenfalls ein Signal auftaucht. Für das oben gezeigte Signal kommt hierfür nur das Signal des ^{13}C -Kerns in Frage, da der g-Faktor von ^{29}Si negativ ist und das Signal bei dieser Messtechnik somit eine negative Amplitude hat.

Abbildung (4.2) zeigt nochmals das gefundene Signal in einer anderen Messung zusammen mit dem Signal des ^{13}C -Kerns. Die Lagen der beiden Linien unterscheiden sich ziemlich

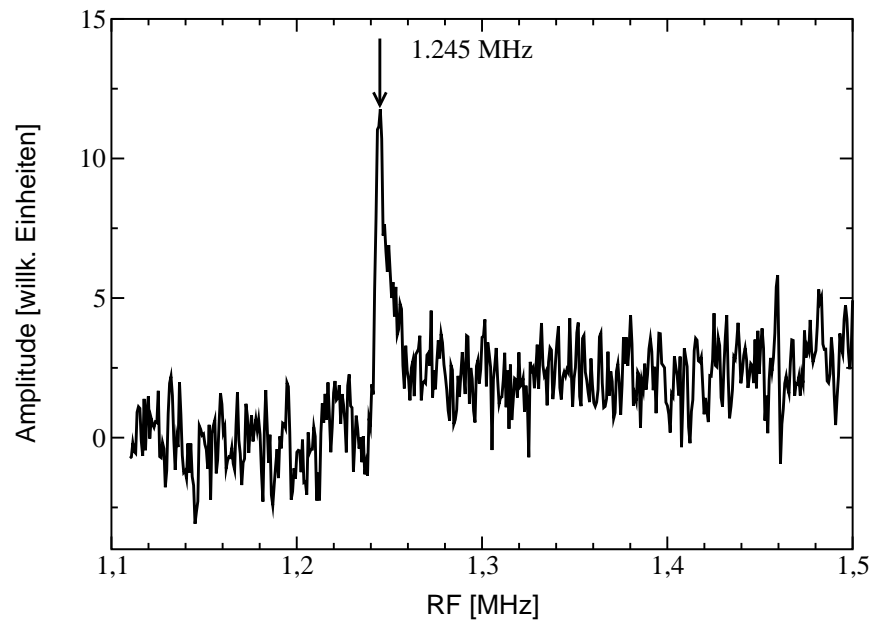


Abbildung 4.1: Suche nach dem Overhauser-Zentralkern-Signal von ^{14}N .

genau um den Faktor drei, so dass man vermuten muss, dass es sich bei dem gefundenen Signal nicht um eine echte Linie handelt, sondern um eine, die durch das gleichzeitige Einstrahlen der 3. Oberwellen der Frequenz entsteht. Allerdings stimmen dann die Linienbreiten nicht überein. Da jeder Frequenzschritt der eingestrahelten Frequenz für die 3. Oberwelle auch den dreifachen Frequenzschritt bedeutet, würde man für die Linie auch nur ein Drittel der Linienbreite des ^{13}C -Signals erwarten. Sie ist jedoch einen Faktor acht kleiner. In Abbildung (4.3) sind die Signale einmal zusammen dargestellt, d.h. das bisher unbekanntes Signal wurde auf der x-Achse mit einem Faktor drei umskaliert.

Auffällig ist außerdem, dass die Amplituden nahezu identisch sind. Eine Messung der Amplituden der vom Probenhalter abgestrahlten Frequenzen mit Hilfe des Spektrumanalyzers ergab jedoch, dass die Amplitude der 3. Oberwelle bei einer eingestrahelten Leistung von ca. 12.5 Watt mehr als doppelt so groß als die Grundfrequenz ist. Der direkte Vergleich mit der Amplitude bei der Messung des ^{13}C -Signals bei ebenfalls 12.5 Watt eingestrahelter Leistung ergab jedoch, dass sie dann aufgrund des Frequenzgangs des Probenhalters einen Faktor 16 kleiner ist.

Es ist somit zunächst sehr verwunderlich, dass die Amplituden in Abbildung (4.3) praktisch gleich sind. Erklärt wird dies durch den Vergleich des ^{13}C -Signals bei 12.6 und 2 Watt RF-Leistung (Abbildung (4.4)). Auch hier ändert sich die Amplitude trotz großem Leistungsunterschied praktisch nicht, nur die Linienbreite nimmt ab. Daraus kann man schließen, dass das Kohlenstoff-Signal bei diesen RF-Leistungen bereits sättigt.

Endgültige Klarheit über das unbekanntes Signal, das als Signal für den Stickstoff-Donator in Frage kommt, erhält man aus der Abhängigkeit der Amplitude der 3. Oberwelle der Radiofrequenz bei 1.245 MHz von der eingestrahelten RF-Leistung. Mit Hilfe des

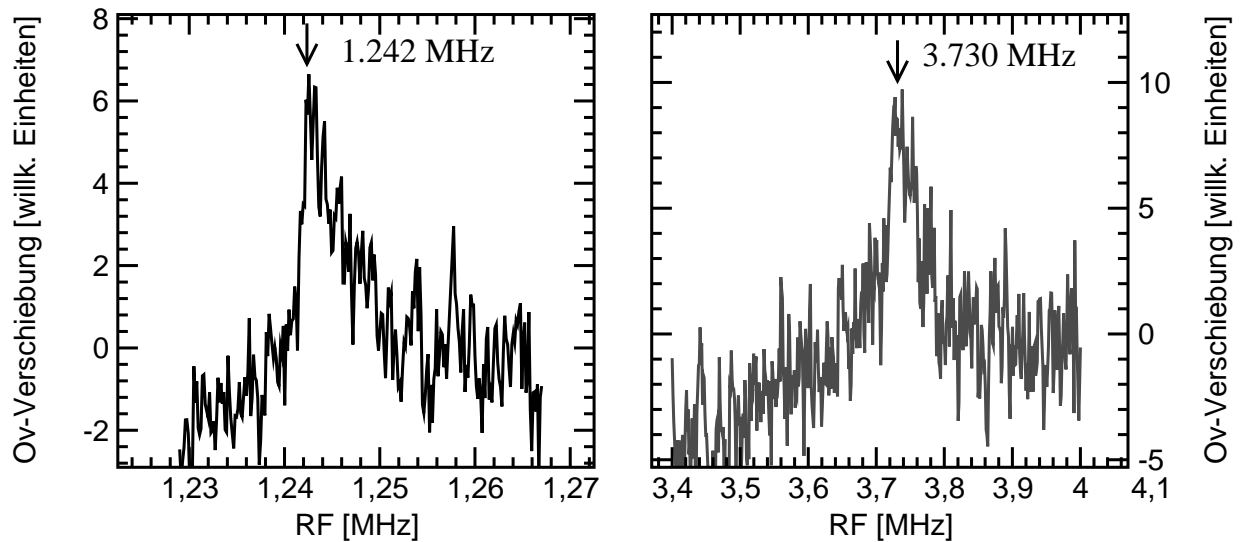


Abbildung 4.2: Vergleich des unbekanntes Signals mit dem Signal des Kohlenstoffs. Die Resonanzfrequenzen unterscheiden sich gerade um den Faktor drei.

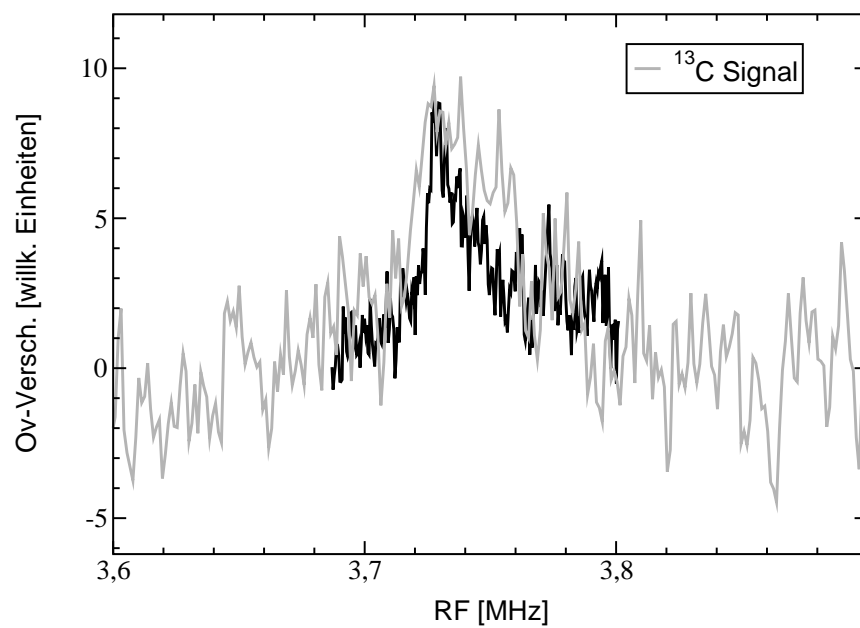


Abbildung 4.3: Vergleich des Kohlenstoff-Signals mit dem für den Stickstoff-Donator in Frage kommenden, auf der x-Achse hochskalierte, Signal. Auffällig ist die gleiche Amplitude und die unterschiedliche Breite der Linien.

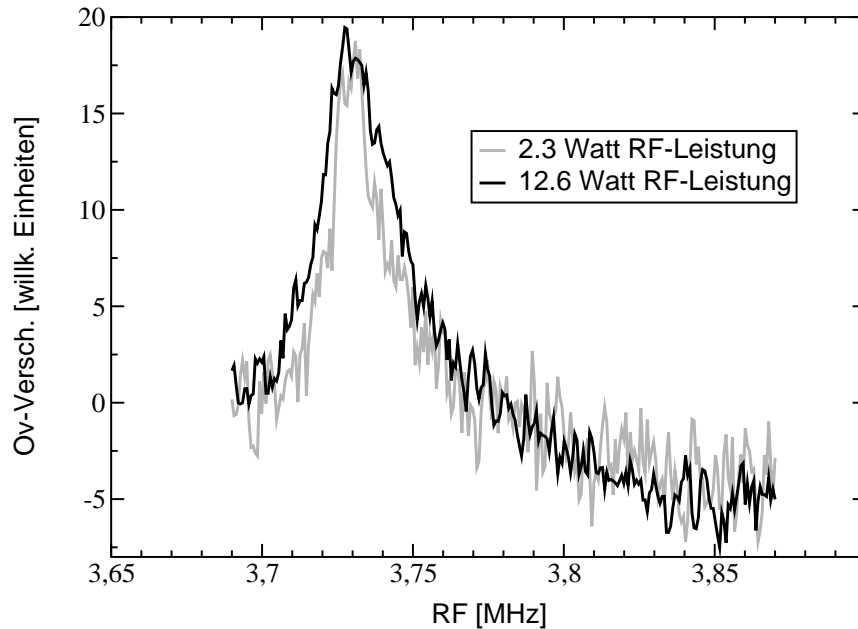


Abbildung 4.4: Vergleich des Kohlenstoff-Signals bei unterschiedlichen RF-Leistungen: Das Signal ist bereits gesättigt.

Spektrum-Analyzers lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der bei der 3. Oberwelle in der Aufnehmerspule induzierten Spannung und damit dem B_2 -Feld und der eingestrahelten Leistung ermitteln. Dies steht im Gegensatz zu dem sonst üblichen Zusammenhang $B_2 \sim \sqrt{P_{RF}}$. Die Amplitude der Oberwelle nimmt also mit der Leistung deutlich schneller zu, nämlich linear anstatt wurzelförmig. Dies sollte sich dann auch in der Amplitude des Signals widerspiegeln. Erwartet man normalerweise einen Amplitudenverlauf nach

$$\Delta B \sim \frac{\alpha P_{RF}}{1 + \alpha P_{RF}}, \quad (4.6)$$

so müsste sich, falls das Signal durch die 3. Oberwelle zustande kommt, nun ein Verlauf nach

$$\Delta B \sim \frac{\beta P_{RF}^2}{1 + \beta P_{RF}^2} \quad (4.7)$$

ergeben. Der Amplitudenverlauf ist zusammen mit Anpassungen an die beiden Formeln in Abbildung (4.5) dargestellt. Die Anpassung, die einen linearen Zusammenhang zwischen B_2 -Feld und Leistung annimmt passt deutlich besser zur Messung. Der Amplitudenverlauf legt somit ein Signal, entstanden durch die 3. Oberwelle der eingestrahelten Frequenz nahe.

Da in [reis] die Anpassung des Amplitudenverlaufs des ^{13}C -Signals mit Hilfe von

$$\Delta B = C_1 \cdot \frac{\alpha_1 P_{RF}}{1 + \alpha_1 P_{RF}} + C_2 \cdot \frac{\alpha_2 P_{RF}}{1 + \alpha_2 P_{RF}} \quad (4.8)$$

vorgenommen wird, soll noch erwähnt werden, dass auch mit einer solchen Formel die Anpassung hier nicht erfolgreich ist. Es muss daher die Schlussfolgerung gezogen werden,

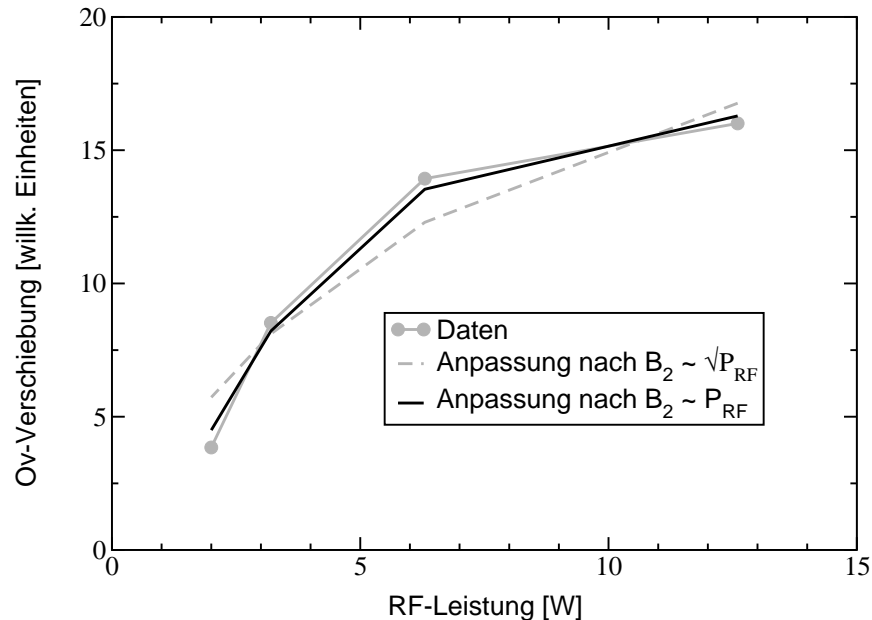


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Amplitude des unbekanntes Signals von der RF-Leistung. Die Anpassungen an Gleichung (4.6) und (4.7) zeigen dass eine Abhängigkeit wie $B_2 \sim P_{RF}$ vorliegt und die Linie daher durch die 3. Oberwelle der eingestrahlteten Frequenz zustande kommt und nicht vom Stickstoff-Donator.

dass man es hier nicht mit einem Zentralkernsignal zu tun hat.

Bei der weiteren Suche nach einem Zentralkernsignal vom Stickstoff konnte das in Abbildung (4.6) gezeigte Signal gefunden werden. Es ist extrem schwach und daher auch nach 80-maliger Aufsummation kaum zu erkennen. Trotzdem kann seine Existenz als gesichert angesehen werden, da es in mehreren voneinander unabhängigen Messungen mit unterschiedlichen Parametern zu sehen ist. Die Resonanzfrequenz liegt bei 1.133 MHz. Dies führt auf eine Paramagnetische Verschiebung von 0.061 oder 65 kHz. Der Wert liegt somit weit unterhalb des Wertes für den stark gekoppelten Kern (240 kHz), aber über dem Wert für den schwach gekoppelten (20 kHz).

Da die kubischen Plätze für den Donator doppelt so häufig sind wie die hexagonalen, wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Signal um dasjenige des stark gekoppelten Donators handelt. Allerdings muss beachtet werden, dass die Häufigkeit eines Kerns in der Overhauser-Technik lediglich das Signal zu Rausch-Verhältnis, nicht jedoch die Amplitude des Signals beeinflusst. Unter der Bedingung, dass genügend RF-Leistung zur Verfügung steht, bedeutet eine größere Kopplung jedoch auch ein größeres Signal.

Ein noch gewichtiger Grund für die Annahme, es handele sich um das Signal des Donators auf dem kubischen Gitterplatz, liefert jedoch die Suszeptibilität des Systems. Für die Berechnung der erwarteten Paramagnetischen Verschiebung wurde diese Curie-artig angenommen. Dies legte die Abhängigkeit der ESR-Amplitude von der Temperatur nahe. Aus den Erfahrungen mit dem System Si:P, dessen Temperaturabhängigkeit der

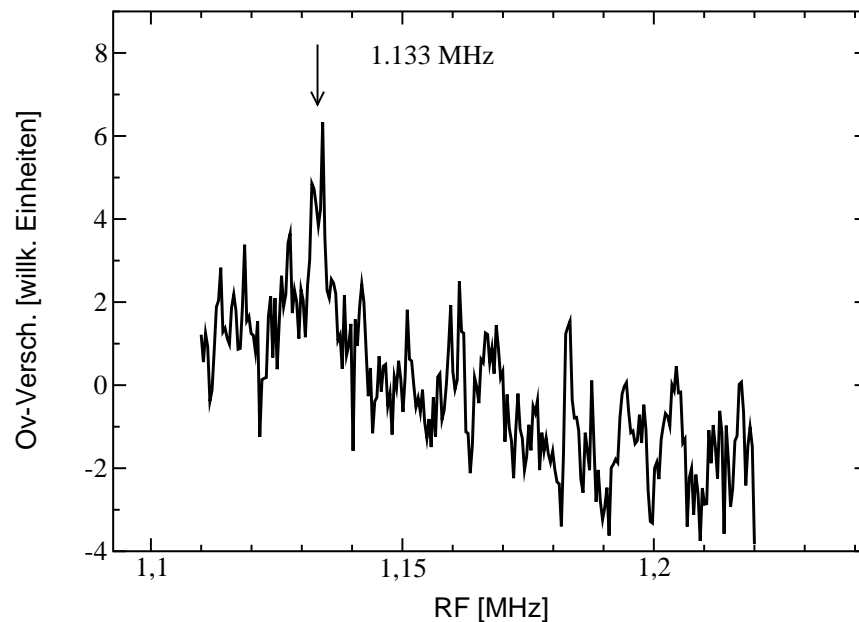


Abbildung 4.6: Sehr schwaches Signal, das sehr wahrscheinlich vom stark gekoppelten Stickstoff-Donator auf einem kubischen Gitterplatz stammt.

ESR-Amplitude ebenfalls Curie-artig ist [vid], lässt sich jedoch sagen, dass dieses Kriterium zumindest in dem hier betrachteten Temperaturbereich nicht hinreichend für die Annahme einer Curie-Suszeptibilität ist. Dort ergaben sich nämlich Werte für die Suszeptibilität, die weit unterhalb des Curie-Wertes lagen. Es ist daher gut möglich, dass auch im System SiC bei der hier vorliegenden Dotierung die Suszeptibilität kleinere Werte hat als für die Berechnung der Paramagnetischen Verschiebung angenommen. Das gefundene Signal wird daher Stickstoff-Donatoren auf Gitterplätzen mit kubischer Symmetrie zugeschrieben.

In Abbildung (4.7) sind im linken Teil weitere Messungen des Signals zu sehen. Im rechten Teil der Abbildung sind die gleichen Signale nach der Entfernung des hochfrequenten Rauschens dargestellt. Die Linie ist zwar zu erkennen, doch leider ist das Signal zu Rausch Verhältnis zu schlecht, um weitere Untersuchungen vornehmen zu können. Es kann dem Schaubild jedoch entnommen werden, dass die Linien sehr wahrscheinlich eine dem Phosphor-Signal in Silizium sehr ähnliche Form haben.

Die für den ^{14}N -Kern erwarteten zwei Signale und das Signal des schwach gekoppelten Donators konnten leider nicht gemessen werden.

Zusammenfassung

Es ist gelungen, ein Signal vom Stickstoff-Donator in Siliziumkarbid zu erhalten. Dieses ist allerdings in Bezug auf sein Signal zu Rausch-Verhältnis sehr klein.

Um weitere Untersuchungen an dem Stickstoff-Donator in SiC mit Hilfe der Overhauser-Technik vornehmen zu können, sind daher am apparativen Aufbau weitere Verbesserungen nötig. Der erste und einfachste Schritt wäre zunächst eine Verkleinerung der Probe, de-

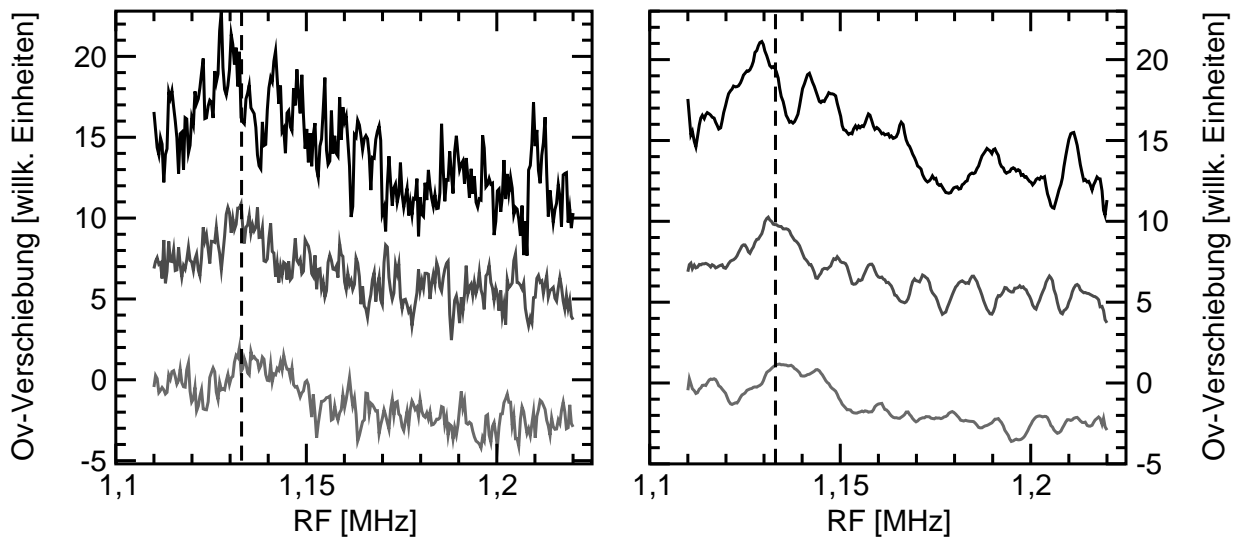


Abbildung 4.7: *Links:* Weitere Messungen des Signals, das dem Stickstoff-Donator zugeschrieben wird. *Rechts:* Gefilterte Signale. Von oben gelten folgende Messparameter: 5 K, 12.6 W RF- und 200 mW MW-Leistung; 5K, 20 W RF- und 100 mW MW-Leistung; 4.5 K, 20 W RF- und 100 mW MW-Leistung.

ren Ausmaße mit $4 \times 4 \times 0.5$ mm schon so groß sind, dass die Probe wahrscheinlich die Güte des Resonators vermindert. Eine hohe Güte wäre aber Voraussetzung, um die MW-Sättigung erhöhen zu können. Der zweite Schritt wäre dann die Konstruktion eines der Probe angepassten Probenhalters. SiC ist in dieser Arbeit die einzige Probe, für die kein eigener Probenhalter angefertigt wurde. Durch die Wahl des richtigen Materials (z.B. ein Probenhalter aus beidseitig beschichtetem Platinenmaterial s. Abschnitt 2.4) können hier vermutlich weitere Güteverbesserungen erreicht werden. Ferner muss über eine Anpassung des B_2 -Loops mit Hilfe eines Kondensators nachgedacht werden, insbesondere mit dem Ziel, die Eigenresonanz bei 1 MHz zu vermeiden und höhere RF-Feldstärken zu erreichen.

4.2 Gallium in Zinkoxid

Das Material Zinkoxid wird bereits seit einigen Jahrzehnten in hoher Kristallqualität hergestellt. Dementsprechend gut bekannt sind seine elektrischen und optischen Eigenschaften. Das Besondere an diesem Material ist seine trotz der durch Dotierung mit Gruppe III-Elementen erreichten elektrischen Leitfähigkeit geringe Absorption im sichtbaren Bereich. Das Material wird daher als durchsichtiger elektrischer Leiter beispielsweise in der Display-Technologie eingesetzt. Die kristallographischen Eigenschaften des Materials können der Literatur entnommen werden. Die unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Proben stammen von R. Helbig von der Universität Erlangen. Es handelt sich um im Querschnitt sechseckige nadelförmige Kristalle mit einer Kantenlänge von ungefähr einem Millimeter

und einer Länge zwischen einem und sechs Millimeter. Die *c*-Achse des Kristalls liegt parallel zur Längsachse der Nadel.

Ähnlich wie das Galliumnitrid (s. nächster Abschnitt) ist auch nominell undotiertes ZnO n-dotiert. Als mögliche Ursache werden Zink-Atome auf Zwischengitterplätzen oder auch Sauerstofflücken vermutet. Die Dotierung führt wie bei den anderen hier behandelten Halbleitern zu einer austauschverschmälerten ESR-Linie, die den Einsatz der Overhauser-technik möglich macht (s. [den6]). In [reis] werden an Gallium-dotierten ZnO-Proben ESR-Untersuchungen bei verschiedenen Frequenzen vorgestellt, die den Schluss nahelegen, dass drei verschiedene Donatoren vorliegen. In den dort ebenfalls gezeigten Overhauser-Messungen konnten jedoch lediglich die Atome ^{67}Zn und ^{17}O detektiert werden. Die durch die Quadrupolwechselwirkung aufgespaltenen Signale konnten zur hochgenauen Bestimmung des elektrischen Feldgradienten an den jeweiligen Positionen benutzt werden [den6] [den4]. Der aus der Herstellung bekannte Donator Gallium konnte nicht gemessen werden. Die kristallographische Position des Donators sowie seine elektronische Struktur sind jedoch nach wie vor von großem Interesse. Die Zentralkern-Overhauser-Spektroskopie kann möglicherweise einen Beitrag zur Aufklärung dieser Fragestellungen liefern.

Aus den gemachten Erfahrungen am System Si:P lassen sich die Grundvoraussetzungen für die Spektroskopie des Zentralkernes, hier also des Galliums, ableiten. Erforderlich ist eine hohe Güte des Resonators, die zu einer hohen Mikrowellensättigung s_{mw} führen soll, sowie eine hohe Feldstärke B_2 der Radiofrequenz. Die Form der hier untersuchten Probe (in [reis] mit zno_19/1 bezeichnet. Dotierung ca. 10^{18} cm^{-3}) ist hierfür gut geeignet: Sie ist 3.5 mm lang und nur 1 mm breit, so dass genügend Material zur Verfügung steht, das aber nicht in das E-Feld des Resonators ragt. Der eigens für diese Probe entworfene Probenhalter ist in Abschnitt 2.4 zu sehen. Die damit erreichte Güte des Resonators ist trotzdem nur 410 (Abschnitt 2.4). Dies ist jedoch auf die Probe selbst zurückzuführen und liegt nicht am Probenhalter wie eine Gütemessung des gleichen Probenhalters mit einer anderen Probe zeigt.

Die mit diesem Aufbau gemessene ESR-Linie zeigt Abbildung (4.8) für eine niedrige und eine hohe Mikrowellenleistung sowie bei der Leistung, bei der die Amplitude der Linie maximal ist. Erkennbar kann die ESR-Linie gut gesättigt werden. Die experimentelle Bestimmung des Sättigungsparameters über die ESR wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, kann hier jedoch nicht erfolgen. Es handelt sich um keine homogene Linie, da man davon ausgeht, dass sie durch mehrere Donatoren mit leicht unterschiedlichen *g*-Faktoren zustande kommt (s. [reis]). Da auch das Signal zu Rausch-Verhältnis der Doppelresonanzlinien des Zink-Kerns nicht gut genug ist, scheidet auch eine Bestimmung über die Amplituden-Abhängigkeit der Kernresonanzlinien aus, so dass der MW-Sättigungsparameter bislang nicht bestimmt werden konnte.

Das mit diesem Aufbau erhaltene Overhausersignal zeigt Abbildung (4.9) in einem Übersichtsspektrum. Deutlich zu erkennen sind die $\Delta m = 1$ - und $\Delta m = 3$ -Übergänge des ^{67}Zn -Kerns sowie die aufgrund des großen Frequenzbereichs nicht aufgelöste Linie des ^{17}O -Kerns, der einen negativen *g*-Faktor hat und somit eine Amplitude mit umgekehrten Vorzeichen. Die $\Delta m = 2$ -Übergänge des Zinks sind nur schwer erkennbar, aber vorhanden.

Übergänge mit $\Delta m > 1$ sind in diesem System erlaubt, da die Quadrupolwechsel-

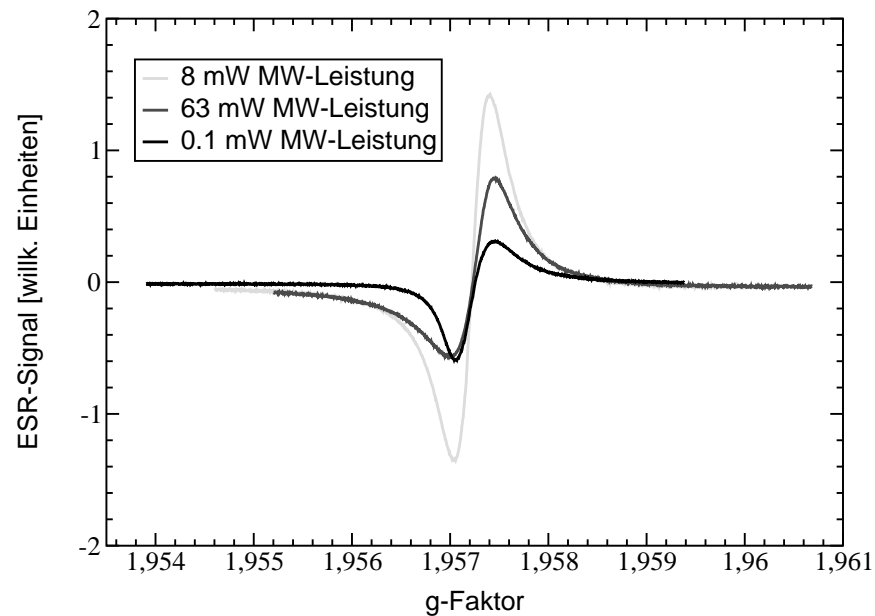


Abbildung 4.8: ESR-Messung im X-Band bei verschiedenen MW-Leistungen mit dem für diese Probe hergestellten Probenhalter ZnO-DL. Die Auftragung erfolgt über dem g-Faktor, da die Frequenz des Resonators und damit die MW-Frequenz stark von der MW-Leistung abhängt.

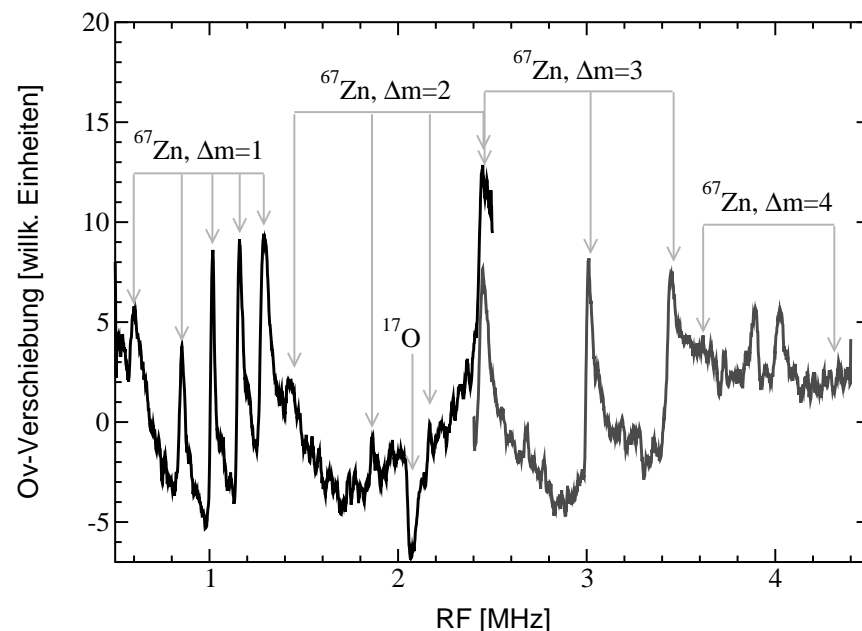


Abbildung 4.9: Overhauser-Übersichtsspektrum in ZnO mit dem für die Probe angefertigten Probenhalter. Neu im Vergleich zu den bereits in [reis] gezeigten Spektren sind die Linien um 3,95 MHz. Übergänge mit $\Delta m > 1$ treten auf, da die Zeemanenergie nicht groß gegen die Quadrupolaufspaltung ist.

wirkung nicht mehr klein im Vergleich zur Zeemanenergie ist. Sie wurde in [den4] mit $eQV_{ZZ}/h = 2.392$ MHz bestimmt. Die Eigenzustände sind daher keine reinen Zustände mehr sondern ein Gemisch aus allen Zuständen, so dass Übergänge mit $\Delta m > 1$ mit nur einem Quant und entsprechend höherer Energie erlaubt sind.

In Abbildung (4.9) ebenfalls eingezeichnet sind die Positionen der $\Delta m = 4$ -Übergänge, die jedoch nicht beobachtet werden konnten. Der Übergang mit $\Delta m = 5$ liegt bei 4.91 MHz und somit außerhalb des gezeigten Frequenzbereichs.

Neu im Vergleich zu den bereits in [reis] gemessenen Spektren sind nun die beiden Linien um 3.95 MHz. Sie werden dem Kern ^{69}Ga zugeordnet, dessen unverschobene Larmorfrequenz bei 3.66 MHz liegt und der in der untersuchten Probe als Donator verwendet wurde. Das ^{69}Ga -Isotop kommt mit einer natürlichen Häufigkeit von 60.1 Prozent vor, die restlichen 39.9 Prozent an Gallium-Kernen sind ^{71}Ga -Isotope. Diese sollten daher ebenfalls zu messen sein. Ihre unverschobene Larmorfrequenz liegt bei 4.65 MHz. Tatsächlich kann auch von diesem Isotop ein Signal gemessen werden, das ebenfalls aus zwei Linien besteht. Sie sind in Abbildung (4.10) zu sehen.

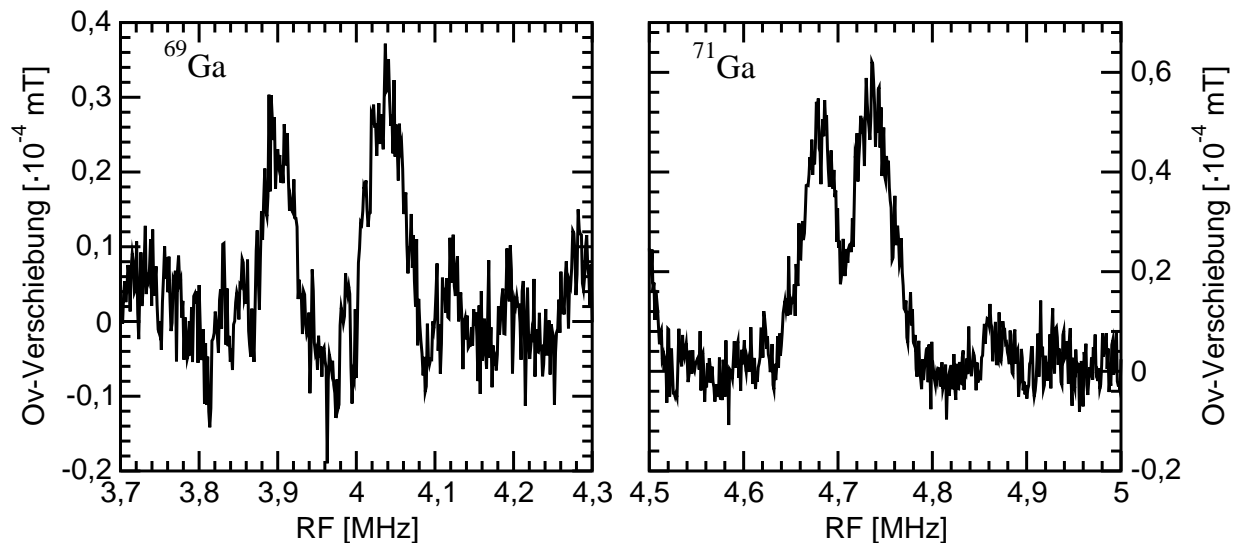


Abbildung 4.10: Signale, die den beiden Gallium-Isotopen ^{69}Ga (links) und ^{71}Ga (rechts) zugeordnet werden. Unverschobene Larmorfrequenzen sind 3.66 MHz und 4.65 MHz.

Das Auftreten von zwei Linien für beide Isotope ist ungewöhnlich. Erwarten würde man eigentlich aufgrund des Kernspins von $3/2$ drei Quadrupol-aufgespaltene Linien. Ordnet man jeweils die beiden Linien trotzdem einmal den beiden Isotopen zu, so ist außerdem auffällig, dass das Signal des ^{69}Ga -Isotops viel weiter gegenüber seiner unverschobenen Larmorfrequenz verschoben ist als das ^{71}Ga -Isotop. Jeweils zum Mittelpunkt zwischen beiden Linien hat man eine Verschiebung um 8.3 bzw. 1.2 Prozent. Da die beiden Isotope auf dem gleichen Gitterplatz sitzen und die Wellenfunktion des Donatorelektrons in erster Näherung nicht vom Isotop abhängen sollte, ist das verwunderlich.

4.2.1 Abschätzung der Quadrupolaufspaltung

Um das Auftreten der zwei Linien pro Isotop anstatt der erwarteten drei zu klären, muss zunächst einmal die erwartete Quadrupolaufspaltung berechnet werden. Der Hamiltonoperator eines Kernspins I mit einem Quadrupolmoment Q in einem Magnetfeld B lautet:

$$\mathbf{H} = -\gamma\hbar\mathbf{B}\mathbf{I} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \cdot \left[3\mathbf{I}_Z^2 - \mathbf{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\mathbf{I}_+^2 + \mathbf{I}_-^2) \right] \quad (4.9)$$

Das Koordinatensystem X, Y, Z liegt dabei entlang der Hauptachsen des Tensors V_{ij} des elektrischen Feldes. Dabei ist $V_{ZZ} = eq$ der elektrische Feldgradient und $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ der Asymmetrie-Parameter, der zwischen Null und eins liegt.

Da der Feldgradient in ZnO ein axialer Tensor ist, gilt $V_{ZZ} \neq V_{XX} = V_{YY}$ und damit $\eta = 0$. Im Laborkoordinatensystem x, y, z lässt sich der Hamiltonoperator falls $\mathbf{B} \parallel z$ gilt und θ der Winkel zwischen z und Z ist mit

$$\mathbf{I}_Z = \mathbf{I}_z \cdot \cos\theta + \mathbf{I}_x \cdot \sin\theta \quad (4.10)$$

schreiben als

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\gamma\hbar B_0 I_z + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \cdot [\mathbf{I}_z^2 \cdot \cos^2\theta + \mathbf{I}_x^2 \cdot \sin^2\theta \\ & + (\mathbf{I}_z \cdot \mathbf{I}_x + \mathbf{I}_x \cdot \mathbf{I}_z) \cdot \cos\theta \sin\theta - I \cdot (I+1)]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Um abschätzen zu können, ob das aufgenommene Spektrum mit Hilfe der Quadrupolwechselwirkung erklärt werden kann, wird diese Gleichung zunächst mit Hilfe der Störungstheorie für den Fall, dass $g_I\mu_k B_0$ groß gegenüber der Quadrupolaufspaltung ist, gelöst. Man erhält in erster Ordnung für die Frequenzverschiebung gegenüber der Larmorfrequenz für den Übergang $m \leftrightarrow (m-1)$ (s. z.B. [abra] Kap. VII, Seite 232)

$$\nu_m^{(1)} = \frac{3e^2qQ}{h2I(2I-1)} \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \quad (4.12)$$

Daraus ergibt sich, dass in erster Näherung der Zentralübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ nicht verschoben ist und der Abstand der Linien zueinander

$$\Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = \frac{3e^2qQ}{h2I(2I-1)} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (4.13)$$

beträgt.

In zweiter Ordnung wird nur der Zentralübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ verschoben:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{(2)} = - \left(\frac{3e^2qQ}{h2I(2I-1)} \right)^2 \cdot \frac{2\pi\hbar}{16g_I\mu_k B} \cdot \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot (1 - \cos^2\theta) \cdot (9\cos^2\theta - 1). \quad (4.14)$$

Um diese Größen nun für die beiden Gallium-Isotope berechnen zu können, ist zum einen die Kenntnis des Quadrupolmoments der Isotope und zum anderen des elektrischen

Feldgradienten am Zinkplatz in ZnO erforderlich. Die Quadrupolmomente der Isotope lauten [den4]

$${}^{69}\text{Ga} : Q = -0.168 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \quad (4.15)$$

$${}^{71}\text{Ga} : Q = -0.106 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2. \quad (4.16)$$

Der elektrische Feldgradient V_{ZZ} wurde aus der gemessenen Aufspaltung am ${}^{67}\text{Zn}$ in [den6] und einer vollständigen Diagonalisierung des Hamiltonoperators in [den4] zu $V_{ZZ} = 6.595 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ bestimmt.

Allerdings muss bei der Verwendung des so bestimmten Feldgradienten für die Gallium-Isotope beachtet werden, dass unterschiedliche Kerne durch ihre Elektronenhüllen anders auf ein von außen auf sie einwirkendes elektrisches Feld reagieren. Man spricht von der Abschirmung des elektrischen Feldes durch die Elektronenhülle. Ersetzt man daher das Zinkatom in ZnO durch ein Galliumatom, so ist der für die Quadrupolwechselwirkung entscheidende Feldgradient ein anderer.

Diese Abschirmung kann nach Sternheimer durch

$$V_{ZZ}^{ex} = V_{ZZ}^{io} \cdot (1 - \gamma) \quad (4.17)$$

berücksichtigt werden. Dabei bedeutet V_{ZZ}^{ex} den experimentell bestimmten Feldgradienten und V_{ZZ}^{io} den aus der Gitterstruktur theoretisch berechneten Feldgradienten [luck]. γ ist der sogenannte quadrupolare Abschirmfaktor, der für Atome mit unterschiedlichen Ladungsstufen aber abgeschlossenen Schalen in [luck] tabelliert ist. Um also den für Gallium wichtigen Feldgradienten aus den Messungen am ${}^{67}\text{Zn}$ ermitteln zu können, muss sowohl der Abschirmfaktor des Zinks als auch der des Galliums bekannt sein.

In [den6] werden Ergebnisse für den elektrischen Feldgradienten aus Messungen der Quadrupolaufspaltung in ZnO und GaN mit Hilfe der Overhauser-Technik mit Berechnungen des Feldgradienten nach dem Punktladungs-Modell unter Annahme einer vollständig ionischen Bindung verglichen. Daraus konnte der Abschirmfaktor für Ga^{3+} und Zn^{2+} bestimmt werden. Es ergibt sich für Gallium in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Sternheimer angegebenen Wert $\gamma = -9.6$. Für Zink findet man in [luck] keinen Vergleichswert, die Abschätzung über das Punktladungsmodell ergibt $\gamma = -17$.

Die gute Übereinstimmung des Gallium-Wertes rechtfertigt die Verwendung des für Zink erhaltenen Wertes auch wenn die Bindungen in ZnO bekanntermaßen nicht rein ionisch sind sondern nur zu 77 Prozent [keff]. Den für die Gallium-Isotope wichtigen Feldgradienten erhält man aus dem am Zinkplatz gemessenen, indem man zunächst den durch das Gitter verursachten Feldgradienten V_{ZZ}^{io} berechnet

$$V_{ZZ}^{io} = \frac{V_{ZZ}^{ex}}{1 - \gamma_{\text{Zn}}} = 3.644 \cdot 10^{19} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}. \quad (4.18)$$

Anschließend wird dann der für die Gallium-Isotope wirksame Feldgradient nach

$$V_{ZZ}^{ex} = V_{ZZ}^{io} \cdot (1 - \gamma_{\text{Ga}}) = 3.863 \cdot 10^{20} \frac{\text{V}}{\text{m}^2} \quad (4.19)$$

berechnet.

Damit und mit den oben angegebenen Quadrupolmomenten lässt sich dann zunächst der Abstand der quadrupolaufgespaltenen Linien in erster Ordnung nach Gleichung (4.13) und der Berücksichtigung der Einbaulage ($\theta \approx 90^\circ$) berechnen. Man erhält:

$${}^{69}\text{Ga}: \Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = 392 \text{ kHz} \quad (4.20)$$

$${}^{71}\text{Ga}: \Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = 248 \text{ kHz}. \quad (4.21)$$

Für die Verschiebung der Zentrallinie in zweiter Ordnung ergibt sich nach Gleichung (4.14)

$${}^{69}\text{Ga}: \Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{(2)} = 31.5 \text{ kHz} \quad (4.22)$$

$${}^{71}\text{Ga}: \Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{(2)} = 9.9 \text{ kHz}. \quad (4.23)$$

Die Korrektur der 2. Ordnung fällt also nicht stark ins Gewicht. Die so abgeschätzten Aufspaltungen stellen zwar nur einen Orientierungswert dar. Erstens ist nicht sicher, dass die Abschirmfaktoren des Galliums in GaN einfach auf das Zinkoxid übertragen werden können. Zweitens ist nicht berücksichtigt, dass sich die Gitterkonstanten in ZnO durch den Einbau des Galliums möglicherweise verändern könnten, was wiederum zu einem anderen Feldgradienten führen würde. Trotzdem ist klar, dass die beiden pro Isotop beobachteten Aufspaltungen zu klein sind, um mit der Quadrupolkopplung erklärt werden zu können. Es wurden daher weitere Messungen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt gezeigt und interpretiert werden.

4.2.2 Interpretation der Spektren und Lösung des Hamiltonoperators

Bei den zusätzlich durchgeführten Messungen konnte eine weitere Linie gefunden werden. Sie liegt bei 5.32 MHz (s. Abbildung 4.11). Der für die Resonanzfrequenz berechnete g-Faktor von $g_I = 1.953$ passt zu keinem in Frage kommenden Kern. Es liegt somit nahe, auch diese Linie mit dem Gallium-Donator in Verbindung zu bringen, so dass jetzt also anstatt der erwarteten sechs Linien (zwei Isotope, dreifach aufgespalten) fünf gefunden wurden.

Wäre also die zusätzliche Linie diejenige der drei für das ${}^{71}\text{Ga}$ -Isotop erwarteten mit der größten Frequenz so wäre die Quadrupolwechselwirkung weit größer als die abgeschätzte. Die weitere Zuordnung der Linien erfolgt nun durch Annahme und Überprüfung. Nimmt man beispielsweise eine Situation an wie sie in Tabelle (4.1) und Abbildung (4.12) dargestellt ist, so lässt sich die Quadrupolaufspaltung erster Ordnung für das ${}^{71}\text{Ga}$ -Isotop aus dem Abstand der beiden äußeren Linien zu

$${}^{71}\text{Ga}: \Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = \frac{5.32 - 4.03}{2} = 0.645 \text{ MHz} \quad (4.24)$$

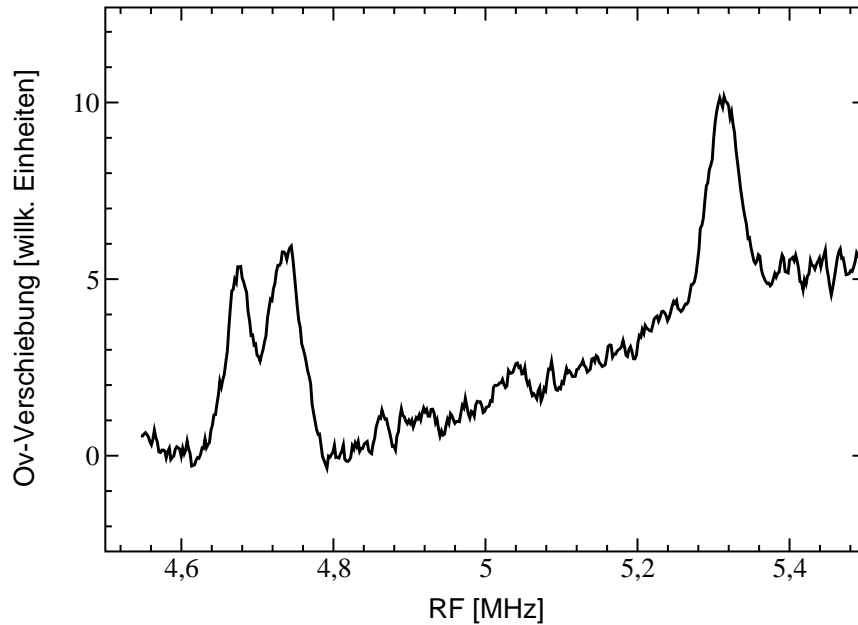


Abbildung 4.11: Das Auftreten der zusätzlichen Linie bei 5.32 MHz legt die Annahme einer weit größeren Quadrupolwechselwirkung als die im letzten Abschnitt abgeschätzte nahe, da ihr g-Faktor zu keinem in Frage kommenden Kern passt.

Übergang	$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$
^{71}Ga	4.03 MHz	4.74 MHz	5.32 MHz
^{69}Ga	keine Linie	3.89 MHz	4.69 MHz

Tabelle 4.1: Angenommene Zuordnung der fünf gemessenen Linien zu den jeweiligen Isotopen und Übergängen.

bestimmen. Der Vergleich mit der oben aus dem gemessenen Feldgradienten mit Hilfe der Abschirmfaktoren abgeschätzten Quadrupolaufspaltung von 248 kHz zeigt, dass dann der Feldgradient 2.6 Mal so groß wäre.

Die erwartete Quadrupolaufspaltung erster Ordnung für das Isotop ^{69}Ga lässt sich dann aus dem Verhältnis der Quadrupolmomente der beiden Isotope (1.585) zu

$$^{69}\text{Ga}: \Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = 645 \cdot 1.585 = 1.022 \text{ MHz} \quad (4.25)$$

bestimmen. Die Lage der bisher fehlenden Linie des Übergangs $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ wäre dann

$$^{69}\text{Ga}: \nu_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}} = 4.69 - 2.044 = 2.65 \text{ MHz}. \quad (4.26)$$

Tatsächlich lässt sich in Abbildung (4.12) an dieser Stelle eine kleine bisher nicht beachtete Linie erkennen. Über die Amplitudenverhältnisse wird weiter unten noch etwas gesagt werden.

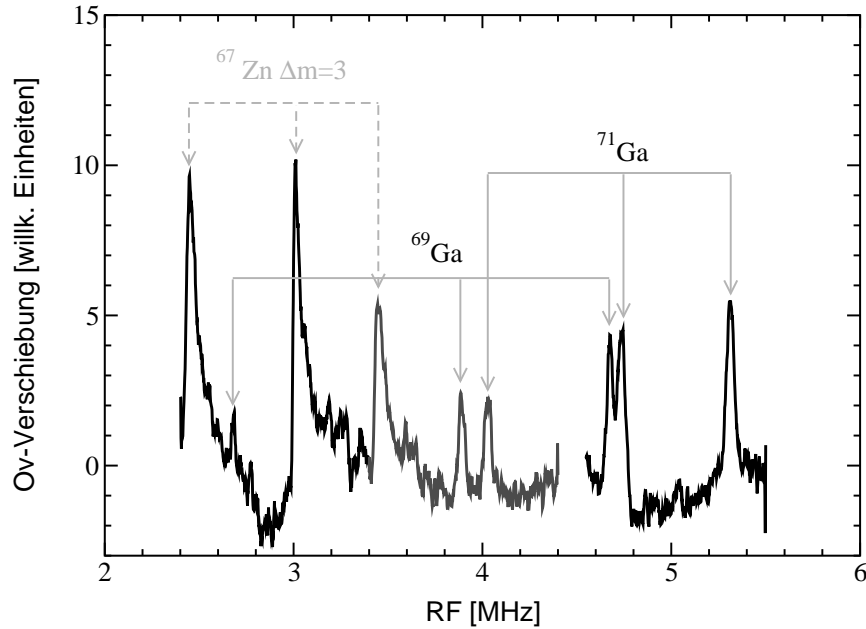


Abbildung 4.12: Mögliches Szenario für das Zustandekommen der gemessenen Linien. Diese Annahme wird durch Überprüfung der beteiligten Größen überprüft (s. Text).

	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}\rangle$	$\frac{9}{4}\cos^2\theta + \frac{3}{4}\sin^2\theta - \frac{15}{4}$	$-\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta$	0
$ \frac{1}{2}\rangle$	$-\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{4}\cos^2\theta + \frac{7}{4}\sin^2\theta - \frac{15}{4}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta$
$ \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta$	0	$\frac{1}{4}\cos^2\theta + \frac{7}{4}\sin^2\theta - \frac{15}{4}$	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta$
$ \frac{3}{2}\rangle$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta$	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{9}{4}\cos^2\theta + \frac{3}{4}\sin^2\theta - \frac{15}{4}$

Tabelle 4.2: Matrix \mathcal{M} der Quadrupolwechselwirkung.

Um nun überprüfen zu können ob diese Annahmen die Realität wiedergeben, soll der im letzten Abschnitt angegebenen Hamiltonoperator (Gleichung (4.11)) exakt gelöst werden. Hierzu geht man folgendermaßen vor. Man stellt zunächst die Matrix der Quadrupolwechselwirkung \mathcal{M} unter Berücksichtigung des Winkels θ zwischen der Richtung des B_0 -Feldes und der Symmetrieachse des Kristalls auf. Sie ist schematisch in Tabelle (4.2) dargestellt.

Diese wird dann zusammen mit der Matrix \mathcal{N} der Zeemanwechselwirkung (s. Tabelle

	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{3}{2}$	0	0	0
$ \frac{1}{2}\rangle$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
$ \frac{1}{2}\rangle$	0	0	$\frac{1}{2}$	0
$ \frac{3}{2}\rangle$	0	0	0	$\frac{3}{2}$

Tabelle 4.3: Matrix \mathcal{N} der Zeemanwechselwirkung.

(4.3)) und den entsprechenden Vorfaktoren

$$\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \cdot \mathcal{M} + g_I\mu_k B_0 \cdot (1+K) \cdot \mathcal{N} \quad (4.27)$$

für einen bestimmten Winkel θ pro Isotop im Rechner diagonalisiert. Dabei wird die Paramagnetische Verschiebung K , die für beide Isotope die gleiche sein muss, gleich mit berücksichtigt.

Aufgrund der Einbaulage des Kristalls sollte der Winkel bei ca. 90 Grad liegen. Um nun Übergangsenergien zu erhalten, die mit den experimentell ermittelten verglichen werden können, werden für die unbekannt Parameter elektrischer Feldgradient $V_{ZZ} = eQ$ und die Paramagnetische Verschiebung K Startwerte angenommen. Die dann aus der Diagonalisierung erhaltenen Energien (bzw. Frequenzen) werden mit den experimentellen Werten in Tabelle (4.1) zusammen mit der aus Abbildung (4.12) bestimmten Frequenz für den Übergang $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ des ^{69}Ga -Isotops verglichen und die Startwerte für V_{ZZ} und K so verändert, dass die Summe der Abweichung aller Übergänge minimiert wird.

Dies wird für verschiedene Winkel in einem Bereich um 90 Grad wiederholt, der die Ungenauigkeit beim Probeneinbau widerspiegelt. Es handelt sich dabei also gewissermaßen um eine Anpassungsroutine, die in 3 Stufen arbeitet. Zunächst wird die Abweichung zu den experimentellen Daten für einen bestimmten Winkel und einen festen Feldgradienten durch Variation der Paramagnetischen Verschiebung optimiert. Dann wird der Feldgradient verändert und die Paramagnetische Verschiebung erneut optimiert. Dies wird so oft wiederholt, bis die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für diesen Winkel gefunden wurde. Anschließend wird das Verfahren mit einem neuen Winkel wiederholt.

Die für einen bestimmten Winkel ermittelten optimalen Werte der Paramagnetischen Verschiebung und der Quadrupolkopplung

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{h} = \frac{eqV_{ZZ}}{h} \quad (4.28)$$

sind in Abbildung (4.13) für das ^{69}Ga -Isotop dargestellt. Die Abweichung zu den experimentellen Daten war bei einem Winkel von 88 Grad am geringsten. Die Einbaulage des Kristalls war also so, dass seine Symmetrieachse einen Winkel von 88 Grad mit der Achse des B_0 -Feldes einschloss. Für diesen Winkel sind die Ergebnisse für die Quadrupolkopplung und die Paramagnetische Verschiebung in Abbildung (4.13) eingetragen. Die Aufspaltung für das ^{71}Ga -Isotop lässt sich wieder aus dem Verhältnis der Quadrupolmomente bestimmen. Es ergibt sich

$$^{69}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 4.107 \text{ MHz} \quad (4.29)$$

$$^{71}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 2.591 \text{ MHz} \quad (4.30)$$

$$^{69}\text{Ga} \text{ und } ^{71}\text{Ga} : K = 4980 \text{ ppm.} \quad (4.31)$$

Die Abweichung der mit diesen Werten und einem Winkel von 88 Grad berechneten Frequenzen beträgt nur 550 Hz pro Übergang! Dies entspricht weniger als 200 ppm. Es

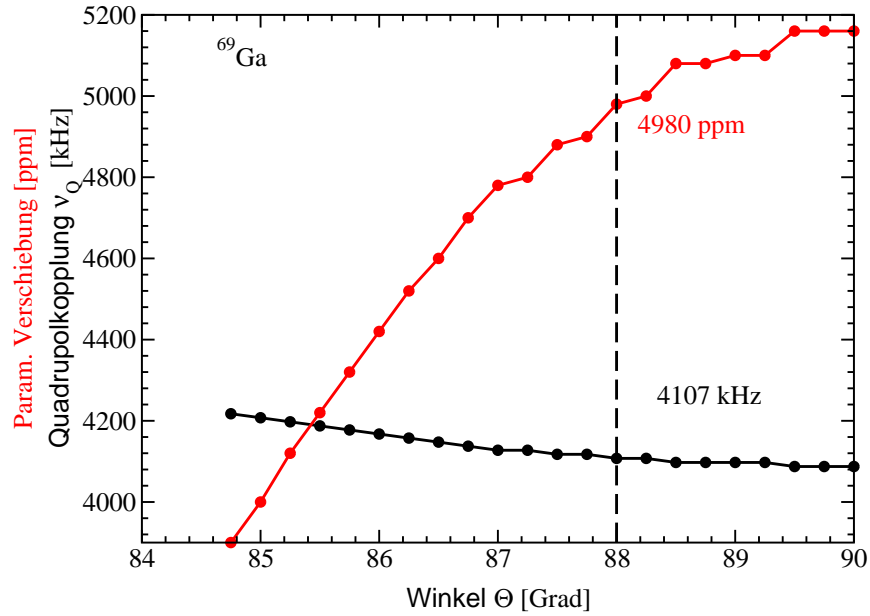


Abbildung 4.13: Paramagnetische Verschiebung und Quadrupolkopplung wie sie sich aus der Anpassung der Ergebnisse der vollen Diagonalisierung des Hamiltonoperators aus Gleichung (4.11) an die experimentellen Daten für einen bestimmten Winkel ergeben. Die Abweichung von den experimentell bestimmten Frequenzen der Quadrupolübergänge ist bei 88 Grad mit 550 Hz pro Übergang am geringsten.

stimmen für diese Werte also alle beobachteten Linien gleichzeitig bis auf 200 ppm mit der Rechnung überein. Dies kann als Beweis dafür gewertet werden, dass die gemessenen Linien tatsächlich von den beiden Isotopen der quadrupolar aufgespaltenen Spektren der Gallium-Donatoren stammen.

Um die so ermittelten Quadrupolaufspaltungen Werte mit der im letzten Abschnitt mit Hilfe des Abschirmfaktors erhaltenen Aufspaltung für $\theta = 90$ Grad

$$\Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{3e^2qQ}{6h} \quad (4.32)$$

vergleichen zu können, müssen sie mit dem Faktor 0.25 mal genommen werden. Sie sind dann immer noch mehr als ein Faktor 2.6 größer als die abgeschätzten Werte.

Der Erklärung bedürfen noch die Amplitudenverhältnisse. Die Amplituden der Linien des ^{69}Ga -Isotops nehmen beispielsweise mit der Frequenz zu. Erwarten würde man aber eher eine große Zentrallinie und kleinere Seitenlinien. Ursache hierfür ist ein apparativer Effekt, nämlich die frequenzabhängige Leistung des Probenhalters. So ist die vom Probenhalter bei 4.69 MHz abgestrahlte Feldstärke mehr als ein Faktor fünf größer als diejenige bei 2.65 MHz. Befindet man sich im linearen Bereich des RF-Sättigungsfaktors, so würde man also auch eine um den Faktor fünf größere Amplitude für die Linie mit 4.69 MHz erwarten. Die beobachteten Amplitudenverhältnisse sind somit erklärbar und kein Argument gegen die obige Linienzuordnung.

Die Größe der ermittelten Paramagnetischen Verschiebung kann noch mit der in [rob] für ^{69}Ga gemessenen verglichen werden. Dort werden bei Raumtemperatur Werte zwischen 0.1 und 0.15 Prozent gemessen. Nimmt man ein Curie-artiges Verhalten der elektronischen Suszeptibilität an wie dies die temperaturabhängigen Messungen der ESR-Amplitude in [reis] nahelegen, so müsste die Paramagnetische Verschiebung bei 8 K ungefähr 38 Mal so groß sein. Dies würde zu einem Wert von $K = (38000 - 57000)$ ppm führen. Um ihn mit dem hier ermittelten Wert vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass die hier gemessenen Spektren wieder den um den Mikrowellensättigungsparameter verminderten Wert, also eigentlich $K' = K \cdot (1 - s_{mw})$, liefern. Da aber aus dem ESR-Spektrum für verschiedene Mikrowellenleistungen entnommen werden konnte, dass die Linie deutlich gesättigt werden kann, sollte s_{mw} mindestens 0.5 betragen. Unter der Voraussetzung, dass die in [rob] ermittelten Werte richtig sind, kann also die Suszeptibilität wieder wie beim Phosphor-dotierten Silizium und beim Siliziumkarbid nicht durch eine Curie-Abhängigkeit beschrieben werden. Die Abhängigkeit muss deutlich schwächer als $1/T$ sein.

4.2.3 Zusammenfassung

In Zinkoxid ist es gelungen, die beiden Isotope des Gallium-Donators mit Hilfe der Zentralkern-Overhauser-Spektroskopie zu messen. Die Spektren konnten mit Hilfe einer vollständigen Diagonalisierung des Hamiltonoperators unter Verwendung der Quadrupolkopplung und der Paramagnetischen Verschiebung als Parameter angepasst werden. Es ergeben sich die Werte

$$^{69}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 4.107 \text{ MHz} \quad (4.33)$$

$$^{71}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 2.591 \text{ MHz} \quad (4.34)$$

$$^{69}\text{Ga} \text{ und } ^{71}\text{Ga} : K = 4980 \text{ ppm.} \quad (4.35)$$

Der elektrische Feldgradient am Donator erweist sich als 2.6 Mal so groß wie der mit Hilfe der in [den6] angegebenen Abschirmfaktoren berechnete. Da der dort angegebene Abschirmfaktor für das Ga^{3+} -Ion gut mit dem von Sternheimer berechneten Wert übereinstimmt, wird vorgeschlagen, dass der Abschirmfaktor für das Zn^{2+} nur $\gamma = -6.5$ anstatt $\gamma = -17$ groß ist. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass der Abschirmfaktor des Galliumions auch für den Galliumdonator in ZnO verwendet werden kann.

Das Material ist ein schönes Beispiel dafür, dass durch die Erweiterung der Overhauser-technik zur Zentralkern-Overhauser-Spektroskopie unmittelbar neue und interessante Fragestellungen untersucht werden können. Vor allem die deutlich größere Empfindlichkeit im Vergleich zur NMR bringt große Vorteile mit sich. So mussten beispielsweise zur Aufnahme der Spektren in [rob] mit Hilfe der inversion-recovery Methode mehrere zehntausend Spektren aufsummiert werden um ein ausreichendes Signal zu Rausch-Verhältnis zu erreichen. Dies führt zu Messzeiten von 10 bis 12 Stunden. Dagegen wurden die hier gezeigten Spektren in typischerweise 20 Minuten aufgenommen. Außerdem stellt auch die Detektion des ^{71}Ga -Isotops in sogar deutlich geringer dotierten Proben keine größeren Schwierigkeiten dar. Es können darüber hinaus Kristalle und eventuell auch dünne Schichten untersucht werden, da die benötigte Materialmenge begrenzt ist.

4.3 Unbekannter Donator in Galliumnitrid

Das Material Galliumnitrid ist ein für die Overhauser-Zentralkern-Spektroskopie besonders interessantes Material. Obwohl dessen Herstellung und Verwendung in optoelektronischen Bauelementen mittlerweile Standard ist, war lange unklar, welches Atom für die n-Dotierung von nominell undotiertem Material verantwortlich ist [meye]. Diskutiert wurden hauptsächlich Stickstoff-Fehlstellen [chun], Sauerstoff auf dem Stickstoffplatz oder aber Silizium auf einem Galliumplatz [goez]. Das Vorhandensein von mehreren Donatoren kann als gesichert angesehen werden [reis] und mittlerweile gilt Sauerstoff auf einem Stickstoffplatz als das hauptsächlich für die Dotierung verantwortliche Atom während dem Silizium nur ein Anteil von ca. 10 Prozent zugeschrieben wird [meis]. Diese Ergebnisse wurden mit Hilfe temperaturabhängiger Hall-Messungen in Kombination mit Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) erzielt. Da die Messung von Donator-Atomen in der Overhauser-Spektroskopie nun bereits mehrfach gelungen ist und es sich hierbei um eine zerstörungsfreie Methode handelt, wäre es denkbar, dass die Technik auch für die weitere Aufklärung des Donators in GaN einen Beitrag leisten kann.

Die unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung stehende GaN-Probe stammt von Hiramatsu aus Japan [hia1] und wurde uns von J. Schneider aus Freiburg überlassen. Sie wurde mittels HVPE (hybride vapor phase epitaxy) hergestellt [hia2], ist ca. 200 μm dick und vom ursprünglichen Saphir-Substrat abgelöst. Ihre Form ähnelt der eines Dreiecks mit den Kantenlängen 1.2, 1.3 und 1.8 mm. Sie ist damit sehr gut für die Untersuchung mit Hilfe der Magnetischen Resonanz geeignet, da erstens genügend Material vorhanden ist um ein akzeptables Signal zu Rausch-Verhältnis der ESR zu gewährleisten und zweitens weil das Substrat entfernt wurde, das evtl. die Güte des Resonators beeinflussen würde. Die Dotierung der Probe ist mit Hilfe von ESR-Messungen auf ca. $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt worden. Trotz dieser relativ kleinen Dotierung ergibt sich in der ESR eine austauschverschmälerte ESR-Linie, die keine Hyperfeinlinien von nicht vollständig ausgemittelten Kernen zeigt. Sie ist in Abbildung (4.14) gezeigt.

Die dort zu sehenden Linien, die symmetrisch um die den Donatorelektronen zugeschriebene Linie sitzen, stammen vom Resonator wie durch eine Messung des leeren Resonators bestätigt werden konnte. Sehr schön zu sehen ist die mit der MW-Leistung größer werdende Overhauser-Verschiebung. Der Unterschied der beiden Lagen beträgt 4.35 Gauß. Dies ist die Zunahme der integralen, also der von allen Kernen stammenden Overhauserverschiebung.

Die Amplitude der ESR-Linie hängt sehr stark von der Einbaulage der Probe ab. Sie ist am größten, wenn die c-Achse der Probe, die senkrecht zu ihrer Fläche steht, mit dem Hauptfeld einen Winkel von 75 bis 80 Grad einschließt. Obwohl dann das B_2 -Feld nicht mehr senkrecht zu B_0 steht, ist diese Einbaulage für die Messung der Overhauserspektren die bei weitem bessere als diejenige mit einem Winkel von 90 Grad.

Für eine Darstellung der allgemeinen Eigenschaften des Materials GaN sei hier nur auf die Literatur verwiesen (s. [mai] und die darin angegebenen Literaturhinweise). Die bereits durchgeführten Messungen mit Hilfe der Overhausertechnik sind in [reis] zusammen mit ESR-Messungen bei verschiedenen Frequenzen (X-Band, Q-Band, W-Band) dargestellt.

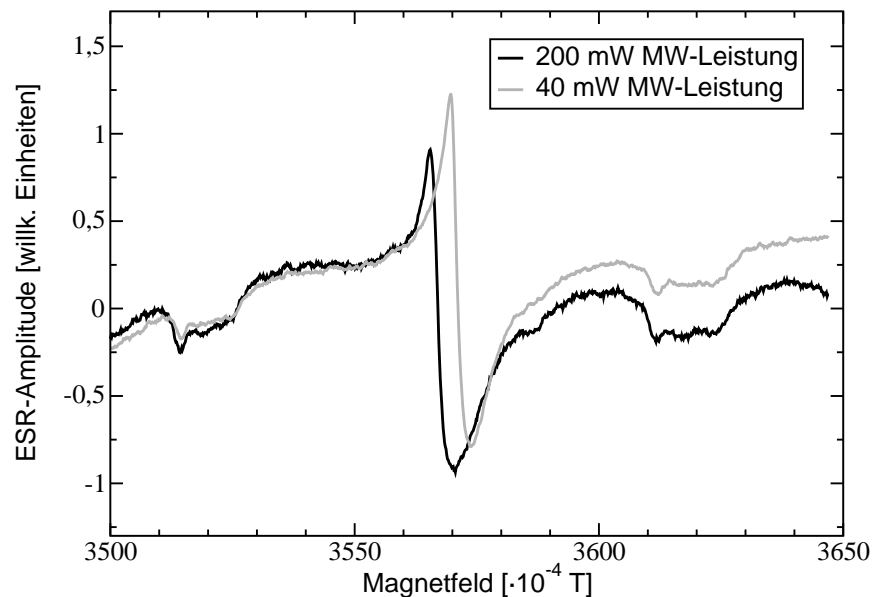


Abbildung 4.14: ESR-Linie GaN-Probe, aufgenommen mit dem neuen Probenhalter (s. unten). Die annähernd symmetrisch um die Hauptlinie sitzenden Linien stammen vom Resonator. Deutlich zu sehen: Die mit der MW-Leistung größer werdende Overhauser-Verschiebung.

Es konnten die durch die Quadrupolwechselwirkung aufgespaltenen Overhauser-Linien von ^{14}N sowie ^{69}Ga und ^{71}Ga inklusive der aus den gleichen Gründen wie beim Zinkoxid erlaubten Übergänge mit $\Delta m > 1$ der Ga-Isotope gemessen werden. Eine Übersicht zeigt Abbildung (4.15).

Die Aufspaltungen werden in [den4] und [den5] zur hochgenauen Bestimmung der elektrischen Feldgradienten am jeweiligen Kernort benutzt. In [den5] ist auch ein hochaufgelöstes Spektrum der beiden Linien des ^{14}N -Kernes zu sehen, die im Übersichtsspektrum der Abbildung (4.15) nicht aufgelöst sind.

Um nun nach Donator-Signalen zu suchen, wurde wieder, wie schon bei den anderen Proben, versucht einerseits die Güte des Resonators zu verbessern und andererseits die B_2 -Feldstärke zu vergrößern. Hierfür wurde ein auf die Probe zugeschnittener Probenhalter gebaut (s. Abschnitt 2.4). Damit konnte im dielektrischen Resonator eine Güte von 2400 erreicht werden. Die B_2 -Feldstärke wurde nicht explizit gemessen. Aus dem Vergleich mit dem Si:P-DL-Probenhalter kann jedoch geschlossen werden, dass die Feldstärke größer als ca. 4 Gauß (0.4 mT) sein wird, da dieser ebenfalls aus einer Doppelschleife besteht, deren Fläche jedoch größer als die des GaN-DL-Halters ist (s. Abbildung (2.12)). Sicher ist, dass die Güte des Resonators durch die Verringerung der Dimensionen des Probenhalters gegenüber dem in [reis] verwendeten Halter verbessert werden konnte. Außerdem ist eine Vergrößerung der B_2 -Feldstärke um mindestens den Faktor drei zu erwarten. Diese Vergrößerung zeigt sich dann auch unmittelbar in den gemessenen Spektren.

Die Auswirkungen der größeren RF-Feldstärke auf die schon bekannten Spektren in

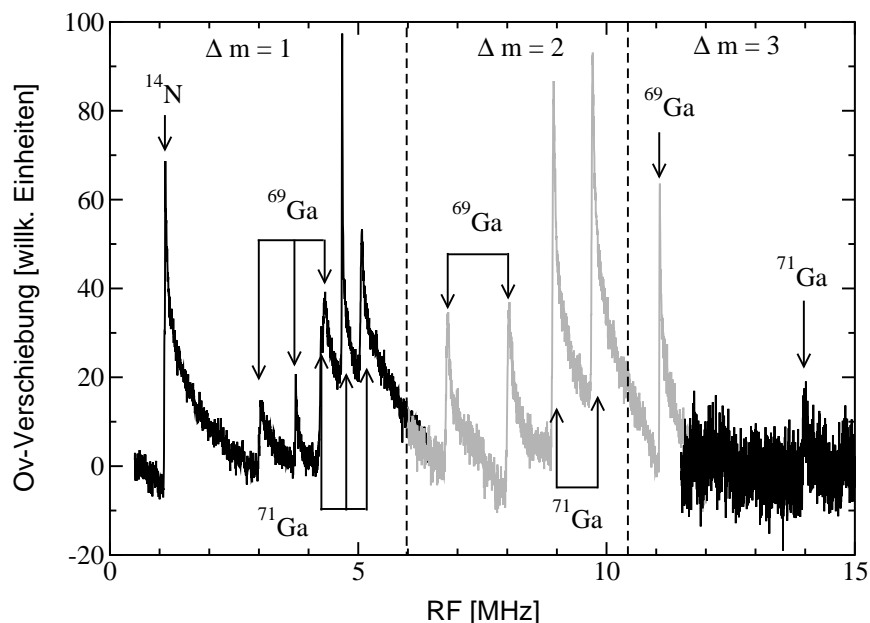


Abbildung 4.15: Übersichtsspektrum über die schon in [reis] gezeigten Overhauser-Signale in GaN, hier gemessen mit dem neuen Probenhalter und geringerer RF-Leistung.

GaN zeigt Abbildung (4.16) noch mit dem Probenhalter Si:P-DL (s. Abbildung (2.11) für einen direkten Vergleich mit dem in [reis] verwendeten Halter).

Es treten weitere Linien auf, die aber durch bekannte Effekte erklärt werden können. So liegen jeweils genau zwischen zwei Linien eines Triplets weitere Linien, bei denen es sich um sogenannte Zwei-Quantenübergänge (ZQ) handelt. Dies sind $\Delta m = 2$ -Übergänge mit zwei Quanten der gleichen Energie und einem virtuellen Zwischenniveau (Abbildung (4.17)). Die Energie dieser Quanten liegt genau in der Mitte der beiden beteiligten Einquanten-Übergänge. Bei genauem Hinschauen kann der Abbildung entnommen werden, dass auch durch die Modulationsfrequenz der ESR (100 kHz) zusätzliche Linien entstehen. Diese sind zum Beispiel bei der Mittellinie des ^{71}Ga -Kerns zu sehen (Abbildung 4.18).

Außerdem treten wieder Linien auf, die durch die vom Probenhalter abgestrahlten Oberwellen zustande kommen (OW). Bei der mit OW gekennzeichneten Linie handelt es sich beispielsweise sehr wahrscheinlich um den zweiten $\Delta m = 2$ -Übergang von ^{69}Ga , verursacht durch die 3. Oberwelle der eingestrahlten Frequenz. Diese machen die Suche nach einem Zentralkern-Signal sehr schwierig. Dies ist in Abbildung (4.19) an einem Beispiel veranschaulicht. Es zeigt ein mit dem neuen Probenhalter GaN-DL bei hoher RF-Leistung aufgenommenes Spektrum. Alle in der Abbildung zu sehenden Linien können durch Vergleich mit Spektren bei höheren Frequenzen den dort auftretenden Linien zugeordnet werden. Gezeigt sind hier nur die Linien, die über die 2. Oberwelle $\Delta m = 1$ -Übergängen zugeordnet werden können. Die weiteren Linien gehören zu Übergängen mit $\Delta m > 1$, die durch weitere Oberwellen angeregt werden.

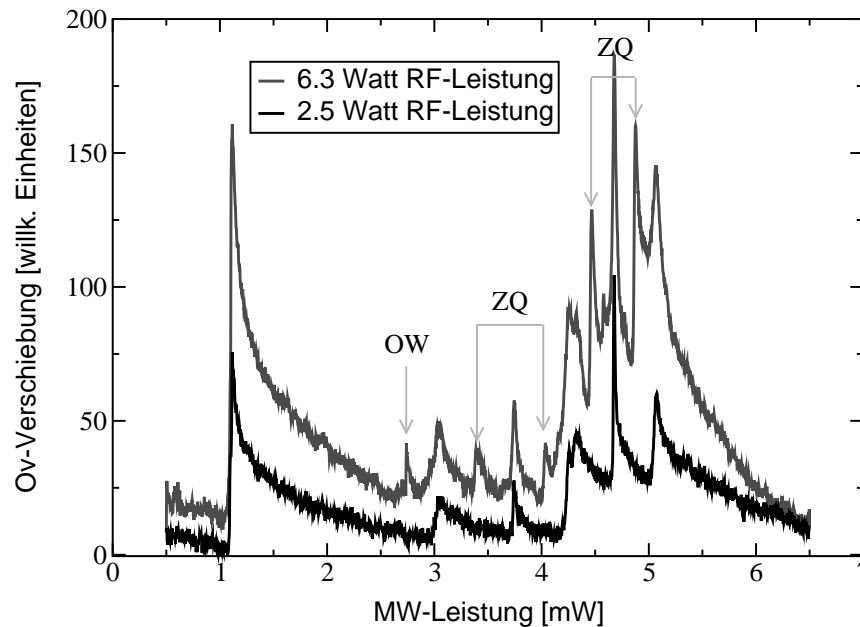


Abbildung 4.16: Vergleich der Overhauser-Signale in GaN bei zwei unterschiedlichen RF-Leistungen. Bei hohen Leistungen treten weitere Linien auf (OW,ZQ), die sorgfältig untersucht werden müssen (s. Text).

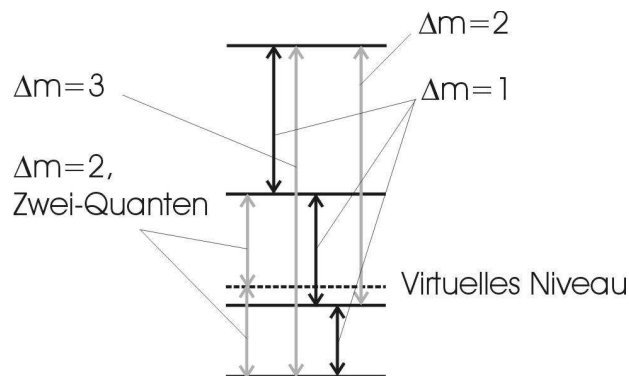


Abbildung 4.17: Darstellung der verschiedenen auftretenden Überänge.

Glücklicherweise ist man beim GaN in der Situation, dass die hauptsächlich für die Dotierung in Frage kommenden Kerne Silizium und Sauerstoff einen negativen g-Faktor haben. Man erwartet, dass sie eine im Vergleich zu den Signalen des Galliums oder des Stickstoffs negative Amplitude haben. Sie können daher nicht mit Signalen, die durch Oberwellen verursacht werden, verwechselt werden. Leider haben beide Spin-tragende Isotope der Kerne nur eine relativ kleine natürliche Häufigkeit. Der Kern ^{29}Si kommt nur mit 4.67 Prozent und der ^{17}O -Kern gar nur mit 0.038 Prozent natürlicher Häufigkeit vor. Glaubt man also den Ergebnissen aus [meis], so wird der Silizium-Kern vor allem deshalb schwierig zu messen sein, da er nur für ca. 10 Prozent der Dotierung verantwortlich ist, und der

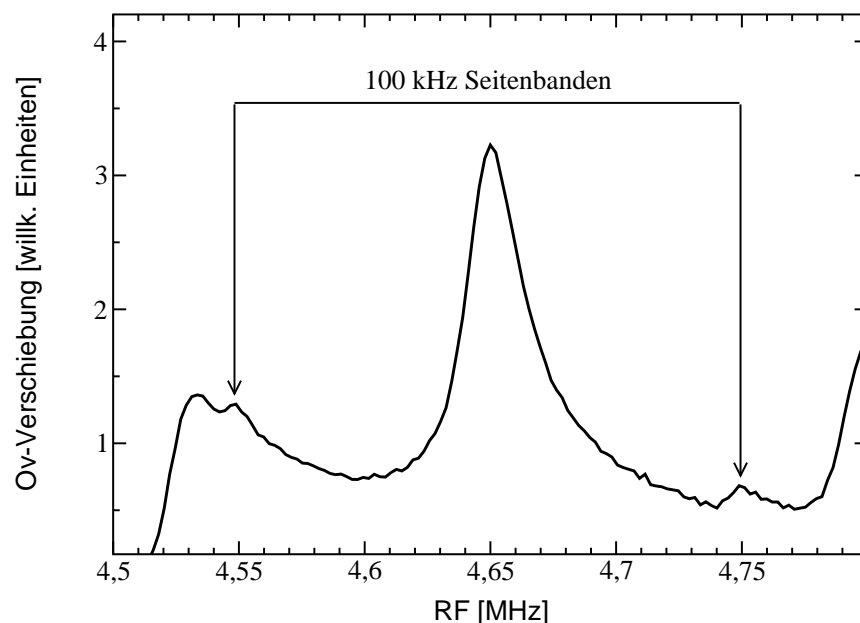


Abbildung 4.18: Seitenbanden treten bei hohen RF-Leistungen auch durch die Modulation des Hauptfeldes zum Nachweis der ESR auf (100 kHz).

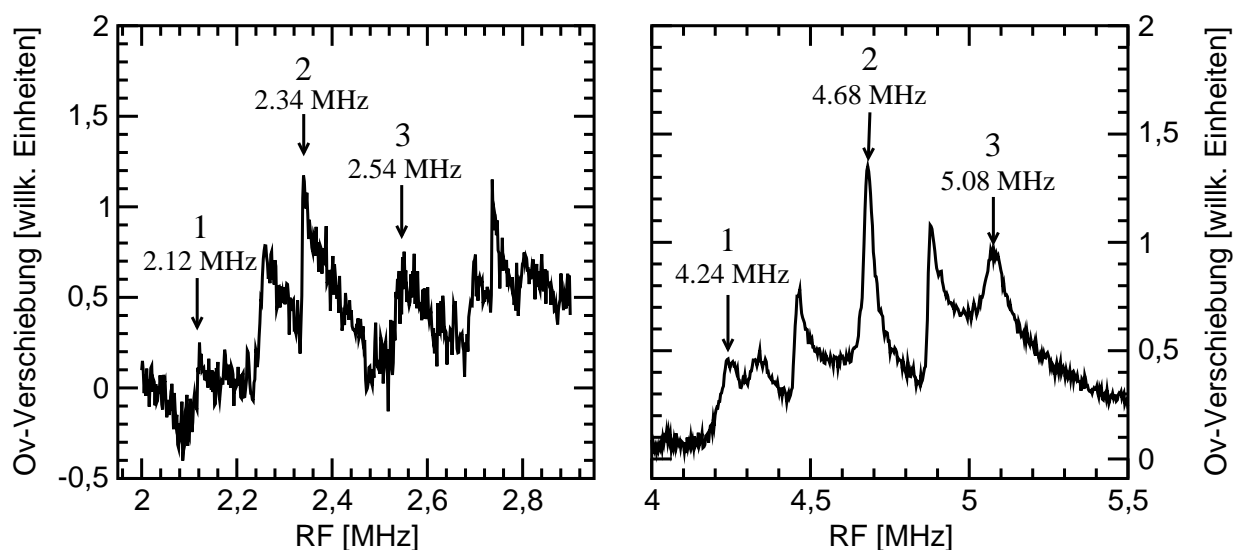


Abbildung 4.19: *Links*: Beispielhafte Darstellung eines Spektrums, das durch das Auftreten der Oberwellen der eingestrahlteten Frequenz zustande kommt. Das Auftreten solcher Linien kann die Suche nach unbekanntem Signalen erheblich erschweren. *Rechts*: $\Delta m = 1$ -Übergänge und Identifizierung einiger im linken Spektrum auftretender Linien.

Sauerstoff weil seine natürliche Häufigkeit so gering ist.

Bei der Suche nach dem Silizium-Kern kommt erschwerend hinzu, dass beim Resonanz-

feld von ca. 0.37 Tesla, die Resonanzfrequenz des Silizium-Kerns mit 3.13 MHz ziemlich genau mit einer Linie des ^{69}Ga -Isotops zusammenfällt. Da diese aber viel stärker ist, ist es durchaus möglich, dass sie die Silizium-Linie verdeckt. Zwar ist es möglich, die Gallium-Linie durch Drehen der Probe in ihrer Position zu verschieben, doch erkaufte man sich dies durch eine schlechtere ESR-Linie. Deshalb konnte mit dem bisherigen Aufbau kein Anzeichen für eine Silizium-Linie gefunden werden.

Etwas besser sieht es beim Sauerstoff aus. Abbildung (4.20) zeigt ein Spektrum, dem Anzeichen für die Linien des Sauerstoffs entnommen werden können. Dieser hat ein Kern-

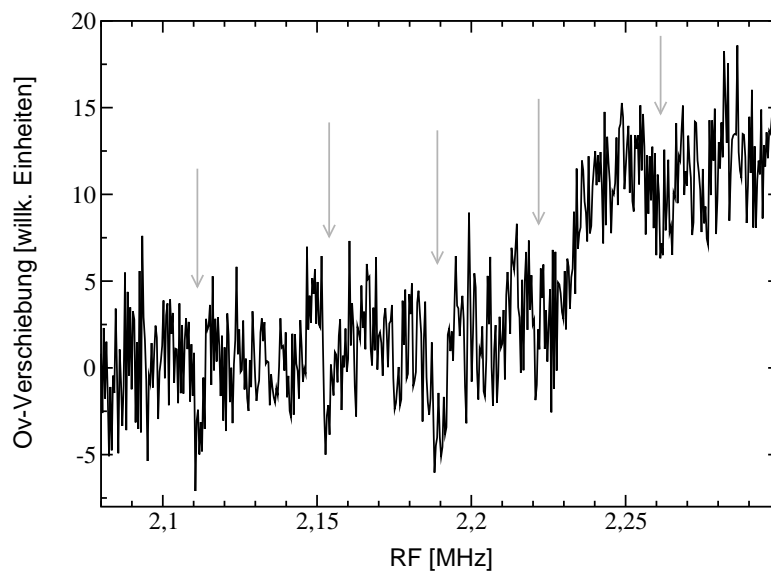


Abbildung 4.20: Anzeichen für ein Signal des Sauerstoffs, der inzwischen als der dominierende Donator in nominell undotiertem GaN gilt [meis].

spin von $I = \frac{5}{2}$ und man erwartet daher wieder ein quadrupolaufgespaltenes Spektrum mit fünf Linien. Vier davon sind im Spektrum einigermaßen zu erkennen, die vierte von links ist nur vage zu vermuten. Das Spektrum wurde bei 5 Kelvin, einer Mikrowellenleistung von 100 Milliwatt und einer Radiofrequenzleistung von 12.6 Watt aufgenommen. Es soll hier ausdrücklich betont werden, dass dieses Spektrum nicht gut genug ist, um es als einen Beweis für das Vorhandensein von Sauerstoff zu verwenden. Geht man aber von der mittlerweile als gesichert geltenden Annahme, Sauerstoff sei der dominierende Donator in nominell undotiertem GaN, aus, so ist dieses Spektrum als ein erster Hinweis darauf zu werten, dass die Overhauserspektroskopie in der Lage sein könnte, die Sauerstoffsignale zu messen. Weiter unten werden noch Vorschläge gemacht, wie das Signal verbessert werden könnte.

Zunächst soll aber ein Übersichtsspektrum gezeigt werden, das mit den gleichen Parametern wie das oben gezeigte aufgenommen wurde (s. Abbildung (4.21)). Ihm ist die Umgebung des obigen Ausschnitts zu entnehmen sowie die Tatsache, dass keine Signale vorhanden sind, die durch Oberwellen obige Signale vortäuschen könnten.

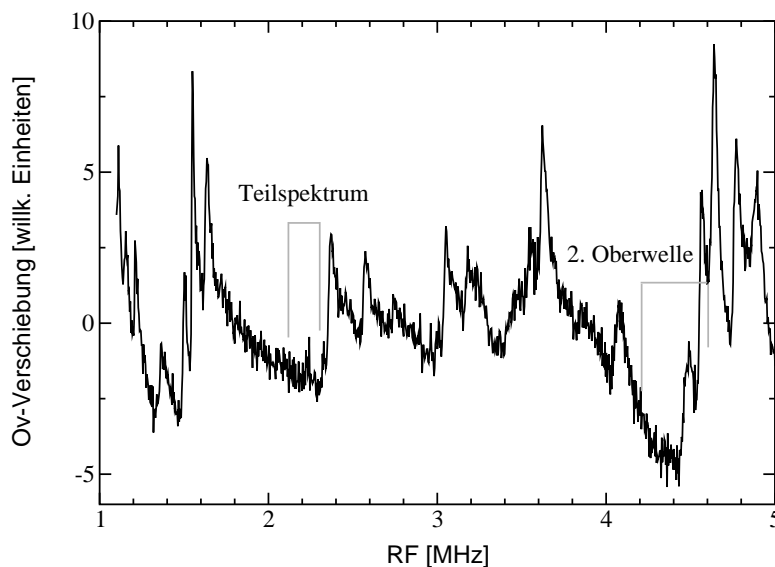


Abbildung 4.21: Übersichtsspektrum aufgenommen mit den gleichen Parametern wie obiges Teilspektrum. Am Ort der 2. Oberwelle sind keine starken Signale zu sehen, die die Ursache für die vermeintlichen Sauerstoffsignale sein könnten.

Abbildung (4.22) zeigt schließlich mehrere von einander unabhängige Messungen des für die Sauerstoffsignale in Frage kommenden Spektralbereichs. Die untere Messung ist dabei diejenige, die oben schon einmal gezeigt wurde. Evident ist die Messung keinesfalls ohne weiteres reproduzierbar, doch sind auch bei den anderen Messungen immer wieder Anzeichen eines Signales an den hierfür in Frage kommenden Stellen zu erkennen. Außerdem ist eine leichte Krümmung der Baseline zu erkennen, die durch ein breites Signal mit negativer Amplitude zustande kommen könnte. Ein Indiz, das in diese Richtung deutet, ist die verschieden große Anzahl an Summationen der gezeigten Messkurven. So ist das untere Signal nur 20-fach aufakkumuliert während alle anderen 40-Mal aufsummiert wurden. Falls es sich nun um ein Signal handelt und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei eins oder sogar darunter liegt, ist es durchaus möglich, dass die fünf zu messenden Signale bei vielen Messungen nicht als einzelne Peaks erscheinen, sondern als eine breite Vertiefung wie das die 40-fach akkumulierten Spektren zeigen. Anders gesagt kann eine hohe Anzahl an Summationen bei einem sehr schwachen Signal durch die geringe aber bei 5 K auf jeden Fall vorhandene Langzeitdrift der Anlage dazu führen, dass das Signal eher schwächer und dafür breiter als stärker wird.

Ein weiteres Indiz für die Echtheit obiger Signale liefert deren regelmäßiger Abstand zueinander. Da sowohl das Quadrupolmoment von Sauerstoff als auch der elektrische Feldgradient kleiner ist als die entsprechenden Werte beim Gallium [den5], kann davon ausgegangen werden, dass die Quadrupolaufspaltung relativ zum Hauptfeld klein ist und die Linien somit symmetrisch zueinander liegen müssten. Die in Abbildung (4.22) eingezeichneten gestrichelten senkrechten Linien haben jeweils den Abstand von 37 kHz zu einander.

Lediglich die erste dem Sauerstoff zugeschriebene Linie liegt nicht exakt an der erwarteten Position.

Um beurteilen zu können, ob die aus obigem Spektrum ermittelte Quadrupolaufspaltung realistisch ist, soll die erwartete Quadrupolaufspaltung mit Hilfe der im letzten Abschnitt bereits verwendeten Formel (4.13) berechnet werden.

Wieder ist die Kenntnis des Quadrupolmoments von Sauerstoff und des elektrischen Feldgradienten am Stickstoffplatz in GaN erforderlich. Das Quadrupolmoment von ^{17}O ist $Q = -0.02578 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ [den4] und der elektrische Feldgradient V_{ZZ} wurde aus der gemessenen Aufspaltung am ^{14}N in [den5] und einer vollständigen Diagonalisierung des Hamiltonoperators in [den4] zu $V_{ZZ} = 0.788 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ bestimmt.

Der Vergleich der mit Hilfe der Overhauser-Technik gemessenen Quadrupolaufspaltung und dem daraus ermittelten Feldgradienten mit Berechnungen des Feldgradienten nach dem Punktladungs-Modell unter Annahme einer vollständig ionischen Bindung in [den6] liefert wieder die Abschirmfaktoren (s. dazu die Einführung im letzten Abschnitt). Für Stickstoff ergibt sich ein Wert von Null. Es gilt also $V_{ZZ}^{ex} = V_{ZZ}^{io}$. Die Messung am Stickstoff ergab somit den durch die Gitterstruktur verursachten Wert des elektrischen Feldgradienten. Allerdings muss hierbei wieder berücksichtigt werden, dass es sich bei der Bindung im GaN-Kristall nicht um eine rein ionische handelt und das Punktladungs-Modell somit nur bedingt gilt.

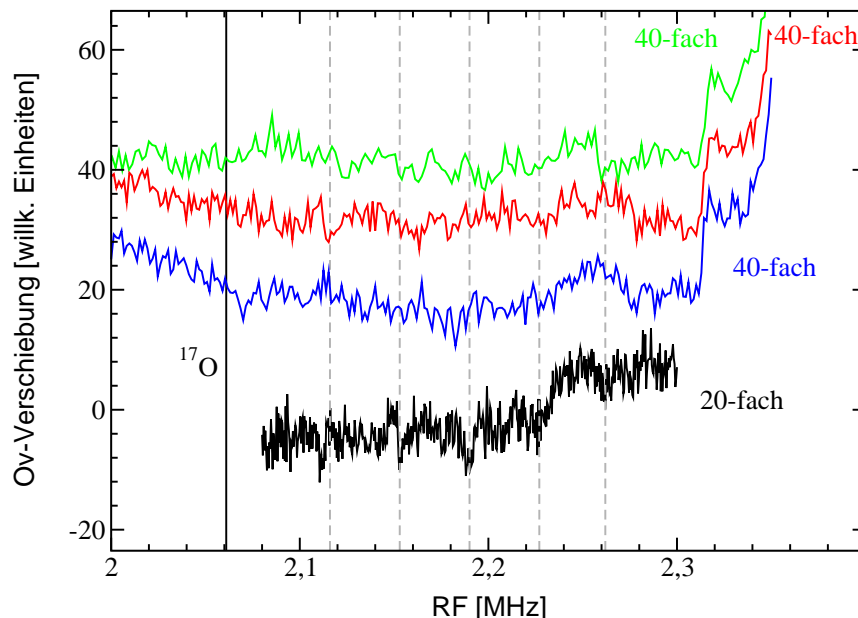


Abbildung 4.22: Mehrere voneinander unabhängige Messungen des für den Sauerstoff-Donator in Frage kommenden Frequenzbereichs. Die als unterstes Spektrum nochmals gezeigte obige Messung kann nicht ohne weiteres reproduziert werden. Trotzdem kann man Anzeichen für ein Signal entnehmen (s. Text). Die durchgezogene schwarze Linie gibt die Lage des nicht verschobenen Sauerstoffkerns wieder.

In der gleichen Veröffentlichung konnte durch das identische Verfahren im ZnO der Abschirmfaktor von O^{2-} auf $\gamma = -5.5$ bestimmt werden. In [luck] wird dagegen ein Wert von $\gamma = -28$ angegeben.

Um nun die für den Sauerstoff erwartete Quadrupolaufspaltung nach Gleichung (4.13) zu berechnen, lässt sich diese zunächst schreiben als

$$\Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = \frac{3eQ}{h2I(2I-1)} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \cdot V_{ZZ} \cdot (1 - \gamma), \quad (4.36)$$

wobei $V_{ZZ} = 0.788 \cdot 10^{20}$ V/m² jetzt der experimentell bestimmte Wert am Stickstoff ist. Mit $\theta \approx 80$ Grad erhält man daraus

$$\Delta\nu_{\Delta m=1}^{(1)} = 3.35 \cdot (1 - \gamma) \text{ kHz}. \quad (4.37)$$

Mit $\gamma = -10$ erhielte man also genau den aus der Messung bestimmten Wert von 37 kHz. Da er zwischen den beiden oben zitierten Werten liegt, erscheint er nicht unwahrscheinlich. Der Wert in [den6] wurde ja aus der Annahme einer vollkommen ionischen Bindung in ZnO ermittelt obwohl bekannt ist, dass dies nur zu ca. 77 Prozent richtig ist. Der aus dem Punktladungsmodell ermittelte Feldgradient wird daher eher zu groß und der Abschirmfaktor eher zu klein sein. Solange es jedoch nicht gelungen ist, die in dieser Arbeit gezeigten Signale mit ausreichendem Signal zu Rausch-Verhältnis zu messen, kann keine Entscheidung über die Richtigkeit der hier gemachten Berechnungen getroffen werden.

Weiter unter der Annahme, dass es tatsächlich gelungen ist, den Sauerstoffkern zu messen, kann versucht werden, über die Paramagnetische Verschiebung

$$K = \frac{A \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k B_0} \cdot (1 - s_{mw}) \quad (4.38)$$

die Hyperfeinkopplung des Sauerstoffkerns zu bestimmen. Hierzu geht man wieder davon aus, dass die mittlere elektronische Polarisation $\langle S_z \rangle$ ein 1/T Curie-Verhalten zeigt. Dies liegt bei der relativ geringen Dotierung des GaN nahe. Man errechnet dann bei 5 Kelvin für $\langle S_z \rangle$ (s. Abschnitt (3.12)) ein Wert von

$$\langle S_z \rangle = 2.34 \cdot 10^{-2}. \quad (4.39)$$

Der MW-Sättigungsparameter s_{mw} für GaN wurde in dieser Arbeit zwar nicht bestimmt. In [den5] werden jedoch Werte bis 0.75 angegeben. Diese wurden über Abhängigkeiten der Amplituden der Gallium-Signale von der MW-Leistung erhalten wie in Abschnitt 3.3 beschrieben. Außerdem wurden die Messungen an der gleichen Anlage wie die in dieser Arbeit gezeigten durchgeführt. Es wurde lediglich ein anderer Probenhalter benutzt. Da die Güte des Resonators durch den in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter noch gesteigert wurde, wird davon ausgegangen, dass eher noch höhere Sättigungsparameter erreicht werden konnten.

Jetzt kann noch aus Schaubild (4.22) die Paramagnetische Verschiebung K abgelesen werden. Da in erster Ordnung der Zentralübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ nicht verschoben ist kann K

aus dem Abstand der 3. Linie zur unverschobenen Resonanzfrequenz des Sauerstoffkerns bestimmt werden. Man erhält

$$K = 0.063. \quad (4.40)$$

Hieraus lässt sich nun die Hyperfeinkopplung A berechnen. Es ergibt sich

$$A = (14 - 56) \text{ MHz} \quad \text{für} \quad s_{mw} = 0.6 - 0.9. \quad (4.41)$$

Um die berechneten Ergebnisse verifizieren zu können, ist eine weitere Verbesserung des Messaufbaus erforderlich. Möglich ist hier eine weitere Verkleinerung des Probenhalters. Dabei steht weniger die Verbesserung der Güte des Resonators im Vordergrund als die durch die Abstandsverringerng zwischen Draht und Probe erwartete Vergrößerung der wirksamen B_2 -Feldstärke.

Erfolgreich könnten aber auch Messungen mit dem vorhandenen Aufbau an neuen, laut Autoren qualitativ höher wertigen Proben sein. Solche werden beispielsweise in [glas] vorgestellt. Dort wurden an den für die Overhauser-technik interessanten ca. 200 μm dicken «free-standing» HVPE GaN-Proben bisher lediglich ESR-Messungen durchgeführt. Sie zeigen ebenfalls eine Linie mit einer Breite von 3 bis 4 Gauß bei einem g-Faktor von 1.95. Die Voraussetzungen für eine Overhauser-Messung wären somit erfüllt. Eine Verbesserung der Bedingungen könnte die erhöhte Kristallqualität aber vor allem auch eine größere Probe bringen. Die Autoren selbst schlagen Untersuchungen mit Doppelresonanzmethoden vor, so dass einer Zusammenarbeit eigentlich nichts im Wege steht.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier durchgeführten Doppelresonanzmessungen an GaN erste Hinweise auf ein Spektrum des möglichen Sauerstoff-Donators lieferten. Nimmt man diese Hinweise ernst, so stimmt die gemessene Quadrupolaufspaltung mit der in erster Ordnung Störungstheorie berechneten für einen Sternheimer-Abschirmungsfaktor von $\gamma = -10$ überein. Dieser liegt zwischen dem von Sternheimer berechneten Wert von $\gamma = -28$ und dem in [den6] aus einem Punktladungsmodell bestimmten $\gamma = -5.5$. Für die aus der Paramagnetischen Verschiebung berechnete Hyperfeinkopplung ergibt sich ein Wert zwischen 14 und 56 MHz. Die große Unsicherheit liegt an dem nicht explizit bestimmten Sättigungsparameter der ESR.

Der ebenfalls als Donator in Betracht kommende Silizium-Kern konnte in den hier durchgeführten Messungen nicht nachgewiesen werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von Elektronen-Donatoren in hoch dotierten Halbleitern mit Hilfe der Overhauser-Technik. Solche Untersuchungen konnten bisher mit dieser Technik nicht und mit NMR-Techniken nur schwer durchgeführt werden. An dem zur Verfügung stehenden Doppelresonanz-Aufbau wurden hierfür verschiedene Verbesserungen vorgenommen. So wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Feld-Frequenz-Lock entwickelt, mit dessen Hilfe das Feldrauschen vermindert und eine Langzeitdrift des Systems verhindert werden konnte. Entscheidend für die Messung von Donatorkernen ist sowohl eine hohe Mikrowellenfeldstärke als auch eine hohe Radiofrequenzfeldstärke. Dies wird durch auf die jeweilige Probe zugeschnittene spezielle Probenhalter erreicht. Sie besitzen eine doppelte Drahtschleife, mit der die Radiofrequenz in einem dielektrischen Resonator erzeugt wird und haben eine möglichst geringe Ausdehnung um die Güte des Resonators möglichst wenig zu mindern. Es wurden außerdem Vorschläge für zukünftig noch bessere Probenhalter auf der Basis von beidseitig beschichtetem Platinenmaterial gemacht. Erste Testmessungen mit ihnen ergaben eine höhere Feldstärke der Radiofrequenz sowie eine höhere Resonatorgüte.

Bei den Messungen konnten Signale vom Phosphor-Donator in Silizium, dem Stickstoff-Donator in Siliziumkarbid sowie vom Gallium-Donator in Zinkoxid erhalten werden. Die Signale des Stickstoff-Donators waren allerdings zu schlecht, so dass keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Es wurden jedoch Möglichkeiten zur Verbesserung des Signals aufgezeigt.

Das Signal der Phosphorkerne erwies sich als das Ergebnis einer breiten Verteilung ihrer Resonanzposition. Sie kommt durch große Unterschiede in der Paramagnetischen Verschiebung der Kerne zustande, die wiederum durch unterschiedliche Hyperfeinkopplungen verursacht wird. Die unterschiedliche Kopplung der Kerne führt auch zu unterschiedlichen Relaxationszeiten, die mit Hilfe gepulster Overhausermessungen nachgewiesen werden konnten. Als Ursache der verschieden großen Wechselwirkung mit dem Elektronensystem wird die Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten elektronischen Zuständen in diesem System sowie die statistische Verteilung der Donatorabstände vorgeschlagen. Sie wird durch die spezielle Zustandsdichte bei dieser Dotierung ermöglicht. Es wurde ein auf diesen Vorstellungen beruhendes Modell entwickelt, das die Messungen sehr gut erklären kann und eine Anpassung ganzer Datensätze ermöglicht.

Im Zinkoxid konnte ein Spektrum beider Isotope des Gallium-Donators erhalten werden. Die Spektren sind durch die Quadrupolwechselwirkung in jeweils drei Linien aufgespalten. Die Linienlagen stimmen mit den über eine vollständige Diagonalisierung des Hamiltonoperators berechneten Übergangsenergien bis auf 200 ppm überein. Diese Übereinstimmung wird als Beweis dafür gewertet, dass tatsächlich der Gallium-Donator gemessen werden konnte. Die Lösung des Hamiltonoperators liefert einen elektrischen Feldgradienten am Donator von $1.39 \cdot 10^{20} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$. Die Paramagnetische Verschiebung der Donatorkerne beträgt 4980 ppm bei einer Mikrowellenleistung von 40 Milliwatt. Leider war die Bestimmung des Mikrowellensättigungsparameters nicht möglich, so dass der Wert für $s_{mw} = 0$ nicht angegeben werden kann. Die Messungen zeigen aber, dass mit Hilfe der Overhauser-Zentralkernspektroskopie unmittelbar neue Erkenntnisse gewonnen werden können.

Als weiteres Material wurde Galliumnitrid untersucht. Es ist für die Overhauser-Zentralkern-Spektroskopie besonders interessant, da noch immer nicht mit letzter Sicherheit geklärt ist, welcher Kern für die n-Dotierung von nominell undotiertem Material verantwortlich ist. Es besteht die Hoffnung, dass die Technik einen wichtigen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern kann. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um ein Signal der beiden als Hauptkandidaten gehandelten Kerne Silizium und Sauerstoff zu erhalten. Hinderlich dabei war vor allem der dem bisherigen Aufbau des Probenhalters eigener Nachteil, dass stets auch n-fache Oberwellen der eigentlichen Frequenz eingestrahlt werden, die zu einer Vielzahl unechter Linien führen können.

Es wurde kein Signal vom Silizium gefunden. Beim Sauerstoff konnten jedoch Anzeichen für ein Signal gemessen werden. Allerdings konnten diese Hinweise experimentell nicht ausreichend gesichert werden, so dass erst weitere Untersuchungen Sicherheit bieten können. Bestätigen sich die Signale, so ist man nicht nur in der Lage, Sauerstoff als Donator zu identifizieren, sondern kann auch gleich den elektrischen Feldgradienten am Kernort bestimmen.

Insgesamt ist die Erweiterung der Overhauser-Spektroskopie auf Donator-Kerne in verschiedenen Halbleitern also gelungen. Der Weg zu weiteren Erkenntnissen über diese interessanten Materialien ist wie das Beispiel Zinkoxid zeigt frei. Gleichwohl sind weitere Entwicklungen insbesondere auf dem Gebiet des Probenhalters erforderlich, um diese Technik zu einer vielversprechenden Untersuchungsmethode für Elektronen-Donatoren in Halbleitern zu etablieren.

Literaturverzeichnis

- [abha] E. Abrahams, Phys. Rev. **107**, 491 (1957)
- [abra] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1962)
- [allo] H. Alloul, P. Dellouve, Phys. Rev. Lett. **59**, 578 (1987)
- [ande] P. W. Anderson and P. R. Weiss, Revs. Modern Phys. **25**, 269 (1953)
- [andr] K. Andres, R. N. Bhatt, P. Goalwin, T. M. Rice, and R. E. Walstedt, Phys. Rev. B **24**, 244 (1981)
- [chun] B. C. Chung, M. Gershenson, J. Appl. Phys. **72**, 651 (1992)
- [den1] V. Dyakonov and G. Denninger, Phys. Rev. B **46**, 5008 (1992)
- [den2] G. Denninger, *Kernspins als Sonden für Leitungselektronen*, Habilitationsschrift, Universität Bayreuth (1990)
- [den3] G. Denninger, Persönliche Mitteilung (1998)
- [den4] G. Denninger und D. Reiser, Phys. Rev. **55**, 5073 (1997)
- [den5] G. Denninger, R. Beerhalter, D. Reiser, K. Maier, J. Schneider, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, Solid State Commun. **99**, 347 (1996)
- [den6] D. Reiser, J. Blömker, G. Denninger, J. Schneider, Solid State Commun. **102**, 359 (1997)
- [den7] G. Denninger, Persönliche Mitteilung.
- [faso] U. Fasol, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2001)
- [fech] T. Fechner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1998)
- [feh1] G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959)
- [feh2] G. Feher and E. A. Gere, Phys. Rev. **114**, 1245 (1959)

- [feh3] D. K. Wilson and G. Feher, Phys. Rev. **124**, 1068 (1961)
- [flet] K. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson, A. N. Holden, W. T. Read, H. F. R. Merrit, Phys. Rev. **94**, 1392 (1954)
- [glas] E.R. Glaser, J.A. Freitas Jr., G.C. Braga, W.E. Carlos, M.E. Twigg, A.E. Wichenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, M. Leszczynski, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, S.S. Park, K.Y. Lee, R.J. Molnar, Physica B **308-310**, 51 (2001)
- [goez] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, Appl. Phys. Lett. **68**, 3144 (1996)
- [hia1] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, I. Akasaki, Jap. J. Appl. Phys. **31**, L1454 (1992)
- [hia2] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, I. Akasaki, J. Crystal Growth **99**, 381 (1990)
- [hir1] M. J. Hirsch, D. F. Holcomb, R. N. Bhatt, M. A. Paalanen, Phys. Rev. Lett. **68**, 1418 (1992)
- [hir2] M. J. Hirsch and D. F. Holcomb, Phys. Rev. B **33**, (1986)
- [hiro] Hiromoto Ue, Shigeru Maekawa, Phys. Rev. **3**, 4232 (1971)
- [ikeh] Seiichiro Ikehata, Taiji Ema, Shun-ichi Kobayashi, Wataru Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3655 (1981)
- [jero] D. Jerome, C. Ryter, H. J. Schulz, Phil. Mag. B **52**, 403 (1985)
- [kane] B. E. Kane, Nature **393**, 133 (1998)
- [keff] F. Keffer, A.M. Portis J. Chem. Phys. **27**, 675 (1957)
- [kitte] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München (1988)
- [koba] Shun-ichi Kobayashi, Yôichi Fukagawa, Seiichiro Ikehata, Wataru Sasaki, J. Phys. Soc. Jap. **45** 1276 (1978)
- [kod] J. Kodweiss, O. Lutz, W. Messner, K.R. Mohn, A. Nolle, B. Stütz, D. Zepf, J. Magn. Res. **43**, 495 (1981)
- [koh0] J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955)
- [koh1] W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. **97**, 883 (1955)
- [koh2] W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. **98**, 915 (1955)

- [koh3] W. Kohn in *Solid State Physics, Vol. 5*, editiert von F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1957)
- [kopi] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1993)
- [kuem] H.-J. Kümmerer, K. Hüftle, C. Weinzierl, G. Denninger, N. Nestle, K. Eberl, Phys. Rev. B **19**, 12568 (1999)
- [lak2] M. Lakner, H. v. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. **63**, 648 (1989)
- [lakn] M. Lakner, H. v. Löhneysen, A. Langenfeld, P. Wölfle, Phys. Rev. B **23**, 17 064 (1994)
- [lamp] K. Lamprecht, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, (1995)
- [loeh] H. v. Löhneysen, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **356**, 139 (1998)
- [luck] E. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London and New York (1969)
- [mai] K. Maier, Dissertation, Universität Freiburg, (1994)
- [meis] D. Meister, M. Böhm, M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, S. Rösel, B. Farangis, B.K. Meyer, A. Hoffmann, H. Siegle, C. Thomsen, J. Christen, F. Bertram, J. Appl. Phys. **88**, 1811 (2000)
- [meye] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, H. Alves, Mat. Sci. Eng. B **71**, 69 (2000)
- [mori] Kazuo Morigaki, Shigeru Maekawa, J. Phys. Soc. Japan **32**, 462 (1972)
- [mort] J. R. Morton and K. F. Preston, J. Magn. Res. **30**, 577 (1978)
- [mott] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis LTD, London, 207 (1974)
- [nest] N. Nestle, G. Denninger, M. Vidal, C. Weinzierl, K. Brunner, K. Eberl, K. von Klitzing, Phys. Rev. B **56**, R4359 (1997)
- [ootu] Youiti Ootuka, Noriaki Matsunaga, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 1801 (1990)
- [orlo] E. E. Orlova, S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, A.V. Kirsanov, H.-W. Hübers, K. Auen, M. Rümmeli, H.P. Röser, H. Riemann, Physica B **302-303**, 342 (2001)
- [paa1] M. A. Paalanen, J. E. Graebner, R. N. Bhatt, S. Sachdev, Phys. Rev. Lett. **61**, 597 (1988)
- [paa2] M. A. Paalanen, A. E. Ruckenstein and G. A. Thomas, Phys. Rev. Lett. **54**, 1295 (1985)

- [paw] B. J. Pawlak, T. Gregorkiewicz, C. A. J. Ammerlaan, *Physica B* **273-274**, 938 (1999)
- [pine] A. Pines, O. Bardeen, C. Slichter, *Phys. Rev.* **106**, 489 (1957)
- [pool1] C. P. Poole, Jr. , *Electron Spin Resonance*, J. Wiley & Sons, Inc. , New York (1983)
- [poo2] C. P. Pool and H. A. Farach, *Relaxation in Magnetic Resonance*, Kap. 19.5, Academic Press, New York (1971)
- [port] A. M. Portis, A. F. Kipp, C. Kittel, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **90**, 988 (1953)
- [quir] J. D. Quirt and J. R. Marko, *Phys. Rev. B* **7**, 3842 (1973)
- [radj] B. Radjenovic, D. Tjapkin, *phys. stat. sol. (b)* **156**, 487(1989)
- [reis] D. Reiser, Dissertation, Universität Stuttgart, (1998)
- [rob] N. Roberts, R.-P. Wang, A. W. Sleight, W. W. Warren, *Phys. Rev. B* **57**, 5734 (1998)
- [roy1] A. Roy, M. Turner, M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **37**, 5522 (1988)
- [roy2] A. Roy, M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **37**, 5531 (1988)
- [rutg] R. Vrijen, E. Yablonovitch, K. Wang, Hong Wen Jiang, A. Balandin, V. Roychowdhury, T. Mor D. DiVincenzo, Preprint quant-ph/9905096
- [sach] S. Sachdev, R. N. Bhatt, M. A. Paalanen, *J. Appl. Phys.* **68** (8), 4285 (1988)
- [sara] M. P. Sarachik, A. Roy, M. Turner, D. He, L. L. Isaacs, R. N. Bhatt, *Phys. Rev. B* **34**, 387 (1986)
- [schl] H. G. Schlager, H. v. Löhneysen, *Europhys. Lett.* **40**, 661 (1997)
- [schm] A. van Duijn-Arnold, J. Mol, R. Verberk, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, *Phys. Rev. B* **60**, 15829 (1999)
- [serr] J. Serre and A. Ghazali, *Phys. Rev. B* **28**, 4704 (1983)
- [sli] C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **99**, 479 (1955)
- [stes] A. Stesmans, G. van Gorp, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2949 (1989)
- [stup] H. Stupp, M. Hornung, M. Lakner, O. Madel, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2634 (1993)
- [thom] G. A. Thomas, M. Capizzi, F. DeRosa, R. N. Bhatt, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **23**,5472 (1981)

-
- [trap] T. Trappmann, C. Sürgers, H. v. Löhneysen, *Europhys. Lett.* **38** (3), 177 (1997)
- [vid] M. Vidal, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [voeg] T. Vögerl, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [wert] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, J. Wiley & Sons, Inc. , New York (1994)
- [yama] C. Yamanouchi, K. Mizuguchi, W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 859 (1967)
- [zgan] Zi-Zhao Gan and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **33**, 3595 (1986)

Anhang A

Abstract

A.1 Introduction

Goal of this work was the investigation of electron donors in highly doped semiconductors with the Overhauser technique. Up to now such investigations have not been possible with the Overhauser technique and also the NMR-techniques have had to deal with great difficulties.

The electronic characteristics of highly doped semiconductors are mainly determined by the additional electrons of the donor nuclei. Therefore knowledge of the donor nuclei inside the host material is fundamental not only for the improvement of the electronic properties of such materials, but also for the realization of new ideas regarding the Semiconductor Technique as for example Spintronics or Quantum Computing.

The electrons of donors can theoretically be described with the so called effective mass theory. This theory describes the electron with a wavefunction as it is known from the hydrogen atom. It is bound to the donor nucleus by the coulomb potential which is reduced by the dielectric properties of the material. As a consequence of the shape of the wavefunction the probability density of the electron is highest at the nucleus. It decreases exponentially with increasing distance from the nucleus. Because of the central position of the nucleus relative to the electron the nucleus is also often called the central nucleus. The high probability density at the nucleus leads on the one hand to a large interaction between the donor nucleus and the electron and on the other hand leads to a short relaxation time of these nuclei. This short relaxation time is the reason why such nuclei were not detected with the Overhauser technique up to now and only hardly with the NMR-techniques. Therefore in this thesis a double resonance machine for measuring the Overhauser shift has been developed further especially in view of the detection of strongly coupled nuclei.

A.2 Introduction to the Overhauser technique

The Overhauser technique is a special technique in the field of magnetic resonance. It is a radio-wave microwave-frequency double resonance technique. In general an NMR-experiment

is done while the electrons are in resonance. The measured value is the resonance field of the electrons. This field changes if the nuclei are in resonance during the NMR-experiment because then the field caused by the nuclei at the position of the electrons changes due to a change in the polarization of the nuclei. This type of measurement does not only have the advantage that the nuclei can be detected by the electrons but also that an enhancement of the polarization of the nuclei which is due to the interaction between the nuclei and the electrons can be used. This enhancement is called the Overhauser effect. The measured field is called the Overhauser shift. It is the field caused by the nuclei at the position of the electrons. Furthermore it is possible to determine the magnetic field caused by the electrons at the position of the nuclei by means of the resonance position of the Overhauser signal.

A prerequisite for the Overhauser technique is an exchange narrowed or motional narrowed electron spin system. These are electron systems, in which the correlation time between the electron spins and the nuclear spins is so short that the hyperfine interaction is averaged away. Then there remains no possibility to determine the hyperfine interaction via ESR-, NMR- or ENDOR-measurements. In highly doped semiconductors the correlation time is short because the electron is mobile over a certain distance. In such systems the Overhauser technique may be able to give information about the strength of the interaction of the donors with the electron system.

To be able to measure also the relaxation times of the nuclei, pulsed Overhauser measurements have to be done. In this kind of measurements an RF pulse is applied while the electrons are in resonance. The measured signal is the Overhauser shift which decreases exponentially with the longitudinal nuclear spin relaxation time. As the relaxation time is very short due to the strong interaction between the nuclei and the electron system, such measurements pose great demands on the technical equipment and also on the analysis of the signals. In this thesis pulsed Overhauser measurements are used on the one hand to determine the relaxation times in the system Si:P and on the other hand to determine the strength of the radiofrequency field that is generated by sample holders which have been especially designed for the requirements of Overhauser shift measurements in strong coupled systems. The latter is possible via a measurement of the of the signal's amplitude in dependence on the pulse-length.

A.3 Requirements for the detection of the central nucleus

As already mentioned above the strong interaction of the donor nuclei with the electron system leads to a short relaxation time of the nuclei. It is consequently very difficult to saturate the NMR transition. Therefore it is necessary to have a strong radiofrequency field.

The strength of the microwave field is also very important for Overhauser measurements because the NMR signals are detected via the ESR. Because of this the signal to noise ratio of the ESR also determines the signal to noise ratio of the Overhauser signal. Therefore a

strong radiofrequency field as well as a high quality factor of the cavity is needed.

Nevertheless the expected signals may be very small, so that a high stability of the main field as well as a high stability of the temperature should also be achieved.

The measurements, which have been done in this thesis, showed, that a sufficient stability of the temperature can be achieved with the standard equipment that is usually used in magnetic resonance to control the temperature.

A sufficient stability of the main field was achieved by using a field-frequency-lock system, which was constructed in our group within the context of a diploma thesis. The system not only reduces the field noise to one third, but also increases the long-time-stability. This is a very important property for the measurement of weak signals, which have to be accumulated during longer periods.

The generation of a strong radiofrequency field in a cavity with a high quality factor is a very difficult task. Most of the commercial systems have only one of the required properties. To fulfill both requirements a commercial dielectric cavity was used. This cavity has a high quality factor and therefore the microwave field, which can be achieved inside, is high. This is another important point for the Overhauser technique. In this cavity specially designed sample holders were inserted with which it is possible to generate a high radiofrequency field in view of the distribution of the microwave field inside the cavity.

These sample holders are made of either acrylic glass or teflon. They have a double loop of copper wire around the notch for holding the sample, with which the radiofrequency is generated. Although the material of the sample holder plays a minor role as long as the arrangement is even at very low temperatures (8K) stable enough and as long as there occur only slight losses in the material. The size of the wireloop is adapted to the size of the sample. It should run quite close along the sample and its extension should be as small as possible. In this way a maximum of radiofrequency field can be generated while the distortion of the cavity is smallest.

With these systems it was possible to generate radiofrequency fields of four Gauss and more. The quality factor of the cavity depends on the sample. Its largest value with sample was 2400, whereas the empty cavity has a quality factor of 4500. Even better results could have been achieved with sample holders that are made of circuit board material which is coated with a 35 μm thick copper layer on both sides. With this setup the achieved field strength was larger as well as the quality factor. Nevertheless there occur oscillations of the diode current during the measurements which might have their reason in moving parts in the cavity. Most probably this is caused by a not stable fastening of the sample holder at the sample rod. Additional development work has to be done as far as this point is concerned. If one succeeds in generating a stable connection between sample holder and sample rod a sample holder system is available which fulfills the requirements of donor measurements. It can easily and exactly be manufactured with the tools which are used for the design of board layouts. It only brings a small amount of metal into the cavity and allows the bonding of the samples for future investigations.

With this optimized system measurements have been effected on different semiconductor materials. First of all the model system Si:P was investigated. Then the materials silicon carbide, zinc oxide and galliumnitride have been investigated on the basis of these

experiences. Below the results are summarized:

A.4 Phosphorus doped silicon

A.4.1 The measurements and the signal

The investigated sample was a crystal doped with $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ phosphorus atoms. Samples exactly doped like this or similarly doped samples have quite often been investigated with the Overhauser technique in the past, though the donor nuclei could not have been detected. The doping of the sample is near to the metal-insulator transition which has been investigated in this material in great detail. The ESR signal of this sample shows a motional narrowed line with a line width of 0.04 Millitesla and a g-factor of 1.9985. The material was selected as a model system because the hyperfine coupling is known from Feher's ESR-measurements of only lightly doped samples. This knowledge allows to estimate the measurements of an Overhauser experiment. Under ideal conditions an amplitude of the Overhauser shift of about 63 Milligauss is expected. Nevertheless the measurements showed a signal of the phosphorus nuclei which has only had an amplitude of 3 Milligauss.

The signal is a broad line which falls off slowly to high frequencies. Its shape seems to be similar to a well known lineshape in Overhauser measurements. It is a Lorentzian lineshape which descending part is overlayed by an exponential decay. This is due to a slower relaxation time of the nuclei than the time which is needed to pass the line. As a short relaxation time of the donor nuclei is expected, the shape of the signal is surprising. Also the comparatively small amplitude of signal needs to be explained. Therefore detailed measurements and investigations have been done which should only be briefly outlined here.

First of all it was tried to find an explanation for the shape of the signal. Therefore it was necessary to get rid of the baseline first. This baseline is strong because of the high power of the radiofrequency in use. Because of this a sort of «jump measurements» have been done. This name was chosen because one jumps with the radiofrequency into and out of the resonance signal and compares the signal at the different positions. With this kind of tricky measurements it is possible to eliminate the thermal background. As a result signals were obtained which only have a small baseline and which can be used to check the correctness of a calculated baseline, which is used to save time. The method for calculating the baseline which was checked by this way is then used to eliminate the thermal background in all measurements. Now the shape of the line could be investigated thoroughly. Measurements in which the radiofrequency was decreased instead of increased showed that the slowly descending part of the signal is not caused by the relaxation of the nuclei. It rather seems that it is caused by a broad distribution of the resonance frequencies of the donor nuclei. If a relaxation process was the cause for the slowly descending part of the signal, it would change the side when reversing the RF-sweep direction. Because this was not observed, there must exist a distribution of the resonance frequencies of the donor nuclei. The dependency of the signal on the microwave power showed that the effects of the

distribution can be manipulated. The linewidth changes from about 25 kHz at 32 milliwatt microwave power to about 175 kHz at 2 milliwatt.

The distribution of the resonance frequency of the nuclei could only be explained with a distribution of the paramagnetic shift of the nuclei. To be able to determine the shift, it is necessary to know the saturation factor s_{mw} of the ESR, because the paramagnetic shift is proportional to it:

$$K \propto s_{mw}^{-1}. \quad (\text{A.1})$$

As this parameter is also necessary for the determination of the Overhauser shift and consequently for the signal's amplitude, two different experimental methods were used for its determination. Only then it is possible to compare the results and to get an idea of the precision of the determination of the saturation factor. The saturation factor can on the one hand be determined via the dependency of the ESR-linewidth on the microwave power and on the other hand via the dependency of the amplitude of the silicon double resonance signal on the microwave power. The results of both methods agreed only within an accuracy of 10 to 15 percent so that the precision of the microwave saturation factor is also limited to 10 to 15 percent.

With the help of an estimation of the electronic susceptibility, which also determines via the electronic polarization the paramagnetic shift, calculations of the value of the paramagnetic shift were possible now. It could be shown that the paramagnetic shift is on the one hand smaller than that one which is expected from totally localized electrons. On the other hand it is the same or bigger than that one of totally delocalized electrons. The distribution is therefore as broad as if it covered the whole possible range of paramagnetic shifts. Because of this the reason of this distribution of the resonance positions has to be clarified. Knowledge of the microwave saturation factor also allows an estimation of the expected amplitude of the signals. The result was that the measured amplitude is much more smaller than the calculated one. This is due to the radiofrequency saturation factor which also has to be taken into account. Because of the strong interaction of the nuclei with the electron system, it is expected that it is difficult to saturate the RF-transition. However, if the radiofrequency saturation factor is small, also the amplitude of the Overhauser shift signal is small.

The value of the radiofrequency saturation factor could only be estimated. There is no possibility to determine it experimentally and also the relaxation times of the nuclei are not known so the radio frequency saturation factor could not be calculated. The estimation showed that its value is considerably below one (the value for full saturation) and is therefore responsible for the signal's small amplitude. This is directly caused by the strong coupling of the nuclei which leads to a short relaxation time and therefore to a small radiofrequency saturation factor. For the explanation of the signal it was therefore necessary to find a physical reason for the distribution of the resonance positions and consequently for the distribution of the paramagnetic shift. Another task was to explain why nuclei with a bigger paramagnetic shift have a smaller Overhauser shift, which leads to the slow descending part of the signal at high frequencies.

A.4.2 Explanation of the signal

For the explanation of the signal first of all a hypothesis was put forward. Then it was tried to prove this hypothesis with theoretical considerations as well as with experiments. A model was set up with which it was tried to simulate the Overhauser signals. Finally a fit routine was used to adjust the parameters of the model in a way that the experimental data were reproduced as far as possible.

The model is: In a highly doped semiconductor there exist localized electron states as well as delocalized electron states. The wavefunction of the delocalized electron states is distributed spatially over a wide range. Therefore the electron has only a small probability density at the donor nucleus and as a consequence the nucleus is coupled only lightly to the electron. The interaction is so small that the interaction with an electron of a nearby localized state may be stronger. The strength of the interaction depends on the distance of the delocalized state from the localized one. Because of the random distribution of the phosphorus nuclei in the silicon host material, this leads to a distribution of interactions.

Therefore the hypothesis is: The signal is a consequence of different coupled nuclei. Strongly coupled nuclei have a high paramagnetic shift because the shift is proportional to the hyperfine coupling constant. On the other hand, these nuclei have a small Overhauser shift because their relaxation time is short and therefore they have a small radio frequency saturation factor.

The model is supported experimentally: With pulsed Overhauser measurements we could show that the nuclei with a higher resonance frequency and therefore a higher paramagnetic shift have a shorter relaxation time. These measurements are very difficult because of the small signal to noise ratio and the expected short relaxation times. Relaxation times between 350 microseconds in the ascending branch of the signal and 81 microseconds in the descending branch have been measured. Moreover, there were multiexponential decays at low frequency including much longer relaxation times. The measurements could not be performed up to the highest frequencies under the signal because then the relaxation time is too short to detect it with the equipment which was used. The theory also supports this model, because calculations of the band structure of highly doped semiconductors predict the coexistence of localized and delocalized electron states. At the doping level of the investigated sample the donors form an impurity band which partly overlaps with the conduction band. Deep in the impurity band there are localized states, whereas the delocalized states are in the conduction band. The Fermi Dirac distribution of the occupied states at 8 K is responsible for the coexistence of localized and delocalized electrons. Both types of electrons take part in an ESR-experiment and therefore also take part in an Overhauser experiment.

On the basis of these ideas, a model was developed and transformed into a computer program which calculates the Overhauser shift at a certain paramagnetic shift. Only two independent parameters, whose magnitudes are known from different considerations, have to be considered in this model. They were determined via a fit of the calculated to the experimental spectra and match very well with expectations.

With the help of the determined parameters it was possible to fit the whole series of

measurements by varying only these parameters which were also changed in the measurement. There are hardly any doubts about the models correctness, because of the excellent agreement of the calculated spectra with the experiments.

A very important result of the investigations is the fact that those nuclei which are coupled to the electrons with the full hyperfine interaction determined by Feher have due to the small radio frequency saturation factor a very small Overhauser shift and are shifted more than 4 percent in their resonance frequency. For being able to measure even stronger coupled nuclei in the future, there have to be done further improvements in the experimental setup, especially as far as the generation of the radio frequency field is concerned. In conclusion the measurements showed that because of the spatial distribution of the donor nuclei and the coexistence of localized and delocalized electronic states there exist very different coupled phosphorus nuclei inside the material. The different couplings lead to a distribution in the paramagnetic shift and also to a distribution in the Overhauser shift which together are responsible for the unexpected lineshape.

A.5 Nitrogen in silicon carbide

This is the only sample for which a special sample holder was not made. The measurements therefore were carried out with the sample holders which were made for the silicon and the zinc oxide samples. The quality factors achieved were around 1200. Radiofrequency fields of more than four Gauss were achieved. It is known that the nitrogen donor is located at a carbon site. Because of the crystal's symmetry, there are two carbon sites. One of them has a cubic symmetry and the other one a hexagonal one. The site with the cubic symmetry is twice as abundant and has a higher hyperfine coupling.

A signal of the nitrogen donors was detected in the Overhauser measurements, but this signal is very weak and noisy. So systematic investigations of the signal were not possible. Because of the determined paramagnetic shift, the signal is assigned to the nitrogen on a cubic carbon site. The signal of the hexagonal site was not measured. Also the expected two signals for the ^{14}N -nucleus were not resolved.

Nevertheless silicon carbide could be an interesting material for further investigations with the central-nucleus Overhauser spectroscopy. In this thesis it was shown that such measurements are principally possible. For further investigations it is at least necessary to construct a sample holder suited for this sample.

A.6 Gallium in zinc oxide

The investigated sample is gallium doped and was investigated with the Overhauser technique before. In these measurements the signals of ^{67}Zn and ^{14}N could be detected. They are split due to the quadrupole interaction and the spectra were used to determine with high accuracy the electric field gradient at the corresponding nucleus. But signals of the gallium donor were not detected.

In this thesis the experiences of the investigations of the phosphorus doped silicon were used to increase the sensitivity of the equipment for the detection of the donor signals. Therefore a sample holder was constructed which fits to the size of the sample with which a radiofrequency field of more than four Gauss can be achieved. Because of that, the field strength is more than a factor of four higher than in the measurements mentioned above. The geometry of the sample allowed the construction of a narrow holder which therefore should guarantee a high quality factor of the cavity and as a result a high microwave field. Nevertheless the measured quality factor of this sample holder, with sample, is only 410. Shown by a comparison of the quality factor with the same holder but a different sample, the reason for this are the electric properties of the sample itself.

The ESR-measurements with this sample holder showed that the ESR-transition can be saturated easily. Unfortunately the determination of the microwave saturation factor was not possible. On the one hand the signal to noise ratios of the signals of the zinc nuclei are not good enough for a determination of the microwave saturation factor via the dependency of of the Overhauser shift signal's amplitude on the microwave power. And on the other hand investigations of the ESR-signal in [reis] showed that the line is not homogenous, so that a determination via a microwave power dependent investigation of the ESR line width is not possible. The quantitative determination of the hyperfine interaction is consequently also not possible.

The double resonance measurements with the improved sample holder showed additional signals compared to earlier investigations. Three lines are expected for both isotopes of gallium which each has a spin of $3/2$ due to the quadrupolar interaction. But at first sight the measured spectra only showed five additional lines. The sixth line was discovered when an assumed assignment of the lines to the different isotopes showed that the quadrupolar interaction must be larger than an estimation on the basis of the perturbation theory has predicted.

In order to proof the assignment the appropriate spin Hamilton operator was finally solved. Therefore a full diagonalization of the Hamilton operator had to be effected. This was done by assuming starting values for the unknown orientation of the crystal in the cavity, the paramagnetic shift and the quadrupolar coupling (electric field gradient). As a result the resonance frequencies of the different transitions are obtained which have to be compared with the experimental ones. In a next step the starting values were adapted in a way that the differences between the calculated frequencies and the experimental ones were minimized. By this an agreement could be obtained where the differences were only 200 ppm per line. This very good agreement shows on the one hand that the assignment of the line positions to the transitions was right and on the other hand it is an evidence for the detection of the gallium donor. Zinc oxide therefore is the first example which shows that the central nucleus Overhauser spectroscopy may lead to new findings with regard to highly doped semiconductors. As a result of the measurements the paramagnetic shift of the gallium donors as well as the quadrupolar coupling of the different isotopes were obtained:

$${}^{69}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 4.107 \text{ MHz} \quad (\text{A.2})$$

$${}^{71}\text{Ga} : \Delta\nu_q = 2.591 \text{ MHz} \quad (\text{A.3})$$

$${}^{69}\text{Ga} \text{ and } {}^{71}\text{Ga} : K = 4980 \text{ ppm.} \quad (\text{A.4})$$

A.7 Unknown donor in galliumnitride

Nominally undoped galliumnitride shows a background doping. The reason for this background doping is up to now not known. More than one nucleus is most probably responsible for this. It is assumed lately that the dominant donor is oxygen and that silicon only plays a minor role.

The sample which was investigated in this thesis shows a motional or exchange narrowed ESR-signal, so that it is suitable for Overhauser measurements. In measurements carried out by [reis] it was possible to detect both isotopes of gallium as well as the nitrogen ${}^{14}\text{N}$ nucleus. No spectrum of the donor nuclei has been obtained however.

For this thesis a sample holder for this specific sample was constructed. With this holder radiofrequency field strength of more than four Gauss and a quality factor of 2400 were achieved.

The high fields lead to highly complicated spectra with a multitude of lines. The reason for this are the harmonics of the radiofrequency sent out by the wire loop of the sample holder. They are able to produce lines at the n -th fraction of the nucleus' resonance frequency. These lines and the appearance of modulation sidebands make the interpretation of the spectra very difficult.

Fortunately the silicon nucleus as well as the oxygen nucleus have negative g -factors, whereas the nuclei of the host material have positive ones. This means that the corresponding lines can easily be distinguished.

The measurements showed no signs of a silicon signal. Nevertheless this is no proof that silicon is no donor in galliumnitride. This may become clear considering the before described measurements for silicon carbide: The nitrogen donor's signal could only hardly be detected.

Concerning the other possible donor oxygen, it was possible to obtain some signals, but the signal to noise ratio of the signals were very small and the results could not be secured unambiguously. Nevertheless, the spectra may be interpreted as a set of five lines as it is expected for a quadrupolar split spectrum of oxygen. The distance of the lines is similar. It is 37 kHz. If this splitting is compared with the one that is obtained in first order perturbation theory an electric field gradient of $8.67 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ can be calculated.

More measurements and a further improvement of the sample holder are necessary to prove these results. Alternatively the measurements can be repeated with samples, whose quality has meanwhile been improved.

A.8 Conclusion

In this thesis it was shown that donor nuclei can be detected with the help of the Overhauser technique. It was shown which requirements the equipment has to fulfill for this. Special attention was paid to the design of the sample holder.

Donor nuclei could be detected in phosphorus doped silicon, in nitrogen doped silicon carbide and gallium doped zinc oxide. The signal of the nitrogen nuclei could not be examined thoroughly due to the insufficient signal to noise ratio. The signal of the phosphorus nuclei was explained in great detail. It is caused by a distribution of the nuclei's resonance frequency. The reason for this distribution is the coexistence of localized and delocalized electron states in this strongly doped semiconductor. In zinc oxide the quadrupolar split spectra of the gallium donors were used to determine the electric field gradients at the nucleus position.

Anhang B

Danksagung

Bei folgenden Personen möchte ich mich bedanken. Sie haben zum Gelingen dieser Arbeit auf die eine oder andere Weise beigetragen. Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. G. Denninger zunächst einmal für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die stets gewährte wissenschaftliche Unterstützung. Danken möchte ich ihm jedoch auch für das herzliche Klima in seiner Arbeitsgruppe, die vielfältigen Diskussionen über Themen auch außerhalb des Gebietes der Physik und sein auch für alltägliche Belange stets offenes Ohr.
- Herrn Prof. D. Schweizer für die Übernahme des Mitberichts und die Bereitstellung der Si:P-Proben, die der Ausgangspunkt dieser Arbeit waren.
- Herrn Prof. M. Mehring für die Aufnahme an seinem Institut, in dem ich mich stets wohlfühlt habe.
- Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die konstruktive und freundliche Zusammenarbeit. Dies gilt ebenso für die Mitarbeiter der Tieftemperatur und der Elektronik-Werkstatt sowie der anderen Werkstätten.
- Meinen Kollegen Daniel Reiser, der mich als jungen Diplomanden in die magnetische Resonanz eingeführt hat, Thomas Reis, der mich in vielfältiger Weise mit seinem Wissen unterstützt hat und Thomas Fechner, der durch den Aufbau des FF-Locks eine wichtige Voraussetzung für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen schuf.
- Den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Hans-Jürgen Kümmerer, Christian Weinzierl, Markus Schulte, Klaus Hüftle, Ute Schuhmacher,... für die tolle Atmosphäre, die spannenden Gespräche, vielfältige Hilfe und die schöne Zeit.
- Den anderen Mitgliedern des 2. Physikalischen Instituts für vieles, insbesondere aber für die Kaffeerunde.
- Meinen Eltern und meiner Familie einfach für alles.
- Michaela Knittel für ihre Unterstützung und vor allem für ihre Liebe.

Anhang C

Lebenslauf

Name:	Marcus Johannes Vidal	
Geburtsdatum:	15. 07. 1970	
Eltern:	Johann Vidal und Sieglinde Vidal, geb. Heßlinger	
Geschwister:	Sabine Vidal und Susanne Vidal	
Familienstand:	ledig	
Schulausbildung:	1977-1981	Grundschule Stuttgart Hofen
	1981-1990	Gottlieb-Daimler-Gymnasium Stuttgart Bad-Cannstatt
Zivildienst:	1990-1991	Aktion Multiple Sklerose Erkrankter
Wiss. Ausbildung:	Okt. 1991-Okt. 1997	Physikstudium Universität Stuttgart
	Okt. 1996-Okt. 1997	Diplomarbeit 2. physik. Institut der Universität Stuttgart
	Juni 1998-Aug. 2002	Angestellter am 2. physik. Institut der Universität Stuttgart, Anfertigung der Dissertation
Beruf:	Seit September 2002	Angestellter der Robert Bosch GmbH, Entwicklung integriertes Videosystem