

**Strahlendefekte in Siliziumkarbid:**

**Untersuchungen mit optisch detektierter  
Elektronen-Paramagnetischer Resonanz**

Vom  
Fachbereich Physik  
der Universität Paderborn  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

von  
  
Thomas Lingner  
  
geboren in Marburg (Lahn)

1. Gutachter: Prof. Dr. J.-M. Spaeth  
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Overhof

Tag der Einreichung: 04.05.2001  
Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2001



## Inhalt

<b>Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Siliziumkarbid: Eigenschaften und Anwendungen</b> .....	<b>7</b>
1.1 Geschichte .....	7
1.2 Kristallstruktur .....	8
1.3 Elektrische und thermische Eigenschaften .....	11
1.4 Farbe und optische Eigenschaften .....	12
1.5 Kristallzucht .....	13
<b>2. Grundlagen</b> .....	<b>16</b>
2.1 Die Methoden der Elektronen-paramagnetischen Resonanz .....	16
2.2 Grundlagen der Elektronen-paramagnetischen Resonanz (EPR) .....	17
2.3 Der magnetische Zirkulardichroismus der Absorption (MCDA) .....	23
2.4 MCDA-EPR .....	25
2.5 Lumineszenz .....	26
2.6 Verwendete Geräte .....	29
2.7 Strahlungsarten .....	30
<b>3. Das Ausheilprodukt der Siliziumlücke in 6H-SiC</b> .....	<b>33</b>
3.1 Einleitung .....	33
3.2 Untersuchte Proben .....	36
3.3 Das EPR-Spektrum .....	37
3.4 MCDA und MCDA-EPR .....	40
3.5 Vorzeichen der Feinstrukturkonstanten .....	48
3.6 Einfluß der inäquivalenten Gitterplätze .....	49
3.7 Entstehung des Defektes .....	50
3.8 Hyperfeinstruktur .....	55
3.9 Interpretation der optischen Eigenschaften .....	58
3.10 Interpretation der Hyperfeinstruktur .....	61
3.11 Schlußfolgerung .....	66
<b>4. Die Siliziumlücke in SiC</b> .....	<b>67</b>
4.1 Einleitung .....	67
4.2 MCDA-Spektren der Siliziumlücke .....	69
4.3 MCDA-EPR-Messungen an der Siliziumlücke .....	71
4.4 Diskussion .....	73

<b>5. Die D1-Lumineszenz.....</b>	<b>75</b>
5.1 Einleitung .....	75
5.2 Lumineszenzmessungen an der D1-Lumineszenz in 4H-SiC .....	78
5.3 Lumineszenzmessungen an der D1-Lumineszenz in 6H-SiC .....	80
5.4 Das D1-Zentrum in unbestrahlten Proben.....	82
5.5 Magneto-optische Eigenschaften der D1-Lumineszenz .....	83
5.6 Diskussion.....	85
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>86</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>88</b>
Optische Spektren der Übergangsmetalle in SiC .....	88
Die Winkelabhängigkeit der P7-Spektren.....	94
Weitere Lumineszenzlinie neben der D1-Lumineszenz .....	99
Untersuchte Proben .....	100
Zusammenstellung bekannter Lumineszenzspektren in SiC.....	101
<b>Veröffentlichungen und Vorträge.....</b>	<b>104</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>111</b>

## Einleitung

Elektronische Bauelemente werden heute zu über 90% aus dem Halbleiter Silizium hergestellt. Die Grenzen dieses Standardmaterials sind jedoch schnell erreicht, wenn die Bauelemente bei besonders hohen Spannungen und Strömen, hohen Frequenzen, hohen Temperaturen und Strahlungsbelastungen arbeiten sollen. Man sucht deshalb intensiv nach alternativen Materialien, die sich besser für solche Anwendungen eignen. Siliziumkarbid (SiC) ist ein solches Material.

Siliziumkarbid ist ein Halbleiter mit einzigartigen physikalischen Eigenschaften. Es ist außerordentlich robust, strahlungsresistent und temperaturbeständig. Seine Wärmeleitfähigkeit übertrifft sogar die der Metalle. Die Ladungsträger in SiC haben eine hohe Beweglichkeit. Elektrische Felder zwischen verschiedenen Bereichen eines Bauelementes können wesentlich größer sein als in anderen Halbleitern, ehe es zu einem elektrischen Durchbruch kommt. Daher ist SiC besonders für Elektronik geeignet, die bei hohen Spannungen, extremen Temperaturen, hohen Frequenzen oder hohen Leistungen arbeitet.

Die Entwicklung von Bauelementen auf der Basis von SiC hat in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. SiC wird derzeit schon in Sendeanlagen und in Netzteilen, in Leuchtdioden und in der Sensortechnik eingesetzt.

Voraussetzung für die großtechnische Herstellung von Bauelementen sind ein ausreichend sauberes und einkristallines Ausgangsmaterial für die Waferproduktion, eine Technik zur gezielten Dotierung, die Möglichkeit, elektrische Kontakte anzubringen, und eine Technik, um verschiedene Bereiche eines Bauelements elektrisch gegeneinander zu isolieren.

Wafer aus SiC sind bereits erhältlich, wenn sie auch in Größe und Qualität noch weit hinter Siliziumwafern zurückstehen. Die Qualität der SiC-Wafer verbessert sich jedoch von Jahr zu Jahr. Trotzdem sind die Ausschußraten noch viel zu hoch. Polykristalline Bereiche, Sprünge und Versetzungen, und insbesondere kleine röhrenförmige Kanäle, die sogenannten Micropipes, beeinträchtigen die Funktion der Bauelemente. Außerdem sind die Konzentrationen ungewollter Verunreinigungen noch zu hoch.

SiC läßt sich im Gegensatz zu Silizium nur schwer durch Diffusion dotieren. Die Dotierstoffe müssen daher implantiert werden. Dazu werden die Dotieratome auf hohe Energien beschleunigt und in den Kristall „geschossen“. Bei diesem Implantationsprozeß entstehen jedoch zahlreiche zusätzliche Punktdefekte, die Strahlendefekte, welche die Wirksamkeit der Dotierstoffe z. T. wieder zunichte machen. Zu diesen Strahlendefekten gehören hauptsächlich Gitterlücken, Atome auf falschen Gitterplätzen (Antisites), Atome im Zwischengitter (Interstitials) und Agglomerate dieser Defekte.

Auch während des Kristallwachstums können solche Defekte entstehen. Man möchte ein schnelles Wachstum erreichen, aber je größer die Wachstumsgeschwindigkeit ist, desto mehr Fehler werden in das Gitter eingebaut. Solche intrinsischen Defekte entstehen auch, wenn der Kristall unter falschen Bedingungen (Temperatur, Temperaturgradient, Druck) gewachsen wird.

Strahlen- und intrinsische Defekte sind dann ein Problem, wenn sie elektrisch aktiv sind. Sie können dann die Lebensdauer der Ladungsträger verkürzen oder die Wirksamkeit einer Dotierung verringern. Manchmal stellt man Strahlendefekte sogar gezielt her, um isolierende Bereiche zu erzeugen, oder um die Lebensdauer der Ladungsträger z. B. in Hochfrequenzbauteilen gezielt zu verkürzen.

Durch thermisches Ausheilen nach der Implantation kann die Zahl der Strahlendefekte reduziert werden. Es gibt in SiC aber einige besonders temperaturbeständige Strahlendefekte, die selbst bei den höchstmöglichen Ausheiltemperaturen noch stabil sind. Einige Defekte entstehen sogar erst durch den Ausheilprozeß. Wenn man ihre mikroskopische Struktur und ihren Entstehungsprozeß kennt, könnte man Wege finden, sie zu vermeiden.

Es gibt also genug Gründe, mehr über diese Defekte zu erfahren. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Strahlendefekte zu identifizieren, ihre mikroskopische Struktur zu bestimmen, ihre elektrischen Eigenschaften zu beschreiben, ihre Entstehung und ihr Ausheilverhalten zu verstehen. Zu diesem Zweck wurden Strahlendefekte in SiC absichtlich durch hochenergetische Strahlung erzeugt und dann mit Hilfe verschiedener optischer Verfahren und magnetischer Resonanz untersucht.

# 1. Siliziumkarbid: Eigenschaften und Anwendungen

## 1.1 Geschichte

Um 1890 entdeckte E. G. Acheson SiC als Schleifmittel, das in seiner Härte nur noch von Diamant übertroffen wurde. Er nannte es Carborund. Wenig später entstand die erste Fabrik, in der SiC als Schleifmittel produziert wurde.

1893 entdeckte der spätere Nobelpreisträger Dr. Henry Moissan in den Fragmenten eines Meteoriten, der vor 50 000 Jahren in der Wüste von Arizona eingeschlagen war, ein glänzendes Mineral. Nach ausgedehnten Untersuchungen schloß er, daß es sich dabei um Siliziumkarbid handelte. 1905 bekam dieses Mineral ihm zu Ehren den Namen Moissanit, unter dem es bis heute unter Gemmologen bekannt ist.

Schon in den 60iger Jahren begann man sich für SiC als Halbleitermaterial zu interessieren. Aus dieser Zeit stammen die ersten grundlegenden Untersuchungen mit Elektronen-paramagnetischer Resonanz (EPR) und Lumineszenz. Besonders in der damaligen UdSSR begann man sich für Strahlendefekte in SiC zu interessieren. SiC galt als besonders widerstandsfähig gegen hochenergetische Strahlung und war damit für die Militär- und Weltraumtechnik interessant. Das Interesse an SiC erlosch jedoch bald wieder, da die Kristalle zu schlecht waren, um daraus Bauelemente in Großserie herzustellen.

In den 90iger Jahren gelang der Durchbruch in der Entwicklung von Bauelementen. Allmählich erreichte man Kristallqualitäten, die eine großtechnische Produktion auf der Grundlage von SiC möglich machte. Zudem gewann SiC als geeignetes Substrat für das Wachstum von Galliumnitrid (GaN) an Bedeutung, da seine Gitterkonstante gut zu der der Nitride paßt.

Erst 1995 schlug ein Diamantschleifer vor, aus SiC Edelsteine zu fertigen. Der hohe Brechungsindex, die große Härte und Temperaturstabilität sowie die optische Anisotropie erlauben die Fertigung von hochwertigen Edelsteinen, die in Brillanz und Feuer Diamanten übertreffen. Seit 1998 ist SiC unter der Bezeichnung Moissanit als Edelstein käuflich zu erwerben.

## 1.2 Kristallstruktur

Siliziumkarbid (SiC) ist ein kristalliner Verbindungshalbleiter aus zwei Elementen der vierten Hauptgruppe, Silizium und Kohlenstoff. Weitere Bezeichnungen für SiC sind Korund, Carborund und Moissanit. SiC kristallisiert in über 170 verschiedenen Strukturen, die man Polytypen nennt. Dieser Polytypismus, d. h. das Auftreten unterschiedlicher Kristallstrukturen bei gleicher chemischer Zusammensetzung, ist eine herausragende Eigenschaft des Halbleiters Siliziumkarbid. Allen Polytypen ist gemeinsam, daß jedes Siliziumatom vier Kohlenstoffnachbarn hat und jedes Kohlenstoffatom vier Siliziumnachbarn. Silizium- und Kohlenstoffatome sind dabei nahezu tetraedrisch zueinander angeordnet (Abbildung 1.2).

Grundbaustein jedes Polytypen ist die Si-C-Doppelschicht (Abbildung 1.1a). Sie besteht aus Si-C-Paaren, die in einem Dreiecksgitter angeordnet sind. Die verschiedenen Polytypen entstehen durch die unterschiedlichen Möglichkeiten, diese Doppelschichten übereinander zu stapeln. Die nächste Doppelschicht ist dabei stets so gegenüber der unteren Doppelschicht verschoben, daß ihre Atome genau über dem Schwerpunkt des Dreiecks liegen, das die Atome der unteren Doppelschicht bilden (Abbildung 1.1).

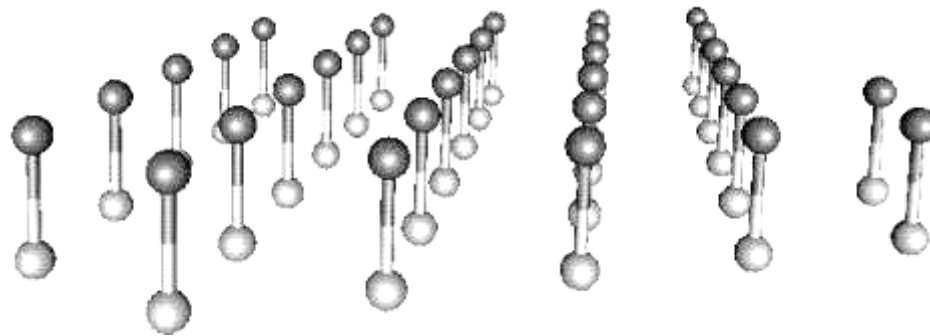
Die einfachsten Strukturen sind die kubische Zinkblendestruktur (3C-SiC) und die hexagonale Wurzitstruktur (2H-SiC). Diese Strukturen sind wegen ihrer Einfachheit besonders für Forschung und theoretische Berechnungen interessant. In 3C-SiC beispielsweise sind die nächsten Nachbarn eines jeden Atoms ideal tetraedrisch angeordnet. In der Praxis sind die einfachsten Polytypen jedoch schwierig zu züchten und daher eher selten.

Die am häufigsten gezüchteten Polytypen sind die hexagonalen 4H- und 6H-Strukturen, seltener die rhomboedrische 15R-Struktur. Hier ist im Gegensatz zur kubischen 3C-Struktur die tetraedrische Anordnung der Nachbarn eines Atoms leicht trigonal-pyramidal verzerrt. Man muß jetzt zwischen axialen (entlang der *c*-Achse) und basalen (an den drei Ecken der Basis der Pyramide) Nachbaratomen unterscheiden.

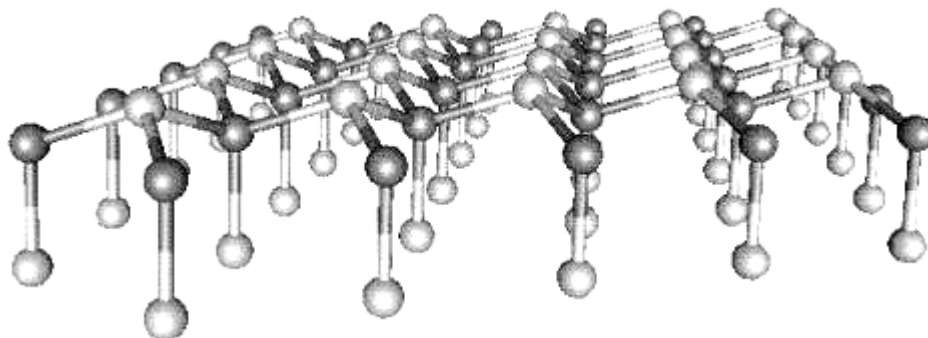
In den komplexeren Polytypen gibt es mehrere inäquivalente Kohlenstoff- und Siliziumplätze, die sich in der Umgebung ab der übernächsten Nachbarschale unterscheiden. Man unterscheidet hexagonale und quasikubische Plätze (Abbildung 1.2). Das Auftreten unterschiedlicher Einbauplätze macht SiC für die Untersuchung von Punktdefekten besonders interessant. Der gleiche Defekt kann im gleichen Material, aber in unterschiedlichen Kristallstrukturen und auf unterschiedlichen Einbauplätzen untersucht werden. Dadurch erhält man zusätzliche Informationen über den Einfluß der Umgebung des Defektes.



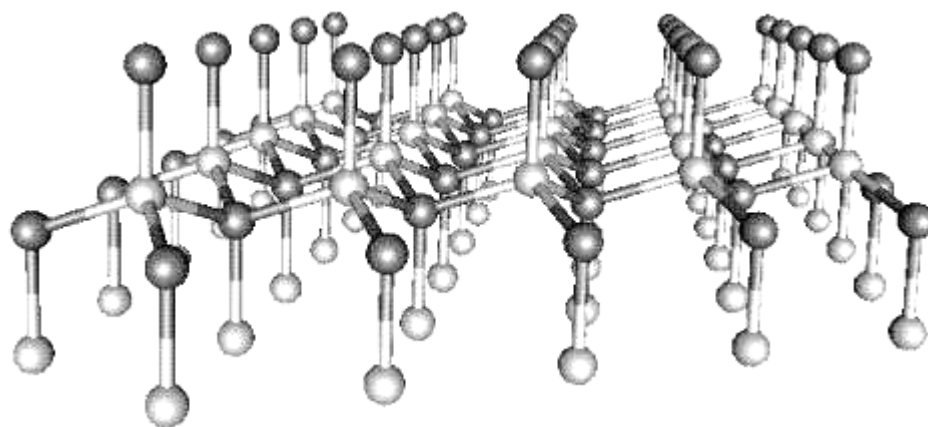
a)



b)



c)

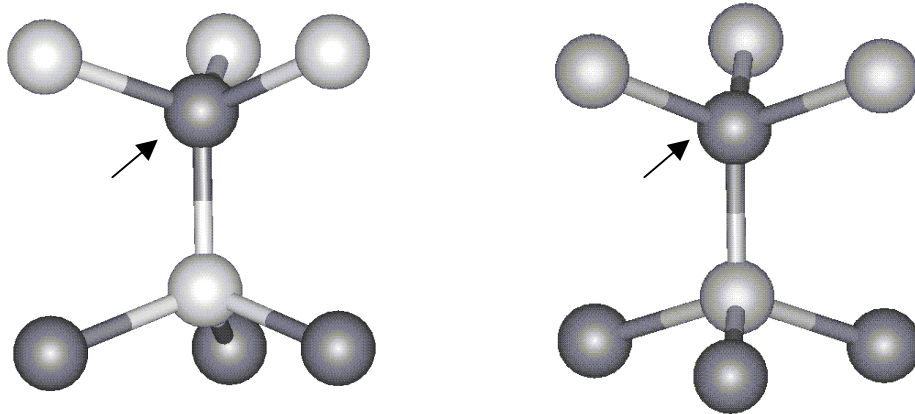


**Abbildung 1.1:** Aufbau eines SiC-Kristalls.

a) Die erste Doppelschicht aus Si-Atomen (hell) und C-Atomen (dunkel). Die Si-C-Paare bilden ein Dreiecksgitter.

b) Die nächste Schicht Si-Atome ist genau über dem Schwerpunkt der durch die untere Schicht gebildeten Dreiecke positioniert. Dadurch sind drei äquivalente Bindungen mit der C-Schicht möglich.

c) Die nächste Schicht C-Atome genau über den Si-Atomen vervollständigt die zweite Si-C-Doppelschicht. Ihre Si-C-Paare bilden ebenfalls ein Dreiecksgitter, auf dem die nächste Doppelschicht aufgebaut werden kann.



**Abbildung 1.2:** Kohlenstoff-Atom (Pfeil) auf hexagonalem Einbauplatz (links) und auf quasikubischem Einbauplatz (rechts) in SiC. Kohlenstoffatome sind dunkel, Siliziumatome hell dargestellt. Man beachte die unterschiedliche Orientierung der unteren drei Kohlenstoffatome.

Polytyp (R) (J)		Stapelfolge	Anzahl inäquivalenter Gitterplätze	Gitterparameter $a$ [Å] $c$ [Å]		Bandabstand [eV]	Hexagonalität [%]
2H	(h) <sub>2</sub>	AB	1x hexagonal	3.0763	5.0480	3.33	100
3C	(k)	ABC	1x kubisch	4.3596	4.3596	2.39	0
4H	(hk) <sub>2</sub>	ABCB	1x quasikubisch 1x hexagonal	3.073	10.053	3.26	50
6H	(hkk) <sub>2</sub>	ABCACB	2x quasikubisch 1x hexagonal	3.0806	15.1173	3.08	33
15R	(hkhkk) <sub>3</sub>	ABCAC BCABA CABCB	3x quasikubisch 2x hexagonal	2.986	12.691	2.99	40

**Tabelle 1.1:** Eigenschaften der wichtigsten SiC-Polytypen. Die Polytypen in der ersten Spalte werden nach Ramsdell (R) oder (J) Jagodzinski bezeichnet. Der Gitterparameter  $a$  bezeichnet den Abstand gleicher nächster Nachbarn in einer Ebene,  $c$  bezeichnet Höhe der Einheitszelle. Die Bandlücke ist für eine Temperatur von 2 K angegeben.

### 1.3 Elektrische und thermische Eigenschaften

Elektronische Bauelemente aus SiC können bei extrem hohen Temperaturen betrieben werden, ohne daß ihre Funktion durch intrinsische Leitfähigkeit wesentlich beeinträchtigt wird. Der Grund dafür liegt in der großen Bandlücke. Gleichzeitig hat SiC eine besonders hohe Wärmeleitfähigkeit, so daß die Verlustwärme eines Bauelements schnell abgeführt werden kann. Damit verringert sich der Aufwand für die Bauelementekühlung erheblich. Der Einsatz der noch recht teuren Bauelemente aus SiC lohnt sich in einigen Bereichen, z. B. in Sendeanlagen, schon seit langem.

Mit seiner großen Bandlücke eignet sich SiC zur Herstellung von UV-Detektoren, die für sichtbares Licht unempfindlich sind. Die Lumineszenzspektren von SiC liegen vielfach im sichtbaren Spektralbereich. Dadurch können beispielsweise blaue oder grüne Leuchtdioden aus SiC hergestellt werden.

SiC hat eine besonders hohe Durchbruchfeldstärke. Dadurch können Bauelemente wie Dioden, Transistoren und Thyristoren mit hohen Spannungen betrieben werden. Die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger macht SiC außerdem für den Einsatz in der Hochfrequenztechnik interessant.

Einen Eindruck von den Einsatzgebieten und dem Potential von SiC sowie vom aktuellen Stand der Technologie vermittelt folgende Auswahl aus Beiträgen zur „International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM) 1999“ (verschiedene Autoren):

- 2-inch Wafer sind kommerziell erhältlich
- 3-inch Wafer sind als Prototypen verfügbar
- semiisolierende Wafer mit  $>10^5 \Omega\text{cm}$ , Prototypen  $>10^9 \Omega\text{cm}$
- 5 kV Insulated Gate Bipolar Transistors (IGBT)
- 900 V / 2 A und 700 V / 6 A Thyristoren
- 2.6 kV / 12 A GTO Thyristor (Prototyp)
- 26 GHz Leistungstransistoren
- PIN-Dioden für 2.5-2.8 kV, derzeitiger Rekord (1999): ein 6.2 kV Prototyp
- bei 600 °C arbeitende Wasserstoff/Sauerstoff-Gassensoren
- 106 A/W UV-Lawinenfotodiode, unempfindlich für sichtbares Licht

Eigenschaft	4H-SiC	6H-SiC	GaAs	Si
Bandlücke [eV]	3.26	3.03	1.43	1.12
Durchbruchfeldstärke bei 1000 V [V/cm]	$2.2 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$
Wärmeleitfähigkeit [W/cm·K] bei Raumtemperatur	3.0-3.8	3.0-3.8	0.5	1.5
Elektronen-Sättigungsdriftgeschwindigkeit [cm/s] bei $E > 2 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$

**Tabelle 1.2:** Physikalische Eigenschaften von SiC im Vergleich mit anderen Halbleitern (nach CREE 2000).

## 1.4 Farbe und optische Eigenschaften

Die Bandlücke von SiC liegt bei über 3 eV. Überbandlicht hat daher Wellenlängen im ultravioletten Spektralbereich. Sichtbares Licht ist in den meisten Polytypen von SiC Unterbandlicht und kann nicht durch optische Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband absorbiert werden. Undotiertes SiC ist daher transparent. Eine Ausnahme bildet der Polytyp 3C. Seine Bandlücke liegt bei 2.39 eV. Blaues Licht wird daher in 3C-SiC als Überbandlicht absorbiert, und der Kristall erscheint infolgedessen gelb.

Bei Dotierung wird SiC farbig. Das liegt daran, daß Ladungsträger aus den Donatorniveaus unter Absorption von Licht in höhere Leitungsbänder übergehen können. Analoges gilt für Akzeptoren und Valenzbänder. Die Dotierung führt zu zusätzlichen Absorptionsbändern, die gelegentlich als „Biedermann-Absorptionsbänder“ (nach Biedermann 1965) bezeichnet werden. Sie sind um so stärker, je höher die Dotierung ist.

Ab einer Dotierung von etwa  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bemerkt man einen Farbschimmer. Kräftige Farben erreicht man mit Dotierungen von über  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Stark stickstoffdotiertes 6H-SiC zeigt beispielweise ein kräftiges bläuliches Grün („Ozeangrün“).

Die Lage der Donatorniveaus und die Struktur der höheren Leitungsbänder hängen vom Polytyp ab. Mit verschiedenen Polytypen und Dotierungen lassen sich daher unterschiedliche Farben erzeugen. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Edelsteinen (Moissanit) interessant. Bisher sind allerdings fast ausschließlich farblose und grüne (vermutlich 6H-SiC:N) Moissanite käuflich. Als farblos deklarierte Moissanite schimmern allerdings auch häufig schwach grünlich, was wohl auf eine schwache Stickstoff-Grunddotierung zurückzuführen ist. Die folgenden Farbgebungen sind für die Herstellung von Edelsteinen patentiert (Hunter Patent):

Polytyp	Dotierung	Farbe
6H-SiC	undotiert	farblos
4H-SiC	undotiert	farblos
6H-SiC	Al-dotiert (p-Typ)	blau
6H-SiC	hoch Al-dotiert	blau-violett
24R-SiC	N-dotiert (n-Typ)	blau-violett
6H-SiC	N-dotiert	grün
15R-SiC	N-dotiert	gelblich-grün
3C-SiC	N-dotiert	gelb-grün
3C-SiC	undotiert	gelb
8H-SiC	N-dotiert	gelb-orange
27R-SiC	N-dotiert	rot
4H-SiC	schwach N-dotiert	bräunlich

**Tabelle 1.3:** Durch Dotierung unterschiedlicher SiC-Polytypen erreicht man verschiedene Farbtöne. Dies ist besonders für die Herstellung von Edelsteinen aus SiC (Moissanit) interessant (Hunter Patent). Anhand der Farbe kann man auf einfache Art Hinweise auf Polytyp und Dotierung einer SiC-Probe erhalten.

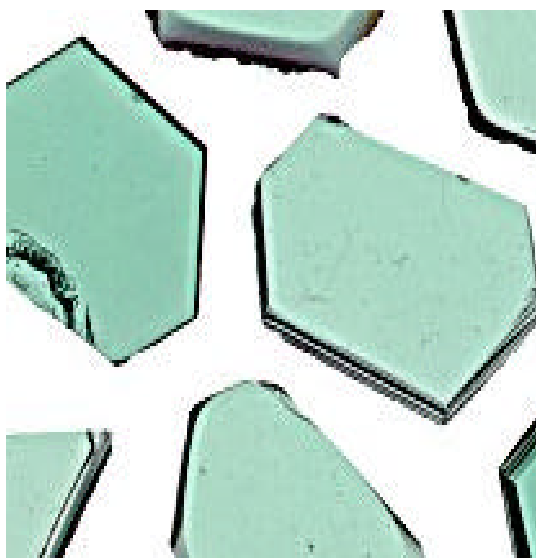
## 1.5 Kristallzucht

Siliziumkarbid sublimiert, bevor es schmilzt. Daher wird es nicht aus der Schmelze, sondern aus der Gasphase gezüchtet. Es gibt zwei Hauptansätze: Die Sublimationsverfahren und die chemische Abscheidung aus der Gasphase.

Bei den Sublimationsverfahren wird pulverförmiges oder polykristallines SiC auf über 2000 °C erhitzt, so daß es sublimiert. Auf einem Impfkristall, der auf niedrigerer Temperatur gehalten wird, wächst es wieder auf. Zu den Sublimationsverfahren zählen das Lely-Verfahren, das Sandwich-Verfahren und das PVT-Verfahren (*physical vapor transport*), auch modifiziertes Lely-Verfahren oder *seeded sublimation growth* genannt. Mit dem PVT-Verfahren züchtet man das Ausgangsmaterial für Wafer.

An der Optimierung des PVT-Verfahrens wird intensiv geforscht. Daher gibt es viele unterschiedliche Bauformen von PVT-Reaktoren. Das Prinzip ist jedoch immer ähnlich: In einem Graphittiegel befindet sich das Ausgangsmaterial, meist SiC-Pulver. Darüber befindet sich ein Transportgas. Oft wird Argon unter einem Druck von einigen Millibar verwendet. Am Deckel des Tiegels befindet sich ein Saatkristall. Der Tiegel wird mit einer Induktionsspule auf 2200-2400 °C erhitzt, so daß das Ausgangsmaterial sublimiert. Der Saatkristall wird gekühlt. Auf ihm wächst dann mit etwa 400 µm/h ein SiC Einkristall. Polytyp und Fehlerfreiheit des Kristalls werden durch den Druck des Transportgases, Orientierung, Qualität und Polytyp des Saatkristalls, Art und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und den Temperaturgradienten zwischen Ausgangsmaterial und Saatkristall bestimmt.

Problematisch sind Verunreinigungen, die aus dem Graphit des Tiegels in den Kristall gelangen. Über 60% des Kohlenstoffes im fertigen Kristall stammen u. U. nicht aus dem Ausgangsmaterial, sondern aus dem Graphit des Tiegels (Rohmfeld 2001), und damit gelangen auch die enthaltenen Verunreinigungen in den Kristall. So ist es nicht verwunderlich, daß man in unbehandeltem SiC häufig hohe Konzentrationen von Stickstoff und von Metallen, insbesondere Titan und Vanadium, findet.



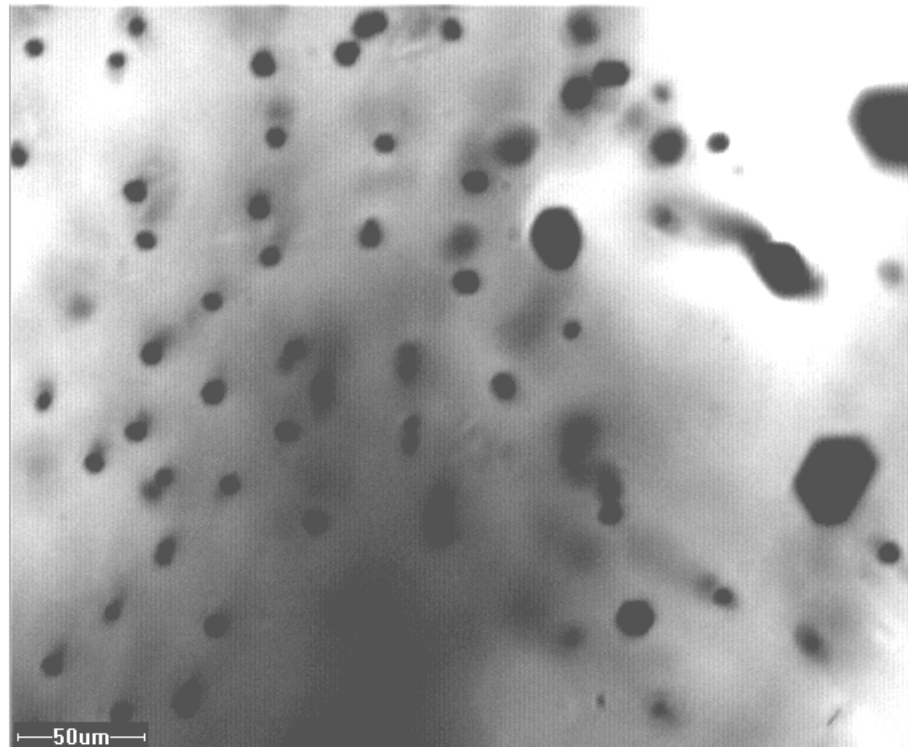
**Abbildung 1.3:** Einkristalline 6H-SiC-Plättchen, gezüchtet nach dem Lely-Verfahren (sog. Lely-platelets). Fläche ca. 50 mm<sup>2</sup>, Dicke ca. 0.5 mm, Preise um 10 DM/mm<sup>2</sup>, abhängig vom Polytyp (SiCrystal 2001).

Bei den chemischen Verfahren wird SiC aus kohlenstoff- und siliziumhaltigen Prozeßgasen auf einem Saatkristall abgeschieden. Oft werden Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) als Prozeßgase verwendet. Sie werden mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) verdünnt. Das Wachstum findet bei Gesamtdrücken von einigen 100 mbar und Temperaturen um  $1600^\circ\text{C}$  statt. Dabei werden Wachstumsraten von einigen Mikrometern pro Stunde erreicht. Das Mischungsverhältnis der Prozeßgase muß dabei sehr genau eingestellt werden.

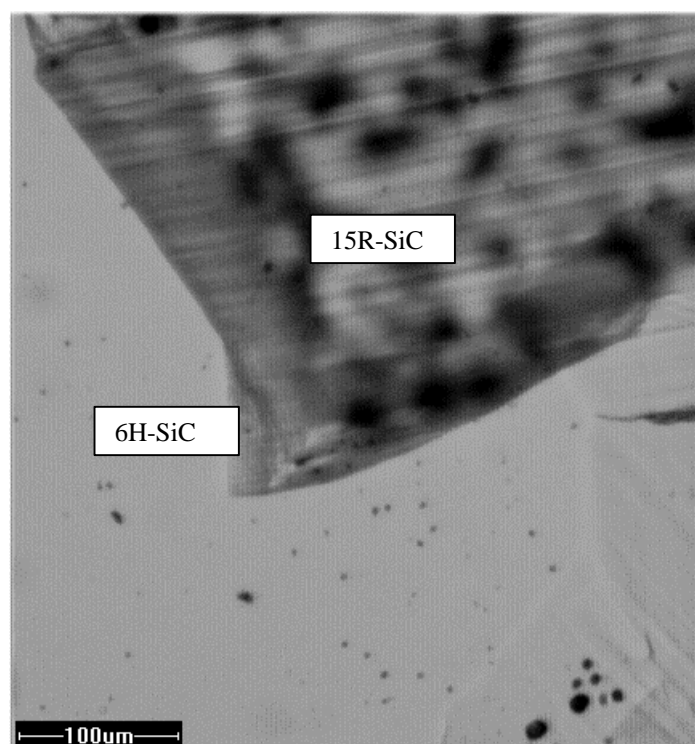
Ein großes Problem bei der Kristallzucht sind die sogenannten Micropipes (Abbildung 1.4). Das sind röhrenartige Defekte mit rundem oder sechseckigem Querschnitt, die einen Durchmesser von einigen Mikrometern haben und entlang der  $c$ -Achse wachsen. Sie können Längen von einigen Millimetern erreichen. Sie beeinträchtigen die Funktion von Bauelementen. Wenn sie in einem p-n-Übergang liegen, können sie beispielsweise die maximale Sperrspannung einer Diode stark herabsetzen. Die Zahl der Micropipes pro Flächeneinheit ist daher eines der wichtigsten Qualitätsmerkmale eines Wafers.

Die Fortschritte bei der Produktion von Wafern sind beachtlich. Im Jahr 1993 betrug die Dichte von Micropipes im Wafermaterial noch um  $100\text{ cm}^{-2}$ . 1996 waren es nur noch  $3\text{ cm}^{-2}$  und 1998 unter  $1\text{ cm}^{-2}$  (Tsvetkov 1998). Seit 1999 sind 2"-Wafer mit Micropipedichten von  $30\text{ cm}^{-2}$  und n- oder p-Dotierung (Stickstoff bzw. Aluminium) kommerziell erhältlich (Cree 1998).

Ein weiteres Problem bei der Kristallzucht, das man allmählich in den Griff bekommt, ist das Einwachsen von fehlorientierten Einschlüssen anderer Polytypen (Abbildung 1.5). Solche Bereiche sind nicht nur für die Bauelementherstellung unbrauchbar, sie können auch in der Materialforschung zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Daher ist es ratsam, insbesondere ältere Proben vorher auf solche Fehler zu prüfen.



**Abbildung 1.4:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer 6H-SiC Probe aus den späten 80iger Jahren (Probe 250, Siemens AG). Man erkennt viele Micropipes, Einschlüssen und verschiedene Kristallbaufehler.

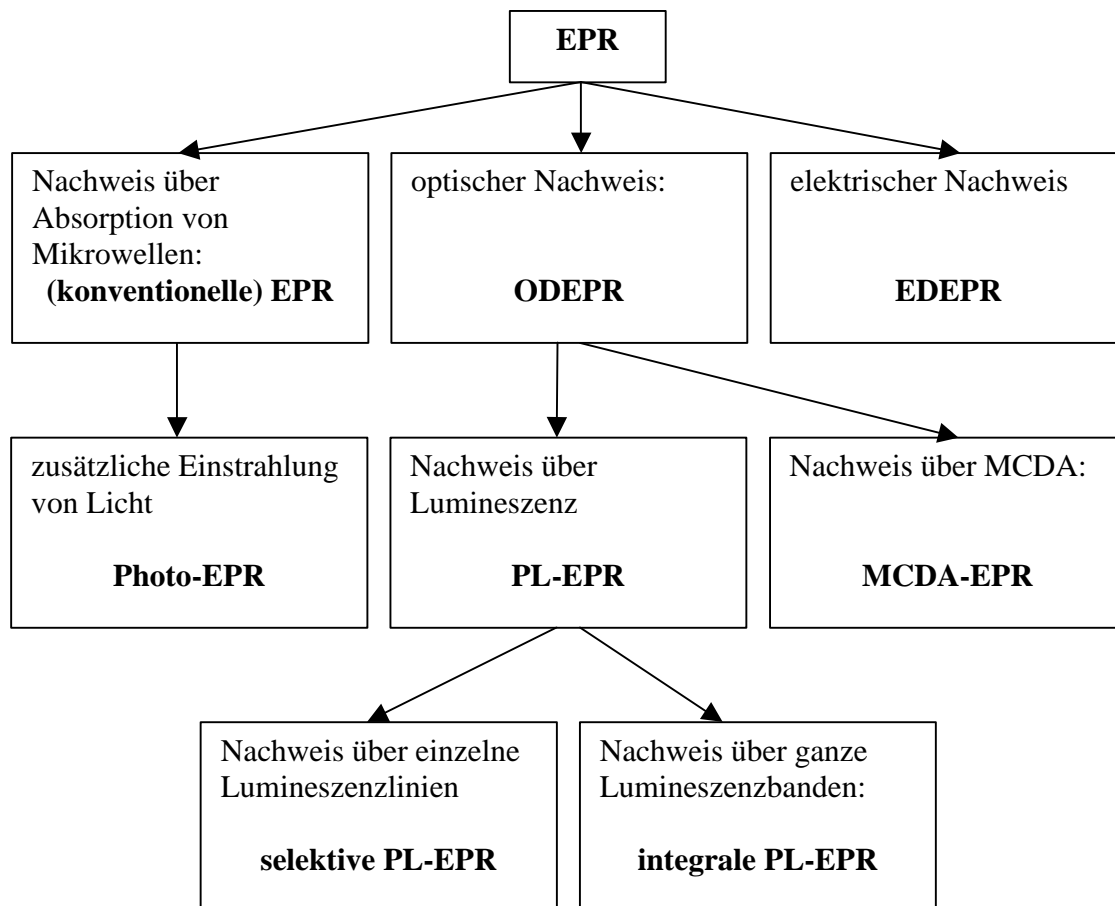


**Abbildung 1.5:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer älteren 6H-SiC-Probe (Probe 215/8, Siemens AG). Im unteren und linken Teil des Bildes das normale Probenmaterial mit einigen Verunreinigungen und Micropipes, im oberen und rechten Teil fehlorientierte Einschlüsse, vermutlich des Polytyps 15R.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Die Methoden der Elektronen-paramagnetischen Resonanz

Elektronen-paramagnetische Resonanz- (EPR-) Signale können auf verschiedenen Wegen detektiert werden (Abbildung 2.1). Die älteste Methode ist der Nachweis über die Absorption von Mikrowellenleistung. Für spezielle Meßaufgaben ist der optische Nachweis der EPR (ODEPR) eine besonders empfindliche und selektive Methode (Spaeth 1992). Ein relativ junges, noch selten angewendetes Verfahren ist der elektrische Nachweis über Leitfähigkeitsänderungen (EDEPR).



**Abbildung 2.1:** Die Familie der Meßmethoden der EPR.

Für Messungen mit PL-EPR und EDEPR werden durch Beleuchtung der Probe optisch angeregte Zustände von Punktdefekten besetzt, die anschließend rekombinieren. Für den optischen oder elektrischen Nachweis der EPR ist es dabei erforderlich, daß der EPR-Übergang die Rekombinationsrate ändert. Mit PL-EPR weist man die Änderung der Rekombinationsrate über strahlende Rekombinationskanäle (Lumineszenz) nach, bei der EDEPR über die Änderung der Konzentration freier Ladungsträger, also über eine Änderung der Leitfähigkeit.



Diese Verfahren sind besonders empfindlich auf angeregte Zustände, deren Rekombination zumindest teilweise spinverboten ist. Zu solchen Defektsystemen zählen Donator-Akzeptor-Paare, Triplett-Exzitonen, angeregte Triplett-Zustände tiefer Defekte, aber auch angeregte Zustände von 3d- oder 4f-Schalen der Übergangsmetalle.

EPR und MCDA-EPR eignen sich dagegen besonders für die Messung von Grundzuständen (Spaeth 1992). Strahlt man zusätzlich Licht ein (Photo-EPR), so können auch langlebige angeregte Zustände gemessen werden.

## 2.2 Grundlagen der Elektronen-paramagnetischen Resonanz (EPR)

### Resonanzbedingung für ein Elektron

Ein Drehimpuls  $\mathbf{j}$  mit dem Betrag

$$|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad j: \text{Drehimpulsquantenzahl} \quad (\text{Gleichung 2.1})$$

hat in Bezug auf eine Vorzugsrichtung ( $\mathbf{e}_z$ )  $2j+1$  Einstellmöglichkeiten mit den z-Komponenten

$$j_z = m_j \hbar; \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j \quad (\text{Gleichung 2.2})$$

Mit dem Drehimpuls ist ein magnetisches Moment

$$\mathbf{i}_j = -\gamma \cdot \mathbf{j} \quad \gamma: \text{gyromagnetisches Verhältnis} \quad (\text{Gleichung 2.3})$$

verbunden. Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  wird zum dimensionslosen gyromagnetischen Faktor  $g_j$ , wenn man den Drehimpuls  $\mathbf{j}$  in Einheiten von  $\hbar$  und das magnetische Moment in Einheiten des Bohrschen Magnetons  $\mu_B$  angibt. Das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = e\hbar/(2m_0) = 9.274015 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (\text{Gleichung 2.4})$$

ist das magnetische Moment eines Elektrons auf der ersten Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms. Damit ergibt sich:

$$\frac{\mathbf{i}_j}{\mu_B} = -g_j \frac{\mathbf{j}}{\hbar} \quad (\text{Gleichung 2.5})$$

Der Landé-Faktor  $g_j$  ist gegeben durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (\text{Gleichung 2.6})$$

Für reinen Bahnmagnetismus ( $j = l, s = 0$ ) ist  $g_j = g_l = 1$ , für reinen Spinmagnetismus ist  $g_j = g_s = 2$ . Für ein Freies Elektron ergibt sich unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturterme  $g_e = 2.0023$ .

Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_j$  hat die z-Komponente

$$(\hat{\mathbf{i}}_j)_z = -g_j \mu_B \frac{(\mathbf{j})_z}{\hbar} = -g_j \mu_B m_j \quad (\text{Gleichung 2.7})$$

In einem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$  führt dies zu einer Energie

$$E = -\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{B} = -(\hat{\mathbf{i}}_j)_z B_0 = g_j \mu_B m_j B_0 \quad (\text{Gleichung 2.8})$$

Für reinen Spinmagnetismus ( $m_j = m_s = \pm 1/2$ ) ergeben sich zwei Energieniveaus mit einer Energiedifferenz

$$\Delta E = g_s \hbar \mu_B B_0. \quad (\text{Gleichung 2.9})$$

Magnetische Dipolübergänge zwischen diesen Niveaus können durch ein magnetisches Wechselfeld mit der Frequenz  $\nu$  herbeigeführt werden, falls

$$h \cdot \nu = g_s \hbar \mu_B B_0. \quad (\text{Gleichung 2.10})$$

Dies ist die Resonanzbedingung der EPR.

### Bahnmoment und Anisotropie des g-Faktors

Bei Punktdefekten in Kristallen ist oft das Bahnmoment durch das anisotrope elektrostatische Feld der Gitterumgebung (Kristallfeld) ausgelöscht (sogenanntes „orbital quenching“), und es liegt fast reiner Spinmagnetismus vor. Der g-Faktor liegt dann nahe bei 2.

Ein äußeres Magnetfeld kann jedoch die Bahnmoment-Auslöschung zum Teil wieder aufheben, so daß eine magnetisch wirksame Bahnmoment-Komponente  $L_z^{\text{eff}}$  auftritt.  $L_z^{\text{eff}}$  ist in erster Näherung dem Magnetfeld proportional und führt zu einer magnetischen Zusatzenergie

$$\Delta E_L = -\frac{\ddot{e}}{\ddot{A}} \hbar \mu_B B_0, \quad (\text{Gleichung 2.11})$$

wobei  $I$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und  $D$  die Kristallfeldaufspaltung ist. Die EPR-Resonanzbedingung wird damit zu

$$\begin{aligned} h \cdot \nu &= g_s \hbar \mu_B B_0 - \frac{\ddot{e}}{\ddot{A}} \hbar \mu_B B_0 \\ &= \left( g_s - \frac{\ddot{e}}{\ddot{A}} \right) \hbar \mu_B B_0 \\ &= g \hbar \mu_B B_0 \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 2.12})$$

mit einem effektiven g-Faktor  $g = g_s - I/D$ .

Der Term  $I/D$  ist von der Richtung des Magnetfeldes in bezug auf die Symmetrieachsen des Kristallfeldes abhängig. Damit wird  $g$  ein Tensor mit den Komponenten  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  in seinem Hauptachsensystem bzw. für axiale Symmetrie:

$$g_{//} = g_{zz}; \quad g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} \quad (\text{Gleichung 2.13})$$

Im Falle axialer Symmetrie lautet die Resonanzbedingung (Gleichung 2.12) für einen Winkel  $\theta$  zwischen Magnetfeld und Hauptachse des Kristallfeldes:

$$h \cdot i = g \mu_B B_0 \quad \text{mit} \quad g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \quad (\text{Gleichung 2.14})$$

## Feinstruktur

Bei paramagnetischen Zentren mit mehreren Elektronenspins und einem resultierenden Gesamtspin  $S > 1/2$  sind zwei Fälle möglich:

1. Wenn die Spins hinreichend weit voneinander entfernt sind, wechselwirken sie wie zwei magnetische Punktdipole. Die Wechselwirkung nimmt mit der dritten Potenz des Abstandes ab. Daher kann der Abstand der Spins aus der Stärke der Wechselwirkung bestimmt werden.
2. Wenn sich die Spins in geringem Abstand befinden, koppelt zusätzlich die Spin-Bahn-Wechselwirkung die Spins.

In beiden Fällen läßt sich u. U. eine Feinstrukturaufspaltung der EPR-Spektren beobachten, die durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{ss} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D}' \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (\text{Gleichung 2.15})$$

mit dem Feinstrukturtenor

$$\mathbf{D}' = \frac{1}{3} \text{sp}(\mathbf{D}') \mathbf{1} + \mathbf{D} \quad (\text{Gleichung 2.16})$$

von dem der isotrope Anteil  $\frac{1}{3} \text{sp}(\mathbf{D}') \mathbf{1}$  keinen Einfluß auf die EPR-Spektren hat und im folgenden weggelassen wird. Der spurlose, anisotrope Anteil  $\mathbf{D}$  läßt sich in seinem Hauptachsensystem (das nicht notwendigerweise mit dem Hauptachsensystem des  $g$ -Tensors übereinstimmen muß) durch die Parameter  $D$  und  $E$  ausdrücken:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 2.17})$$

Damit ergibt sich

$$\hat{H}_{ss} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{Gleichung 2.18})$$

mit der axialsymmetrischen Feinstrukturkonstanten  $D$  und dem Anisotropieparameter  $E$ . Der Anisotropieparameter  $E$  entfällt bei axialer, hexagonaler, tetragonaler und trigonaler Symmetrie.

## Feinstruktur von Spin-Triplett-Systemen

Der Triplett-Zustand lässt sich durch einen Gesamtspin  $S = 1$  beschreiben, der als Ganzes im Magnetfeld quantisiert wird. Der Triplett-Zustand spaltet so im Magnetfeld in drei Zustände mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_S = 0, \pm 1$  auf.

Die Feinstrukturwechselwirkung hebt die dreifache Entartung des Triplett-Zustandes ohne äußeres Magnetfeld auf. Daher wird dieser Effekt oft auch als Nullfeld-aufspaltung bezeichnet. Der Spin-Hamilton-Operator für ein System mit Feinstrukturwechselwirkung lautet im einfachsten Fall:

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (\text{Gleichung 2.19})$$

In seinem Hauptachsensystem (x,y,z) hat der Feinstrukturtenor  $\mathbf{D}$  nur die drei Diagonalelemente  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$  und  $D_{zz}$ , wobei man seine Spur willkürlich zu Null setzt:

$$sp(\mathbf{D}) = D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0 \quad (\text{Gleichung 2.20})$$

Die Spur des D-Tensors bedeutet nur eine additive Konstante zur Gesamtenergie des Triplett-Systems, die in dieser Diskussion vernachlässigt werden kann. Damit reichen zwei Konstanten für die Beschreibung von  $\mathbf{D}$  im Hauptachsensystem aus.

Mit der Wahl

$$\begin{aligned} D_{xx} &= -\frac{1}{3}D + E \\ D_{yy} &= -\frac{1}{3}D - E \\ D_{zz} &= +\frac{2}{3}D \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 2.21})$$

lässt sich dann der Hamiltonoperator im Hauptachsensystem des Feinstrukturtenors so ausdrücken:

$$\hat{H}_{FS} = D \cdot \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{S}}^2 \right] + E \cdot \left[ \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right] \quad (\text{Gleichung 2.22})$$

oder, da  $\hat{\mathbf{S}}^2 = S(S+1)$ :

$$\hat{H}_{FS} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[ \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right] \quad (\text{Gleichung 2.23})$$

$D$  ist dann der axialsymmetrische Teil, und  $E$  ist der Asymmetrieparameter der Feinstrukturwechselwirkung.

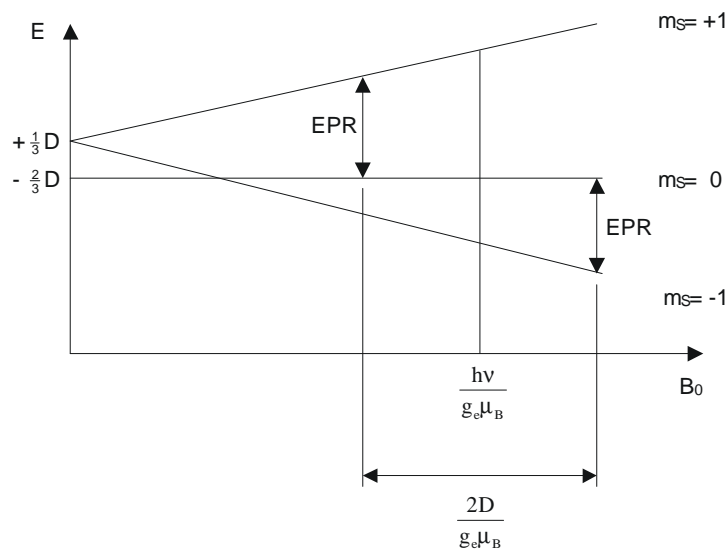
Falls die Feinstrukturwechselwirkung klein gegen die Zeeman-Aufspaltung ist und man nur axiale Symmetrie annimmt (d.h.  $E = 0$ ), dann lautet die Lösung für die Energieeigenwerte des Triplett-Systems im Magnetfeld in erster Ordnung Störungsrechnung (unter Einbeziehung des Elektronen-Zeeman-Terms):

$$E = g_e \mu_B B_0 m_s + \frac{D}{6} [3 \cos^2(\theta) - 1] \cdot [3m_s^2 - S(S+1)] \quad (\text{Gleichung 2.24})$$

mit dem Winkel  $\theta$  zwischen der Hauptachse  $z$  des Feinstrukturensors und der Richtung des statischen Magnetfeldes  $B_0$ .

Abbildung 2.2 zeigt das Energieniveauschema im statischen Magnetfeld für den Fall  $S = 1$  und  $\theta = 0^\circ$ . Zur Energie der Zustände  $m_S = +1$  und  $m_S = -1$  wird der Wert  $1/3 D$  addiert, vom Zustand  $m_S = 0$  wird der Wert  $2/3 D$  abgezogen. Insgesamt sind die Zustände also um den Wert  $D$  aufgespalten.  $D$  kann positive und negative Werte haben.

Für das EPR-Signal bedeutet dies, daß die beiden möglichen EPR-Linien, die ohne Nullfeldaufspaltung beide bei dem gleichen Magnetfeld zu finden wären, jetzt symmetrisch zu diesem Wert aufgespalten sind. Je größer  $D$  ist, desto größer ist die Aufspaltung. Bei einem Winkel  $\theta$  von  $54.7^\circ$  fallen die EPR-Linien zusammen, da dann der Term  $3 \cos^2 \theta - 1$  in Gleichung 2.24 zu Null wird.



**Abbildung 2.2:** Energieniveauschema eines Triplett-Systems im statischen Magnetfeld  $B_0$  für  $B \parallel c$ . Die beiden erlaubten EPR-Übergänge sind eingezeichnet.

## Hyperfeinstruktur

Die magnetische Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Elektron und den magnetischen Momenten des zentralen Atomkerns bezeichnet man als Hyperfeinwechselwirkung. Die Wechselwirkung mit anderen Kernen in der Defektumgebung nennt man häufig Superhyperfeinwechselwirkung. Insbesondere bei Strahlen- und intrinsischen Defekten, bei denen keine Fremdatome als Zentralatome beteiligt sind, ist diese Unterscheidung nicht immer sinnvoll. Deshalb soll die Wechselwirkung mit Kernspins im folgenden durchgängig als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet werden.

Mit den normalerweise verwendeten Mikrowellenfrequenzen mißt man EPR-Signale bei Magnetfeldern von 300 mT und mehr. Damit arbeitet man in den meisten Fällen im Hochfeldbereich, d. h. das von außen angelegte Feld ist groß gegen die inneren Felder durch die Atomkerne. Elektronenspin und Kernspin sind dann entkoppelt und stellen sich unabhängig voneinander zum äußeren Magnetfeld ein. Der Hyperfeinstruktur-Term

$$\hat{H}_{HF} = \hat{I}_0 \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{S} \quad (\text{Gleichung 2.25})$$

beschreibt die Wechselwirkung eines Kernes mit dem Elektronenspin. Im isotropen Fall, und wenn die Hyperfeinwechselwirkung klein gegen den Elektronen-Zeeman-Term ist, ergeben sich in erster Ordnung die Eigenwerte

$$E = a m_I m_S \quad (\text{Gleichung 2.26})$$

mit der Feinstrukturkonstanten  $a$ . Im anisotropen Fall kann man den Feinstrukturtensor in einen isotropen Anteil und in einen anisotropen spurlosen Tensor  $\mathbf{B}$  zerlegen:

$$\mathbf{A} = a \cdot \mathbf{1} + \mathbf{B} \quad (\text{Gleichung 2.27})$$

In der Einteilchennäherung wird der Skalar  $a$  als Fermi-Kontaktterm bezeichnet. Er ist proportional zur Spindichte des ungepaarten Elektrons am Kernort. Der Tensor  $\mathbf{B}$  kann in seinem Hauptachsensystem durch zwei skalare Größen  $b$  und  $b'$  dargestellt werden:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -b + b' & 0 & 0 \\ 0 & -b - b' & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 2.28})$$

Die Größen  $b$  und  $b'$  sind dann ein Maß für die Anisotropie der Feinstrukturwechselwirkung.

Hyperfeinwechselwirkungen (HF-Wechselwirkungen) mit einem Kern mit dem Kernspin  $I = 1/2$  führen im einfachsten, isotropen Fall dazu, daß anstatt einer EPR-Linie, die ohne HF-Wechselwirkungen beobachtet würde, nun zwei um den Betrag

$$\Delta B = \frac{a}{g_e \mu_B} \quad (\text{Gleichung 2.29})$$

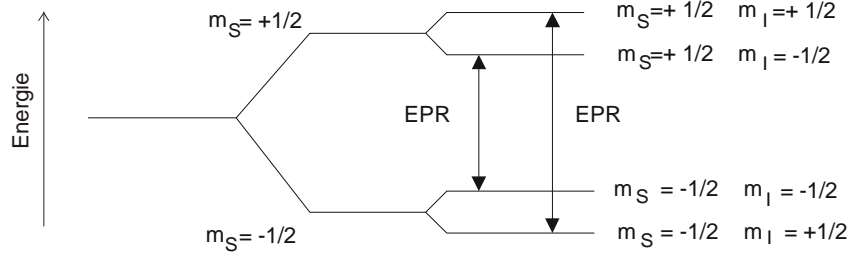
aufgespaltene Linien an den Positionen

$$B_0(m_I = -1/2) = \frac{(h\nu + a/2)}{g_e \mu_B} \quad (\text{Gleichung 2.30})$$

und

$$B_0(m_I = +1/2) = \frac{(h\nu - a/2)}{g_e \mu_B} \quad (\text{Gleichung 2.31})$$

gemessen werden.



**Abbildung 2.3:** Beispiel für die Aufspaltung der Energieniveaus eines Systems mit einem Elektronenspin  $S = 1/2$  und einem Kernspin  $I = 1/2$  im statischen Magnetfeld. Von links nach rechts ist zuerst die Aufspaltung durch den Elektronenspin, entsprechend den Eigenwerten von  $H_{EZ}$ , und darauf die Aufspaltung durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Magnetfeld des Kernspins, entsprechend den Eigenwerten von  $H_{HF}$ , dargestellt. Die beiden eingezeichneten EPR-Übergänge sind nach den Auswahlregeln  $\Delta m_S = \pm 1$ ;  $\Delta m_I = 0$  erlaubt. Bei konstanter Mikrowellenfrequenz ergeben sich EPR-Linien bei zwei verschiedenen Magnetfeldern, die sich um den Wert  $a/(g\mu_B)$  unterscheiden.

Der Kern-Zeeman-Term

$$\hat{H}_{NZ} = g_I \mu_n \hat{I} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (\text{Gleichung 2.32})$$

beschreibt die Wechselwirkung des Kernspins des Zentralkernes mit dem äußeren Magnetfeld.  $g_I$  ist der g-Faktor des Zentralkernes.  $\mu_n$  ist das Kern-Magneton. Analog zum Elektronen-Zeeman-Term hat er die Eigenwerte

$$E_{NZ} = g_I \mu_n B_0 m_I \quad (\text{Gleichung 2.33})$$

mit der magnetischen Quantenzahl  $m_I = -I, -I+1, \dots, I$ .

Berücksichtigt man mehrere Nachbarkerne mit ihren Hyperfeintermen (Gleichung 2.25) und Kern-Zeeman-Termen (Gleichung 2.32), so lassen sich die Wechselwirkungen zum Superhyperfeinstruktur-Term

$$\hat{H}_{SHF} = \sum_i (\hat{I}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{S}} - g_i \mu_n \mathbf{B}_0 \cdot \hat{I}_i) \quad (\text{Gleichung 2.34})$$

zusammenfassen. Der Index  $i$  läuft dabei über die relevanten Nachbarkerne.

## 2.3 Der magnetische Zirkulardichroismus der Absorption (MCDA)

Der MCDA wird gemessen, indem man den Unterschied in der von der Probe transmittierten Lichtintensität zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht detektiert. Dabei wird ein statisches Magnetfeld angelegt, wobei die Ausbreitungsrichtung des Lichtes parallel zur Richtung des Magnetfeldes gewählt wird (Spaeth 1992). Man beleuchtet die Probe mit (fast) monochromatischem Licht, das durch eine Kombination aus einem Linearpolarisator und einem akusto-optischen Quarzmodulator (Jasperson 1969, Baldachini 1972) abwechselnd rechts- und linkszirkular polarisiert wird. Die Differenz der transmittierten Lichtintensität rechts- und linkszirkularer Polarisation wird dann phasenempfindlich detektiert und durch die Intensität des Gleichlichtsignals geteilt. Man erhält so das MCDA-Signal

$$MCDA = \frac{I_r - I_l}{I_a} \quad (\text{Gleichung 2.35})$$

mit:

- $I_r = I_0 e^{-\alpha_r d}$  von der Probe durchgelassene Intensität rechtszirkularer Polarisation
- $I_l = I_0 e^{-\alpha_l d}$  von der Probe durchgelassene Intensität linkszirkularer Polarisation
- $I_a = \frac{I_r + I_l}{2}$  mittlere von der Probe durchgelassene Intensität (Gleichlichtsignal)
- $I_0$  : auf die Probe treffende Lichtintensität
- $\alpha_r, \alpha_l$  : Absorptionskoeffizienten für rechts- bzw. linkszirkular polarisiertes Licht
- $d$  : Dicke der Probe

Das MCDA-Signal setzt sich i. d. R. aus verschiedenen Anteilen zusammen:

- Die Doppelbrechung eines Kristalls wie SiC kann einen großen Untergrund liefern, der dazu stark winkelabhängig ist.
- Innere Übergänge von Defekten können einzelne scharfe MCDA-Linien liefern.
- Diese MCDA-Linien können paramagnetische und diamagnetische Anteile haben.
- Übergänge von Defektniveaus in z. B. das Leitungsband können eine breite MCDA-Linie liefern.

Der Grundzustand eines Defektes mit dem effektiven Spin  $S$  spaltet im Magnetfeld in  $2S+1$  Zeeman-Niveaus auf. Die Besetzung dieser Niveaus wird durch Magnetfeld und Temperatur bestimmt. Die Energiedifferenz zwischen den Zeeman-Niveaus beträgt, wenn man nur den Hauptanteil (den Elektronen-Zeeman-Term) betrachtet:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{Gleichung 2.36})$$

Maßgeblich für die Spinpolarisation ist das Verhältnis

$$x = \frac{g_e \mu_B B_0}{k_B T} \quad (\text{Gleichung 2.37})$$

Die Spinpolarisation des Grundzustandes wird im thermischen Gleichgewicht durch die Brillouin-Funktion

$$B_S(x) = \frac{1}{S} \left[ \left( S + \frac{1}{2} \right) \coth \left( \left( S + \frac{1}{2} \right) \cdot x \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{x}{2} \right) \right] \quad (\text{Gleichung 2.38})$$

beschrieben.  $S$  ist hierbei der effektive Spin des Grundzustandes.

Der paramagnetische Anteil des MCDA hängt also von Temperatur, Magnetfeld und effektivem Spin ab. Der diamagnetische Anteil ist dagegen temperaturunabhängig und proportional zum äußeren Magnetfeld. Er entsteht durch nichtaufgelöste Zeeman-Aufspaltungen der angeregten Zustände (Mollenauer 1972).

Mißt man die Intensität des MCDA-Signals bei unterschiedlichen Magnetfeldern und unterschiedlichen Temperaturen, dann kann man sie so miteinander verrechnen, daß der diamagnetische Anteil eliminiert wird (Spaeth 1992). Dieses Verfahren wurde erstmals von Görger et al (Görger 1988) an einem Vanadium-Defekt in GaAs durchge-



führt. Damit läßt sich dann der effektive Spin  $S$  des Grundzustandes bestimmen. Man berechnet dazu den Wert

$$R_{\text{exp}} = \frac{MCDA(B_1, T_1) - MCDA(B_1, T_2)}{MCDA(B_2, T_1) - MCDA(B_2, T_2)} \quad (\text{Gleichung 2.39})$$

und vergleicht ihn mit dem Wert

$$R_{\text{theo}} = \frac{B_S(B_1, T_1) - B_S(B_1, T_2)}{B_S(B_2, T_1) - B_S(B_2, T_2)} \quad (\text{Gleichung 2.40})$$

für verschiedene Werte von  $S$ . Dann prüft man, für welchen effektiven Spin  $S$  die Werte  $R_{\text{exp}}$  und  $R_{\text{theo}}$  am besten übereinstimmen.

## 2.4 MCDA-EPR

Sättigende EPR-Übergänge zwischen den im Magnetfeld aufgespaltenen Zeeman-Niveaus verändern deren Besetzungszahlen und damit die Spinpolarisation. Da der paramagnetische Anteil des MCDA proportional zur Spinpolarisation ist, kann man so die EPR-Übergänge über den MCDA nachweisen (Spaeth 1992). I. d. R. verringern die EPR-Übergänge den MCDA. In bestimmten Fällen, wenn die Besetzung der Zeeman-Niveaus vom thermischen Gleichgewicht abweicht, können die EPR-Übergänge den MCDA auch verstärken.

MCDA-EPR-Messungen haben bei der Untersuchung von Strahlendefekten gegenüber PL-EPR-Messungen einige Vorteile. PL-EPR wird über die strahlende Rekombination von Ladungsträgern detektiert. Bestrahlte Proben weisen aber häufig eine große Zahl verschiedenartiger Defekte auf, die als Rekombinationszentren wirken können. Diese Rekombinationszentren konkurrieren miteinander. Manche Lumineszenzspektren werden möglicherweise wegen zu geringer Intensität nicht gefunden, da ein anderes Rekombinationszentrum wesentlich effektiver ist. Außerdem können PL-EPR-Signale, die von effektiven Rekombinationszentren herrühren, auch in anderen Lumineszenzen detektiert werden, oft als negative, möglicherweise aber auch als positive Signale (Davies 1983). Dies kann zu Fehlinterpretationen führen.

Bei optischen Übergängen zwischen verschiedenen Energieniveaus desselben Defektes (*intra-center-transitions*), wie sie bei Strahlendefekten häufig auftreten, findet man häufig MCDA-Linien bei der gleichen Wellenlänge wie die Lumineszenzlinien. Mißt man in solchen MCDA-Linien MCDA-EPR-Signale, so können keine anderen Defekte beteiligt sein wie bei der PL-EPR. Damit ist die Zuordnung des EPR-Signals zum optischen Übergang eindeutig.

Ein weiterer Vorteil der MCDA-EPR-Technik gegenüber der PL-EPR ist der, daß bei MCDA-Messungen relativ hohe Lichtintensitäten möglich sind, so daß eine Begrenzung durch die Detektorempfindlichkeit entfällt. Das MCDA-Signal ist ein Maß für die Spinpolarisation des Grundzustandes, aus dem die Absorption erfolgt. Unter Sättigungsbedingungen kann die Spinpolarisation u. U. durch das EPR-Signal bis auf Null gebracht werden, was einen EPR-Effekt (Reduktion der MCDA-Linienintensität durch den EPR-Übergang) von bis zu 100% zur Folge hat. Das MCDA-EPR-Signal kann in diesem Idealfall das Signal/Rauschverhältnis des MCDA-Signals erreichen.

Im Gegensatz dazu ist man bei PL-EPR darauf angewiesen, daß der EPR-Effekt die strahlende Rekombinationsrate erhöht, indem Spins aus langsam rekombinierenden in

schneller rekombinierende Zeeman-Niveaus gebracht werden. Die Änderung der Lumineszenzintensität liegt häufig nur in der Größenordnung von  $10^{-3}$ . Das Signal-Rauschverhältnis ist daher bei PL-EPR oft wesentlich schlechter als bei MCDA-EPR. Bei manchen Systemen, in denen die Rekombination aus allen Zeeman-Niveaus sehr schnell ist (z. B. manche Exzitonen), ist PL-EPR überhaupt nicht meßbar.

## 2.5 Lumineszenz

Die Photolumineszenz (PL) ist eine der Standardmethoden, mit denen Festkörper auf Verunreinigungen und Punktdefekte untersucht werden. Das PL-Spektrum alleine liefert praktisch keine Information über die mikroskopische Struktur. Daher muß untersucht werden, welche Defekte für welche Lumineszenzspektren verantwortlich sind, und das ist praktisch nur mit optisch detektierter magnetischer Resonanz möglich.

Dennoch kann man aus Form und energetischer Lage eines Lumineszenzspektrums einige Schlüsse auf den Lumineszenzmechanismus ziehen. Daher sollen hier kurz die wichtigsten Lumineszenzmechanismen und die Eigenschaften der verschiedenen Arten von Lumineszenzspektren besprochen werden.

Um Lumineszenz zu messen, regt man die Probe normalerweise mit Überbandlicht an. Bei 6H-SiC ist Überbandlicht Licht mit  $E = h\nu > 3.1 \text{ eV}$ , das entspricht etwa einer Wellenlänge von  $\lambda < 400 \text{ nm}$ . Man verwendet dazu meist einen UV-Laser (z. B. Argon-Ionen-Laser). Das Überbandlicht erzeugt freie Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Die Lumineszenz entsteht durch strahlende Rekombinationsprozesse dieser Überschußladungsträger. In indirekten Halbleitern wie SiC sind direkte optische Übergänge zwischen Leitungsband und Valenzband verboten. Daher erfolgt die strahlende Rekombination hauptsächlich über Punktdefekte. Die Lumineszenz ermöglicht es damit, Punktdefekte zu identifizieren.

Die Rekombination kann über verschiedene Wege erfolgen:

- über freie oder gebundene Exzitonen
- Donator-Valenzband
- Akzeptor-Leitungsband
- Donator-Akzeptor
- Leitungsband-Valenzband (bei direkten Halbleitern)
- über tiefe Störstellen

### Freie Exzitonen

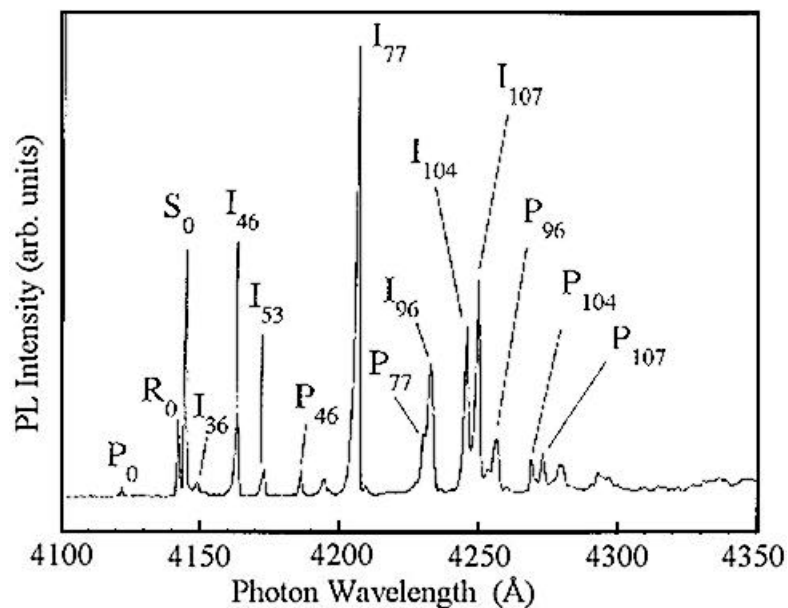
Freie Exzitonen können in indirekten Halbleitern wie SiC nur unter Beteiligung von Phononen rekombinieren. Daher beobachtet man keine Nullphononenlinie der Lumineszenz, sondern nur Phononenrepliken (Abbildung 2.4). Auch Mehrphononenprozesse sind möglich. Die Linienform der Phononenrepliken ist temperaturabhängig. Die Breite der Lumineszenzlinie hängt direkt von der thermischen Verteilung der freien Exzitonen ab und ist bei tiefen Temperaturen entsprechend gering.

### Gebundene Exzitonen

Gebundene Exzitonen können im Gegensatz zu freien Exzitonen sowohl mit als auch ohne Abgabe von Phononen strahlend rekombinieren. Daher besteht ihr Lumineszenzspektrum aus einer Nullphononenlinie und Phononenrepliken. Da gebundene Exzitonen an einer Kristallverunreinigung lokalisiert sind, tritt keine thermische Verteilung

über verschiedene kinetische Energien auf wie bei den freien Exzitonen. Die beobachteten Lumineszenzlinien sind daher sehr schmal (Abbildung 2.4).

Sind Exzitonen an flache *ionisierte* Störstellen gebunden, so ist die Bindungsenergie von derselben Größenordnung wie die Ionisationsenergie der Störstelle. Sind Exzitonen an *neutrale* flache Störstellen gebunden, ist die Bindungsenergie meist kleiner als die Ionisierungsenergie der Störstelle. Handelt es sich bei der Störstelle um neutrale Donatoren oder Akzeptoren, so hängt die Bindungsenergie der Exzitonen linear von deren Ionisationsenergie ab. Diese empirische Regel wird als *Hayne's rule* bezeichnet. Die Proportionalitätskonstante zwischen Ionisationsenergie und Bindungsenergie ist materialabhängig. Üblicherweise beträgt die Bindungsenergie des Exzitons etwa 1/10 der Bindungsenergie des Elektrons (Loches) an den Donator (Akzeptor).



**Abbildung 2.4:** Beispiel für ein Lumineszenzspektrum von Exzitonen in n-Typ-6H-SiC. Die Lumineszenz freier Exzitonen ist mit I, die der stickstoffgebundenen Exzitonen mit P, R und S bezeichnet. Die Buchstaben P, R und S beziehen sich auf die verschiedenen inäquivalenten Einbauplätze des Stickstoffdonators. Die Zahlen im Index geben die Energie der Phononenrepliken relativ zur Nullphononenlinie (Index 0) in meV an. Nach (Kordina 1994).

### Donator-Akzeptor-Paare

Donator-Akzeptor-Paar-(DAP-) Rekombination tritt auf, wenn Donatoren und Akzeptoren gleichzeitig und in ausreichender Konzentration vorliegen. Elektron und Loch werden zuerst am Donator bzw. Akzeptor gebunden. Dann rekombinieren sie strahlend. Donator und Akzeptor werden durch die Rekombination wieder ionisiert. Dieser Prozeß läßt sich auch als Rekombination eines polyzentrisch gebundenen Exzitons auffassen.

Da Donator und Akzeptor nach der Rekombination entgegengesetzt geladen sind, wirkt eine anziehende Coulomb-Wechselwirkung, die in die Energiebilanz des Rekombinationsprozesses eingeht. Die Energie  $E$  der emittierten Photonen beträgt damit:

$$E = h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (\text{Gleichung 2.41})$$

- $E_g$  : Energie der Bandlücke  
 $E_D$  : Umladungsniveau des Donators  
 $E_A$  : Umladungsniveau des Akzeptors  
 $\epsilon_r$  : statische Dielektrizitätskonstante des Kristalls  
 $r$  : Abstand zwischen Donator und Akzeptor

D. h., je näher sich die beteiligten Donatoren und Akzeptoren im Kristall sind, desto größer ist die Energie der emittierten Photonen. Der Coulombterm kann für nahe benachbarte Paare über 100 meV betragen.

Die Intensität der Lumineszenz wird bestimmt durch:

- Die Anzahl der möglichen Rekombinationspartner. Sie nimmt mit dem Abstand  $r$  zu. Für kleine Abstände hat  $r$  diskrete Werte (nächster Nachbar, übernächster Nachbar usw.). Für größere Abstände geht der Abstand  $r$  in eine quasikontinuierliche Größe über.
- Die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Sie wird durch die Überlappung der Wellenfunktionen mitbestimmt und nimmt exponentiell mit  $r$  ab.

Die Abstände zwischen Donatoren und Akzeptoren sind statistisch verteilt. Daher überlagern sich die Lumineszenzen verschiedener Paare zu einer breiten quasikontinuierlichen Bande. An ihrer hochenergetischen Seite sind unter günstigen Bedingungen einzelne Linien nahe benachbarter Paare (die nur wenige verschiedene Abstände haben können) im Lumineszenzspektrum aufgelöst.

Weil die nahen Paare schneller rekombinieren als die entfernten, tritt der höherenergetische Teil der DAP-Lumineszenz bei hohen Anregungslichtintensitäten stärker hervor. Das Maximum der DAP-Lumineszenzbande verschiebt sich dann zu höheren Energien.

Insbesondere bei nahe benachbarten Paaren treten noch weitere Korrekturterme zusätzlich zum Coulombterm auf (Van der Waals- und andere Wechselwirkungen).

Ein Beispiel für die DAP-Rekombination von Stickstoffdonator und Aluminiumakzeptor findet man in (Choyke 1970).

In komplizierteren Kristallstrukturen, z. B. in der 6H-Struktur, besteht die DAP-Bande aus noch mehr Lumineszenzlinien. Es gibt dort mehrere inäquivalente Gitterplätze, auf denen Donatoren und Akzeptoren eingebaut sein können.  $E_D$  und  $E_A$  unterscheiden sich zwischen den Gitterplätzen. Meist gibt es dann so viele Linien, daß sie zusammen mit der Überlagerung aller Phononenrepliken als eine einzige breite Lumineszenzbande erscheinen.

Unter günstigen Bedingungen kann man verschiedene Typen von DAP-Lumineszenzen unterscheiden, je nachdem, ob Donator und Akzeptor auf gleichen oder auf unterschiedlichen Gitterplätzen eingebaut sind. Falls der Einbauplatz eines der Rekombinationspartner bekannt ist, kann so auf den Einbauplatz des anderen Partners geschlossen werden.

## 2.6 Verwendete Geräte

Die EPR-Messungen wurden in einem konventionellen Eigenbauspektrometer durchgeführt. Es arbeitet im X-Band (9 GHz) und ist mit einem  $TE_{011}$  Zylinderresonator ausgestattet. Das Magnetfeld wurde mit Frequenzen zwischen 20 kHz und 100 kHz moduliert. Das Absorptionssignal der Mikrowelle wird mittels Lock-In-Technik detektiert. Ein Helium-Durchflußkryostat erlaubt es, Probertemperaturen von 5 K bis Raumtemperatur einzustellen. Der Kryostat ist mit Quarzglasfenstern versehen, durch das die Probe von außen beleuchtet werden kann. Eines der Fenster ist dabei als Linse gestaltet, die ein einfallendes paralleles Lichtbündel auf die Probe fokussiert. Zur Beleuchtung wurde eine Halogensglühlampe (24V/100W) verwendet. Eine Beschreibung des Spektrometers findet man in (Pohl 1998).

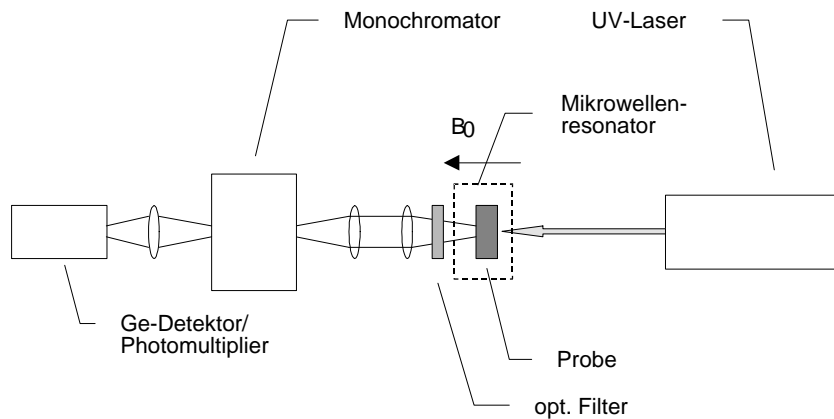
Für optische und ODMR-Messungen wurde ein MD15-Kryostat der Firma Oxford verwendet, der mit einem supraleitenden 3.5 T-Magneten ausgestattet ist. Der heizbare Probenraum erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 1.5 bis 300 K. Die meisten Messungen wurden bei einer Temperatur von 1.5-1.8 K durchgeführt. Dazu wird der Probenraum mit flüssigem Helium gefüllt und der Druck über dem Helium durch Abpumpen erniedrigt, bis das Helium im supraflüssigen Zustand vorliegt.

Die Mikrowellen (K-Band, 24 GHz) werden mit einem 500 mW Reflexklystron der Firma Varian erzeugt. Die Probe befindet sich in einem zylindrischen  $TE_{011}$ -Hohlraumresonator. Für PL-EPR-Messungen kann die Mikrowellenintensität mit einem elektronisch gesteuerten Mikrowellenschalter an/aus moduliert werden. Die durch die Mikrowellen bewirkte Änderung der Lumineszenzintensität wird dann phasenempfindlich detektiert.

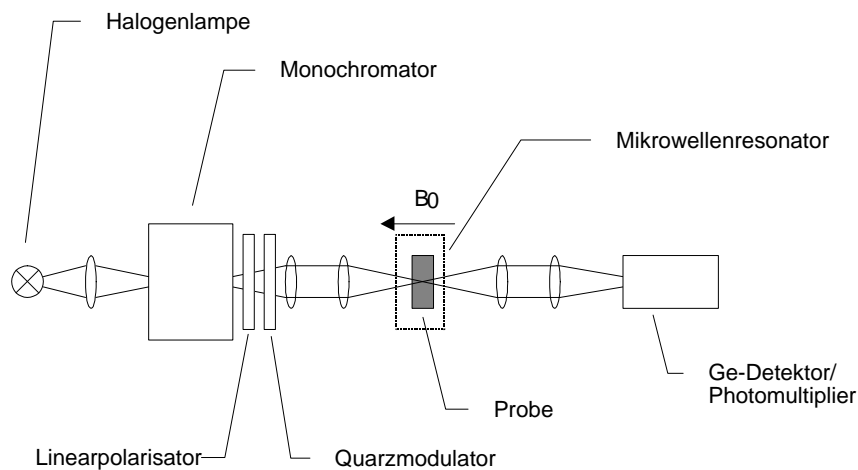
Die Anregung der Probe mit Überbandlicht für Lumineszenzmessungen erfolgt mit einem Klasse IV Argon-Ionen-Laser der Firma Spectra Physics, Modell 2020-05. Dieser liefert nominelle Maximalleistungen von ca. 100 mW im UV (351.0-363.8 nm) oder wahlweise bis zu 5 W im sichtbaren Spektralbereich (457.9-515.5 nm). Als Lichtquelle für Absorptions- und MCDA-Messungen wird eine Halogensglühlampe (24 V/100 W) in Verbindung mit einem 500 mm Gittermonochromator der Firma Spex, Modell 500M, benutzt. Dieser Monochromator wird auch für die Spektralanalyse der Lumineszenzspektren benutzt (Abbildung 2.5).

Licht im sichtbaren Spektralbereich wird mit einem Frontkathoden-Photomultiplier der Firma Thorn EMI, Modell S20 extended, Typ 9659QB detektiert. Für den Spektralbereich zwischen 1800 nm und 800 nm wird ein stickstoffgekühlter Germaniumdetektor der Firma North Coast, Modell EO-817J verwendet.

Für MCDA- und MCDA-EPR-Messungen benötigt man abwechselnd rechts- und linkszirkular polarisiertes monochromatisches Licht. Dazu wird die Glühwendel einer 24 V/500 W Xe-Glühlampe mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines 500 mm-Monochromators abgebildet. Hinter dem Austrittsspalt durchläuft das Licht einen Linienpolarisator und einen akusooptischen Modulator aus Quarzglas (Jaspersen 1969, Baldachini 1972). Diese Anordnung (Abbildung 2.6) erzeugt mit 25 kHz abwechselnd links und rechtszirkular polarisiertes Licht. Dieses wird mit Linsen auf die Probe abgebildet. Das Spaltbild auf der Probe wird dann über eine zweite Linsengruppe im Maßstab 1:1 auf die aktive Fläche des Detektors abgebildet. Das Detektorsignal wird dann mit der Frequenz des Modulators phasenempfindlich detektiert.



**Abbildung 2.5:** Versuchsanordnung für Lumineszenz- und PL-EPR-Messungen



**Abbildung 2.6:** Versuchsanordnung für MCDA-Messungen und MCDA-EPR-Messungen

## 2.7 Strahlungsarten

### Elektronenstrahlung

Elektronenstrahlung wird gerne eingesetzt, um zu Forschungszwecken gezielt Strahlendefekte zu erzeugen. Sie hat zwei Vorteile. Erstens werden keine materialfremden Atome eingebracht, und zweitens lässt sich die Energie der Elektronen über die Beschleunigungsspannung in einem weiten Bereich sehr genau einstellen. Dadurch kann man z. B. Schwellenenergien untersuchen, ab denen mehrfache Stöße im bestrahlten Kristallgitter auftreten. Dosis und Elektronenenergie sind gut reproduzierbar.

Elektronen wechselwirken im Gegensatz zu Neutronen elektrodynamisch mit dem Kristallgitter. Sie sind wesentlich leichter als die Kristallatome, daher ist der Energieübertrag zwischen Elektronen und Kristallatomen relativ gering.

Elektronen haben im Vergleich zu anderen Strahlungsarten eine mittelgroße Eindringtiefe in der Größenordnung von einigen 100  $\mu\text{m}$ . In kleinen, dünnen Proben lassen sich daher durch Elektronenstrahlung relativ homogene Defektverteilungen erzeugen.

Der Wirkungsquerschnitt für den Stoß hochenergetischer Elektronen mit Kohlenstoff und Silizium ist unterschiedlich. Unterhalb einer Elektronenenergie von 0.35 MeV reicht der Energieübertrag auf ein Siliziumatom nicht aus, um es aus dem Gitterverband zu lösen. Kohlenstoffatome dagegen können bei diesen Energien schon herausgelöst werden. Dies führt dazu, daß mit Elektronenenergien unter 0.35 MeV überwiegend Kohlenstofflücken erzeugt werden. Der Wirkungsquerschnitt für Silizium steigt ab einer Elektronenenergie von etwa 2 MeV stark an, während der Wirkungsquerschnitt für Kohlenstoff nur schwach von der Elektronenenergie abhängt. Bei einer Elektronenenergie von 2.5 MeV werden daher überwiegend Siliziumlücken erzeugt (Rempel 2001). Damit bietet Elektronenstrahlung die für die Forschung besonders interessante Möglichkeit, in SiC Silizium- und Kohlenstofflücken selektiv zu erzeugen.

### **Gammastrahlung**

Gammastrahlung wird unter anderem eingesetzt, um gezielt die Farbe von Edelsteinen zu verändern. Über den Einsatz von Gammastrahlung bei SiC ist allerdings nichts bekannt.

Durch die Comptonstreuung von Gammaquanten entstehen hochenergetische Elektronen. Deren Energie kann ausreichen, um Strahlendefekte zu erzeugen. Beispielsweise übertragen Gamma-Quanten der Energie 1 MeV bis zu 800 keV an ein Elektron. Schon 350 keV reichen aus, um mit hochenergetischen Elektronen Kohlenstofflücken zu erzeugen (Rempel 2001). Gammastrahlung könnte daher für Forschungszwecke eine Alternative zur Elektronenstrahlung sein.

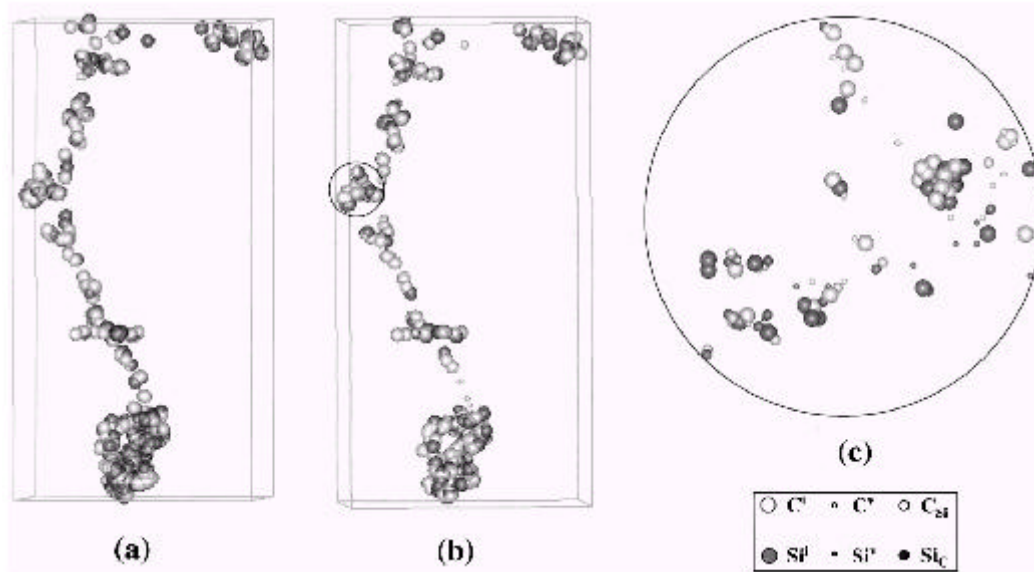
### **Ionenstrahlung**

Dotierstoffe lassen sich nur schwer in SiC eindiffundieren. Daher verwendet man in der Bauelementherstellung häufig die Ionenimplantation. Meist wird Stickstoff für n-Dotierung und Aluminium oder Bor für p-Dotierung implantiert.

Da Ionen relativ schwer sind, erzeugen sie eine Vielzahl von Defekten in einem relativ eng begrenzten räumlichen Bereich (Abbildung 2.7). Sie dringen nur einige Mikrometer in den Kristall ein. Ihre Eindringtiefe ist damit wesentlich geringer als die der Elektronenstrahlung. Sie liegt in der Größenordnung der Eindringtiefe von Überbandlicht. Ionenimplantiertes Material eignet sich daher besser für Lumineszenzuntersuchungen als für Absorptions- oder MCDA-Messungen.

Das implantierte Ion gibt seine Energie sehr schnell durch Stöße an die Gitteratome ab: Es verliert seine gesamte Energie von einigen 100 keV auf wenigen Mikrometern Eindringtiefe. Da Ion und Gitteratome ähnliche Massen haben, wird mehr Energie auf die Gitteratome übertragen als bei Elektronenstrahlung. Die getroffenen Gitteratome übertragen ihre Energie auf andere Gitteratome. Das Ion zieht eine Spur von starken Gitterschäden, an deren Ende es im Kristall stecken bleibt. Ein einziges implantiertes Ion kann somit viele Strahlendefekte erzeugen (Abbildung 2.7).

Oberhalb einer kritischen Dosis wird das Material amorph. Diese Dosis hängt von Masse und Energie der Ionen ab. Aluminium-Ionen beispielsweise verursachen wegen der größeren Masse stärkere Gitterschäden als Bor-Ionen. Die kritische Dosis für Aluminium ist daher kleiner als für Bor.



**Abbildung 2.7:** Defektkaskade in SiC, ausgelöst durch einen Stoß mit der Energie 50keV, Molekular-dynamik-Simulation. (a) Zeitpunkt maximaler Defektdichte (b) Endzustand (c) Nahansicht aus (b). Nach (Gao 2000).

## Neutronenstrahlung

Als Quelle für Neutronenstrahlung dienen Kernreaktoren. Das Energiespektrum der Reaktorneutronen reicht von thermischen Neutronen bis zu typischerweise 10 MeV und hängt stark von der Konstruktion des Reaktors ab.

Neutronenstrahlung wirkt im wesentlichen auf zwei Arten:

1. Stoß der Neutronen mit den Gitteratomen
2. Kernreaktionen nach Einfang der Neutronen durch einen Kern eines Gitteratoms

Im ersten Fall entstehen Defekte ähnlich wie bei der Ionenimplantation und Elektronenstrahlung. Da der Streuquerschnitt für Neutronen wegen ihrer elektrischen Neutralität jedoch kleiner ist als für geladene Teilchen (er liegt in der Größenordnung der Querschnittsfläche des Atomkerns), ist die Eindringtiefe in den Kristall mit einigen Zentimetern entsprechend größer. Damit erzeugt Neutronenstrahlung die homogensten Defektverteilungen.

Zweitens kann man Phosphor durch die Kernreaktion



mit einem Wirkungsquerschnitt von 107 mbarn (für thermische Neutronen) erzeugen. Phosphor wirkt in SiC als Donator. Ein Phosphor-korrelierter Defekt ist in neutronenbestrahltem 6H-SiC mit EPR und ENDOR identifiziert worden (Feege 1995).

Um die erforderliche Neutronendosis zu erreichen, müssen die Proben u. U. mehrere Wochen im Reaktor verbleiben. Anschließend müssen sie gelagert werden, bis die schnellelebigen radioaktiven Folgeprodukte der Neutronenbestrahlung zerfallen sind und die Aktivität der Probe ausreichend abgeklungen ist.

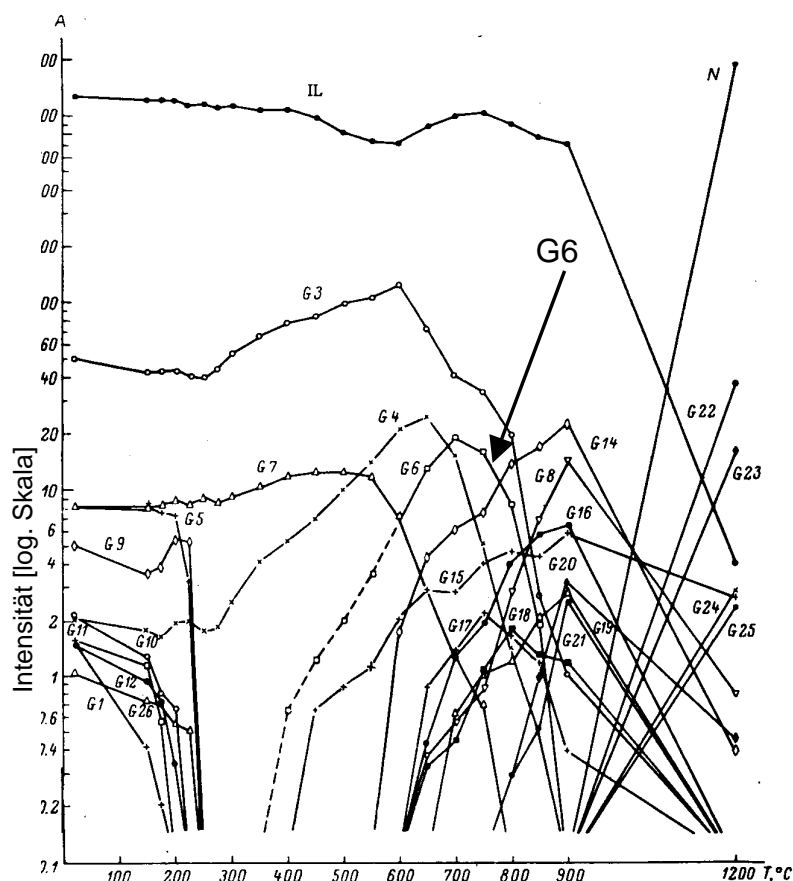


### 3. Das Ausheilprodukt der Siliziumlücke in 6H-SiC

#### 3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird gezeigt, daß die Siliziumlücke in SiC zwei stabile Konfigurationen hat: Die isolierte Lücke ( $V_{Si}$ ) und das Kohlenstoff-Antisite/Kohlenstoff-Lückenpaar ( $C_{Si}-V_C$ ). Die isolierte Lücke geht beim thermischen Ausheilen in das energetisch günstigere  $C_{Si}-V_C$ -Paar über. Dabei wandert ein Kohlenstoffnachbar in die Siliziumlücke. Während die isolierte Siliziumlücke, schon mehrfach auch mit EPR untersucht wurde (siehe Kapitel 4), war das  $C_{Si}-V_C$ -Paar bisher noch nicht bekannt. Es zeigt sich, daß einige EPR- und Lumineszenzspektren von  $C_{Si}-V_C$  zwar bereits mehrfach gemessen worden sind, aber nicht als  $C_{Si}-V_C$  erkannt wurden.

In bestrahltem SiC kann man die EPR-Signale zahlreicher Spin-1-Zentren messen. Einige dieser Zentren treten direkt nach der Bestrahlung auf. Andere mißt man erst nach thermischem Ausheilen des bestrahlten Materials (Abbildung 3.1). Während des Ausheilens wandeln sich offenbar manche Strahlendefekte um. Was aber mikroskopisch bei diesen Ausheilprozessen geschieht, ist weitgehend unbekannt.



**Abbildung 3.1:** Intensität verschiedener EPR-Spektren in neutronenbestrahltem 6H-SiC als Funktion der Ausheiltemperatur (Pavlov 1975). Die Intensität einiger Spektren wird durch das Ausheilen verringert, während andere Spektren, z. B. das G6-Spektrum, erst nach Ausheilen über einer bestimmten Temperatur meßbar werden.

Eine der ersten EPR-Studien an isochron ausgeheilten Probenserien (Pavlov 1975) zeigt, daß es bestimmte Temperaturbereiche gibt, in denen einige Spektren verschwinden und andere Spektren auftreten (Abbildung 3.1). Besonders viele Veränderungen beobachtet man bei Temperaturen um 200 °C, um 600-700 °C und um 1100 °C.

Eines davon, das G6-Zentrum (Tabelle 3.1), entspricht, wie sich später zeigen wird, vermutlich einem Spektrum des  $C_{Si}-V_C$ -Paares. Die Intensität nach Ausheilen bei 700 °C für 20 Minuten maximal (Abbildung 3.1).

Ähnliche Spin-1-Zentren wurden in erhitztem und dann abgeschrecktem SiC gefunden (Vainer 1981). Eines der Triplett-Systeme, das P6-Spektrum (Tabelle 3.2), hat eine ähnliche Feinstrukturkonstante  $D$  wie das G6-Zentrum aus (Pavlov 1975). Die Hauptachse des Feinstruktursensors ist beim P6-Zentrum wie beim G6-Zentrum parallel zur  $c$ -Achse ( $q = 0^\circ$ ) orientiert. Zusätzlich fanden Vainer und Il'in ein weiteres Zentrum mit einer ähnlichen Feinstrukturkonstanten, das sie als P7-Zentrum bezeichneten, und dessen Orientierungen genau den Richtungen derjenigen Si-C-Bindungen entsprechen, die nicht parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls liegen ( $q = 71^\circ$ ).

Vainer und Il'in vermuteten, daß es sich beim P6- und P7-Zentrum um ein Si-C-Nächste-Nachbar-Lückenpaar in unterschiedlichen Orientierungen handelte: In Si-C-Bindungsrichtung parallel zur  $c$ -Achse (P6-Zentrum) und in der Si-C-Bindungsrichtung  $71^\circ$  zur  $c$ -Achse (P7-Zentrum). Die Bezeichnungen P6- und P7-Zentrum für die axialen (parallel zur  $c$ -Achse,  $q = 0^\circ$ ) und basalen ( $q = 71^\circ$ ) Orientierungen werden in diesem Kapitel beibehalten.

Ein ähnliches Spin-1-Zentrum (Tabelle 3.3) wurde auch in 3C-SiC mit PL-EPR gefunden (Son 1997). Die Hauptachse des Feinstruktursensors ist bei diesem L3-Spektrum ebenfalls parallel zu den Si-C-Bindungsrichtungen orientiert. In 3C-SiC sind axiale und basale Richtungen äquivalent ( $T_D$  - Symmetrie), und es gibt nur einen Gitterplatz. Folglich gibt es nur ein Zentrum, orientiert in den vier Tetraedervalenzrichtungen. Das L3-Spektrum wurde nach Elektronenbestrahlung und Ausheilen bei 750 °C gemessen. Bei 900 °C verschwindet das Spektrum wieder. Es wurde als PL-EPR-Signal in einer Lumineszenzbande bei 0.9-1.13 eV gemessen, aber eine dazugehörige Nullphononenlinie wurde nicht identifiziert (Son 1999).

Mit PL-EPR-Messungen an 6H-SiC (Son 1999) wurden wiederum ähnliche Spin-1-Zentren gefunden und zum ersten Mal zwei der drei unterschiedlichen Plätze in 6H-SiC aufgelöst (Tabelle 3.4). Diese Zentren wurden in schnell gewachsenen CVD-Schichten, in unbehandelten Substraten der Firma CREE und in elektronenbestrahlten CVD-Schichten gemessen. Aber auch hier wurde keine dazugehörige Lumineszenz gefunden, sondern die Spektren wurden als negative Signale indirekt über andere Lumineszenzbanden detektiert.

Solch eine indirekte Detektion von PL-EPR-Signalen ist dann möglich, wenn die Ladungsträger, die durch das Überbandlicht erzeugt werden, besonders effektiv über ein Zentrum rekombinieren und EPR-Übergänge dieses Zentrums die Rekombinationsrate noch verstärken. Die Ladungsträger fehlen dann anderen, strahlenden Rekombinationskanälen, so daß deren Lumineszenzintensität geschwächt wird. Man nahm an, daß es sich bei diesen Spin-1-Zentren um solche nichtstrahlende Rekombinationszentren handelt.

Die Feinstrukturkonstante  $D$  variiert zwischen den verschiedenen Publikationen um bis zu 10 %. Das läßt sich aber verstehen, wenn man berücksichtigt, daß ihr Wert von der Temperatur bei der Messung abhängt. Bei  $T = 100$  K wurde  $D = 396.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  gemessen, bei  $T = 300$  K beträgt  $D$  dagegen nur noch  $340 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (Pavlov 1975). Bei tieferen Temperaturen ist daher zu erwarten, daß der Wert über  $400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  steigt.

Bezeichnung	Polytyp	$g$	$ D  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$ E  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$q [^\circ]$
G6	6H	2.0034(5)	396.8(5)	0	0
G6	4H	2.0034(5)	336.1(5)	0	0
G6	15R	2.0034(5)	400.3(5)	0	0

**Tabelle 3.1:** EPR-Parameter des G6-Spektrums in bestrahltem und ausgeheiltem 6H-SiC, gemessen bei  $T = 100 \text{ K}$  (Pavlov 1975).

Bezeichnung	Polytyp	$g$	$ D  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$ E  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$q [^\circ]$
P6	6H	$g_{\parallel} = 2.0032$ $g_{\perp} = 2.0024$	449	0	0
P7	6H	$g_{\parallel} = 2.0033$ $g_x = 2.0025$	442	35	71

**Tabelle 3.2:** EPR-Parameter des P6- und P7-Spektrums in thermisch behandeltem 6H-SiC, gemessen mit EPR (X-Band) bei  $T = 77 \text{ K}$  (Vainer 1981).

Bezeichnung	Polytyp	$g$	$ D  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$ E  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$q [^\circ]$
L3	3C	$g_{\parallel} = 2.0041$ $g_{\perp} = 2.0040$	420	...	0 zu $\langle 111 \rangle$

**Tabelle 3.3:** EPR-Parameter des L3-Spektrums in elektronenbestrahltem und ausgeheiltem 3C-SiC, gemessen mit PL-EPR bei  $T = 6 \text{ K}$  (Son 1997).

Bezeichnung	Polytyp	$g$	$ D  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$ E  [\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$q [^\circ]$
a	6H	$g_{\parallel} = 2.0035(3)$ $g_{\perp} = 2.0044(3)$	445	...	0
b	6H	$g_{\parallel} = 2.0036(3)$ $g_{\perp} = 2.0048(3)$	427	...	0
c	6H	$g_z = 2.0035(3)$ $g_x = g_y = 2.0048(3)$	451	...	71
d	6H	$g_z = 2.0034(3)$ $g_x = g_y = 2.0044(3)$	413	...	71

**Tabelle 3.4:** EPR-Parameter von Spin-1-Spektren in unbehandeltem oder elektronenbestrahltem 6H-SiC, gemessen mit PL-EPR im X-Band bei  $T = 4 \text{ K}$  (Son 1999).

Alle bisher beschriebenen Zentren haben also einen Spin  $S = 1$  und Feinstrukturkonstanten um  $400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Sie sind offenbar intrinsischer Natur und treten bevorzugt nach Bestrahlung und thermischem Ausheilen auf, und zwar bei Temperaturen, bei denen die isolierte Siliziumlücke ausheilt (750 °C, Itoh 1989). Sie sind parallel zu den Si-C-Bindungsrichtungen orientiert und haben so die Symmetrieeigenschaften eines Nächste-Nachbar-Paares. Die Frage ist, aus welchen Defekten diese Paare bestehen: aus Lücken, Antisites, oder Kombinationen derselben. Informationen darüber erhält man aus den magnetischen Wechselwirkungen mit benachbarten Kernspins, der Hyperfeinstruktur.

Die optischen Eigenschaften dieser Zentren sind noch nicht verstanden. Man weiß noch nicht, ob diese Zentren überhaupt optische Übergänge zeigen, und es ist noch unklar, welche Ladungszustände und elektronische Niveaus sie in der Bandlücke haben. Außerdem sind bisher nur die EPR-Signale von zwei der drei inäquivalenten Gitterplätze in 6H-SiC aufgelöst worden. Und schließlich sind noch die mikroskopische Struktur und die Entstehung dieser Defekte zu erklären.

Um diese Fragen zu beantworten, wurden neutronenbestrahlte und ausgeheilte 6H-SiC-Proben mit EPR, MCDA, MCDA-EPR und PL untersucht. Die theoretischen Ergebnisse, die in diesem Kapitel zur Interpretation der Meßergebnisse herangezogen werden, basieren auf dem Verfahren *self-consistent linear muffin-tin orbitals method in the atomic spheres approximation* (LMTO-ASA, Gunnarsson 1983), wobei Austausch- und Korrelationseffekte im Rahmen der *linear spin density approximation of the density-functional theory* (LSDA-DFT) behandelt wurden. Die Atompositionen der relaxierten Strukturen stammen aus zusätzlichen Berechnungen im Rahmen des *self-consistent charge density-functional theory based tight-binding scheme* (SCC-DFTB, Frauenheim 2000) unter Benutzung eines Superzellenmodells mit 240 Atomen. Die Berechnungen wurden im Fachbereich Theoretische Physik der Universität Paderborn von U. Gerstmann, E. Rauls und H. Overhof durchgeführt. Details zu den Berechnungen findet man in (Gerstmann 2001, Lingner 2001).

### 3.2 Untersuchte Proben

Für die Untersuchungen stand eine Reihe neutronenbestrahlter Proben (Tabelle 3.5) zur Verfügung, die alle aus derselben Zuchtserie stammen. Die Proben wurden mit der Sandwich-Methode (Vodakov Patent) gewachsen und sind mit Stickstoff ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) n-Typ grunddotiert. Sie wurden dann mit Reaktorneutronen ( $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) bestrahlt und anschließend für zwei Minuten ausgeheilt. Die entsprechende neutronenbestrahlte, nicht ausgeheilte Probe (N0) war für optische Messungen (MCDA, MCDA-EPR und Lumineszenz) nicht geeignet, da sie durch eine zu hohe Zahl von Strahlenschäden geschwärzt ist.

Probe	Ausheilen
N0	nicht ausgeheilt
N1	600 °C
N2	1000 °C
N3	1200 °C
N3TaL	unbestrahlte, nicht ausgeheilte Referenzprobe

**Tabelle 3.5:** Die in diesem Kapitel untersuchten neutronenbestrahlten 6H-SiC Proben. Die Proben wurden mit Reaktorneutronen ( $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) bestrahlt und anschließend für zwei Minuten ausgeheilt.

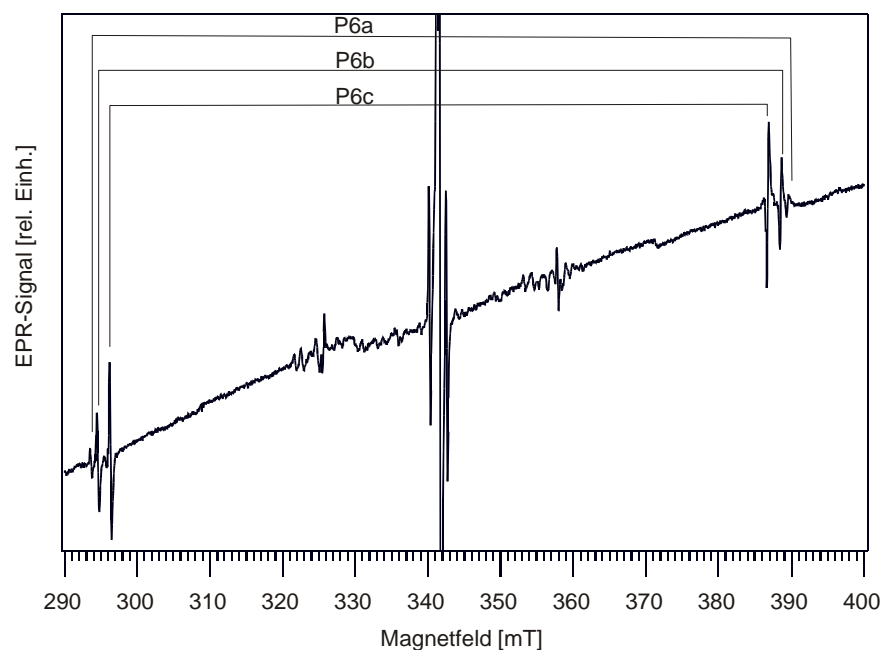
### 3.3 Das EPR-Spektrum

Die EPR-Messungen wurden mit einem konventionellen X-Band (9 GHz)-Spektrometer durchgeführt, das die Möglichkeit bietet, die Probe durch Fenster im Kryostaten zu beleuchten. Die Probentemperatur betrug  $T = 10$  K.

Die neutronenbestrahlte und für zwei Minuten bei  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgeheilte Probe N2 zeigt bei Messungen ohne Beleuchtung nur eine EPR-Linie bei  $g = 2$ . Beleuchtet man aber die Probe mit dem weißen Licht einer Halogenglühlampe, so zeigen sich die EPR-Spektren zahlreicher Spin-Triplett-Systeme (Abbildung 3.2). Zusätzlich tritt bei Beleuchtung das EPR-Signal des Stickstoffdonators auf. Schaltet man die Beleuchtung wieder aus, verschwinden die Triplett-Systeme und das Signal des Stickstoffdonators wieder aus dem EPR-Spektrum.

Um zu untersuchen, welche Photonenenergien erforderlich sind, um die Triplett-Systeme anzuregen, wurden verschiedene optische Filter bzw. ein Gittermonochromator im Beleuchtungsstrahlengang platziert. Beleuchtet man die Probe durch einen Kantenfilter, der alles sichtbare Licht absorbiert und nur Infrarotlicht durchläßt (Typ RG 1000), so sind diese Triplett-Spektren noch meßbar. Die Signale sättigen allerdings leichter als bei Beleuchtung ohne Filter. Offenbar reicht also Infrarotlicht aus, um die Triplett-Systeme zu erzeugen. Mit Hilfe eines Monochromators im Strahlengang wurde eine Anregungsschwelle von  $1.1 \pm 0.1$  eV ermittelt. Das stimmt mit den Angaben von Vainer für das P6-Spektrum (1.1 eV, Vainer 1981) überein.

Weiterhin fällt an dem EPR-Spektrum (Abbildung 3.2) auf, daß die Hochfeldlinie invertiert ist. Diese EPR-Übergänge zeigen eine induzierte Emission von Mikrowellen. Das deutet darauf hin, daß die Zeeman-Niveaus des Triplett-Systems nicht thermisch besetzt sind. Dies wurde ebenfalls von Vainer (Vainer 1981) beobachtet.



**Abbildung 3.2:** EPR-Spektrum der Probe N2 für  $B \parallel c$  bei Beleuchtung mit dem weißen Licht einer Halogenglühlampe. Die Hochfeldlinien der P6-Spektren sind invertiert (induzierte EPR-Emission). Die intensiven Linien bei 340 mT stammen vom Stickstoffdonator, die Liniengruppen bei 325 mT und 360 mT von den P7-Zentren.

Die Winkelabhängigkeit des EPR-Signals (Abbildung 3.4) wurde mittels des Spin-Hamilton-Operators

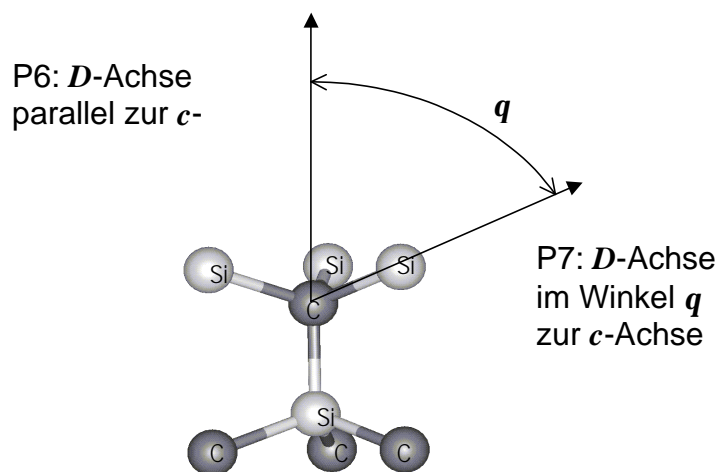
$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{B} g \mathbf{S} + D \left[ S_z^2 + \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

mit einem nahezu isotropen  $g$ -Faktor, der axialsymmetrischen Feinstrukturkonstanten  $D$  und dem Anisotropieparameter  $E$  analysiert.

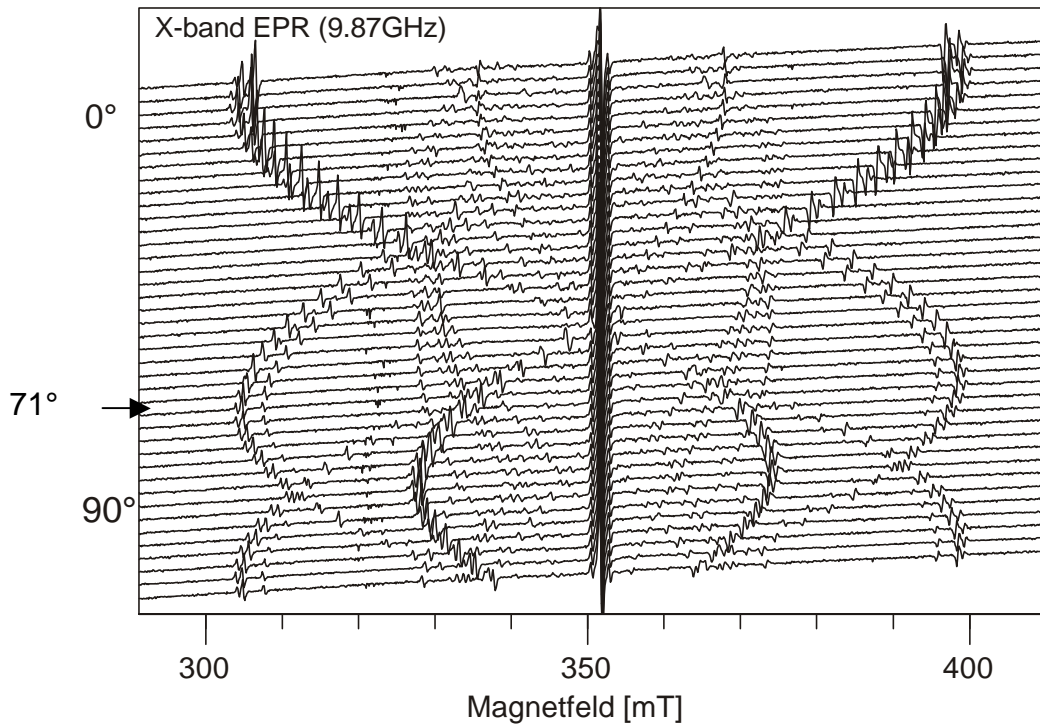
Die EPR-Winkelabhängigkeit läßt sich durch sechs verschiedenen Spin  $S = 1$  Zentren mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Parametern erklären (Abbildung 3.5). Die Hauptachse des Feinstrukturensors ist bei dreien dieser Zentren parallel zur  $c$ -Achse orientiert. Diese Zentren werden mit P6a, b und c bezeichnet. Bei den anderen, mit P7a, b und c bezeichneten Zentren liegt die Hauptachse des Feinstrukturensors in den sechs  $[11\bar{2}0]$ -Ebenen unter den Winkeln  $q$  zur  $c$ -Achse (Abbildung 3.3). Dadurch wird das EPR-Spektrum der P7-Zentren recht kompliziert (Details dazu im Anhang). Der Winkel  $q$  weicht nur wenig vom Tetraederwinkel ( $180^\circ - 109.47^\circ = 70.53^\circ$ ) ab. Die P7-Zentren sind also in den basalen Si-C-Bindungsrichtungen orientiert. Die geringen Abweichungen von weniger als  $1^\circ$  zum Tetraederwinkel entstehen wahrscheinlich durch die Gitterrelaxation.

Bezeichnung	$g$	$ D  [\cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	$E [\cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	$q [^\circ]$	Photonenenergie [meV]
P6a	$2.0030 \pm 0.0005$	$456 \pm 1$	0	0.0	$1075 \pm 1$
P6b	$2.0030 \pm 0.0005$	$447 \pm 1$	0	0.0	$1048 \pm 1$
P6c	$2.0030 \pm 0.0005$	$430 \pm 1$	0	0.0	$1011 \pm 1$
P7a	$2.0030 \pm 0.0005$	$449 \pm 1$	$-4 \pm 2$	$71.2 \pm 0.1$	$1049 \pm 1$
P7b	$2.0030 \pm 0.0005$	$441 \pm 1$	$46 \pm 2$	$70.0 \pm 0.1$	$1030 \pm 1$
P7c	$2.0030 \pm 0.0005$	$416 \pm 1$	$-1 \pm 2$	$70.5 \pm 0.1$	$999 \pm 1$

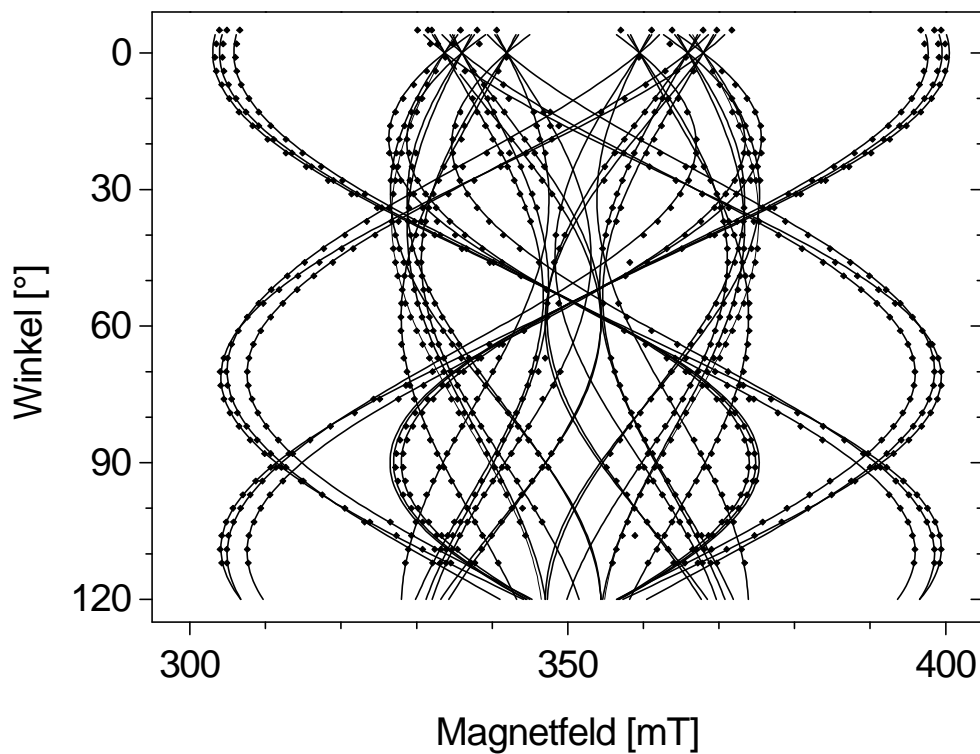
**Tabelle 3.6:** EPR-Parameter der P6/P7-Spektren, gemessen bei  $T = 10$  K. Die Photonenenergie des dazugehörigen optischen Überganges wurde mit MCDA-EPR bestimmt (siehe Kap. 3.4).



**Abbildung 3.3:** Die P6-Zentren sind in den axialen, die P7-Zentren in den basalen Bindungsrichtungen orientiert.



**Abbildung 3.4:** Winkelabhängigkeit des EPR-Spektrums (X-Band) von neutronenbestrahltem und bei 1000 °C ausgeheiltem 6H-SiC (Probe N2) bei Beleuchtung des Kristalls mit dem weißen Licht einer Halogenlampe. Man erkennt die drei Triplet-Systeme P6a, b und c mit einer maximalen Aufspaltung bei 0° sowie die drei Systeme P7a, b und c mit einer maximalen Aufspaltung bei 71° zwischen Magnetfeld und *c*-Achse des Kristalls. Die Proben temperatur betrug 5 K.



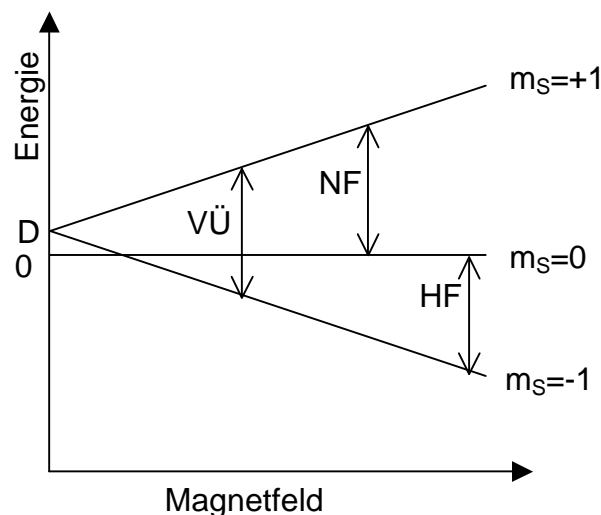
**Abbildung 3.5:** EPR-Winkelabhängigkeit der P6/P7- Spektren (Punkte). Die durchgezogenen Linien zeigen die mit den Parametern aus Tabelle 3.6 berechnete Winkelabhängigkeit unter Berücksichtigung der Probenfehlorientierung. Die inneren Linien stammen von den Orientierungen der P7-Zentren, die nicht in der Drehebene des Magnetfeldes liegen.

### 3.4 MCDA und MCDA-EPR

Im MCDA-Spektrum der Probe N2 (Abbildung 3.7) fallen sofort drei Linien bei 1010 meV, 1048 meV und 1074 meV auf. Diese Linien findet man in den neutronenbestrahlten und ausgeheilten Proben N1 (600 °C), N2 (1000 °C) und N3 (1200 °C), nicht aber in der unbestrahlten Referenzprobe N3TaL. In der Probe N2 sind sie am intensivsten.

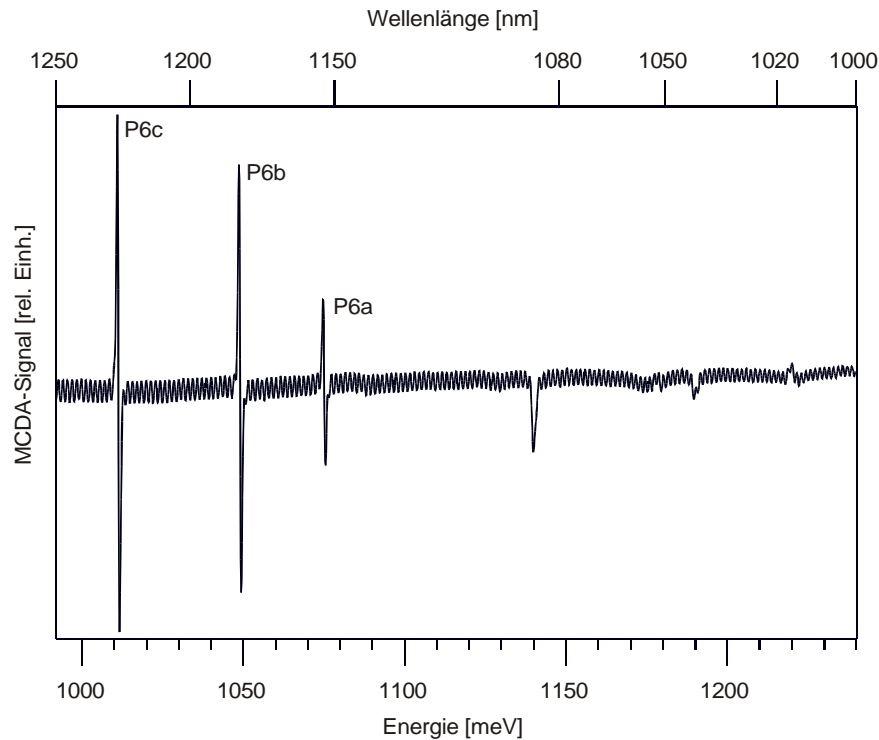
Die Linien haben jeweils einen positiven und einen negativen Teil. Die Linienintensität ist temperatur- und magnetfeldabhängig. Das Signal stammt folglich von einem paramagnetischen Grundzustand. Daneben erkennt man in Abbildung 3.7 einen periodischen Untergrund im MCDA-Signal. Er entsteht durch Fabry-Perot Interferenzen zwischen den planparallelen Oberflächen der Probe und ist im folgenden irrelevant.

In allen drei MCDA-Linien sind MCDA-EPR-Signale detektierbar. Variiert man das Magnetfeld bei gleichzeitiger Einstrahlung von Mikrowellen, so verringert sich die Intensität der MCDA-Linien bei bestimmten Feldern. Es dauert allerdings viele Minuten, bis die Intensität wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht hat. Daher erscheinen die MCDA-EPR-Signale als Sprünge (Abbildung 3.8). Der Grund liegt in einer extrem langen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . In der in Abbildung 3.8 gezeigten Messung wurde das Magnetfeld von hohen zu niedrigen Feldern variiert. Die gesamte Messung dauerte etwa eine halbe Stunde. Der erste Sprung tritt bei etwa 900 mT auf (HF), der zweite bei 800 mT (NF) und der dritte bei 425 mT (VÜ). Diese Sprünge sind winkelabhängig und lassen sich den Hochfeld (HF)-, Niederfeld (NF)- und verbotenen Übergängen (VÜ) eines Spin-Triplett-Systems (Abbildung 3.6) zuordnen.

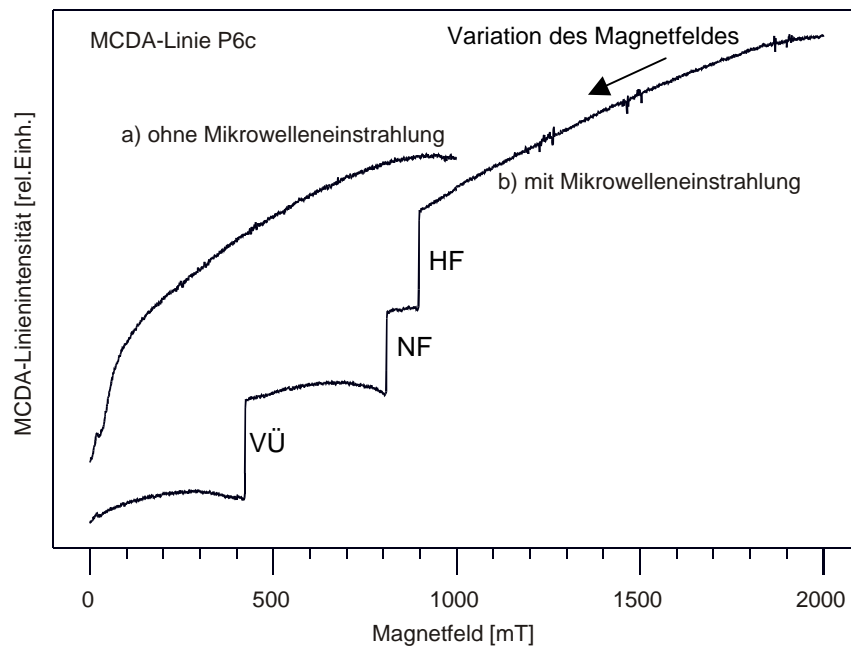


**Abbildung 3.6:** Hochfeld (HF)-, Niederfeld (NF)- und verbotener Übergang (VÜ) eines Spin-Triplett-Systems für eine Magnetfeldorientierung parallel zur Hauptachse des Feinstruktur tensors und eine positive Feinstrukturkonstante  $D$ .





**Abbildung 3.7:** MCDA-Spektrum von neutronenbestrahltem, bei 1000 °C ausgeheiltem 6H-SiC (Probe N2). Drei intensive MCDA-Linien P6a, b und c treten auf. Daneben erkennt man bei höheren Energien noch einige kleinere Linien. Das periodische Untergrundsignal wird durch Interferenzen an den planparallelen Oberflächen der Probe verursacht.

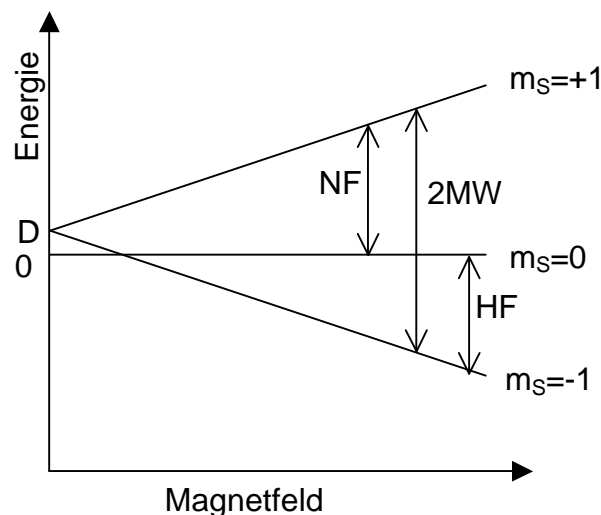


**Abbildung 3.8:** MCDA-EPR-Signal, gemessen im positiven Teil der MCDA-Linie P6c aus Abbildung 3.7 a) ohne und b) mit Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz 24.07 GHz. Die *c*-Achse der Probe war parallel zum Magnetfeld orientiert. Unter Einstrahlung von Mikrowellen erkennt man eine sprunghafte Verringerung der MCDA-Linienintensität bei Magnetfeldern von ca. 900, 800 und 425 mT. Das Magnetfeld wurde von größeren zu kleineren Feldern hin variiert. Die Relaxationszeit nach Durchgang durch die Resonanzen liegt in der Größenordnung der Meßzeit für das gesamte Spektrum. Probe N2.

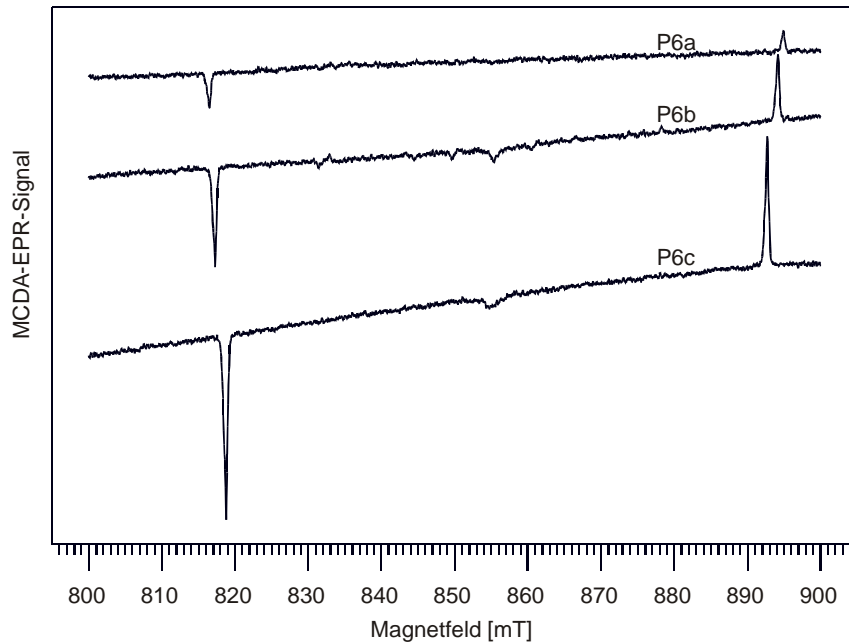
Wegen der langen Relaxationszeiten ist es schwierig, die Lagen und Formen der MCDA-EPR-Linien genau zu messen. Um die Relaxationszeit durch optisches Pumpen zu verkürzen, wurde ein Zweistrahlexperiment aufgebaut. Hierzu wurde ein Argon-Ionen-Laser im sichtbaren Spektralbereich betrieben (Multiline-Betrieb 457.9 nm - 515.5 nm, ca. 200 mW/mm<sup>2</sup>) und der Laserstrahl über Spiegel auf die Probe gelenkt. Der Infrarotdetektor für die MCDA-Messung wurde durch Kantenfilter geschützt, die das Laserlicht absorbieren. Sonst blieb die Anordnung zur Messung des MCDA unverändert wie in Abbildung 2.5, S. 30.

Regt man die Probe während der MCDA-EPR-Messung auf diese Weise zusätzlich mit Laserlicht an, so verkürzt sich die Relaxationszeit der MCDA-EPR-Linien, und die Hochfeldlinie wird positiv (Abbildung 3.10). Das bedeutet, daß der Hochfeld-EPR-Übergang die Spinpolarisation verstärkt und deutet, wie bereits bei den EPR-Messungen erwähnt, darauf hin, daß die Besetzung der Zeeman-Niveaus von der Besetzung im thermischen Gleichgewicht abweicht.

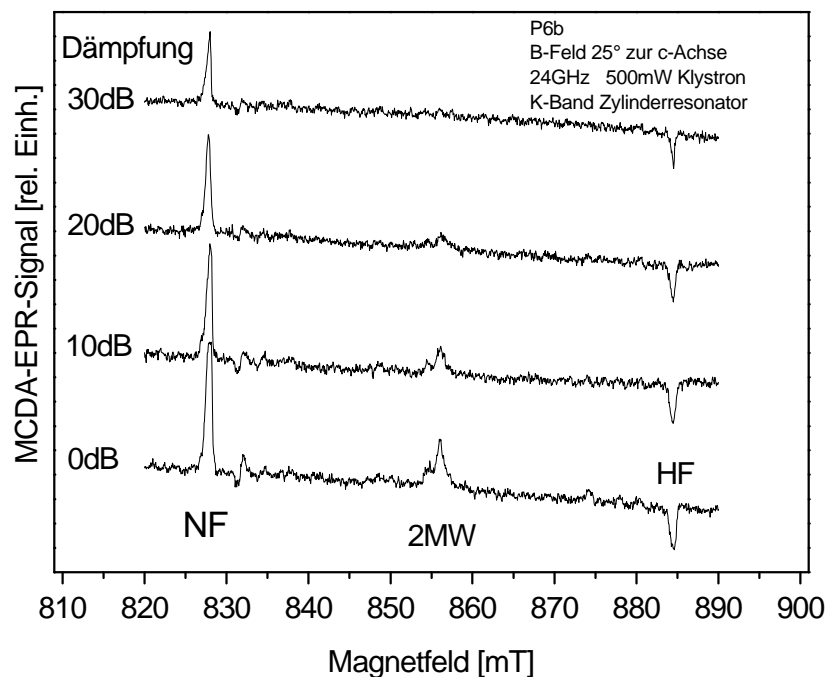
Zwischen Hoch- und Niederfeldlinie beobachtet man außerdem ein weiteres schwächeres MCDA-EPR-Signal (2MW, Abbildung 3.11). Der MCDA-EPR-Übergang reduziert die Spinpolarisation. Er ist nur bei höchsten Mikrowellenleistungen meßbar. Bei abnehmender Mikrowellenleistung verringert sich seine Intensität schnell (Abbildung 3.11). Es handelt sich hierbei um den EPR-Übergang zwischen dem  $m_S = -1$  und dem  $m_S = +1$  - Niveau ( $\Delta m_S = 2$ ), der zwei Mikrowellenquanten erfordert (Abbildung 3.9). Solche Übergänge werden mit ODMR häufig gemessen, da man normalerweise mit wesentlich höheren Mikrowellenleistungen als in der konventionellen EPR arbeitet.



**Abbildung 3.9:** Hochfeld (HF)-, Niederfeld (NF)- und Zwei-Mikrowellenquantenübergang (2MW) eines Spin-Triplett-Systems.

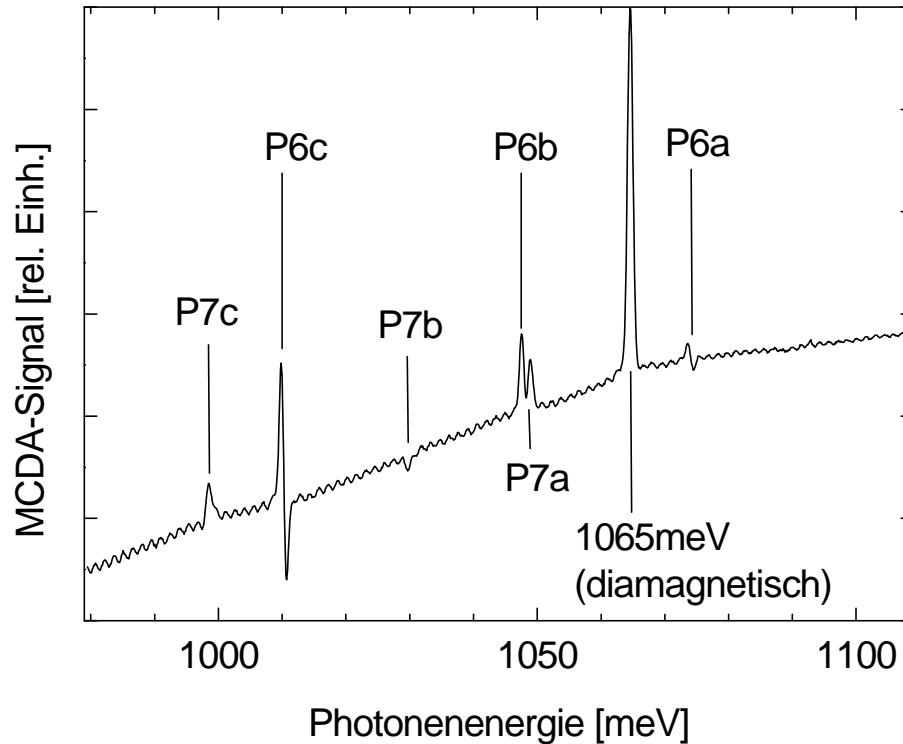


**Abbildung 3.10:** MCDA-EPR-Spektren, gemessen jeweils im positiven Teil der P6a-, P6b- und P6c-MCDA-Linie bei gleichzeitiger Anregung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich (Unterbandlicht!) aus einem Argon-Ionen-Laser. Die beobachtete Relaxationszeit ist gegenüber den Messungen ohne optisches Pumpen deutlich verkürzt, und es tritt - wie in der EPR unter Lichtanregung - eine Inversion der Hochfeldlinien auf. Die Messungen wurden an der Probe N2 bei  $T = 1.5$  K und einem Winkel von ca.  $20^\circ$  zwischen Magnetfeld und  $c$ -Achse des Kristalls durchgeführt.



**Abbildung 3.11:** Mikrowellen-Leistungsabhängigkeit des P6b-Spektrums. Die Intensität der mittleren Linie reduziert sich rasch bei Dämpfung der Mikrowellenleistung, während die beiden äußeren Linien ihre Intensität fast beibehalten. Bei der mittleren Linie 2MW handelt es sich um den 2-Mikrowellenquanten ( $\Delta m_S = 2$ )-Übergang des Triplett-Systems. Die nicht markierten kleineren Signale stammen vom P7a-Spektrum, dessen MCDA-Linie sich teilweise mit der des P6b-Spektrums überlagert (vgl. Abbildung 3.13). Die MCDA-EPR-Linien haben bei dieser Messung ein umgekehrtes Vorzeichen gegenüber Abbildung 3.10, weil die Detektion im negativen Teil der MCDA-Linie erfolgte.

Dreht man die Probe einige Grad aus der Richtung  $B \parallel c$  heraus und regt zusätzlich mit Laserlicht an, so werden weitere MCDA-Linien meßbar (Abbildung 3.12). Ihre Photonenenergien entsprechen bereits aus (Maier 1994) bekannten, aber bisher unidentifizierten Lumineszenzlinien der Serien IX und X (Tabelle 3.7). Die Linien P7a und P6b liegen so dicht beieinander, daß sie als eine aufgespaltene Linie Xa beschrieben wurden (Maier 1994).



**Abbildung 3.12:** MCDA-Spektrum der neutronenbestrahlten, ausgeheilten Probe N2 bei zusätzlicher Anregung mit Laserlicht, Magnetfeld  $20^\circ$  zur  $c$ -Achse.

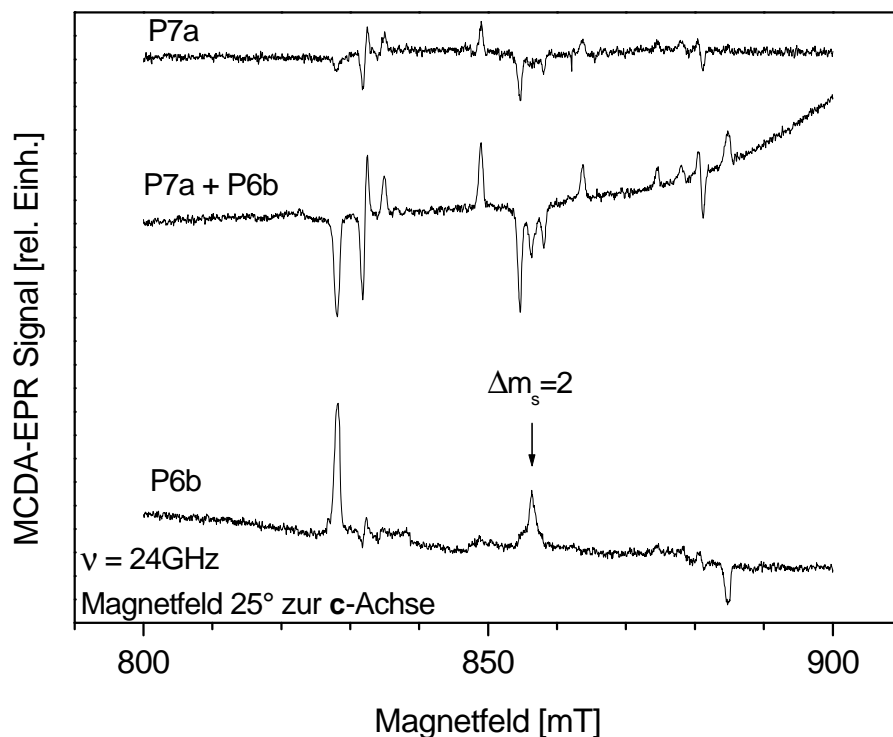
frühere Bezeichnung (Maier 1994)	Lumineszenz-Photonenenergie [meV] (Maier 1994)	MCDA-Photonenenergie [meV]	neue Zuordnung
IXa	1074.2	1075	P6a
Xa	1048.1 (aufgespalten)	1049	P7a
Xa	1048.1 (aufgespalten)	1048	P6b
Xb	1030.2	1030	P7b
IXb	1010.6	1011	P6c
IXc	998.7	999	P7c

**Tabelle 3.7:** Zuordnung der MCDA-Linien zu bereits bekannten (Maier 1994) Lumineszenzlinien, deren Ursache bisher nicht bekannt war.

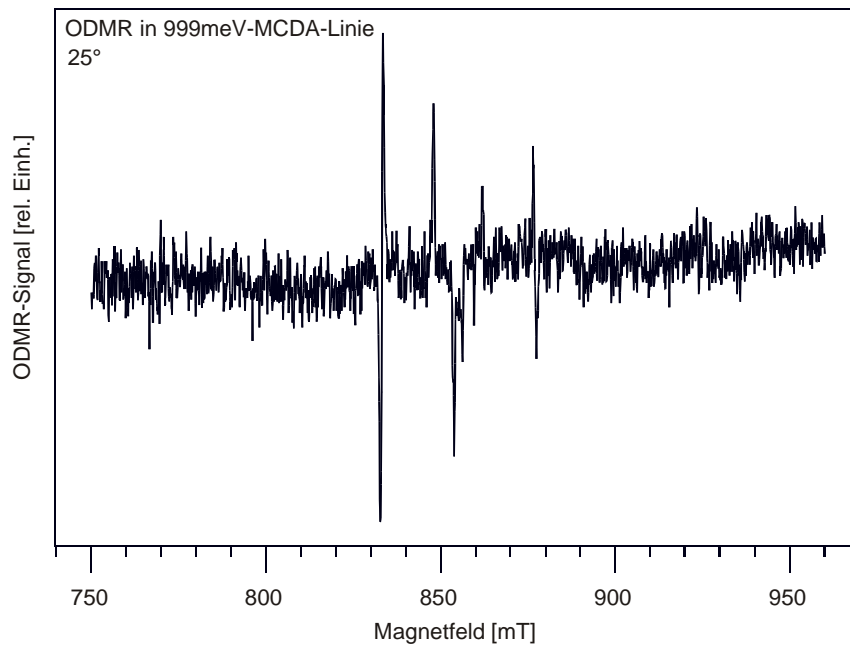
In den MCDA-Linien P7a, b und c sind die MCDA-EPR-Signale der P7-Zentren detektierbar (Abbildung 3.13, Abbildung 3.14). Sie lassen sich durch die in Tabelle 3.6 (S. 38) angegebenen Parameter beschreiben. MCDA-EPR-Messungen in verschiedenen Positionen der P7a+P6b-Doppellinie (Abbildung 3.13) zeigen, daß es sich tatsächlich um zwei verschiedene Zentren, nämlich P7a und P6b handelt, deren MCDA-Linien sich überlagern.

Abbildung 3.15 zeigt als Beispiel die Winkelabhängigkeit des P7c-Spektrums, das mit MCDA-EPR gemessen wurde. Die MCDA-EPR-Signale sind meßbar, wenn man die Probe etwas aus der Richtung  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  herausdreht und Laserlicht einstrahlt. Sie lassen sich allerdings nicht über den gesamten Winkelbereich verfolgen. Bei kleineren Winkeln ist das MCDA-EPR-Signal zu schwach, und bei großen Winkeln zwischen Magnetfeld und  $\mathbf{c}$ -Achse ist die Geometrie der optischen Anordnung zu ungünstig.

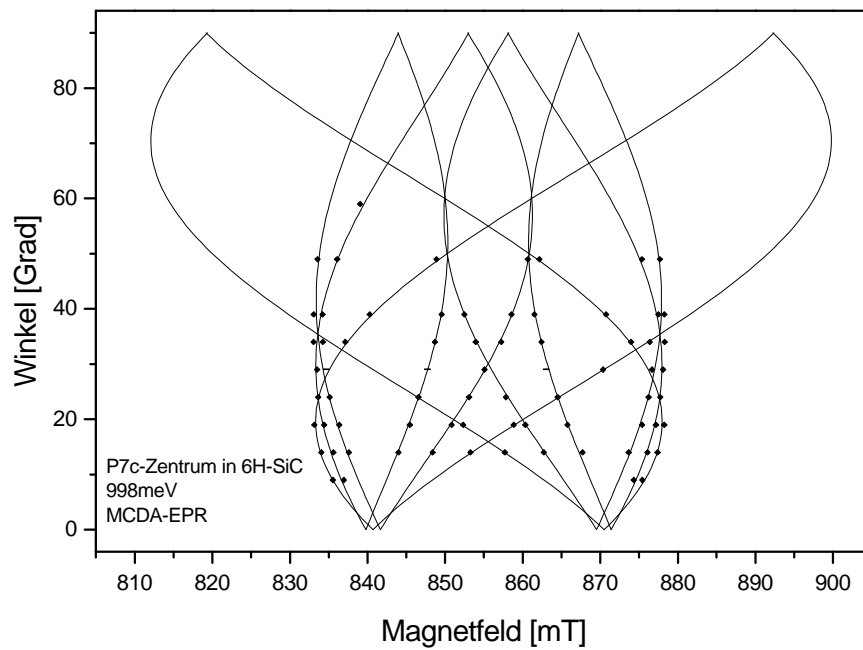
Die beiden Lumineszenzserien IX und X traten immer gleichzeitig auf (Maier 1994). Das läßt sich nun verstehen, da es sich lediglich um verschiedene Orientierungen desselben Defektes handelt.



**Abbildung 3.13:** An verschiedenen energetischen Positionen in der P7a/P6b-MCDA-Doppellinie (vgl. Abbildung 3.12) gemessenes MCDA-EPR-Signal. Zwei dicht benachbarte MCDA-Linien, die zu verschiedenen Defektorientierungen (axiales P6b-Zentrum und basales P7a-Zentrum) gehören, überlagern sich zu der Doppellinie, können aber mit Hilfe der MCDA-EPR-Messungen unterschieden werden.

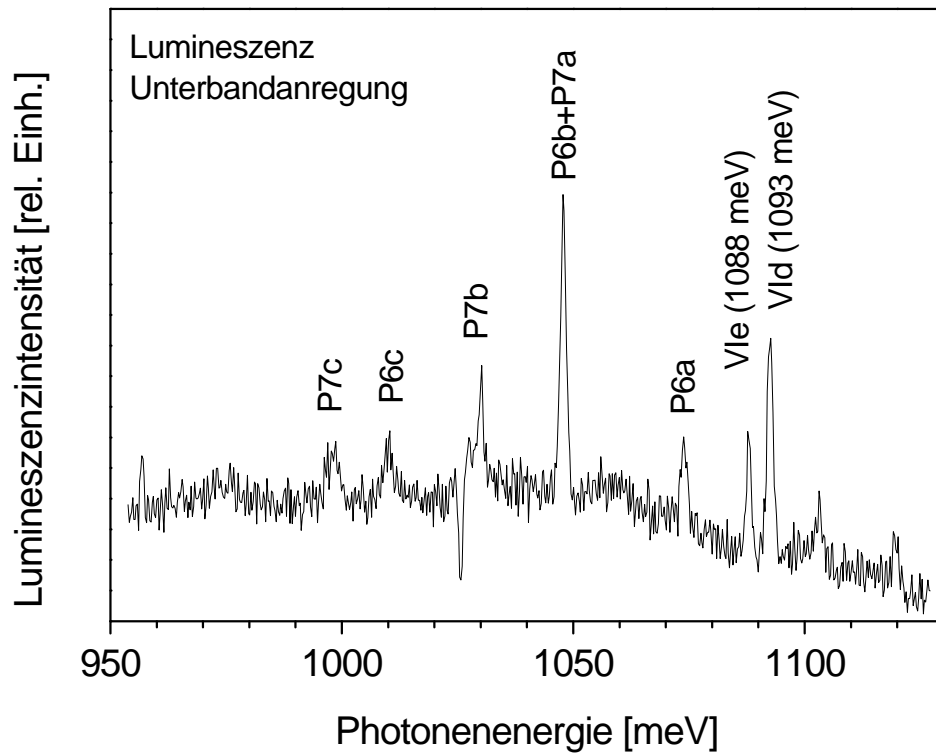


**Abbildung 3.14** MCDA-EPR-Spektrum, gemessen in der P7c MCDA-Linie bei 999 meV bei zusätzlicher Laseranregung. Der Winkel zwischen Magnetfeld und c-Achse des Kristalls betrug ca. 25°.



**Abbildung 3.15:** Winkelabhängigkeit der P7c-MCDA-EPR-Linien. Experimentell bestimmte (Punkte) und mit den Parametern aus Tabelle 3.6 berechnete (Linie) Linienlagen.

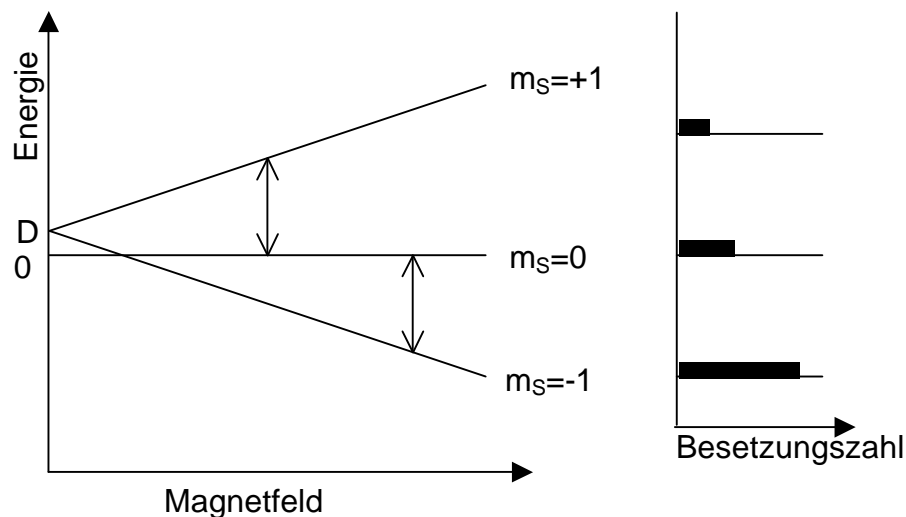
Auffallend ist weiterhin, daß die entsprechenden Lumineszenzlinien sowohl mit Überband- als auch mit Unterbandlicht (Abbildung 3.16) angeregt werden können.



**Abbildung 3.16:** Lumineszenzspektrum der Probe N2 bei Anregung mit Unterbandlicht. Neben den P6/P7-Linien findet man noch weitere Lumineszenzlinien der Serie VI (vgl. Tabelle A.4, S.102).

### 3.5 Vorzeichen der Feinstrukturkonstanten

Das Vorzeichen der Feinstrukturkonstanten  $D$  sagt etwas über die Art der Wechselwirkung der beteiligten Teilchen aus. Bei reiner magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung erwartet man ein negatives Vorzeichen. Treten zusätzlich andere Wechselwirkungen wie die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf, kann das Vorzeichen von  $D$  auch positiv sein. In diesem Fall liegen dann die  $m_S = \pm 1$ -Zustände energetisch höher als der  $m_S = 0$ -Zustand (Abbildung 3.17).



**Abbildung 3.17:** Schematische Darstellung der EPR-Übergänge (links) und der Besetzung der Zeeman-Niveaus (rechts) für ein Spin-Triplett-System im thermischen Gleichgewicht und mit positiver Feinstrukturkonstante.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Zeeman-Niveaus des Triplett-Systems nach der Boltzmann-Statistik besetzt. Ein sättigender EPR-Übergang zwischen dem  $m_S = -1$  und dem  $m_S = 0$  Niveau verringert in diesem Fall die Spinpolarisation stärker als ein Übergang zwischen dem  $m_S = 0$  und dem  $m_S = +1$  Niveau. Da das MCDA-Signal proportional zur Spinpolarisation ist, lässt sich mit MCDA-EPR so das Vorzeichen der Feinstrukturkonstanten  $D$  bestimmen. Ist  $D$  positiv, so entspricht der Hochfeld-EPR-Übergang für  $B \parallel c$  dem Übergang zwischen dem Niveau  $m_S = -1$  und dem Niveau  $m_S = 0$ . Ist  $D$  negativ, entspricht der Niederfeld-EPR-Übergang dem Übergang zwischen dem Niveau  $m_S = -1$  und dem Niveau  $m_S = 0$ .

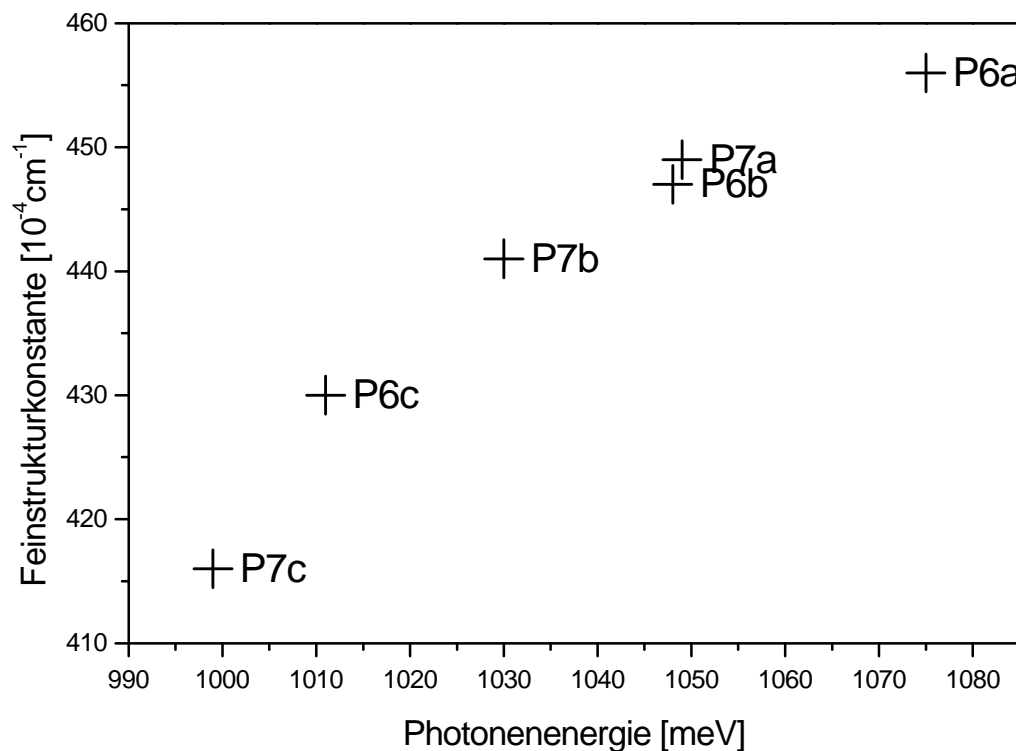
Am P6c-Zentrum wurde untersucht, wie stark Hochfeld- und Niederfeld-EPR-Übergang die Intensität der MCDA-Linie verringern. Die Messungen wurden am thermalisierten System, d. h. ohne zusätzliche Lichteinstrahlung und nach ausreichend langer Zeit (mehrere Minuten) durchgeführt. Es zeigte sich, daß der MCDA-EPR-Effekt beim Hochfeldübergang stets größer war als beim Niederfeldübergang. Die Hochfeldlinie gehört damit zum  $m_S = -1 \leftrightarrow m_S = 0$  - Übergang, und daraus folgt, daß das Vorzeichen von  $D$  positiv ist. Das bedeutet, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei diesem Defekt stärker ist als die Spin-Spin-Wechselwirkung.



### 3.6 Einfluß der inäquivalenten Gitterplätze

In 6H-SiC gibt es jeweils drei inäquivalente Gitterplätze. Auch für einen Paardeфект gibt es jeweils drei inäquivalente Einbaumöglichkeiten: Die axialen P6-Zentren können sich in einer Si-C-Doppelschicht mit quasikubischen ( $k_1$  oder  $k_2$ ) oder mit hexagonalen Plätzen befinden. Die „schrägen“ P7-Zentren können zwischen der h- und der  $k_1$ -Schicht (ein Atom in der Si-C-Doppelschicht mit hexagonalen Plätzen und ein Atom in der benachbarten Doppelschicht mit quasikubischen Plätzen), zwischen der  $k_1$ - und der  $k_2$ -Schicht und zwischen der  $k_2$ - und der h-Schicht liegen. Da im Falle der P6/P7-Zentren für jede Orientierung drei verschiedene EPR-Spektren gemessen wurden, die sich in Feinstrukturkonstante und Photonenenergie unterscheiden, liegt es nahe, sie den drei inäquivalenten Einbaumöglichkeiten zuzuordnen.

Die Feinstrukturkonstanten und auch die Photonenenergien der P6/P7-Zentren unterscheiden sich nur um wenige Prozent zwischen den drei Einbaumöglichkeiten. Interessanterweise haben die Zentren mit der größeren Photonenenergie auch die größere Feinstrukturkonstante (Abbildung 3.18). Eine Erklärung dafür wurde noch nicht gefunden.



**Abbildung 3.18:** Zusammenhang zwischen der Feinstrukturkonstanten  $D$  und der Photonenenergie des MCDA-Überganges für die P6/P7-Zentren. Die Zentren mit der größeren Photonenenergie haben auch die größere Feinstrukturkonstante. Eine Erklärung dafür ist nicht bekannt.

### 3.7 Entstehung des Defektes

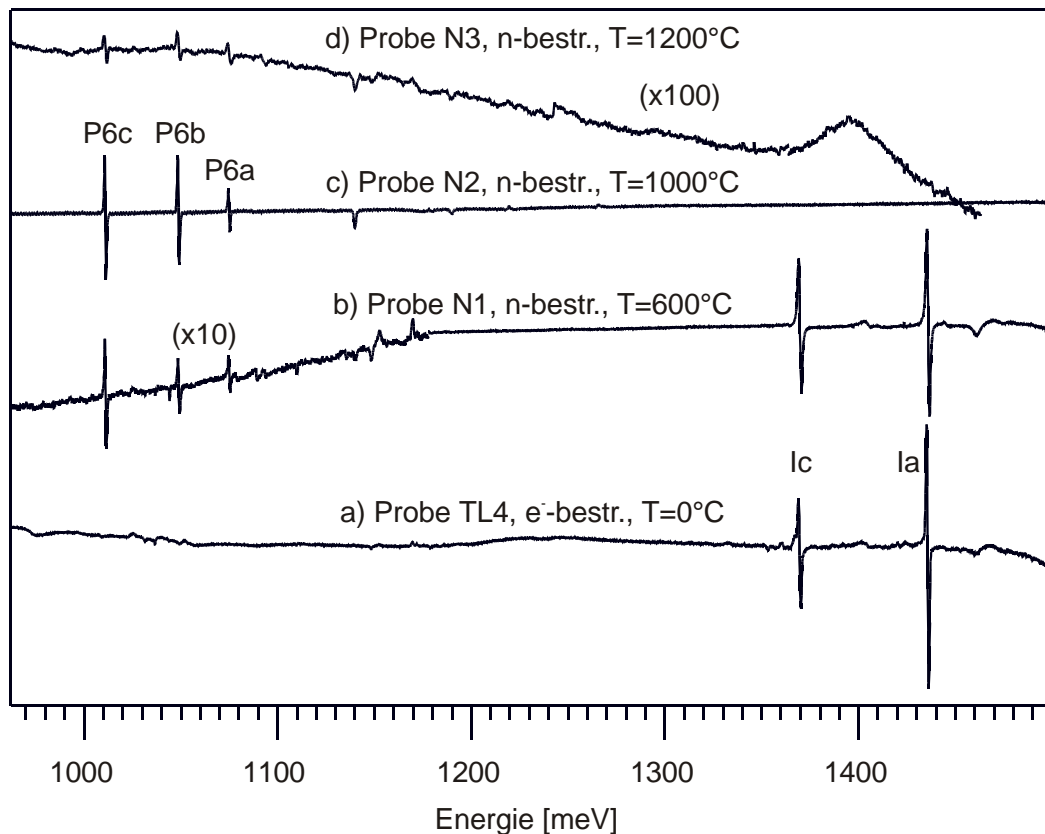
Die P6/P7-Spektren treten überwiegend nach Bestrahlung mit anschließendem Ausheilen auf, werden aber auch in unbehandelten Proben gefunden (Tabelle 3.8). In Abbildung 3.19 sind die MCDA-Spektren bestrahlter und bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilten 6H-SiC-Proben gezeigt. Da die neutronenbestrahlte, nicht ausgeheilte Probe N0 durch die Strahlenschäden zu stark geschwärzt war, um MCDA-Messungen durchzuführen, wird ersatzweise in Abbildung 3.19 auch das Spektrum einer elektronenbestrahlten, nicht ausgeheilten Probe aus einer anderen Probenserie (TL4) gezeigt.

Im MCDA-Spektrum der nicht ausgeheilten, elektronenbestrahlten Probe TL4 findet man die zwei Linien der Serie I, die der isolierten Siliziumlücke zugeordnet werden (siehe Kapitel 4). Bei der bei 600 °C ausgeheilten Probe N1 findet man ebenfalls diese beiden MCDA-Linien. Gleichzeitig beobachtet man im Bereich 1000-1100 meV die drei Linien der P6-Spektren mit geringer Intensität. Bei der bei 1000 °C ausgeheilten Probe N2 findet man die beiden Linien der Serie I nicht mehr. Dafür erscheinen die P6-Linien mit hoher Intensität. Bei der mit 1200 °C ausgeheilten Probe N3 tritt die Serie I ebenfalls nicht mehr auf, und die Intensität des P6-Spektrums ist geringer als in der Probe N2.

Die unbestrahlte Referenzprobe dieser Serie (Nr. N3TaL) zeigt weder die MCDA-Linien der Serie I, noch die P6-Zentren. Sie zeigt lediglich die bekannte Lumineszenz des Titans und das MCDA-Signal des Vanadiums (siehe Anhang). Die P6/P7-Zentren sind daher eindeutig strahlungsinduziert bzw. intrinsischer Natur. Sie stehen offenbar nicht mit Verunreinigungen in Verbindung, und sie treten nach dem Ausheilen der Siliziumlücke auf.

Auftreten	Nachweismethode	Quelle
nach Neutronenbestrahlung und Ausheilen zwischen 600 und 1200 °C	MCDA, EPR, MCDA-EPR, PL	diese Arbeit
unbehandelt, u. a. von CREE	PL	(Maier 1994)
mit hohen Wachstumsraten gewachsene HTCVD-Schichten, nicht aber in langsam gewachsenen HTCVD-Schichten elektronenbestrahlte CVD-Schichten unbehandelte n-Typ Substrate (CREE)	PL-EPR integral	(Son 1999)
neutronen- und $\alpha$ -bestrahlte Proben nach Ausheilen bei 400-900 °C	EPR	(Pavlov 1975)
Nach Erhitzen, Abschrecken und nachfolgendem Ausheilen bei 800-1200 °C	EPR	(Vainer 1981)
elektronenbestrahlte Proben nach Ausheilen 0-800 °C	EPR, PAS (Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie)	(Kawasuso 1998)
elektronenbestrahlte Proben nach Ausheilen über 750 °C	PL-EPR	(Son 1997)

**Tabelle 3.8:** Die P6/P7-Spektren treten in unbehandelten Proben oder nach Bestrahlung und anschließendem Ausheilen auf.



**Abbildung 3.19:** MCDA-Spektren verschiedener bestrahlter und ausgeheilter 6H-SiC-Proben.

a) elektronenbestrahlte, nicht ausgeheilte Probe TL4. Zwei MCDA-Linien, Ia und Ic treten auf. Diese Linien werden der isolierten Siliziumlücke zugeordnet (Kapitel 4)

b) neutronenbestrahlte, bei 600 °C ausgeheilte Probe N1. Auch hier sind die Linien Ia und Ic zu finden. Gleichzeitig tritt das P6-Spektrum mit den Linien P6a, P6b und P6c schwach auf. Der linke Teil des Spektrums ist um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

c) Probe N2. Nach Ausheilen bei 1000 °C sind die Linien Ia und Ic nicht mehr meßbar. Dafür hat die Intensität des P6-Spektrums zugenommen. Sie liegt jetzt in derselben Größenordnung wie vorher die Intensität des Ia/Ic-Spektrums.

d) Probe N3. Nach Ausheilen bei 1200 °C verringert sich die Intensität des P6-Spektrums wieder. Dieses MCDA-Spektrum ist um den Faktor 100 vergrößert dargestellt.

Da die P6/P7-Zentren häufig auftreten, wenn die isolierte Siliziumlücke ausheilt, stellt sich die Frage, ob ihre Entstehung mit dem Ausheilen der Siliziumlücke zusammenhängen kann. Der verantwortliche Defekt muß die Symmetrie von Nächste-Nachbar-Paaren haben und die optischen Eigenschaften, den Spin 1, das Auftreten nach Ausheilen und die Hyperfeinstruktur der P6/P7-Zentren erklären.

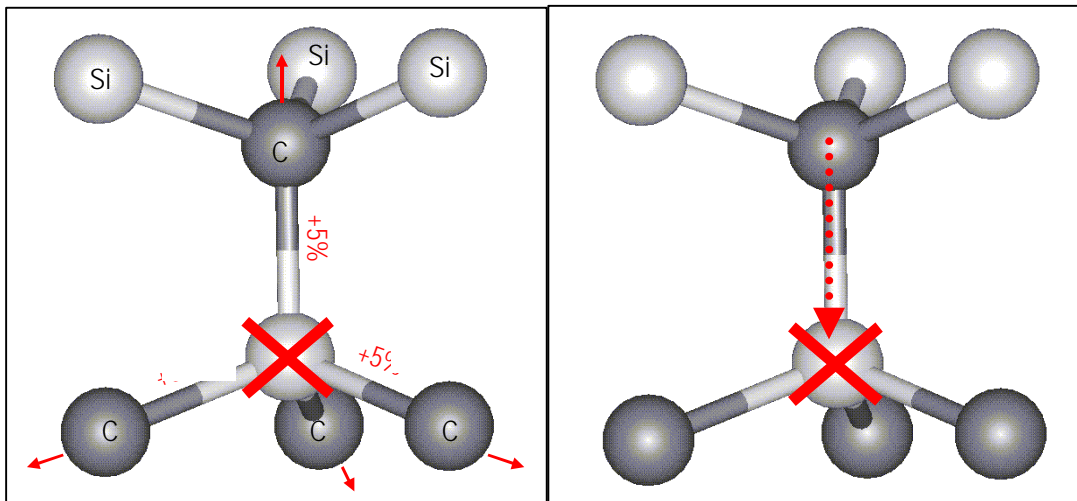
Über den Ausheilmechanismus der isolierten Siliziumlücke ist wenig bekannt. Verschiedentlich wurde vermutet, daß die Siliziumlücke thermisch aktiviert durch den Kristall wandert und schließlich in Senken, z. B. an Versetzungslinien, verschwindet (Itoh 1997). Auch wurde vermutet, daß Kohlenstoff- und Siliziumlücken mobil werden und sich zu Lückenpaaren zusammenlagern. Die P6/P7-Zentren wurden folglich als Silizium-Kohlenstoff-Lückenpaare interpretiert (Vainer 1981).

Das Wandern isolierter Lücken kennt man von Kristallen, die aus nur einem Element aufgebaut sind, z. B. Silizium. Im Falle eines binären Halbleiters wie SiC gibt es jedoch zwei Probleme: Erstens heilt die Kohlenstofflücke in SiC viel früher aus als die Siliziumlücke, nämlich bei etwa 150 °C (Itoh 1997). Damit ist schwer zu verstehen, daß sich bei über 700 °C Si-C-Lückenpaare bilden sollen. Zweitens besteht SiC aus zwei Elementen. Nächste Nachbarsprünge der Lücke führen zur Bildung von Lücken-Antisitepaaren. Diese Möglichkeit wurde kürzlich auch von Cubiotti et al (Cubiotti 2000) diskutiert. Sollte die Siliziumlücke dagegen als *isolierte* Lücke wandern, dann müßte man Sprünge zwischen übernächsten Nachbarplätzen auf dem Siliziumuntergitter annehmen. Die Energiebarrieren dafür sind aber vergleichsweise groß (Rauls 2000b).

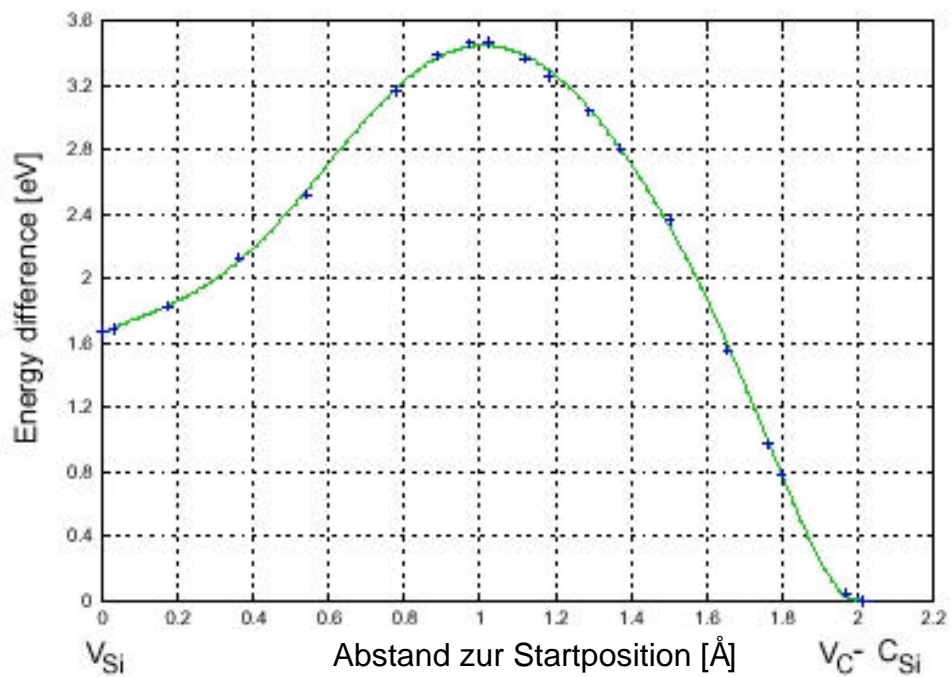
Um die Frage nach dem Ausheilen der Siliziumlücke zu klären, wurden die Energien für eine Wanderung der Siliziumlücke auf einen nächsten Nachbarplatz mit SCC-DFTB berechnet (Rauls 2000a). Dieser Prozeß ist äquivalent zur der Diffusion eines Kohlenstoffnachbarn in die Siliziumlücke (Abbildung 3.20). Es zeigte sich, daß das Ergebnis eines solchen Prozesses, der  $C_{Si}-V_C$  Antisite-Lückenkomplex, tatsächlich energetisch günstiger ist als die isolierte Si-Lücke (Abbildung 3.21)! Die Energiebarriere beträgt für den neutralen Ladungszustand von  $V_{Si}$  und  $C_{Si}-V_C$  1.7 eV (Abbildung 3.21). Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie, die für das Ausheilen der isolierten Siliziumlücke erforderlich ist, nämlich  $2.2 \pm 0.3$  eV (Itoh 1990).

Die Kohlenstofflücke zeigt dieses Verhalten dagegen nicht. Versucht man in SCC-DFTB-Rechnungen, einen Siliziumnachbarn in die Kohlenstofflücke diffundieren zu lassen und so einen  $Si_C-V_C$ -Komplex zu erzeugen, so steigt die Gesamtenergie der Struktur stark an. Der  $Si_C-V_C$ -Komplex ist in seiner Gesamtenergie insgesamt um etwa 15 eV ungünstiger als die isolierte Kohlenstofflücke und relaxiert auch sofort ohne Barriere zur isolierten Kohlenstofflücke zurück (Rauls 2000a).

Diese Ergebnisse lassen sich qualitativ verstehen, wenn man die Bindungsenergien zwischen Silizium- und Kohlenstoffatomen betrachtet. Aus der Molekülchemie ist bekannt, daß die Bindungsenergie für eine C-C-Einfachbindung (347 kJ/mol) erheblich größer ist als für eine Si-Si-Bindung (226 kJ/mol). Außerdem ist die C-C-Bindung etwa so stark wie die Bindung eines C-Atoms mit einem anderen Element (siehe z. B. Mortimer 1987). Auch wenn sich diese Bindungsenergien natürlich nicht uneingeschränkt auf Kristalle übertragen lassen, so helfen sie doch dabei, die Energetik dieses Ausheilprozesses zu erklären: Durch die Bildung des  $C_{Si}-V_C$ -Paares werden drei Silizium-Kohlenstoff-Bindungen zugunsten dreier C-C-Bindungen aufgegeben. Das erklärt die niedrigere Bildungsenergie des Lücken-Antisitekomplexes. Bei der Wanderung eines Si-Nachbarn in die C-Lücke würden dagegen drei Si-C-Bindungen zugunsten von drei Si-Si-Bindungen aufgegeben, was energetisch ungünstig ist.



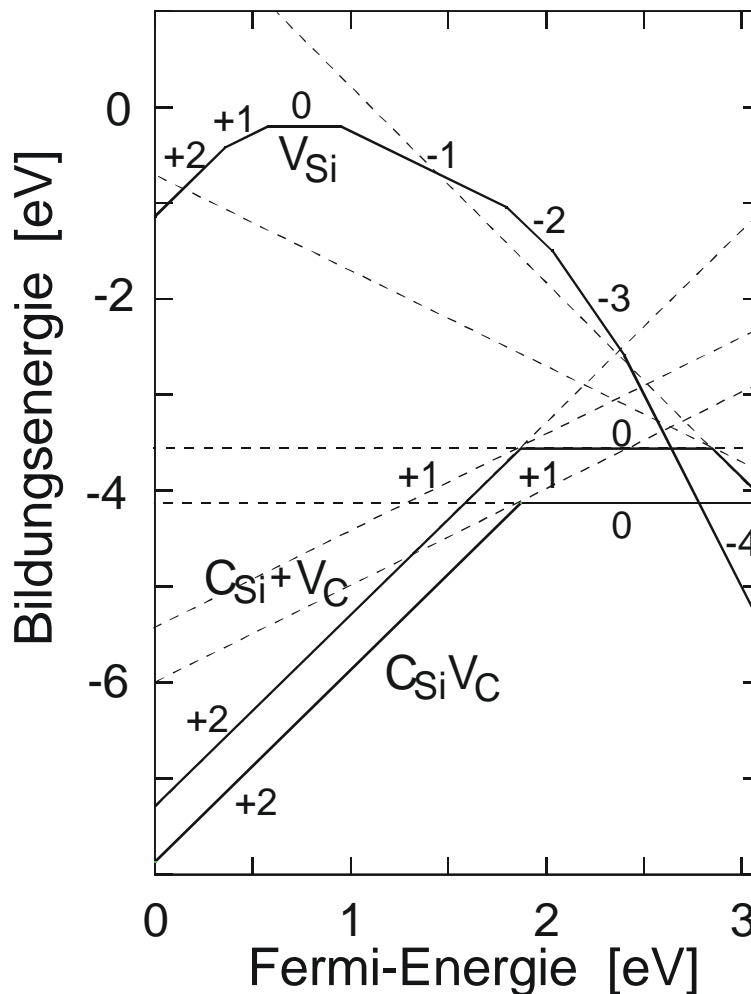
**Abbildung 3.20: Links:** Bildung einer Si-Lücke. Das durchgestrichene Si-Atom wird entfernt, die umgebenden C-Atome relaxieren nach außen. **Rechts:** Ein möglicher Ausheilprozess: Ein benachbartes C-Atom wandert in die Si-Lücke. Es bildet sich ein Kohlenstoff-Antisite/Kohlenstoff-Lückenkomplex. Berechnungen der Gesamtenergie (Rauls2000a) ergeben: Der Antisite-Lückenkomplex ist energetisch günstiger als die isolierte Si-Lücke.



**Abbildung 3.21:** Diffusionsweg einer neutralen Si-Lücke in 4H-SiC:  $V_{Si} \rightarrow C_{Si}-V_C$ . Die Energiedifferenz der jeweiligen Struktur zur Energie der  $C_{Si}-V_C$  - Struktur ist über der Position des Kohlenstoffatoms aufgetragen (Rauls 2000a).

Ein ähnliches Verhalten kennt man von der Galliumlücke in Galliumarsenid: Berechnungen der Gesamtenergie des  $(V_{As}-As_{Ga})^+$ -Defektes in GaAs als Funktion der Verschiebung des Arsen-Kernes (Pöykkö 1996) zeigen, daß es für  $(V_{Ga})^+$  und  $(V_{As}-As_{Ga})^+$  jeweils ein Minimum der Gesamtenergie gibt, wobei die Gesamtenergie für  $(V_{As}-As_{Ga})^+$  jedoch um etwa 0.5 eV geringer als für  $(V_{Ga})^+$  ist. Der  $V_{As}-As_{Ga}$ -Defekt wurde mit optisch detektierter Elektronen-Kern-Doppelresonanz identifiziert (Wietzke 1995).

Der Diffusionsprozeß (Abbildung 3.21) mit SCC-DFTB für die neutrale Siliziumlücke und das neutrale  $C_{Si}-V_C$ -Paar berechnet. Die Bildungsenergien für alle Ladungszustände wurden mit LMTO-ASA berechnet (Gerstmann 2001) und sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Für alle Ladungszustände außer dem vierfach negativen ist  $C_{Si}-V_C$  energetisch günstiger als  $V_{Si}$ . Man kann also erwarten, daß die Siliziumlücke außer im Ladungszustand -4 zu  $C_{Si}-V_C$  ausheilt.



**Abbildung 3.22:** Bildungsenergie der isolierten Siliziumlücke ( $V_{Si}$ ), des Kohlenstoff-Antisite-Kohlenstoff-Lückenpaares ( $C_{Si}-V_C$ ) und des in seine Bestandteile (Kohlenstoff-Antisite und Kohlenstoff-Lücke) dissoziierten Paares ( $C_{Si} + V_C$ ) in den verschiedenen Ladungszuständen als Funktion der Fermi-Energie, berechnet für 6H-SiC (Gerstmann 2001). Der Nullpunkt der Fermienergieskala entspricht der Valenzbandkante. Die Steigung der Geraden ist proportional zur Ladung. Die durchgezogenen Linien markieren den jeweils energetisch günstigsten Ladungszustand. Das  $C_{Si}-V_C$ -Paar ist für Fermi-Energien unter 2.7 eV energetisch günstiger als die isolierte Lücke, und es ist in jedem Fall günstiger als die Summe der Bildungsenergien seiner Komponenten  $C_{Si} + V_C$ , d. h. es ist stabil und dissoziiert nicht. Bei 1.8 eV über der Valenzbandkante hat das  $C_{Si}-V_C$ -Paar einen *negative-U* Übergang zwischen den Ladungszuständen +2 und 0. Die Gitterrelaxation wurde berücksichtigt (Gerstmann 2001).

Die Bildungsenergie des  $C_{Si}-V_C$ -Paares ist um etwa 0.6 eV niedriger als die Bildungsenergie der isolierten Kohlenstofflücke und des isolierten Kohlenstoff-Antisites zusammen (Abbildung 3.22). Damit ist das  $C_{Si}-V_C$ -Paar stabil gegen Dissoziation in seine Komponenten.

Das einzige Umladungsniveau innerhalb der Bandlücke ist das  $+2/0$ -Niveau, das negative-U-Eigenschaften hat und 1.8 eV über der Valenzbandkante liegt (Abbildung 3.22). Alle weiteren Umladungsniveaus liegen im Leitungsband. Daher sind die Ladungszustände -2 und -4 nicht stabil (Gerstmann 2001).

### 3.8 Hyperfeinstruktur

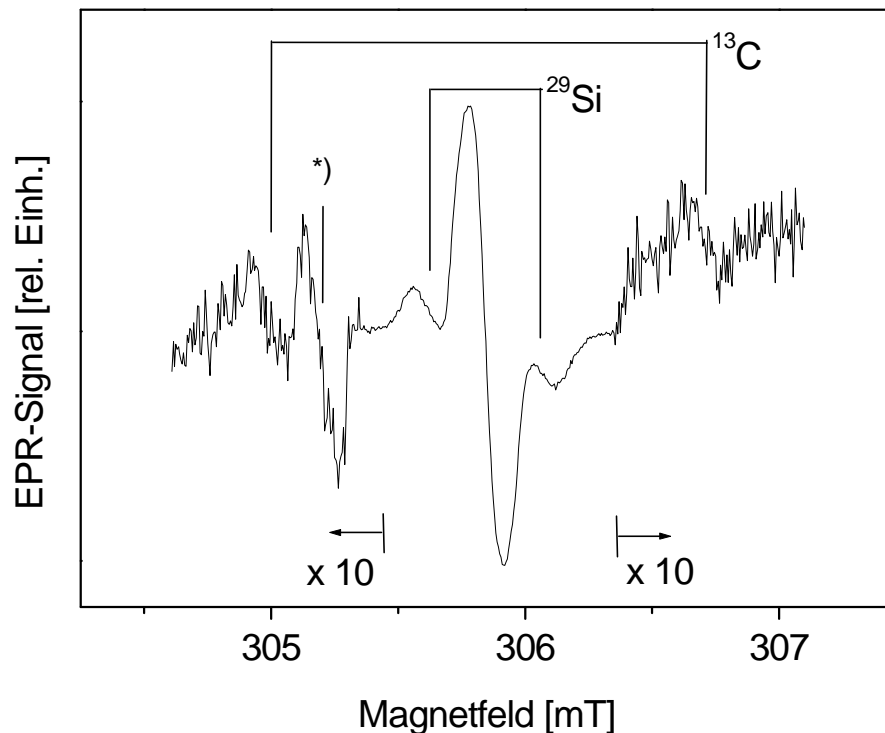
Die Hyperfeinstruktur eines EPR - Spektrums entsteht durch die magnetische Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit Kernspins in der Umgebung des Defektes. Im Falle der P6/P7-Spektren ist bisher nur die Wechselwirkung mit Siliziumnachbarn bekannt. Die Intensität der Hyperfeinlinien wurde von Vainer und Il'in mit <18% der Zentrallinie angegeben und als Wechselwirkung mit drei Siliziumkernen interpretiert (Vainer 1981). Eine Wechselwirkung mit Kohlenstoffkernen wurde nicht gemessen.

Für Magnetfeldrichtungen parallel zur  $c$ -Achse war die Intensität des P6c-Spektrums und sein Abstand zu anderen EPR-Signalen groß genug, um die Hyperfeinstruktur zu messen. Die Aufspaltung der Hyperfeinlinien entspricht bei dieser Orientierung dem Wert  $a+2b$ , wobei  $a$  der isotrope und  $b$  der anisotrope Anteil der Hyperfeinwechselwirkung ist (Kapitel 2.2). Die P6c-Linie hat symmetrisch aufgespaltene Hyperfeinlinien durch die Wechselwirkung mit Kernspins  $I = 1/2$  (Abbildung 3.23). Für  $B\parallel c$  findet man eine Wechselwirkung mit  $a+2b = 48$  MHz und eine mit  $a+2b = 12$  MHz (Abbildung 3.23).

Die Intensität der Hyperfeinlinien hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Nachbarkern einen Kernspin hat. Sie ist um so größer, je mehr äquivalente Nachbarkerne es gibt und je größer die Abundanz der kernspinbehafteten Isotope ist.

Die natürliche Abundanz kernspinbehafteter Isotope ist 4.7 % für Silizium ( $^{29}\text{Si}$ ,  $I = 1/2$ ) und 1.1 % für Kohlenstoff ( $^{13}\text{C}$ ,  $I = 1/2$ ). Die erwarteten Intensitäten der Hyperfeinlinien, normiert auf die Zentrallinie, sind in Tabelle 3.9 (S. 57) angegeben.  $N$  ist dort die Zahl der äquivalenten Nachbarkerne.

Die äußeren Hyperfeinlinien des P6-Spektrums ( $a+2b = 48$  MHz) haben eine Intensität von  $0.7 \pm 0.2$  % relativ zur Zentrallinie. Diese Intensität kann nur durch die Wechselwirkung mit genau einem Kohlenstoffkern erklärt werden (erwartete Intensität: 0.56 %). Sie ist zu klein für zwei oder mehr äquivalente Kohlenstoffkerne, und sie ist viel zu klein für einen Siliziumkern (erwartete Intensität 2.5 %). Die Intensität der inneren Hyperfeinlinien mit  $a+2b = 12$  MHz beträgt  $15 \pm 5$  %, das entspricht 5-8 Siliziumnachbarn (Tabelle 3.9).



**Abbildung 3.23:** Die Hyperfeinstruktur der P6c-Niederfeldlinie besteht aus zwei Paaren von Linien, die symmetrisch zur Zentrallinie aufgespalten sind. Das innere Paar wird der Wechselwirkung mit Silizium-Nachbarkernen zugeordnet. Das äußere Paar (Intensität um den Faktor 10 vergrößert dargestellt) wird der Wechselwirkung mit einem Kohlenstoffkern zugeordnet. Die einzelne mit \*) bezeichnete Linie gehört nicht zur Hyperfeinstruktur der P6c-Linie (siehe Text).

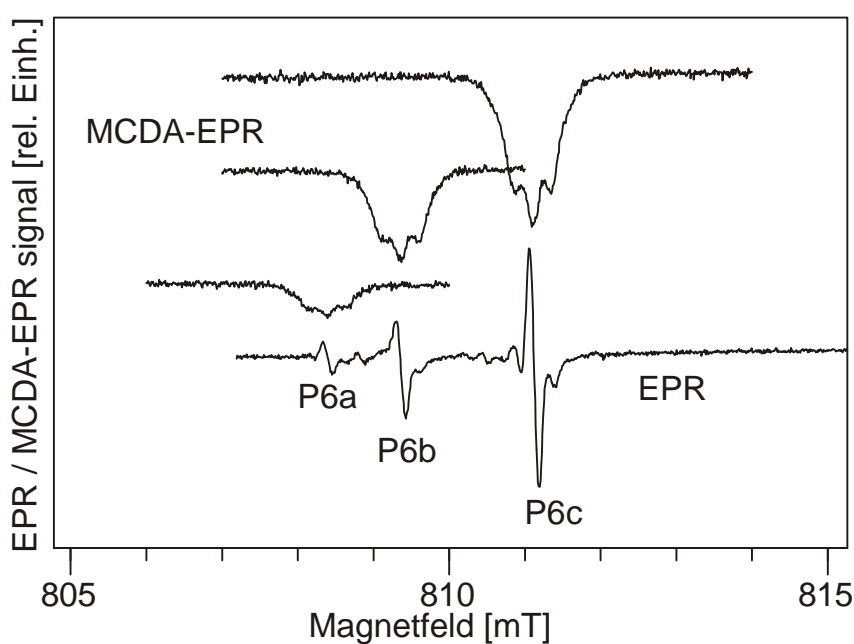
Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinlinien zur Zentrallinie ist bei den P6/P7-Zentren schwierig zu messen und daher mit diesem großen Fehler behaftet. Zentral- und Hyperfeinlinie sättigen leicht, aber ihr Sättigungsverhalten ist unterschiedlich. Die Intensität der Satellitenlinien nimmt im Sättigungsfall relativ zur Zentrallinie zu. Besonders deutlich wird das bei den MCDA-EPR-Messungen, bei denen in Sättigung gearbeitet wird. In den MCDA-EPR-Spektren sind die Satelliten deutlich überhöht (Abbildung 3.24). Der Grund für dieses Verhalten liegt vermutlich in der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Für die Satellitenlinien gibt es zusätzliche Relaxationspfade über die Kernspinrelaxation mit der Zeitkonstanten  $T_N$ . Für die Zentrallinie besteht diese Möglichkeit nicht. Wenn die Zeitkonstante  $T_N$  vergleichbar mit oder kleiner als die  $T_1$ -Zeit ist, ist unter Sättigungsbedingungen ein unterschiedliches Verhalten zwischen Satellitenlinie und Zentrallinie möglich.

In der Umgebung der P6c-Linie findet man noch ein weiteres EPR-Signal, das in Abbildung 3.23 mit \*) gekennzeichnet ist. Dieses Signal verhält sich in der Winkelabhängigkeit wie ein Spin-Triplett-System, es gehört nicht zur Hyperfeinstruktur der P6-Spektren. Auch zwischen den P7-Spektren kann man bei manchen Winkeln solche schwachen Zusatzlinien beobachten. Worum es sich bei diesen Linien handelt, ist noch unklar. Es wird aber vermutet, daß es sich um andere angeregte Zustände der P6/P7-Zentren handelt, die nur gering besetzt sind. Solche zusätzlichen Zustände könnten entstehen, wenn eine Entartung von Energieniveaus durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Symmetriebrechung aufgehoben wird.



Siliziumnachbarn Abundanz 4.67%							Kohlenstoffnachbarn Abundanz 1.11%						
$N$	0	$\pm 1/2$	$\pm 1$	$\pm 3/2$	$\pm 2$	$\pm 5/2$	$N$	0	$\pm 1/2$	$\pm 1$	$\pm 3/2$	$\pm 2$	$\pm 5/2$
1	100	2,45	-	-	-	-	1	100	0,56	-	-	-	-
2	100	4,89	0,06	-	-	-	2	100	1,12	<0,01	-	-	-
3	100	7,33	0,18	<0,01	-	-	3	100	1,68	<0,01	<0,01	-	-
4	100	9,76	0,36	<0,01	<0,01	-	4	100	2,15	0,02	<0,01	<0,01	-
5	100	12,15	0,59	0,02	<0,01	<0,01	5	100	2,81	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
6	100	14,52	0,89	0,03	<0,01	<0,01	6	100	3,37	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
7	100	16,87	1,23	0,05	<0,01	<0,01	7	100	3,93	0,07	<0,01	<0,01	<0,01
8	100	19,20	1,64	0,08	<0,01	<0,01	8	100	4,49	0,09	<0,01	<0,01	<0,01
9	100	21,48	2,09	0,12	<0,01	<0,01	9	100	5,04	0,11	<0,01	<0,01	<0,01
10	100	23,73	2,59	0,17	<0,01	<0,01	10	100	5,60	0,14	<0,01	<0,01	<0,01
11	100	25,94	3,14	0,23	0,01	<0,01	11	100	6,16	0,17	<0,01	<0,01	<0,01
12	100	28,29	3,77	0,13	0,02	<0,01	12	100	6,72	0,21	<0,01	<0,01	<0,01

**Tabelle 3.9:** Berechnete Intensitätsverhältnisse der Hyperfeinlinien relativ zur Zentrallinie bei verschiedenen Zahlen  $N$  von äquivalenten Nachbarkernen.



**Abbildung 3.24:** Vergleich von EPR und MCDA-EPR-Spektren. Die Hyperfeinstruktur ist mit beiden Methoden aufgelöst, allerdings unterscheiden sich die Intensitätsverhältnisse zwischen Hyperfeinlinien und Zentrallinie. Das EPR-Spektrum wurde auf der Magnetfeldachse verschoben, da es bei einer anderen Mikrowellenfrequenz (X-Band) gemessen wurde als die MCDA-EPR-Spektren (K-Band).

### 3.9 Interpretation der optischen Eigenschaften

Das  $C_{Si}-V_C$ -Paar hat ein  $a_1(p)$ -Niveau und ein  $e(p)$ -Niveau in der Bandlücke und ein  $a_1(s)$ -Niveau im Valenzband (Abbildung 3.25). Die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus beträgt jeweils etwa 1 eV. Die genaue energetische Lage dieser Niveaus hängt vom Ladungs- und Anregungszustand ab. Da das Zentrum einen Spin-1 Zustand hat, kann nur eine gerade Zahl von Elektronen gebunden sein. Damit kommen nur die Ladungszustände +2, 0, -2 und -4 in Frage. Davon wiederum sind nur die Ladungszustände +2 und 0 stabil (Abbildung 3.22, S. 54). Beide Ladungszustände können die optischen Eigenschaften erklären (Gerstmann 2001):

#### Anregungsschema für den neutralen Ladungszustand:

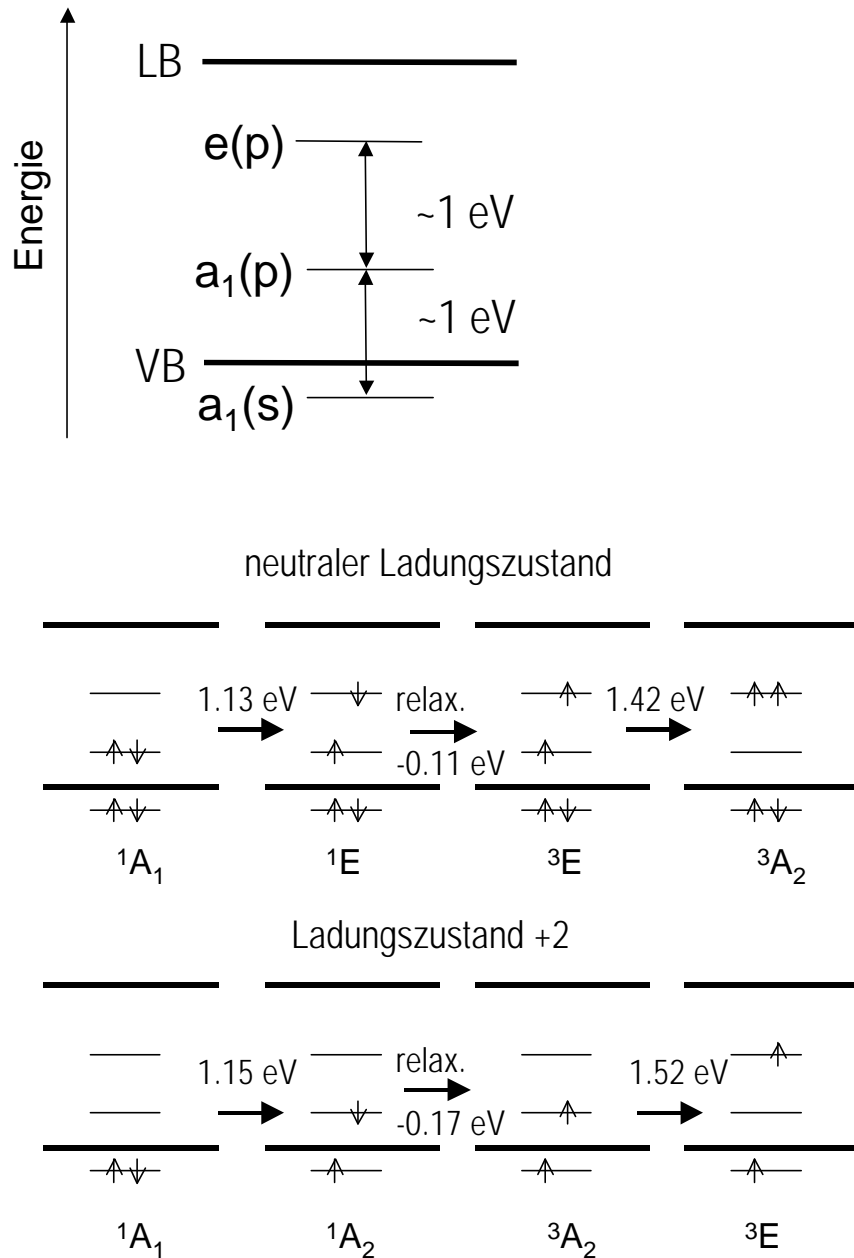
Im neutralen Ladungszustand (Abbildung 3.25 Mitte) hat  $C_{Si}-V_C$  einen EPR-inaktiven ( $S = 0$ ) Grundzustand ( $^1A_1$ ). In diesem Zustand ist das  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt.

Eine optische Anregung mit Photonenenergien um 1 eV (Berechneter Wert: 1.19 eV) kann ein Elektron in das  $e(p)$ -Niveau heben. Daraus resultiert ein angeregter Singulett-Zustand  $^1E$ . Das System kann strahlungslos unter Beteiligung von Phononen in den Triplett-Zustand  $^3E$  übergehen. Dieser liegt energetisch um 0.13 eV tiefer als der  $^1E$ -Zustand. Dieser  $^3E$ -Zustand könnte das P6/P7-EPR-Signal verursachen. Die gemessenen MCDA-Übergänge könnten durch die optisch erlaubte Anregung des zweiten Elektrons in das  $e(p)$ -Niveau entstehen, was wiederum Photonenenergien von etwa 1 eV erfordert (berechneter Wert: 1.4 eV). Dieses Anregungsschema erklärt also sowohl, daß die P6/P7 EPR-Spektren erst bei optischer Anregung mit etwa 1.1 eV meßbar werden, als auch die energetische Lage der MCDA-Linien.

#### Anregungsschema für den zweifach positiven Ladungszustand:

Im zweifach positiven Ladungszustand (Abbildung 3.25 unten) hat  $C_{Si}-V_C$  ebenfalls einen EPR-inaktiven ( $S = 0$ ) Grundzustand ( $^1A_1$ ). In diesem Zustand ist das  $a_1(s)$ -Niveau im Valenzband mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt, und das  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke ist leer.

Eine optische Anregung mit Photonenenergien ab 1 eV kann ein Elektron in das  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke heben. Bei höheren Photonenenergien kann das Elektron auch aus dem Valenzband stammen, wobei das dabei im Valenzband entstehende Loch am  $a_1(s)$ -Niveau eingefangen wird. In beiden Fällen resultiert daraus ein angeregter Singulett-Zustand  $^1A_2$ . Ein nichtstrahlender Übergang führt in den Triplett-Zustand  $^3A_2$ . Dieser liegt energetisch etwas tiefer als der  $^1A_2$ -Zustand. Dieser  $^3A_2$ -Zustand kann ebenfalls das P6/P7-EPR-Signal verursachen. MCDA-Übergänge entstehen in diesem Fall durch die optisch erlaubte Anregung des Elektrons in das  $e(p)$ -Niveau, was wiederum Photonenenergien von etwa 1 eV erfordert. Dieses Anregungsschema erklärt ebenfalls, daß die P6/P7 EPR-Spektren erst bei optischer Anregung mit etwa 1.1 eV meßbar werden, sowie die energetische Lage der MCDA-Linien.



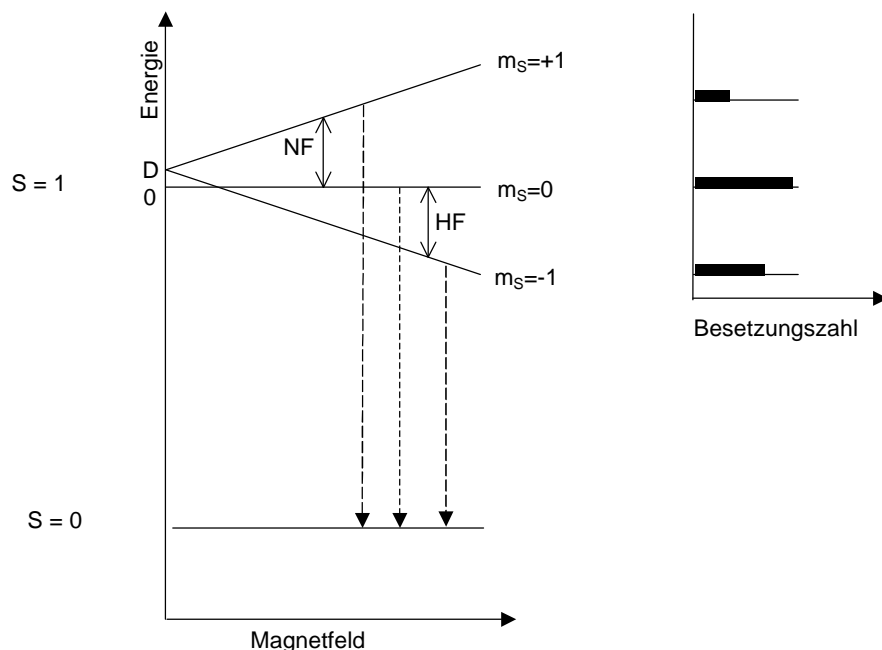
**Abbildung 3.25:** Einteilchen-Energieniveaus und Anregungsschemata des Kohlenstoff-Antisite-Kohlenstoff-Lückenpaares in den Ladungszuständen 0 und +2. Der Defekt hat ein  $s$ -artiges  $a_1$ -Niveau im Valenzband, ein  $p$ -artiges  $a_1$ -Niveau und ein  $p$ -artiges  $e$ -Niveau in der Bandlücke. Der Abstand zwischen diesen Niveaus liegt jeweils in der Größenordnung 1 eV. In beiden Ladungszuständen kann das System durch optische Anregung mit Photonenenergien um 1 eV (berechnete Werte: 1.13 eV bzw. 1.15 eV) und nachfolgende nichtstrahlende Relaxation in einen optisch angeregten Triplet-Zustand übergehen. Dieser Triplet-Zustand ( $^3E$  bzw.  $^3A_2$ ) kann die P6/P7-Spektren verursachen. Die Absorption eines weiteren Photons (berechnete Werte 1.42 eV bzw. 1.52 eV) führt auf einen höher angeregten Triplet-Zustand ( $^3A_2$  bzw.  $^3E$ ) und kann die beobachteten MCDA-Spektren erklären (Gerstmann 2001).

Aus dem Triplett-Zustand  $^3A_2$  ist eine Rekombination in den Singulett-Zustand  $^1A_1$  verboten. Lediglich strahlende Übergänge aus den  $m_s = \pm 1$  Zeeman-Niveaus sind schwach erlaubt unter der Aussendung von zirkular polarisiertem Licht. Falls die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  länger ist als die Lebensdauer des  $^3A_2$ -Zustandes, so führt dies zu einer erhöhten Besetzung des  $m_s = 0$  Zeeman-Niveaus. Bei einer positiven Feinstrukturkonstanten sind infolgedessen die Hochfeldlinien im EPR-Signal invertiert.

Für Lumineszenzmessungen erzeugt man mit Überbandlicht freie Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Diese können vom Defekt eingefangen werden und über den optisch erlaubten  $^3E \rightarrow ^3A_2$  Übergang rekombinieren. Das verursacht die Lumineszenzlinien, die bei den gleichen Photonenenergien wie die MCDA-Linien liegen.

EPR-Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus des  $^3A_2$ -Zustandes können Elektronen aus dem  $m_s = 0$  Niveau in die schneller rekombinierenden  $m_s = \pm 1$ -Niveaus befördern und so die Rekombinationsrate insgesamt erhöhen. Die Rekombination an diesem Defekt steht zu anderen Lumineszenzprozessen in Konkurrenz. Damit werden die EPR-Übergänge des  $^3E$ -Zustandes mit PL-EPR als negative (die Lumineszenz schwächende) Signale in anderen Lumineszenzbanden detektierbar.

Mit MCDA-EPR wurde beobachtet, daß zusätzliche Laserbeleuchtung die Relaxationszeit des Triplett-Systems verkürzt (Abschnitt 3.4). Gleichzeitig tritt in den MCDA-EPR-Spektren eine Inversion der Hochfeldlinien auf. Dafür bietet sich folgende Erklärung an: Durch das optische Pumpen wird die Lebensdauer  $\tau$  des  $^3A_2$ -Zustandes kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Die mit MCDA-EPR beobachtete Relaxationszeit entspricht dann  $\tau$  und nicht mehr  $T_1$ .



**Abbildung 3.26:** Die Rekombination aus dem Triplett-System in den Singulett-Grundzustand ist aus den  $m_s = \pm 1$  Niveaus schwach erlaubt und aus dem  $m_s = 0$  Niveau verboten. Wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit lang gegen die Lebensdauer des Triplett-Systems ist, wird das  $m_s = 0$  Niveau stärker besetzt als die  $m_s = \pm 1$  Niveaus. Falls die Feinstrukturkonstante  $D$  positiv ist, invertiert dadurch der Hochfeld-EPR-Übergang.

### 3.10 Interpretation der Hyperfeinstruktur

Wie bereits in Kapitel 3.9 erwähnt, hat das Kohlenstoff-Antisite-Kohlenstoff-Lückenpaar ein  $a_1(s)$ -Niveau im Valenzband, ein  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke und ein  $e(p)$ -Niveau in der Bandlücke. Die beiden  $a_1$ -Niveaus stammen im wesentlichen vom *dangling bond* des Kohlenstoff-Antisites ab. Die induzierte Magnetisierungsdichte dieser Niveaus ist besonders stark am Kern des Kohlenstoff-Antisites lokalisiert. Das  $e(p)$ -Niveau stammt dagegen im wesentlichen von den *dangling bonds* der Siliziumnachbarn der Kohlenstofflücke ab. Seine induzierte Magnetisierungsdichte ist in  $sp^3$ -artigen Bindungen an den Siliziumnachbarn lokalisiert. Da diese Bindungen einen nennenswerten  $s$ -Anteil haben, wird für ein Elektron im  $e(p)$ -Niveau eine Silizium-Hyperfeinwechselwirkung mit großem isotropen Anteil erwartet (Gerstmann 2001).

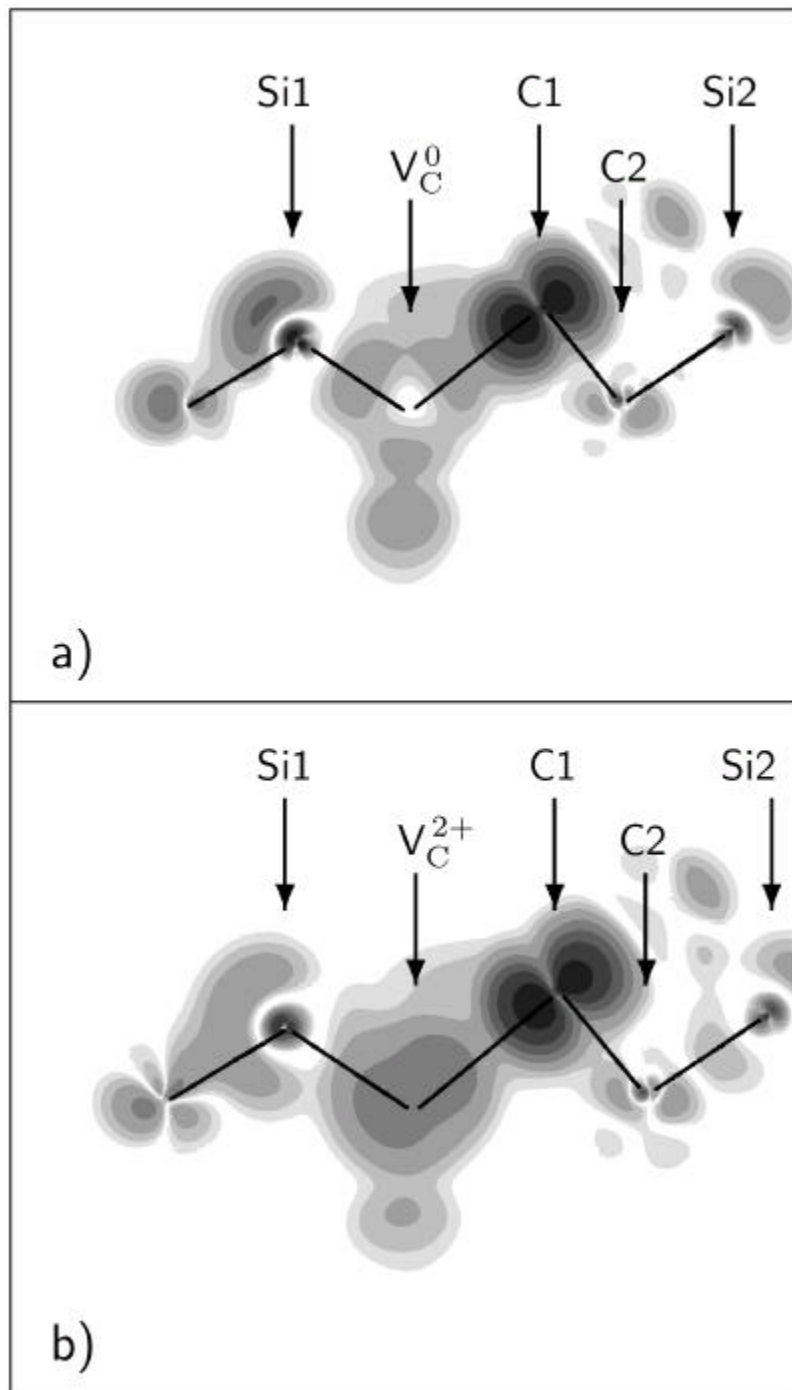
Sowohl der neutrale als auch der zweifach positive Ladungszustand können den Spin  $S = 1$  und die optischen Eigenschaften erklären (Abbildung 3.25). Eine Entscheidung, welcher Ladungszustand tatsächlich gemessen wurde, kann nur getroffen werden, wenn man die gemessenen Hyperfeinkonstanten mit theoretisch vorhergesagten Konstanten für die beiden Ladungszustände vergleicht.

#### Neutraler Ladungszustand:

Im Spin  $S = 1$  angeregten Zustand des *neutralen* Ladungszustandes befindet sich ein Elektron im  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke, und das zweite Elektron befindet sich im  $e(p)$ -Niveau. Die Magnetisierungsdichte ist daher nicht nur am Kohlenstoff-Antisite, sondern auch in  $sp^3$ -artigen Bindungen an den Siliziumnachbarn der Kohlenstofflücke lokalisiert (Abbildung 3.27 oben). Dadurch zeigt dieser Zustand eine große Hyperfeinwechselwirkung mit den drei Siliziumnachbarn der Kohlenstofflücke. Die berechneten Hyperfeinwerte liegen in diesem Fall bei 200 MHz und überschreiten damit den gemessenen Wert von 12 MHz um mehr als das Zehnfache (Gerstmann 2001). Somit kann der neutrale Ladungszustand die gemessenen Hyperfeinwechselwirkungen nicht erklären.

#### Zweifach positiver Ladungszustand:

Im Spin  $S = 1$  angeregten Zustand des *zweifach positiven* Ladungszustandes dagegen befindet sich ein Elektron im  $a_1(s)$ -Niveau im Valenzband, und das zweite Elektron befindet sich im  $a_1(p)$ -Niveau in der Bandlücke. Die Magnetisierungsdichte ist in diesem Fall hauptsächlich am Kohlenstoff-Antisite lokalisiert (Abbildung 3.27). Die Hyperfeinwechselwirkung mit den Siliziumnachbarn der Kohlenstofflücke sind jetzt wesentlich kleiner. Zusätzlich liefern die drei übernächste Siliziumnachbarn des Kohlenstoff-Antisites ( $Si_2$ ) einen ähnlichen Beitrag zur Hyperfeinwechselwirkung wie die drei Siliziumnachbarn  $Si_1$  der Kohlenstofflücke (Gerstmann 2001). Diese Beiträge können sich im Falle des zweifach positiven Ladungszustandes im EPR-Spektrum überlagern, so daß man insgesamt die Wechselwirkung mit sechs Siliziumkernen messen sollte.



**Abbildung 3.27:** Berechnete Verteilung der Magnetisierungsdichte für das relaxierte  $C_{Si}-V_C$  Antisiten-Lückenpaar im angeregten Triplettzustand **a)** des neutralen und **b)** des zweifach positiven Ladungszustandes (Gerstmann 2001). Die Magnetisierungsdichte ist hauptsächlich am Kohlenstoff-Antisite C1 lokalisiert. Außerdem findet man nennenswerte Magnetisierungsdichten an den Kernen der Siliziumnachbarn der Kohlenstofflücke (Si1) und an den übernächsten Nachbarn Si2 des Kohlenstoff-Antisites. Die größten Unterschiede zeigen sich an den Kernen Si1. Die Bezeichnung der Atome entspricht Abbildung 3.28 und Abbildung 3.29.

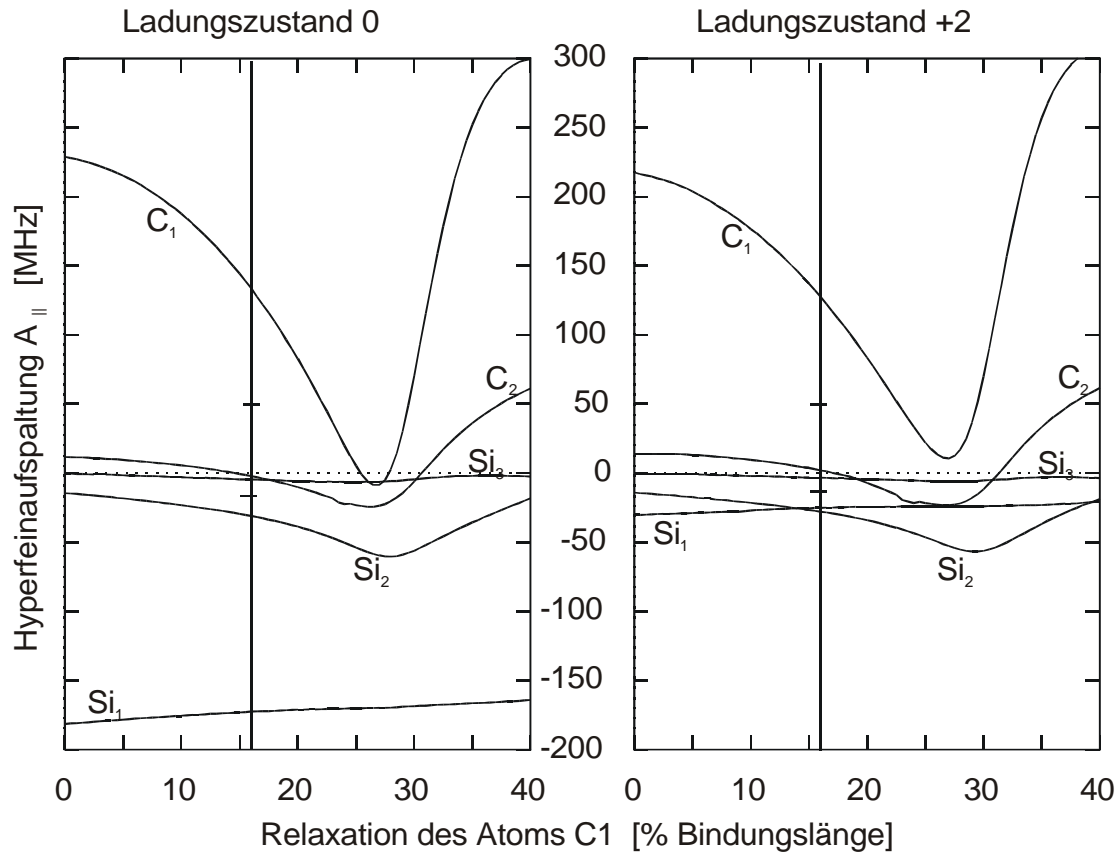
### Einfluß der Relaxation auf die Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kohlenstoff-Antisite wird durch die Form des Kohlenstoff-*dangling bonds* bestimmt. Sie hängt stark von der Gitterrelaxation ab. Im

unrelaxierten Zustand, in dem sich der Kohlenstoff-Antisite auf seinem regulären Gitterplatz befindet, ist die Bindung  $sp^3$ -artig (Gerstmann 2001).

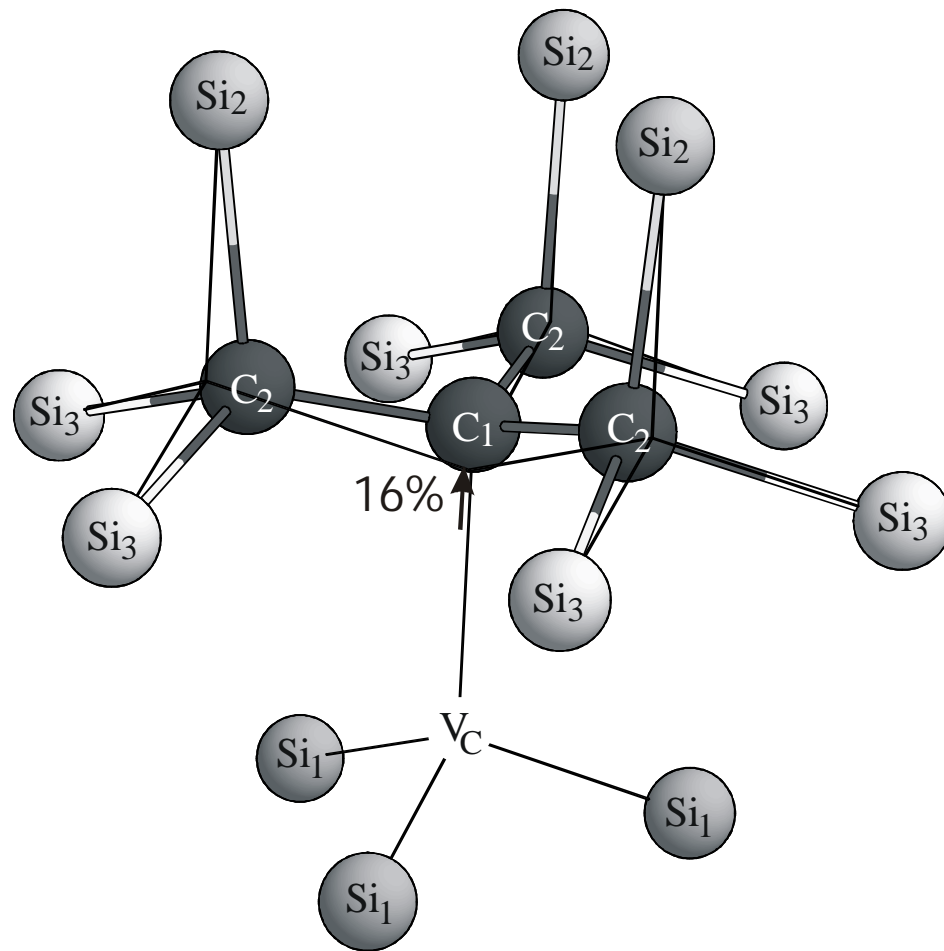
Nun ist aber aus den SCC-DFTB-Rechnungen (Rauls 2000b) bekannt, daß der Kohlenstoff-Antisite um 16% von der Lücke weg auf seine Kohlenstoffnachbarn zu relaxiert. Dabei wird die Anordnung des Kohlenstoff-Antisites mit seiner Kohlenstoff-Nachbarn von trigonal-pyramidal zu nahezu dreieckig-planar (Abbildung 3.29). Das Kohlenstoff-*dangling bond* verändert sich dabei von einem  $sp^3$ -Hybrid zu einer p-artigen Bindung. Dadurch ändern sich auch die Hyperfeinkonstanten, denn der s-Anteil der Wellenfunktion ist bei einer p-artigen Wellenfunktion kleiner als bei einer  $sp^3$ -artigen Wellenfunktion. Dieser ist aber im wesentlichen für die isotrope Hyperfeinwechselwirkung verantwortlich. Der berechnete Wert  $A_{\parallel} = a + 2b$  variiert daher außergewöhnlich stark mit der Relaxation (Abbildung 3.28). Er nähert sich dem experimentell gemessenen Wert von 48 MHz bei einer Relaxation von 23% der Bindungslänge im Idealkristall. Dies liegt nahe an der Relaxation von 16%, die mit SCC-DFTB für den neutralen Grundzustand vorhergesagt wird (Rauls 2000b).

Im neutralen Ladungszustand ist die berechnete Hyperfeinwechselwirkung mit den  $Si_1$ -Kernen verglichen mit den experimentellen Werten viel zu groß (Abbildung 3.28 links). Der neutrale Ladungszustand erscheint daher unwahrscheinlich. Im zweifach positiven Ladungszustand liegen die berechneten Werte für die Siliziumwechselwirkungen in der Größenordnung des experimentellen Wertes (Abbildung 3.28 rechts). Es ist anzunehmen, daß im Experiment eine Überlagerung der Wechselwirkungen mit den insgesamt sechs Nachbarn  $Si_1$  und  $Si_2$  gemessen wurde, was die etwas unsymmetrische Linienform (Abbildung 3.23) und das Intensitätsverhältnis der Si-Hyperfeinlinien zur Zentrallinie von  $15 \pm 5\%$  erklärt. Die Wechselwirkung mit den  $Si_3$ - und den  $C_2$ -Kernen ist gering (Abbildung 3.23) und kann höchstens zur Breite der EPR-Linien beitragen. Insgesamt erklärt der zweifach positive Ladungszustand die gemessene Hyperfeinstruktur am besten. Wechselwirkung mit einem Kohlenstoffkern und den Silizium am besten.



**Abbildung 3.28:** Berechnete Hyperfeinwechselwirkung  $A_{||} = a + 2b$  für das Kohlenstoff-Antisite-Kohlenstoff-Lückenpaar im angeregten Spin  $S = 1$  - Zustand des neutralen (links) und des zweifach positiven (rechts) Ladungszustandes, aufgetragen über der Relaxation des Kohlenstoff-Antisites von der Lücke weg (Gerstmann 2001). Die senkrechten Linien geben die Relaxation nach SCC-DFTB-Berechnungen (Rauls 2000b) an, die kleinen waagerechten Linien markieren die experimentell gemessenen Werte von 48 MHz (Kohlenstoff) und 12 MHz (Silizium). Die Bezeichnung der Nachbarkerne entspricht Abbildung 3.29.





**Abbildung 3.29:** Relaxierte Struktur des C<sub>Si</sub>-V<sub>C</sub>-Paares, aus Berechnungen mit SCC-DFTB (Rauls 2000b). Der Kohlenstoff-Antisite (C<sub>1</sub>) relaxiert um 16% der Bindungslänge von der Lücke weg. Die Anordnung der Nachbarn C<sub>2</sub> wird dadurch fast dreieckig-planar. Die Nachbarn Si<sub>1</sub> und Si<sub>2</sub> tragen zur gemessenen Si-Hyperfeinwechselwirkung bei (Abbildung 3.28). Die dünnen Linien markieren die ursprünglichen Positionen der Bindungen in der unrelaxierten Struktur.

### 3.11 Schlußfolgerung

Die Siliziumlücke in SiC kann während des thermischen Ausheilens durch die Wanderung eines Kohlenstoffnachbarn in die Lücke in das Kohlenstoff-Antisite/Kohlenstoff-Lückenpaar ( $C_{Si}-V_C$ ) übergehen. Dieser Prozeß findet zwischen 600 °C und 1000 °C statt. Das  $C_{Si}-V_C$ -Paar ist für einen weiten Bereich des Fermi-niveaus energetisch günstiger als die Siliziumlücke. Es hat ein Umladungsniveau mit negative-U-Eigenschaften (+2/0) in der Bandlücke 1.8 eV über der Valenzbandkante (Gerstmann 2001).

Der optisch angeregte Triplett-Zustand des Ladungszustandes +2 des  $C_{Si}-V_C$ -Paares verursacht eine Reihe von EPR-Spektren mit Spin  $S = 1$  und Feinstrukturkonstanten um  $450 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , die bisher einem Silizium-Kohlenstoff-Lückenpaar zugeordnet wurden. Des weiteren verursacht es eine Reihe von Lumineszenz- und MCDA-Spektren im infraroten Spektralbereich, deren Ursache bisher unbekannt war.

Die EPR- und MCDA-Spektren der drei inäquivalenter Gitterplätze des  $C_{Si}-V_C$ -Paares unterscheiden sich in der Feinstrukturkonstante und in der Photonenenergie des optischen Überganges, wobei die EPR-Spektren mit der größeren Feinstrukturkonstante den optischen Übergängen mit der größeren Photonenenergie zuzuordnen sind.

Die Struktur des  $C_{Si}-V_C$ -Paares ist durch eine starke Relaxation des Kohlenstoff-Antisites von der Lücke weg gekennzeichnet, die einen starken Einfluß auf die Hyperfeinwechselwirkung insbesondere mit dem Kohlenstoff-Antisite ausübt. Die gemessenen Hyperfeinwechselwirkungen konnten mit Hilfe theoretischer Berechnungen (Gerstmann 2001) interpretiert werden.

## 4. Die Siliziumlücke in SiC

### 4.1 Einleitung

Die Siliziumlücke ist einer der einfachsten und grundlegenden Strahlendefekte in SiC und wurde bereits vielfach experimentell und theoretisch untersucht. Verschiedene Lumineszenz- und EPR-Spektren wurden mit der Siliziumlücke in Verbindung gebracht, aber bei der Zuordnung der Spektren zu den verschiedenen Ladungszuständen sind noch viele Fragen offen.

Die Siliziumlücke kann durch verschiedene Strahlungsarten erzeugt werden, und sie kann auch während des Kristallwachstums entstehen. Gezielt lässt sie sich durch Elektronenstrahlung erzeugen (Rempel 2001). Dabei kann man ausnutzen, daß Silizium und Kohlenstoff für den Stoß mit hochenergetischen Elektronen unterschiedliche Wirkungsquerschnitte haben. Kohlenstoffatome können schon bei Elektronenenergien unter 0.35 MeV aus dem Gitterverband gelöst werden, und bei höheren Elektronenenergien bleibt der Wirkungsquerschnitt nahezu konstant. Siliziumatome können dagegen erst ab 0.35 MeV aus dem Gitter gelöst werden, und bei Elektronenenergien über 2 MeV steigt der Wirkungsquerschnitt stark an und übersteigt den Wirkungsquerschnitt für Kohlenstoff. Folglich werden bei Elektronenenergien unter 0.35 MeV ausschließlich Kohlenstofflücken erzeugt, und bei Elektronenenergien über 2 MeV werden überwiegend Siliziumlücken erzeugt (Rempel 2001).

Über die mikroskopische Struktur der Siliziumlücke ist bekannt, daß die nächsten Kohlenstoffnachbarn nach außen relaxieren (Torpo 1999, Ivaschenko 1999, Deák 1999). In 3C-SiC bleibt die  $T_D$ -Symmetrie bei der Relaxation erhalten (Deák 1999). Auch in den hexagonalen Polytypen ist die  $T_D$ -Symmetrie nur schwach gestört (Torpo 1999). Die Stärke der Relaxation hängt vom Ladungszustand ab. Bezogen auf die Bindungslänge im ungestörten Kristall werden für die nächsten Kohlenstoffnachbarn Werte von 8%-14% (Torpo 1999) bis 20% (Ivaschenko 1999) angegeben. Die übernächsten Siliziumnachbarn relaxieren nur wenig (0.7%, Ivaschenko 1999) nach außen.

In  $T_D$ -Symmetrie hat die Siliziumlücke ein  $a_1$ -Niveau im Valenzband und ein  $t_2$ -Niveau in der Bandlücke. Das  $a_1$ -Niveau ist immer mit zwei Elektronen besetzt. Das  $t_2$ -Niveau kann bis zu sechs Elektronen aufnehmen. Dadurch sind sieben Ladungszustände von +2 bis -4 möglich (Abbildung 3.22, S. 57 und Tabelle 4.1), wobei die Anordnung mit maximalem Spin die energetisch günstigste ist (Torpo 1999).

Der Siliziumlücke werden PL-Spektren mit Nullphononenlinien zwischen 1.3 eV und 1.5 eV zugeordnet (Sörman 2000). Diese PL-Spektren sind seit den 70iger Jahren bekannt, der verantwortliche Defekt war aber noch nicht identifiziert. Solche PL-Spektren wurde in 6H-SiC (Gorban 1973, Hagen 1974, Maier 1994), in 4H-SiC (Maier 1994), in 15R-SiC (Gorban 1974a, Hagen 1974) und in 33R-SiC (Gorban 1974b) gefunden, aber nur in n-dotierten Proben, nie in p-dotierten Proben (Maier 1994). Die Zahl der Nullphononenlinien entspricht der Zahl der inäquivalenten Gitterplätze in den verschiedenen SiC-Polytypen.

In den früheren Arbeiten (Gorban 1973, Hagen 1974, Maier 1994) wurden diese PL-Spektren meist in unbehandelten Proben gemessen. Sie können aber auch durch Bestrahlung erzeugt werden, und die Intensität der PL-Spektren nimmt ab, wenn die Pro-

ben anschließend bei 750 °C ausgeheilt werden (Sörman 2000). Das entspricht dem Ausheilverhalten der Siliziumlücke (Itoh 1990) wird daher als Indiz für einen Zusammenhang mit der Siliziumlücke gesehen (Sörman 2000).

Mit PL-EPR lassen sich die EPR-Signale verschiedener axialer Spin-Triplett-Systeme über diese PL-Spektren nachweisen (Sörman 2000). Die Hyperfeinstruktur der EPR-Spektren wurde mit der Wechselwirkung mit den 12 übernächsten Nachbarn (Silizium) eines Siliziumplatzes erklärt. Darauf stützt sich das Modell der Siliziumlücke. Aufgrund des Gesamtspins  $S = 1$  wurde der neutrale Ladungszustand als wahrscheinlichstes Modell angenommen (Sörman 2000). Allerdings könnte auch der zweifach negative Ladungszustand einen Gesamtspin  $S = 1$  erklären (Tabelle 4.1).

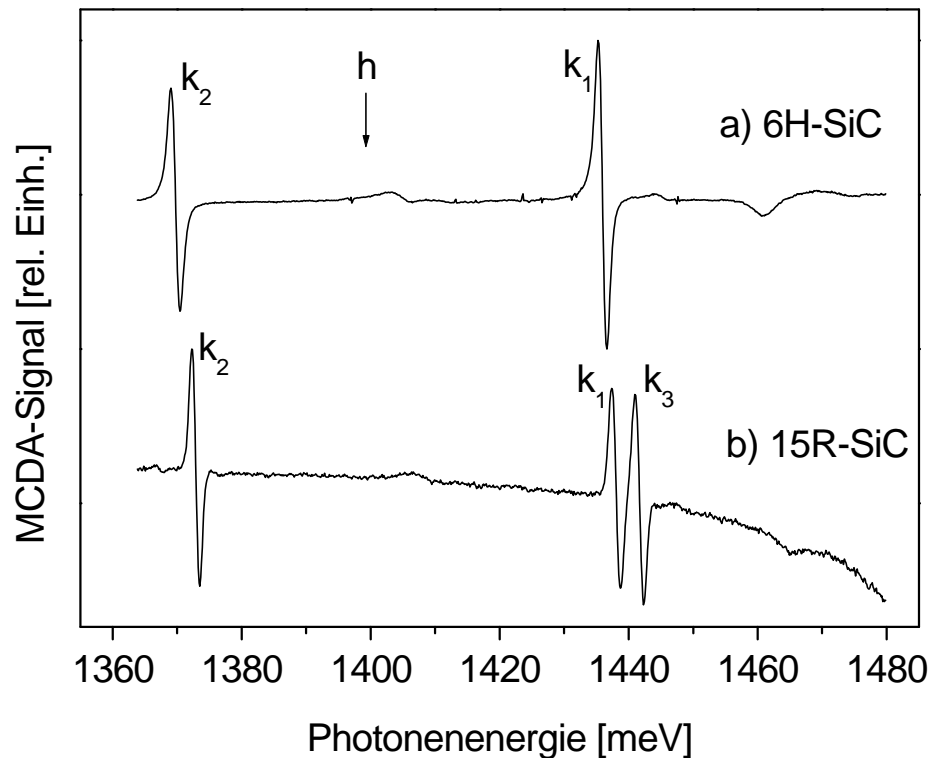
In Zeeman-Experimenten zeigten diese Lumineszenzlinien jedoch keine Aufspaltung im Magnetfeld (Wagner 2000). Daraus wurde geschlossen, daß der Grundzustand und der angeregte Zustand, zwischen denen der PL-Übergang auftritt, Singulettzustände ( $S = 0$ ) sind und daß die oben erwähnten EPR-Signale indirekt detektiert wurden (Wagner 2000).

Damit ist die Frage, welcher Ladungs- und Spinzustand der Siliziumlücke für die Lumineszenzlinien und für die EPR-Signale verantwortlich ist, immer noch offen. Erste Untersuchungen mit MCDA an elektronenbestrahltem 6H-SiC (Lingner 1998) zeigten, daß zumindest für die quasikubischen Plätze in 6H-SiC MCDA-Signale der Siliziumlücke zu finden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Elektronen- und neutronenbestrahltes SiC mit MCDA und MCDA-EPR auf Signale der Siliziumlücke untersucht.

Ladungszustand	Elektronenkonfiguration	Spin
4-	$a_1^2 t_2^6$	0
3-	$a_1^2 t_2^5$	1/2
2-	$a_1^2 t_2^4$	1
1-	$a_1^2 t_2^3$	3/2
0	$a_1^2 t_2^2$	1
1+	$a_1^2 t_2^1$	1/2
2+	$a_1^2 t_2^0$	0

**Tabelle 4.1:** Elektronenkonfiguration und effektiver Spin der Si-Lücke in verschiedenen Ladungszuständen bei *high spin* Konfiguration (nach Torpo 1999).

## 4.2 MCDA-Spektren der Siliziumlücke



**Abbildung 4.1:** MCDA-Spektren von a) neutronenbestrahltem 6H-SiC (Probe N1) und b) elektronenbestrahltem 15R-SiC (Probe M12), gemessen bei einem Magnetfeld  $B = 2$  T parallel zur  $c$ -Achse der Probe und einer Temperatur  $T = 1.5$  K. Der Pfeil zeigt die Position der Lumineszenzlinie für den hexagonalen Platz in 6H-SiC an, wofür keine entsprechende MCDA-Linie gemessen wurde.

Das MCDA-Spektrum von neutronenbestrahltem, bei 600 °C ausgeheiltem in 6H-SiC (Abbildung 4.1a) besteht aus zwei Nullphononenlinien, deren Photonenenergien den von Sörman *et al* angegebenen Energien für die neutrale Siliziumlücke (Sörman 2000) auf den quasikubischen Plätze entsprechen (Tabelle 4.3). Bei der für den hexagonalen Platz angegebenen Photonenenergie (h in Abbildung 4.1a) findet man dagegen keine MCDA-Linie.

Das MCDA-Spektrum wurde in elektronenbestrahltem, nicht ausgeheiltem 6H-SiC (Proben TL4 -vgl. Lingner 1998-, Probe 215/8) und in neutronenbestrahltem, bei 600 °C für 2 min ausgeheiltem 6H-SiC (Probe N1) gemessen. Nach Ausheilen bei 1000 °C und 1200 °C (jeweils 2 min, Proben N2 und N3) ist das MCDA-Spektrum nicht mehr meßbar. Dieses Ausheilverhalten entspricht dem, was man für die Siliziumlücke erwartet und wie es auch von Sörman *et al* (Ausheilen bei 750 °C, Sörman 2000) berichtet wurde.

Ein ähnliches MCDA-Spektrum, aber mit drei Nullphononenlinien, findet man in elektronenbestrahltem, nicht ausgeheiltem 15R-SiC (Probe M12, Abbildung 4.1b). Die Energien der Nullphononenlinien sind denen der quasikubischen Plätze in 6H-SiC sehr ähnlich (Tabelle 4.3). In 6H-SiC gibt es zwei, in 15R-SiC drei inäquivalente quasikubische Plätze. Daher erscheint eine Zuordnung der drei MCDA-Linien zu den drei quasikubischen Plätzen der Siliziumlücke in 15R-SiC plausibel. Das bedeutet dann aber, daß auch in 15R-SiC kein MCDA-Signal der hexagonalen Plätze auftritt.

Die MCDA-Linien sind temperatur- und feldabhängig und rühren daher von einem paramagnetischen Grundzustand her. Der Spin des Grundzustandes kann anhand der Temperatur- und Feldabhängigkeit der MCDA-Signalintensität mit Hilfe der Brillouin-Funktion ermittelt werden (Kapitel 2.3). Für die MCDA-Linien in 6H-SiC ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten für  $S = 1/2$  (Tabelle 4.2).

Spin $S$	1/2	1	3/2	2
$R_{\text{theo}}$	1.08	0.92	0.81	0.74
$R_{\text{exp}}$	1.18 ( $k_1$ -Linie) bzw. 1.07 ( $k_2$ -Linie)			

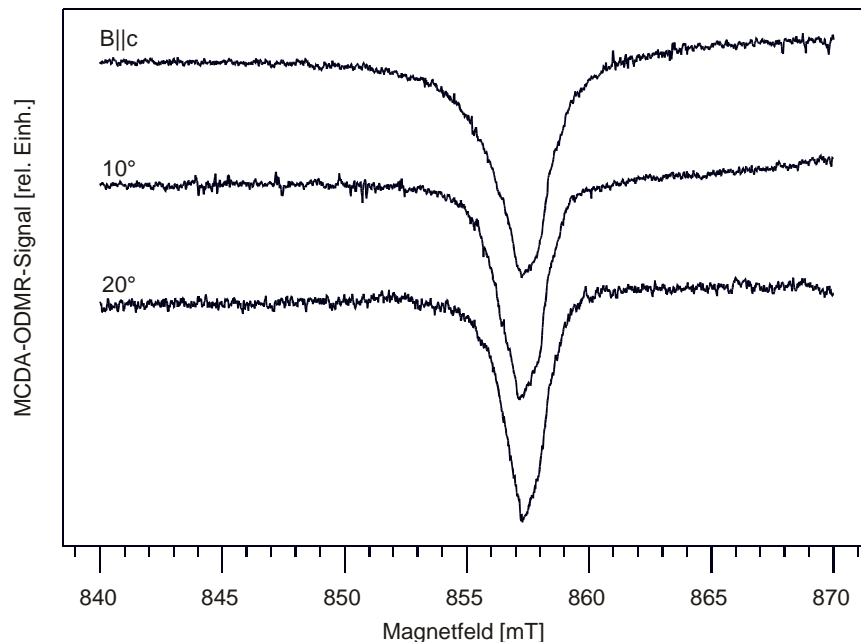
**Tabelle 4.2:** Der Vergleich der aus der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der MCDA-Linienintensität ermittelten experimentellen mit den berechneten Werte von  $R$  (siehe Kapitel 2.3) weist auf einen Spin  $S = 1/2$  hin (gemessen in 6H-SiC).

Einbauplatz	Photonenenergie [meV]			
	15R-SiC MCDA	6H-SiC MCDA	6H-SiC PL [Sörman 2000]	4H-SiC PL [Sörman 2000]
$h_1$	...	...	1398	1352
$h_2$	...			
$k_1$	1438	1435	1433	1438
$k_2$	1373	1369	1366	
$k_3$	1442			

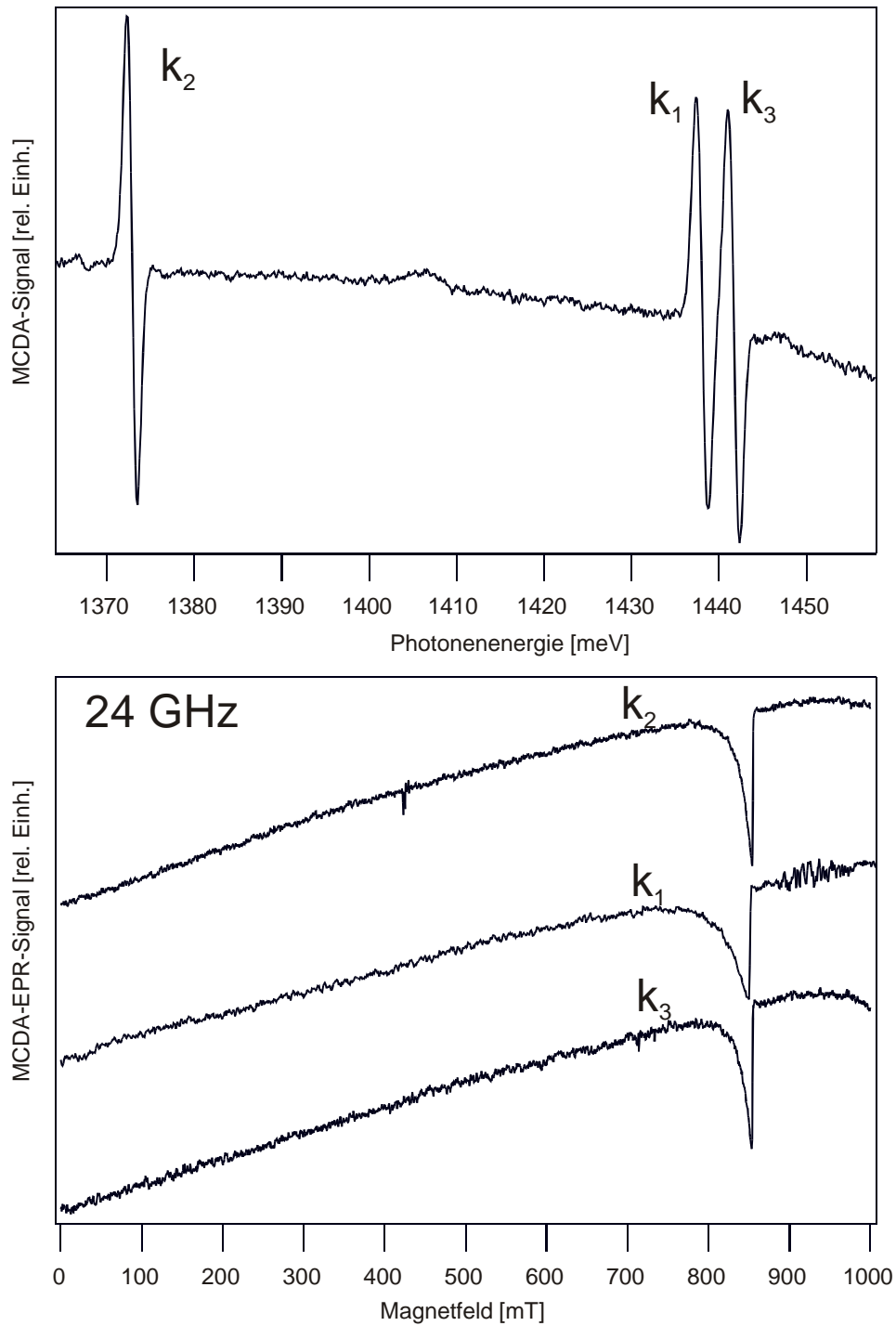
**Tabelle 4.3:** Nullphononenlinien der Siliziumlücke in verschiedenen SiC-Polytypen.

### 4.3 MCDA-EPR-Messungen an der Siliziumlücke

In allen MCDA-Linien (Abbildung 4.1) konnten MCDA-EPR-Spektren gemessen werden. Die MCDA-EPR-Spektren in 6H-SiC (Abbildung 4.2) bestehen jeweils aus einer Linie bei  $g = 2.005 \pm 0.001$ . Eine Anisotropie, Feinstruktur oder Hyperfeinstruktur konnte nicht aufgelöst werden. Die Linien sind aber breit genug, um eine Hyperfeinstruktur wie die von Sörman *et al* (Sörman 2000) angegebene zu enthalten. Da die Intensitäten der Hyperfeinlinien erfahrungsgemäß bei MCDA-EPR nicht zuverlässig zu messen sind, können derzeit keine weiteren Aussagen gemacht werden. Bei den MCDA-EPR-Spektren handelt es sich aber auf keinen Fall um die in (Sörman 2000) angegebenen Triplett-Systeme, da diese um 2 mT meßbar aufgespalten wären. Die Detektion der EPR über den MCDA stellt sicher, daß die EPR-Signale des Grundzustandes des optischen Überganges gemessen werden. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  liegt bei  $T = 1.5$  K in der Größenordnung von Minuten.



**Abbildung 4.2:** MCDA-EPR-Winkelabhängigkeit, gemessen im positiven Teil der  $k_2$ -Linie der 6H-SiC Probe N1. Es zeigt sich eine 3 mT breite Linie bei  $g = 2$  ohne erkennbare Winkelabhängigkeit.



**Abbildung 4.3:** Oben: MCDA-Spektrum von elektronenbestrahltem, nicht ausgeheiltem 15R-SiC (Probe M12). Unten: Die in den jeweiligen Linien gemessenen MCDA-EPR-Signale. Das Magnetfeld wurde von höheren zu niedrigeren Feldern variiert. Die Ausschmierung der Linie auf der Niederfeldseite entsteht durch die lange Spin-Gitter-Relaxationszeit des Defektes.



## 4.4 Diskussion

Falls die Zuordnung der Nullphononenlinien in (Sörman 2000) zur Siliziumlücke auf den verschiedenen Plätzen korrekt ist, bedeutet das, daß der Grundzustand der quasikubischen Plätze im Gegensatz zur Vermutung von Wagner *et al* (Wagner 2000) paramagnetisch ist. Das EPR-Spektrum des Grundzustandes ist dann aber keines der in (Sörman 2000) gezeigten Triplett-Spektren.

Daß in Zeeman-Experimenten dennoch keine Aufspaltung der Lumineszenzlinien gemessen wurde (Wagner 2000), läßt sich wie folgt erklären: Solch lange  $T_1$ -Zeiten wie sie bei diesen MCDA-EPR-Messungen beobachtet wurden, treten häufig bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung auf. Wenn die Spin-Bahn-Kopplung zu klein ist, werden nur die optischen Übergänge mit  $\Delta m_S = 0$  mit linearer Polarisation beobachtet, und diese Übergänge verschieben sich im Gegensatz zu den  $\Delta m_S = \pm 1$ -Übergängen nicht mit dem Magnetfeld, falls die g-Faktoren von Grund- und angeregtem Zustand sehr ähnlich sind.

Aufgrund des Spins  $S = 1/2$  muß man schließen, daß der Ladungszustand, der für die fraglichen Lumineszenzlinien der quasikubischen Plätze verantwortlich ist, nicht Null ist, sondern ungerade. In den hier gemessenen Proben liegt eine n-Typ Grunddotierung mit Stickstoff vor. Die Lumineszenzlinien wurden nur in n-Typ-Material gefunden (Maier 1994), und auch Sörman *et al* verwendeten schwach n-dotierte Epitaxieschichten (Sörman 2000). Sörman *et al* (Sörman 2000) geben an, mit EPR das Signal des Stickstoffdonators in allen bestrahlten Proben gemessen zu haben. Falls das Fermi-niveau in der ganzen Probe einheitlich liegt (Das muß aber nicht der Fall sein), bedeutet das, daß es am Stickstoff-Donatorniveau, also nahe der Leitungsbandkante liegen muß. Das 0/-1 Umladungsniveau der Si-Lücke liegt aber sehr viel tiefer in der Bandlücke, nämlich bei 0.86 eV über der Valenzbandkante (Gerstmann 2001). Schon deshalb kann die Lücke nicht wie behauptet (Sörman 2000) im neutralen Ladungszustand vorliegen.

Bei einer Lage des Fermi-niveaus am Stickstoffniveau sollte die Lücke vielmehr im höchsten Ladungszustand -4 vorliegen. Dieser ist aber diamagnetisch, da die Niveaus  $a_1$  und  $t_2$  voll besetzt sind.

Es bleibt die Möglichkeit, daß die quasikubischen Plätze im Ladungszustand -3 vorliegen ( $S = 1/2$ ) und die hexagonalen Plätze gleichzeitig im diamagnetischen Ladungszustand -4 sind. Das könnte bedeuten, daß das -3/-4 Umladungsniveau der quasikubischen Plätze höher liegt als das der hexagonalen Plätze.



## 5. Die D1-Lumineszenz

### 5.1 Einleitung

Die D1-Lumineszenz ist die wohl bekannteste Lumineszenz eines Strahlendefektes in SiC. Obwohl sie schon vor 30 Jahren entdeckt wurde (Patrick 1972, Makarov 1972), kennt man die mikroskopische Struktur des verantwortlichen Defektes immer noch nicht. Als mögliche Modelle wurden Lückenpaare (Patrick 1972, Dean 1979) oder Komplexe unter Beteiligung von Kohlenstofflücken (Vodakov 1986) vorgeschlagen.

Man findet die D1-Lumineszenz in allen gebräuchlichen Polytypen (Makarov 1972) nach Bestrahlung und anschließendem Ausheilen. Der Defekt ist auch bei höchstmöglichen Ausheiltemperaturen stabil (Patrick 1972). Die D1-Lumineszenz tritt unabhängig von der Art der hochenergetischen Strahlung und unabhängig von der Sorte der implantierten Ionen auf (Patrick 1972). Gelegentlich wird sie auch in unbestrahlten Proben gemessen, die mit hoher Wachstumsrate unter siliziumreichen Bedingungen gewachsen wurden (Vodakov 1987). Es handelt sich also um einen äußerst stabilen, häufig auftretenden Strahlendefekt bzw. intrinsischen Defekt.

Die Eigenschaften der D1-Lumineszenz sind typisch für die Lumineszenz gebundener Exzitonen. Das Spektrum der D1-Lumineszenz (Abbildung 5.2, Abbildung 5.4) besteht aus schmalen Nullphononenlinien im sichtbaren Spektralbereich, die von einer typischen Phononenbande begleitet werden. Die Energie der Nullphononenlinien ist in allen Polytypen 300-400 meV kleiner als die exzitonsche Bandlücke (Makarov 1972). Die Zahl der Nullphononenlinien unterscheidet sich zwischen den verschiedenen Polytypen, aber sie entspricht nicht immer der Zahl inäquivalenter Gitterplätze. In 6H-SiC (3 Plätze) kennt man drei, in 3C-SiC (1 Platz) eine, in 4H-SiC (2 Plätze) eine Nullphononenlinie (Makarov 1972).

Die D1-Lumineszenz ist nur bei Temperaturen unter etwa 100 K meßbar. Bei sehr tiefen Temperaturen (einige K) mißt man die Tieftemperaturform, die sog. L-Linien. Bei mittleren (ab etwa 15 K) und hohen Temperaturen (um 40 K) werden die L-Linien schwächer, und andere Nullphononenlinien, die Mittel (M-Linien)- oder Hochtemperaturform (H-Linien) der D1-Lumineszenz erscheinen (Egilsson 1999a). Die Photonenenergien der M- und H-Linien liegen einige 10 meV über denen der L-Linien. Die Lumineszenz der L-Linien kann angeregt werden, wenn mit den Photonenenergien der M- oder H-Linien eingestrahlt wird. Das führte auf das Modell, daß M- und H-Linien höhere angeregte Zustände des gebundenen Exzitons sind. Außer der M- und der H-Linie wurden noch weitere höher angeregte Zustände gefunden, die insgesamt ein wasserstoffartiges System bilden (Egilsson 1999a).

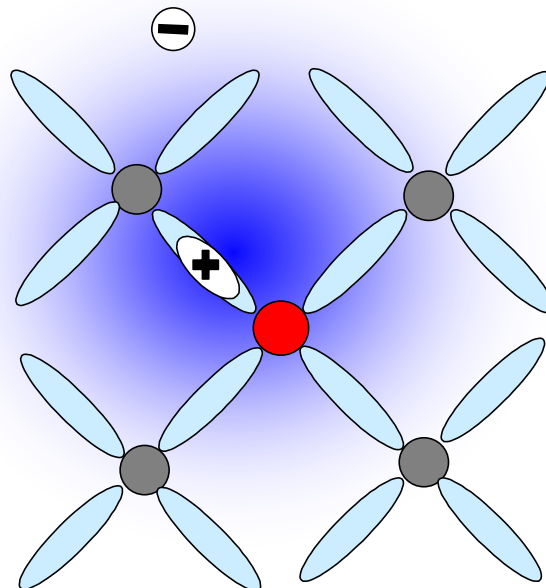
In 4H-SiC kennt man je eine Nullphononenlinie der D1-Lumineszenz bei tiefen Temperaturen ( $L_1$ -Linie), eine bei mittleren Temperaturen ( $M_1$ -Linie) und eine bei hohen Temperaturen ( $H_1$ -Linie) (Tabelle 5.1). Eine der vielen offenen Fragen ist, warum man in 4H-SiC nur jeweils eine Nullphononenlinie mißt, obwohl es in der 4H-Struktur zwei inäquivalente Gitterplätze gibt. In 6H-SiC kennt man drei Tieftemperaturlinien und drei Hochtemperaturlinien. Hier stimmt die Zahl der Nullphononenlinien mit der Zahl der inäquivalenten Gitterplätze überein.

Linie	Photonenenergie [eV]
L1	2.9010
M1	2.9087
H1	2.9118

**Tabelle 5.1:** Linienlagen der drei Lumineszenzlinien der D1-Lumineszenz in 4H-SiC, nach (Egilsson 1999a).

Linie	Photonenenergie [eV]
L1	2.625
L2	2.588
L3	2.570
H1	2.636
H2	2.599
H3	2.592

**Tabelle 5.2:** Linienlagen der drei Tieftemperatur- und der drei Hochtemperaturlumineszenzlinien der D1-Lumineszenz in 6H-SiC, nach (Patrick 1972, Dean 1978).



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung eines Pseudodonators. Ein Loch (+) ist stark lokalisiert an einer isoelektronischen Störstelle gebunden. Dadurch wird die Störstelle positiv geladen und kann ein Elektron (-) über Coulomb-Kräfte binden. Das Elektron verhält sich effektive-Masse-artig wie bei einem echten Donator. Die Verteilung der Ladungsdichte ist durch die schattierte Wolke symbolisiert.

Aus den Eigenschaften der D1-Lumineszenz schlossen Storasta *et al*, daß es sich bei dem verantwortlichen Defekt um einen Pseudodonator handelt (Storasta 2001). Ein Pseudodonator ist eine neutrale Störstelle, die über kurzreichweitige Kräfte ein Loch binden kann. Sobald ein Loch gebunden ist, ist der Defekt positiv geladen und kann, ähnlich wie ein Donator, ein Elektron über Coulomb-Wechselwirkung binden. Das Elektron verhält sich dann effektive-Masse-artig, während das Loch stark am Defekt lokalisiert ist (Abbildung 5.1). Die beobachtete Lumineszenz entsteht durch die Rekombination von Elektron und Loch.

Eine Störstelle, die ein Loch binden kann, müßte mit DLTS meßbar sein. Es gibt in bestrahltem SiC mehrere bekannte Umladungsniveaus von Defekten, die wie die D1-Lumineszenz nach Bestrahlung entstehen und sich praktisch nicht thermisch ausheilen lassen. Eine der aktuellen Fragen zur D1-Lumineszenz ist daher derzeit, mit welchem DLTS-Niveau sie korreliert ist.

Dalibor *et al* (Dalibor 1996) vermuten, daß die D1-Lumineszenz in 4H-SiC mit den als Z1/Z2-Zentren bezeichneten DLTS-Niveaus korreliert sind. Bei diesen sog. Z-Zentren handelt es sich um DLTS-Niveaus, die durch Bestrahlung erzeugt werden können. Wie die D1-Lumineszenz sind die Z-Zentren thermisch sehr stabil und sind nicht mit bestimmten Fremdatomen in Zusammenhang zu bringen. In 4H-SiC liegen sie 630 meV unter Leitungsbandkante. DLTS-Niveaus mit ähnlichen Eigenschaften und einer ähnlichen Lage in der Bandlücke gibt es auch in anderen SiC-Polytypen, wo sie ebenfalls als Z-Zentren bezeichnet werden. Die Z-Zentren in 4H-SiC zeigen ein *negative-U* Verhalten (Hemmingsson 1998).

Storasta *et al* (Storasta 2001) vermuten dagegen, die D1-Lumineszenz sei mit einem Akzeptorniveau 350 meV über der Valenzbandkante, dem sogenannten HS1-Niveau, korreliert. Der Begriff Akzeptor wird hier übergeordnet für ein Zentrum benutzt, das Löcher leichter als Elektronen bindet. Es muß sich dabei nicht notwendigerweise um eine flache Akzeptordotierung wie etwa Aluminium handeln, sondern es kann sich ebenso um ein tiefes, stark lokalisiertes Zentrum handeln. Eine Korrelation mit dem HS1-Niveau würde das Pseudodonator-Modell für das D1-Zentrum stützen.

## 5.2 Lumineszenzmessungen an der D1-Lumineszenz in 4H-SiC

Um zu überprüfen, ob die D1-Lumineszenz in 4H-SiC mit den Z-Zentren korreliert sein kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Serie He<sup>+</sup>-implantierter 4H-SiC Proben (Tabelle 5.3) mit Photolumineszenz untersucht. Die Konzentration der Strahlenschäden wurde durch Berechnungen aus den Implantationsparametern abgeschätzt (Weidner 2000) und die Konzentration von Z-Zentren mit DLTS bestimmt (Weidner 2000).

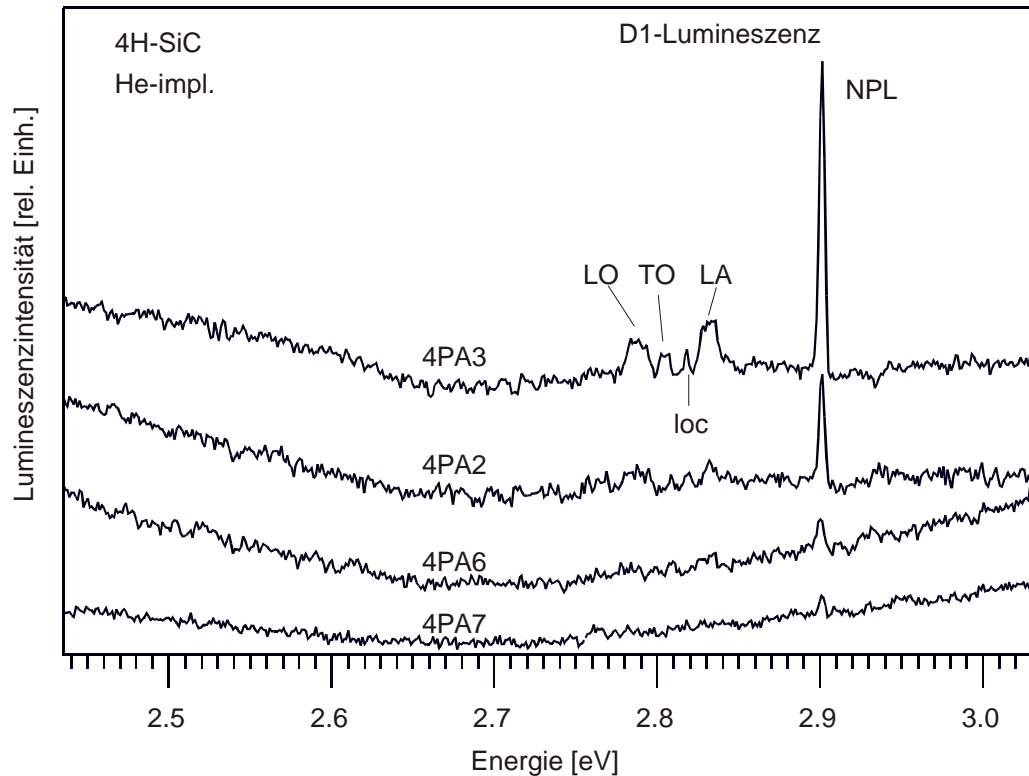
Später stellte sich allerdings heraus, daß die angegebenen Konzentrationen von Z-Zentren nicht reproduzierbar waren. An verschiedenen Kontakten derselben Probe wurden unterschiedlich starke DLTS-Signale der Z-Zentren gemessen. Dies ist auf uneinheitliche Kontakte oder Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen (Weidner 2000). Insbesondere die Messungen an der Probe 4PA7 fallen da auf (Abbildung 5.3), da diese Probe eine - wenn auch schwache - D1-Lumineszenz zeigt, die Konzentration von Z-Zentren aber unterhalb der Nachweisgrenze angegeben wird.

Die PL-Messungen können daher leider nichts über eine Korrelation zwischen Z-Zentren und D1-Lumineszenzintensität aussagen. Die Ergebnisse zeigen nur, daß die D1-Lumineszenz umso intensiver ist, je mehr Strahlendefekte nach den Implantationsparametern zu erwarten sind.

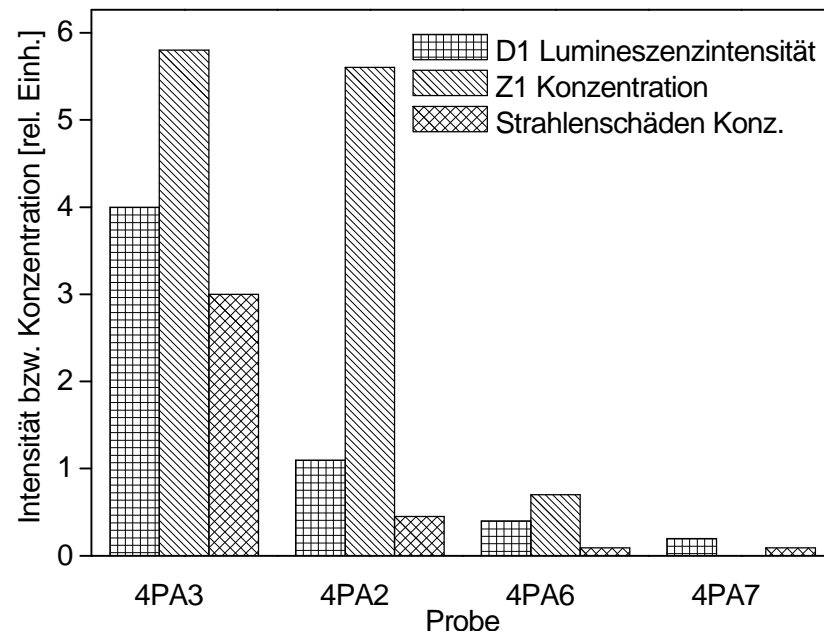
Probe	Strahlendefekte <sup>*)</sup> [cm <sup>-3</sup> ]	Ausheilen	Z-Zentren [cm <sup>-3</sup> ]
4PA3	$3 \cdot 10^{17}$	1700 °C/15 min	$5.8 \cdot 10^{15}$
4PA2	$4.5 \cdot 10^{16}$	1700 °C/15 min	$5.6 \cdot 10^{15}$
4PA6	$9 \cdot 10^{15}$	900 °C/2.5 h + 1700 °C/15 min	$7 \cdot 10^{14}$
4PA7	$9 \cdot 10^{15}$	900 °C/2.5 h + 1700 °C/15 min	nicht meßbar

**Tabelle 5.3:** He-implantierte 4H-SiC Proben. Die Konzentrationen der Z-Zentren sind fehlerhaft (s. Text).

<sup>\*)</sup> mit dem Programm „TRIM“ aus den Implantationsparametern berechnet.



**Abbildung 5.2:** Lumineszenzspektren der He-implantierten Proben der Serie 4PA. Die Proben unterscheiden sich in den Implantationsprofilen und Ausheilbedingungen (Tabelle 5.3). Die D1-Lumineszenz tritt mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Man erkennt die Nullphononenlinie (NPL) der D1-Lumineszenz bei 2.9 eV sowie eine Reihe von Phononenrepliken auf der niedrigerenergetischen Seite der Nullphononenlinie. *LA*, *TO* und *LO* bezeichnen die verschiedenen Moden der Grundgitterphononen, die kleine Linien *loc* wird einer lokalen Phononenmode zugeordnet (Egilsson 1999a).



**Abbildung 5.3:** Die D1-Lumineszenz ist umso intensiver, je mehr Strahlenschäden vorhanden sind. Eine Korrelation mit der angegebenen Konzentration von Z-Zentren ist jedoch nicht erkennbar. Probenreihe 4PA, 4H-SiC.

### 5.3 Lumineszenzmessungen an der D1-Lumineszenz in 6H-SiC

Um zu prüfen, welche DLTS-Niveaus in 6H-SiC mit der D1-Lumineszenz korreliert sein können, wurden zwei He-implantierte 6H-SiC-Proben mit bekannten DLTS-Spektren untersucht. Beiden Proben sind weitgehend identisch präpariert, sie unterscheiden sich einzig durch die Ausheiltemperatur nach der Implantation (Tabelle 5.4).

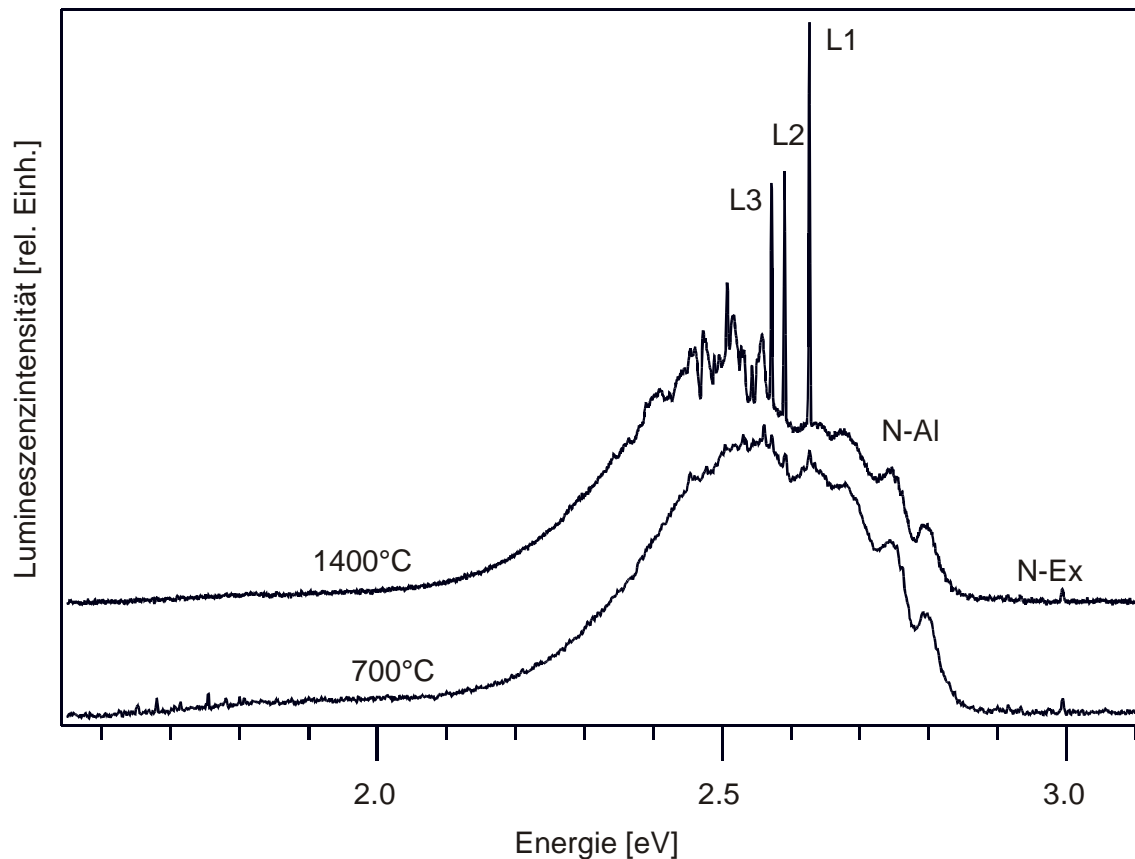
Die Tieftemperaturlumineszenzspektren der beiden Proben bei Anregung mit Überbandlicht (Abbildung 5.4) zeigt, daß die D1-Lumineszenz (L1, L2, L3) praktisch nur in der bei 1400 °C ausgeheilten Probe 20AD14 auftritt. In dieser Probe liegen E-Zentren vor, aber keine Z-Zentren. In der bei 700 °C ausgeheilten Probe dagegen ist die D1-Lumineszenz sehr schwach. In dieser Probe liegen Z-Zentren vor aber keine E-Zentren. Daraus folgt, daß die Z-Zentren in 6H-SiC nicht mit der D1-Lumineszenz korreliert sein können. Ein Zusammenhang zwischen der D1-Lumineszenz und den E-Zentren ist dagegen möglich.

Derzeit vermutet man, daß in 6H-SiC die E-Zentren mit der D1-Lumineszenz korreliert sind (Frank 2000). Die Z-Zentren könnten, so vermutet man, mit einer PL-Linie bei 434.9nm (2.851eV) zusammenhängen (Frank 2000). Dagegen spricht allerdings, daß diese Linie in der Probe 20AD07, in der die Z-Zentren vorhanden sind, nicht meßbar war.

Abschließend ist noch zu bemerken, daß beide Proben die breite Bande der Stickstoff-Aluminium Donator-Akzeptor-Paare zeigen. Die Aluminiumdotierung ist zunächst verwunderlich, da Aluminium ein Akzeptor ist, die Proben aber n-dotiert sein sollen. Stickstoff wird als n-Dotierung praktisch immer in ausreichenden Konzentrationen während der Kristallzucht eingebaut. Daher ist zu vermuten, daß beim Wachstum dieser Epitaxieschicht absichtlich Aluminium zugesetzt wurde, um einen Stickstoffüberschuß zu kompensieren und die gewünschte Leitfähigkeit einzustellen.



Probe	20AD07	20AD14
Substrat	n-Typ 6H-SiC, $[N] = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Cree)	
Epitaxieschicht	n-Typ 6H-SiC, $[N] = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (IMC), Si-Seite, Dicke $> 3 \mu\text{m}$	
Implantation	He	
Leerstellenkonzentration nach TRIM-Rechnung	$2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
Ausheilen	30 Minuten in Ar-Atmosphäre	
Ausheiltemperatur	700°C	1400°C
Z1/Z2 bei $571 \pm 6 \text{ meV}$	$(2.9 \cdot 10^{16}) \pm (0.8 \cdot 10^{16}) \text{ cm}^{-3}$	-
E1/E2 bei $433 \pm 5 \text{ meV}$	-	$(1.6 \cdot 10^{15}) \pm (0.1 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$
X bei $265 \pm 7 \text{ meV}$		$(2.3 \cdot 10^{13}) \pm (0.3 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^{-3}$

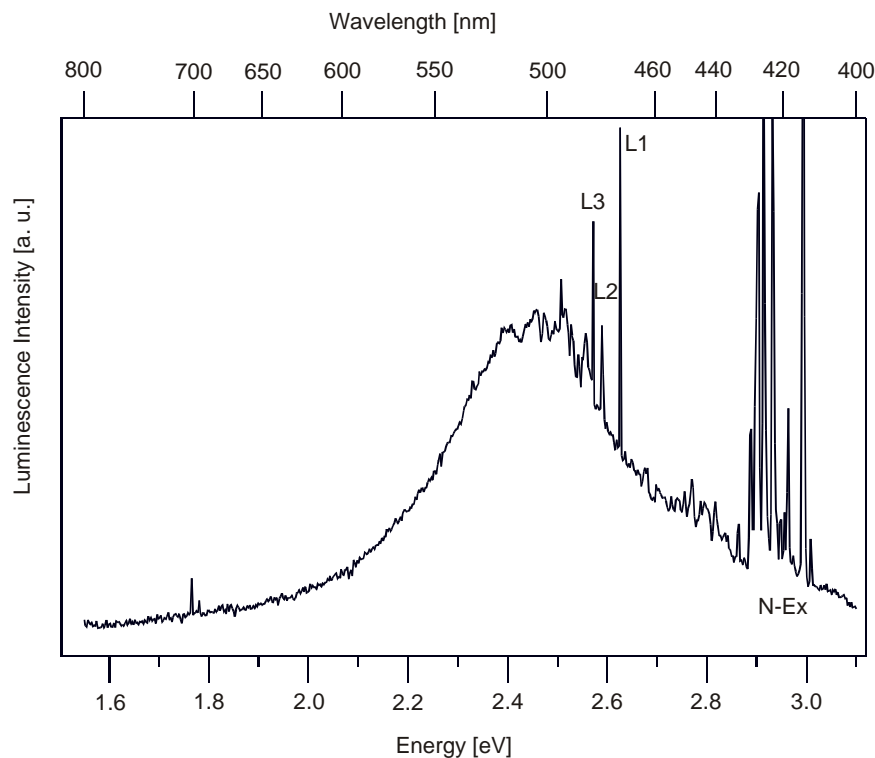
**Tabelle 5.4:** Eigenschaften der untersuchten 6H-SiC-Proben


**Abbildung 5.4:** Lumineszenzspektren der He-implantierten 6H-SiC-Proben 20AD07 und 20AD14. Beide Proben wurden gleich präpariert, sie unterscheiden sich einzig in der Ausheiltemperatur (20AD07: 700°C; 20AD14: 1400°C). In beiden Proben erkennt man die bekannte Bande der Stickstoff-Aluminium-Donator-Akzeptor-Paar-Rekombinations-Lumineszenz, sowie schwach die bandkanten nahe Lumineszenz der Stickstoff-gebundenen Exzitonen (N-Ex). In der bei 1400°C ausgeheilten Probe treten zusätzlich die Linien L1, L2 und L3 der D1-Strahlendefektlumineszenz mit ihren Phononenrepliken auf der niederenergetischen Seite auf. Die Probe 20AD14 enthält E-Zentren, die Probe 20AD07 Z-Zentren.

## 5.4 Das D1-Zentrum in unbestrahlten Proben

Die D1-Lumineszenz tritt auch in unbestrahlten, aber siliziumreich und schnell gewachsenen Proben auf. Erstmals wurde von Vodakov et al (Vodakov 1986) über das Auftreten der D1-Lumineszenz in unter Si-reichen Bedingungen gewachsenen SiC-Proben berichtet. Es wurde spekuliert, daß Si-reiches Wachstum das Auftreten von Kohlenstofflücken fördert, da mehr Siliziumatome als Kohlenstoffatome eingebaut werden müssen, und daß die D1-Lumineszenz diesen Kohlenstofflücken oder deren Komplexen zuzuordnen ist (Vodakov 1986). Auch in mit Hochtemperatur-CVD gewachsenen Schichten tritt die D1-Lumineszenz häufiger auf (Ellison 1998).

Als Beispiel für das Auftreten der D1-Lumineszenz in unbestrahlten Proben wird das Lumineszenzspektrum der Probe 1020.5AM gezeigt (Abbildung 5.5). Diese Probe wurde mit der Sublimation-Sandwich-Methode (SSM) mit einer hohen Wachstumsrate von 0.8 mm/h siliziumreich gewachsen. Die Probe zeigt die D1-Lumineszenz. Weiterhin zeigt die Probe die bandkantennahe Lumineszenz der stickstoffgebundenen Exzitonen. Auch in einer Scandium-dotierten 6H-SiC-Probe, die ebenfalls mit der SSM-Methode gewachsen wurde, wurden der D1-Lumineszenz ähnliche Linien gefunden. Sie wurden allerdings als Scandium-korrelierte Lumineszenz (Linien  $Sc_{TT}$  und  $Sc_{HT}$ ) interpretiert (Reinke 1998).



**Abbildung 5.5:** Lumineszenzspektrum der Probe 1020.5AM, die mit einer Wachstumsrate von 0.8mm/h mit der Sandwich-Methode siliziumreich gewachsen wurde. Die D1-Lumineszenz (L1, L2, L3) tritt gleichzeitig mit der Lumineszenz der stickstoffgebundenen Exzitonen (N-Ex) auf.

## 5.5 Magneto-optische Eigenschaften der D1-Lumineszenz

Gelänge es, über die D1-Lumineszenz ein ODMR-Signal zu detektieren, so könnte man etwas über die mikroskopische Struktur des verantwortlichen Defektes aussagen. Erstaunlicherweise gibt es aber nur eine einzige Publikation (Romanov 1986) über ein ODMR-Signal, das in der D1-Lumineszenz gemessen wurde. Romanov et al fanden das Signal des Stickstoffdonators. Das Signal war aber negativ, die EPR-Übergänge verringerten also die Lumineszenzintensität. Es wurde daher vermutet, daß der Stickstoff an der Rekombination über einen spinabhängigen nichtstrahlenden Konkurrenzprozeß beteiligt ist und sein EPR-Signal infolgedessen nur indirekt über die D1-Lumineszenz detektiert wurde (Romanov 1986). Ein ODMR-Signal, das eindeutig der D1-Lumineszenz zugeordnet werden kann, ist dagegen bis heute nicht bekannt.

Zeeman-Experimente an der D1-Lumineszenz (Dean 1979, Egilsson 1999c, Chen 2001) zeigen, daß die D1-Lumineszenz mehrere Energieniveaus hat, die im Magnetfeld aufspalten. Eine Voraussetzung für die Detektion eines ODMR-Signals ist damit erfüllt.

Eine weitere Voraussetzung, um PL-EPR zu detektieren, sind unterschiedliche und nicht zu hohe Rekombinationsraten der Ladungsträger. Die Lumineszenzlebensdauer der  $L_1$ -Linie in 4H-SiC hat zwei Komponenten von 28  $\mu$ s und 443  $\mu$ s (Egilsson 1999a). Damit scheint auch diese Voraussetzung erfüllt zu sein.

Daher wurde versucht, PL-EPR an der D1-Lumineszenz zu messen. Dabei wurden Messungen im K-Band (24 GHz) und V-Band (72 GHz) bei Magnetfeldern bis 3 T durchgeführt. Die Detektion erfolgte entweder über die Lumineszenzintensität oder über die magnetische Zirkularpolarisation der Emission (MCPE) bei verschiedenen Winkeln zwischen Probe und Magnetfeld. Es wurden verschiedene, meist He-implantierte Proben aus 4H- und 6H-SiC untersucht.

Sämtliche Versuche sind gescheitert. Ein PL-EPR-Signal, das sich der D1-Lumineszenz zuordnen läßt, wurde nicht gefunden. Zwar wurde das in Abbildung 5.6 gezeigte PL-EPR-Signal integral in der Lumineszenz einer neutronenbestrahlten und ausgeheilten Probe N3 gemessen. Es ist jedoch ähnlich wie bei Romanov *et al* (Romanov 1986) negativ und entspricht dem bekannten Signal des Stickstoffdonators. Zwischen den EPR-Linien des Stickstoffdonators tritt eine weitere negative PL-EPR-Linie unbekannten Ursprungs auf, die sich aber nicht über die gesamte Winkelabhängigkeit verfolgen ließ. Es wurde aber kein positives PL-EPR-Signal gefunden, wie es für den für die D1-Lumineszenz verantwortlichen Defekt zu erwarten wäre, und es wurde kein Signal gefunden, daß sich über die spektrale Abhängigkeit des ODMR-Signals eindeutig einer Nullphononenlinie der D1-Lumineszenz zuordnen ließe. Da außerdem nach PL-Messungen an einer unbestrahlten Referenzprobe (Probe N3TaL) mit dem Vorhandensein von Titan zu rechnen ist, dessen schwächeres PL-Spektrum von der D1-Lumineszenz überlagert sein kann, ist nicht auszuschließen, daß obiges PL-EPR-Signal über die Titan-Lumineszenz detektiert wurde.

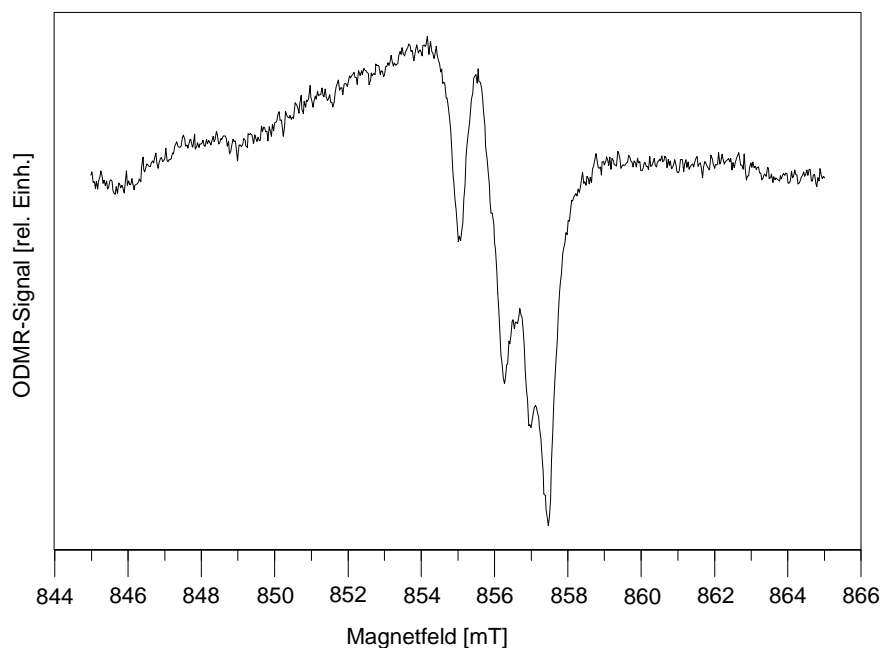
Auch mit EPR wurde kein Signal gefunden, das man dem D1-Defekt zuordnen könnte. Offenbar liegt der Defekt selber, also ohne das Exziton, in n-Typ-Material nicht in einem paramagnetischen Zustand vor.

Die Gesamtintensität der D1-Lumineszenz nimmt mit größerem Magnetfeld ab (Abbildung 5.7). Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß am Rekombinationsprozeß Energieniveaus mit unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen  $m_s$  beteiligt sind, wie es sich aus den Zeeman-Experimenten andeutet. Bei niedrigen Magnetfeldern sind die Aufspaltungen zwischen diesen Niveaus und damit auch

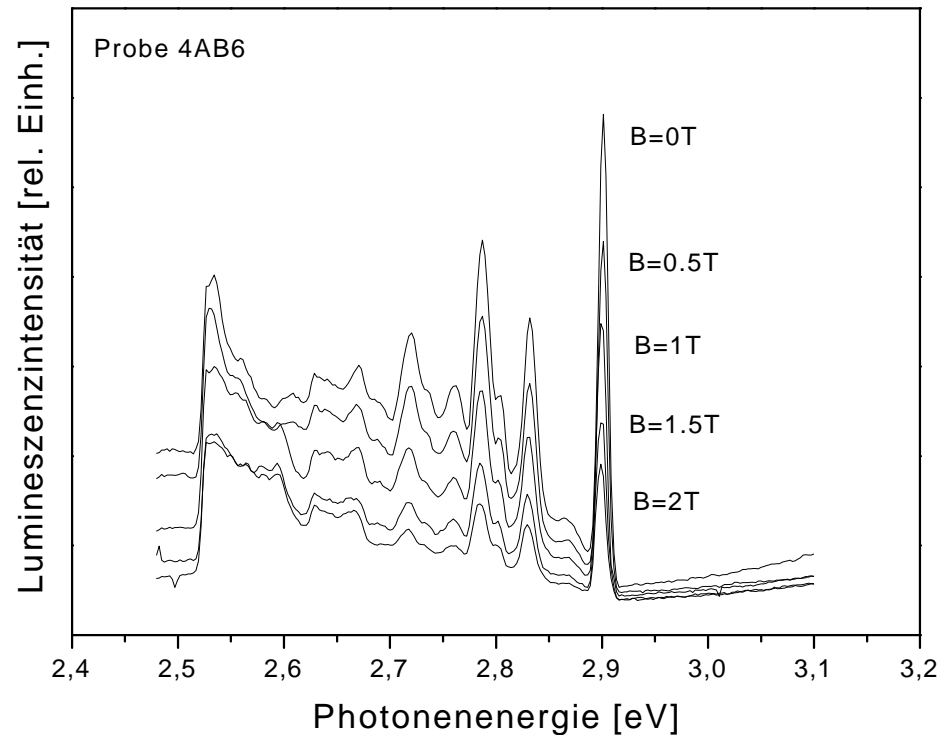
die Unterschiede in den Besetzungszahlen klein. Bei höheren Magnetfeldern könnte es passieren, daß bestimmte Zeeman-Niveaus wesentlich stärker besetzt werden als andere. Wenn die Rekombination aus diesen Niveaus aber stärker verboten ist, würde dies dazu führen, daß die Lumineszenzintensität insgesamt abnimmt.

In der Lumineszenz wurde bei allen Magnetfeldern ein Untergrundsignal detektiert, und zwar in der Weise, daß die Lumineszenz durch die eingestrahlten Mikrowellen verstärkt wurde. Es nimmt bei Magnetfeldern unter 150 mT um einige Prozent ab. Das Untergrundsignal verstärkt sich um einige Prozent, wenn statt mit linear polarisiertem mit zirkular polarisiertem Laserlicht angeregt wird.

Ein ähnliches Untergrundsignal wurde an Titan-gebundenen Exzitonen in SiC beobachtet (Lee 1985). Die Erhöhung der Lumineszenzintensität durch die Mikrowellen könnte, ähnlich wie bei der Lumineszenz Titan-gebundener Exzitonen, dadurch erklärt werden, daß das magnetische Wechselfeld  $B_1$  der Mikrowellen das Rekombinationsverbot teilweise aufhebt, indem es der Wellenfunktion höhere Zustände beimischt.



**Abbildung 5.6:** PL-EPR-Spektrum, gemessen integral in der D1-Lumineszenz der neutronenbestrahlten, bei 1200 °C ausgeheilten 6H-SiC-Probe N3. Die  $c$ -Achse des Kristalls ist parallel zum Magnetfeld orientiert. Die Mikrowellenfrequenz betrug 24.04 GHz. Die drei intensivsten Linien stammen vom Stickstoffdonator. Bei 857 mT ist eine weitere Linie unbekannten Ursprungs zu erkennen. Die Signale sind aber negativ und wurden wahrscheinlich indirekt über eine andere Lumineszenzbande, wahrscheinlich die der Titan-gebundenen Exzitonen, detektiert. Wurde der für die Detektion benutzte Spektralbereich auf die Nullphononenlinie der D1-Lumineszenz eingeeengt, so konnte dieses Signal nicht mehr gemessen werden.



**Abbildung 5.7:** Lumineszenzspektrum der Probe 4AB6 bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Lumineszenzintensität nimmt mit steigendem Magnetfeld ab.

## 5.6 Diskussion

Mit Hilfe der magnetischen Resonanz konnten keine Hinweise auf die mikroskopische Struktur des D1-Zentrums erhalten werden. Ein mögliches Modell für das D1-Zentrum müßte die folgenden Eigenschaften erklären:

1. Keine Beteiligung von Fremdatomen
2. hohe thermische Stabilität
3. Akzeptorniveau knapp über Valenzband (HS1-Niveau), falls das Modell eines Pseudodonators (Storasta 2001) zutrifft
4. kompensiert einen Siliziumüberschuß
5. In n-Typ Material EPR-inaktiv

Der Silizium-Antisite hat Umladungsniveaus (0/+1/+2/+3/+4) dicht beieinander knapp über der Valenzbandkante (Torpo 1998). Das höchste Umladungsniveau 0/+1 liegt bei  $E_V+0.4$  eV und paßt gut zum HS1-Zentrum bei  $E_V+0.35$  eV (Storasta 2000). Über dieser Energie besitzt er keine Niveaus, er ist also in n-Typ Material neutral, optisch inaktiv und EPR-inaktiv. Er kompensiert einen Siliziumüberschuß doppelt so gut wie etwa eine Kohlenstofflücke, da nicht nur ein Kohlenstoffatom fehlt, sondern gleichzeitig auch noch ein überschüssiges Siliziumatom eingebaut wird. Seine Bildungsenergie ist mit etwa 4 eV (Torpo 1998) im Vergleich zu den meisten anderen intrinsischen Defekten niedrig. Eine hohe thermische Stabilität ist zu erwarten, da er über vier Si-Si-Bindungen voll in das Gitter eingebunden ist. Er hat eine einfache Struktur ohne Beteiligung von Fremdatomen und erfüllt damit alle Voraussetzungen für ein geeignetes Modell. Somit wird der Silizium-Antisite als Modell für das D1-Zentrum vorgeschlagen.

## Zusammenfassung

Mit Hilfe Elektronen-paramagnetischen Resonanz (EPR), Photolumineszenz (PL), des magnetischen Zirkulardichroismus der Absorption (MCDA) und optisch detektierter magnetischer Resonanz (MCDA-EPR und PL-EPR) wurden verschiedene Strahlendefekte in den gängigen Polytypen von Siliziumkarbid, vorwiegend 6H-SiC, untersucht.

In 6H-SiC wurde das Kohlenstoff-Antisite/Kohlenstoff-Lücken-Paar ( $C_{Si}-V_C$ ) identifiziert. Ihm konnte ein EPR-Spektrum mit den Symmetrieeigenschaften eines nächste-Nachbarn-Paardefektes zugeordnet werden, von dem man bisher vermutete, es stamme von einem Lückenpaar. Erstmals wurden die Spektren aller drei inäquivalenten Einbauplätze dieses Zentrums in 6H-SiC aufgelöst. Mit Hilfe der optisch detektierten magnetischen Resonanz konnten ihnen optische Übergänge im infraroten Spektralbereich zugeordnet werden. Damit wurde der  $C_{Si}-V_C$ -Defekt als Ursache für ein Lumineszenzspektrum festgestellt, das zwar schon längere Zeit bekannt ist, über dessen Ursache aber bisher Unklarheit herrschte.

Erstmals wurde am  $C_{Si}-V_C$ -Defekt die Hyperfeinwechselwirkung nicht nur mit den Siliziumnachbarn, sondern auch mit dem Kohlenstoff-Antisite gemessen. Die beobachteten Wechselwirkungen mit Siliziumnachbarn und Kohlenstoff-Antisite wurden in Zusammenarbeit mit der Abteilung für Theoretische Physik der Universität Paderborn interpretiert. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen zeigt, daß  $C_{Si}-V_C$  im optisch angeregten Spin-Triplett-Zustand des zweifach positiven Ladungszustandes gemessen wurde. Die experimentell beobachteten optischen Eigenschaften und die EPR-Spektren des Defektes konnten mit diesem Modell erklärt werden.

Aufgrund des experimentell beobachteten thermischen Ausheilverhaltens der Siliziumlücke und des  $C_{Si}-V_C$  Defektes wurde vorgeschlagen, daß  $C_{Si}-V_C$  durch die Wanderung eines Kohlenstoffnachbarn in die Siliziumlücke entstehen kann und somit als Ausheilprodukt der Siliziumlücke betrachtet werden kann. Neueste theoretische Berechnungen der Abteilung für Theoretische Physik der Universität Paderborn bestätigen dieses Modell.

Weiterhin wurden MCDA-Spektren der Siliziumlücke in 6H-SiC und 15R-SiC untersucht. Auffallend ist dabei, daß nur die Siliziumlücke auf den quasikubischen Einbauplätzen, nicht aber auf dem hexagonalen Einbauplatz ein MCDA-Signal zeigt. Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des MCDA-Signales sowie MCDA-EPR-Messungen weisen auf einen Spin  $S = 1/2$  hin, was den gegenwärtigen Modellen bezüglich Spinzustand und Ladungszustand widerspricht. Es ist zu vermuten, daß die Umladungsniveaus der Siliziumlücke auf den quasikubischen Plätzen anders liegen als die der Siliziumlücke auf den hexagonalen Plätzen. Hier zeigt sich noch ein Gebiet für zukünftige Arbeiten, die z. T. schon mit der Präparation entsprechender Proben in die Wege geleitet wurden.

Die mikroskopische Struktur des D1-Zentrum, eines der bekanntesten Strahlendefekte in SiC, ist noch immer unbekannt. Obwohl man sein Lumineszenzspektrum schon seit 30 Jahren kennt, konnte ihm noch kein EPR-Signal zugeordnet werden. Dieses Zentrum wurde im Rahmen dieser Arbeit mit PL-EPR untersucht. Die magneto-optischen Eigenschaften deuten in Übereinstimmung mit publizierten Zeeman-Experimenten auf einen paramagnetischen Zustand hin. Aber trotz des Einsatzes modernster Methoden wie Höchstfrequenz-ODMR und MCPE-EPR konnte der D1-Lumineszenz immer noch

kein EPR-Spektrum zugeordnet werden. Auf der Grundlage der heutigen Kenntnisse über das Auftreten und die Eigenschaften des D1-Zentrums wurde der Silizium-Antisite als Modell für das D1-Zentrum vorgeschlagen.

## Anhang

### Optische Spektren der Übergangsmetalle in SiC

Übergangsmetalle bilden in vielen Halbleitern elektrisch und optisch aktive Punktdefekte. Auch in SiC findet man sie häufig als ungewollte Verunreinigungen. Sie stammen überwiegend aus dem Graphit, das als Tiegelmateriale bei der Kristallzucht verwendet wird. Übergangsmetalle haben oft mehrere Umladungsniveaus in der Bandlücke und können so Dotierungen kompensieren. Sie wirken oft als effektive Rekombinationszentren, welche die Lebensdauer freier Ladungsträger verkürzen.

Insbesondere Titan und Vanadium dominieren das Lumineszenzspektrum vieler unbehandelter SiC-Proben. Will man Strahlendefekte untersuchen, so findet man die optischen Spektren der Übergangsmetalle sehr häufig im unbestrahlten Ausgangsmaterial, und deshalb ist es wichtig, sie zu erkennen. Ziel dieses Abschnittes ist es, die wichtigsten optischen Spektren ausgewählter Übergangsmetalle, die in verschiedenen bestrahlten und unbestrahlten Proben gemessen wurden, kurz darzustellen und zusammenzufassen. Ausführliche Informationen findet man in (Baur 1997).

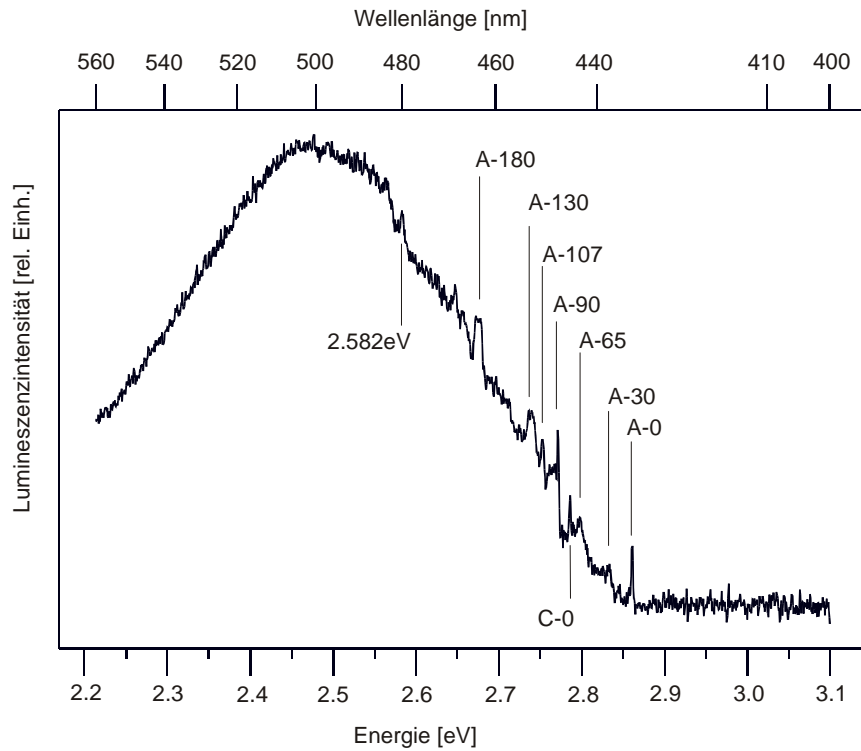
#### Titan

Titan wird für die intensive Lumineszenzbande im grünen Spektralbereich verantwortlich gemacht, die man in vielen unbehandelten Proben beobachtet (Abbildung A.1, A.2). Detaillierte Untersuchungen mit PL-EPR (Lee 1985) zeigten, daß diese Lumineszenz  $\text{Ti}^{4+}$  auf Siliziumplatz zuzuordnen ist. In 6H-SiC hat das Lumineszenzspektrum drei, in 4H-SiC zwei und in 15R-SiC vier Nullphononenlinien mit Phononenrepliken. Die Nullphononenlinien liegen in allen drei Polytypen im Wellenlängenbereich 430-445 nm. In Tabelle A.1 sind die Energien der Nullphononenlinien A, B und C in 6H-SiC nach Hamilton (Hamilton 1963) angegeben.

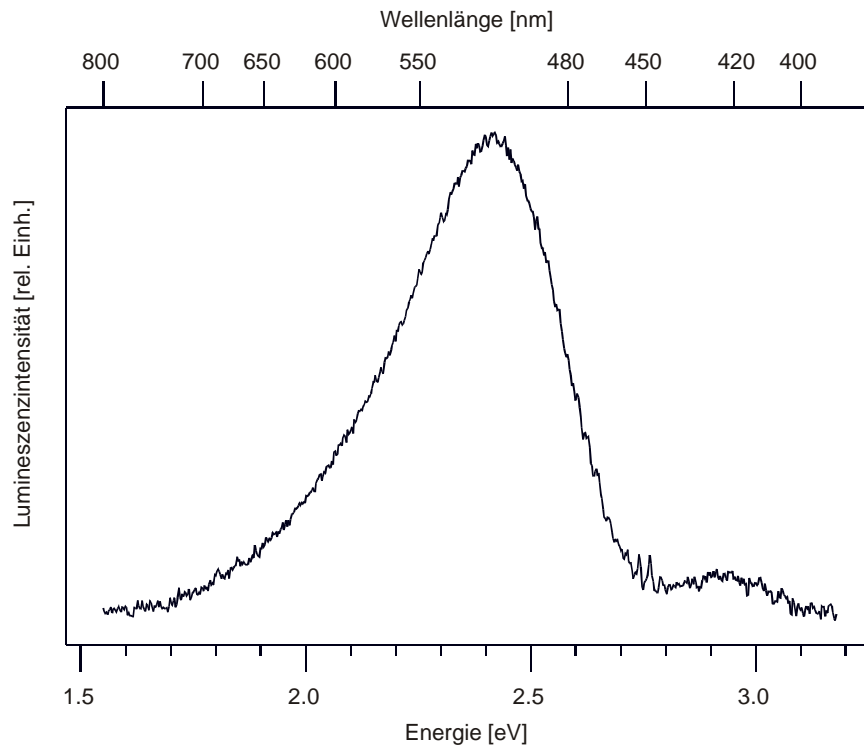
Die Lumineszenz entsteht durch die Rekombination gebundener Exzitonen an  $\text{Ti}^{4+}$  auf den verschiedenen inäquivalenten Gitterplätzen (Lee 1985). In 6H-SiC liegt, soweit man weiß, kein Umladungsniveau in der Bandlücke. Hier liegt für alle Positionen des Fermi-niveaus der Ladungszustand  $\text{Ti}^{4+}$  vor. In 4H-SiC liegt das Umladungsniveau  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  knapp unter dem Niveau des Stickstoffdonators (Maier 1994).

Die Nullphononenlinien liegen an der hochenergetischen Seite einer breiten Bande aus Phononenrepliken mit einem Maximum im Bereich um 500 nm (Abbildung A.1). Auch in unbehandeltem 4H-SiC findet man häufig die Titanlumineszenz. Auch hier handelt es sich um eine breite Bande mit einem Maximum bei 500 nm, an deren hochenergetischer Seite einzelne Nullphononenlinien und Phononenrepliken auflösbar sind (Abbildung A.2).





**Abbildung A.1:** Lumineszenzspektrum Titan-gebundener Exzitonen in 6H-SiC, gemessen bei  $T = 1.5$  K. Die Bezeichnung der Nullphononenlinien A-0 und C-0 und der Phononenrepliken erfolgte nach (Lee 1985). Die Nullphononenlinie B-0 ist nicht zu erkennen. Die Aufnahme des Lumineszenzspektrums erfolgte mit der Polarisation  $E \perp c$ . Probe N3TaL.



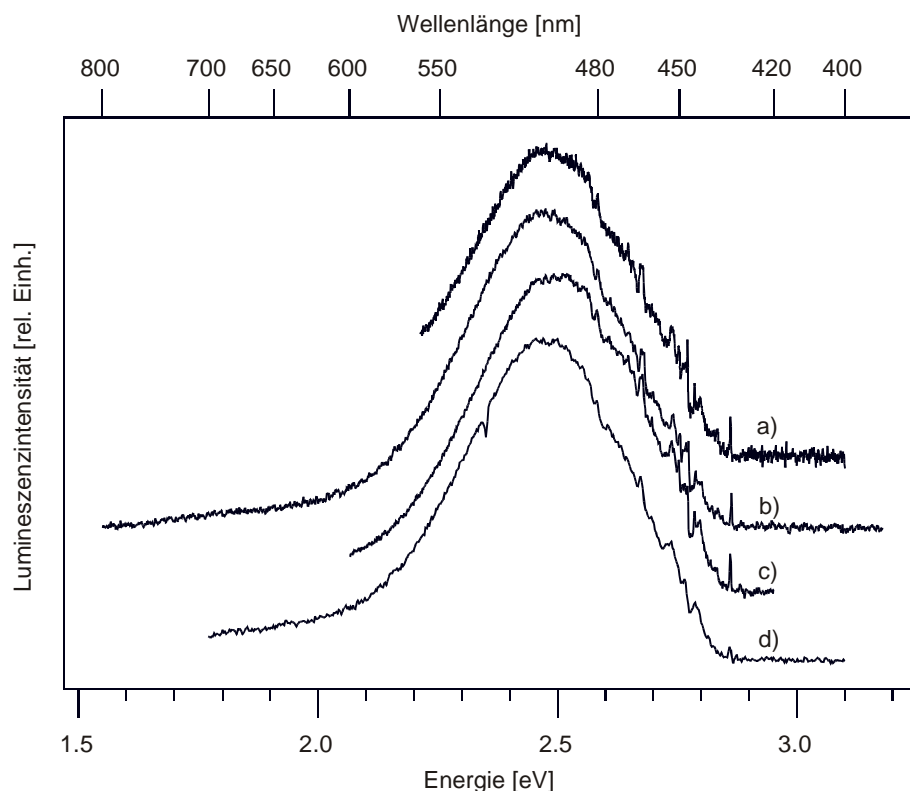
**Abbildung A.2:** Lumineszenzspektrum Titan-gebundener Exzitonen in 4H-SiC bei  $T = 1.5$  K. Man erkennt einzelne Nullphononenlinien im Bereich 2.7-2.8 eV. Probe 203.K3.

Linie	Energie [eV]
A	2.862
B	2.821
C	2.787

**Tabelle A.1:** Energien der Nullphononenlinien der Titanlumineszenz in 6H-SiC nach (Hamilton 1963).

Früher wurde dieses Lumineszenzspektrum irrtümlich dem ionisierten Stickstoffdonator zugeschrieben, was aber bald widerlegt wurde (Hagen 1974, Patrick 1974). Das PL-Spektrum des Titans wurde auch irrtümlich dem Borakzeptor zugeordnet, da Bor-korrelierte EPR-Signale in dieser Lumineszenz gemessen werden konnten (Reinke 1993b). Es stellte sich aber heraus, daß diese PL-EPR-Signale ein negatives Vorzeichen hatten und wahrscheinlich indirekt detektiert wurden (Reinke 1998).

Um zu prüfen, ob der Titanlumineszenz eine Bor-korrelierte Lumineszenzbande überlagert ist, wurden die Lumineszenzspektren Bor-dotierter Proben mit denen nur stickstoffdotierter Proben verglichen (Abbildung A.3). Die Spektren unterscheiden sich nicht, es gibt daher keinen Hinweis auf eine überlagerte Bor-korrelierte Lumineszenz.



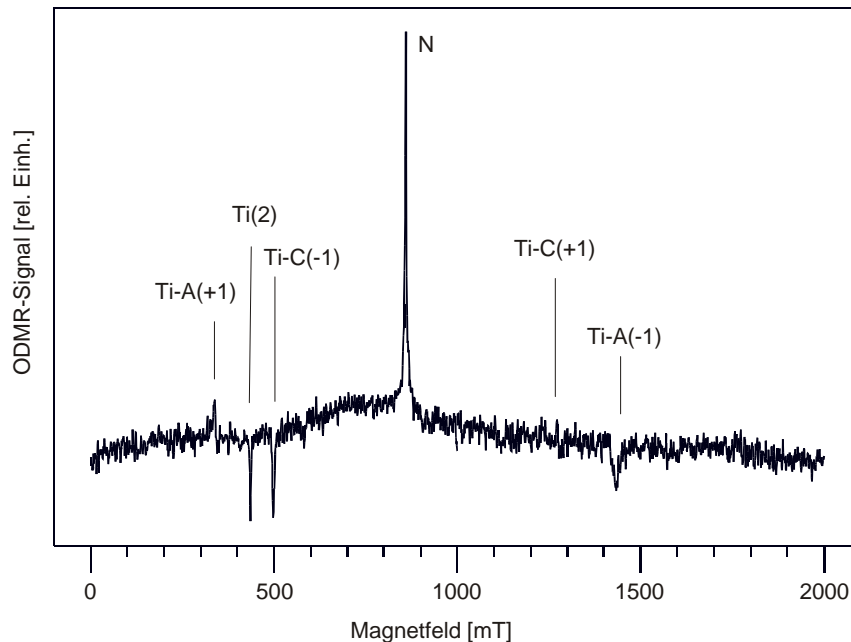
**Abbildung A.3:** Lumineszenzspektren verschiedener 6H-SiC-Proben bei  $T = 1.5$  K im Vergleich. Alle Proben wurden mit der Sublimation- Sandwich-Methode gewachsen. Die Proben a) und c) sind Stickstoff-dotiert, die Proben b) und d) Bor-dotiert. Alle Proben zeigen das gleiche Lumineszenzspektrum der Titan-gebundenen Exzitonen. Hinweise auf eine Bor-korrelierte Lumineszenzbande wurden nicht gefunden.

- a) Probe N3TaL, n-Typ
- b) Probe U-111, p-Typ, Bor-dotiert
- c) Probe 251K, n-Typ
- d) Probe U-91.2b, p-Typ, Bor-dotiert

Um sicherzugehen, daß es sich wirklich um die Titanlumineszenz handelt, wurde in der Lumineszenzbande PL-EPR gemessen. Die Titan-gebundenen Exzitonen sind Triplett-Exzitonen ( $S = 1$ ) mit Feinstrukturkonstanten um  $4900 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ti}^{\text{A}}$ ) bzw.  $3600 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ti}^{\text{C}}$ ) (Lee 1985). Ihre PL-EPR Spektren konnten in der Lumineszenzbande gemessen werden (Abbildung A.4). Zusätzlich tritt bei  $g = 2$  (um 850 mT) ein intensives PL-EPR-Signal auf, das möglicherweise vom Stickstoffdonator stammt.

Lee et al (Lee 1985) ordnen der Lumineszenzserie A und C die PL-EPR-Spektren  $\text{T}^{\text{A}}$  und  $\text{T}^{\text{C}}$  mit  $S = 1$  zu. Die einzelnen Linien sind dabei durch HF-Wechselwirkungen der Ti-Kerne ( $^{46}\text{Ti}$ : 8.0%,  $^{48}\text{Ti}$ : 73.4% und  $^{50}\text{Ti}$ : 5.3% Abundanz) und SHF-Wechselwirkungen mit übernächsten Si-Nachbarn weiter aufgespalten (in Abbildung A.4 nicht aufgelöst).

Mißt man in der Titanlumineszenz PL-EPR mit Mikrowellenmodulation (an/aus), so findet man unabhängig vom Magnetfeld ein positives Untergrundsignal. Das bedeutet, daß die Mikrowellen in jedem Fall die strahlende Rekombination verstärken, und zwar auch außerhalb der EPR-Übergänge. Dieses Untergrundsignal wurde bereits in (Lee 1985) beschrieben. Die strahlende Rekombination eines Triplett-Exzitons führt von einem Triplett-Zustand ( $S = 1$ ) in einen Singulett-Grundzustand ( $S = 0$ ) und ist daher spinverboten. Das Untergrundsignal wird damit erklärt, daß das Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  der Mikrowelle das Rekombinationsverbot schwächt, indem es andere Zustände beimischt. Das bedeutet aber, daß jede Intensitätsänderung der Mikrowellen auch die Intensität der Titanlumineszenz beeinflusst. Jeder EPR-Übergang verändert das Mikrowellenfeld im Resonator, das ist gerade das Meßprinzip der EPR. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß man EPR-Signale anderer Defekte indirekt über die Titanlumineszenz detektieren kann.



**Abbildung A.4:** PL-EPR-Signal, gemessen in der Lumineszenz der Probe N3TaL für  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Die Temperatur betrug 1.5 K. Man findet das Signal der Titan-gebundenen Triplett-Exzitonen und zusätzlich ein starkes Signal bei  $g = 2$  (entsprechend 860 mT).

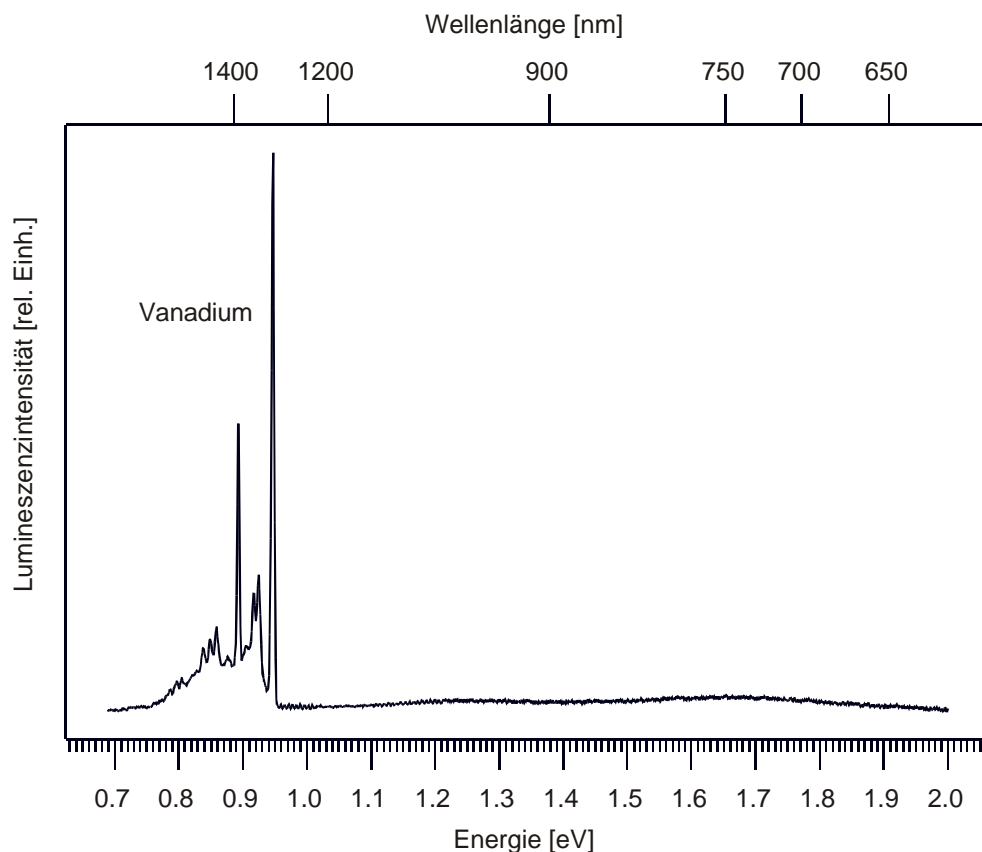
## Vanadium

Vanadium ist ebenfalls eine der häufigsten ungewollten Verunreinigungen in SiC. Es stammt in den meisten Fällen wie das Titan aus den Graphitteilen des Zuchtreaktors. Vanadium wird auf Siliziumplatz eingebaut (Baur 1997). Die optischen Übergänge des Vanadiums dominieren häufig die Lumineszenz- und MCDA-Spektren unbestrahlter Proben im infraroten Spektralbereich.

$V^{3+}(3d^2)$  zeigt in 6H-SiC mehrere schmale Absorptions- und MCDA-Linien im Infraroten. Die Linien bei 601, 602, 619 und 621 meV wurden mit MCDA-EPR dem  $V^{3+}$  zugeordnet (Baur 1997 und Referenzen hierin). Ein Zusammenhang mit den Z1/Z2-DLTS-Niveaus wurde vermutet (Zhang 1989).

$V^{4+}$  zeigt Nullphononenlinien um 900 meV (Abbildung A.5, A.6). Es wurde ausführlich mit PL, MCDA und MCDA-EPR untersucht. (Reinke 1993).

Vanadium kann gezielt eingesetzt werden, um semiisolierende Bereiche zu erzeugen (Niemann Patent). Dazu kompensiert man die immer vorhandene n-Dotierung (Stickstoff) weitgehend mit einer Akzeptordotierung (meist Aluminium). Dies gelingt jedoch nie vollständig. Deshalb bringt man zusätzlich Vanadium ein. Vanadium hat mehrere tiefe Umladungsniveaus in der Bandlücke und kompensiert so die Restdotierung.



**Abbildung A.5:** Lumineszenzspektrum von Vanadium ( $V^{4+}$ ) in 6H-SiC, gemessen bei  $T = 1.5$  K. Probe 251K.

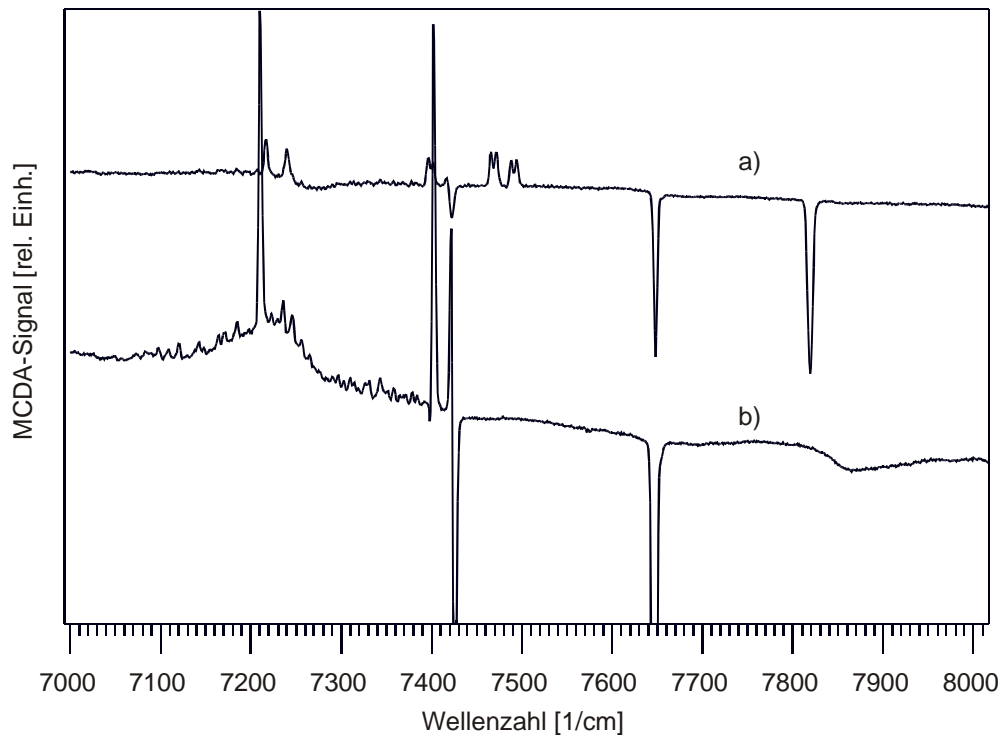


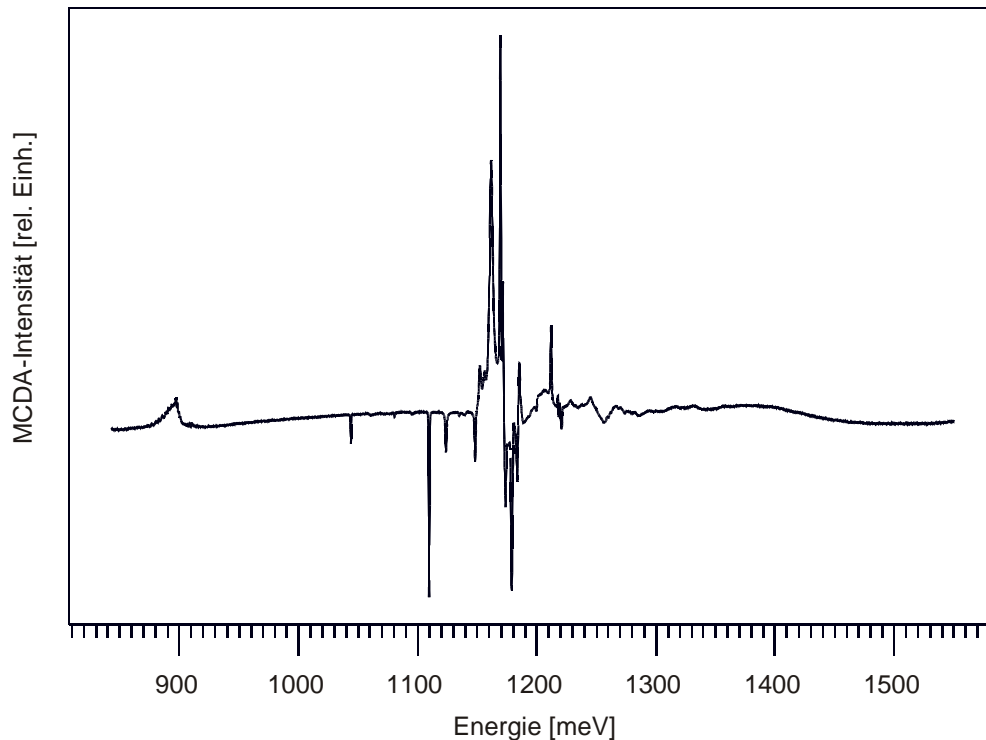
Abbildung A.6: MCDA-Spektrum von  $V^{4+}$  a) in 15R-SiC und b) in 6H-SiC.

## Chrom

Chrom zeigt in n-Typ-SiC bei Anregung mit Überbandlicht schmale Lumineszenzlinien im nahen Infrarot. Die Zahl der Lumineszenzlinien entspricht in 4H-SiC und 6H-SiC der Zahl der inäquivalenten Einbauplätze (zwei in 4H, drei in 6H). Die Energien der Nullphononenlinien betragen 1.1886, 1.1797 und 1.556 eV in 6H-SiC bzw. 1.1898 eV und 1.1583 eV in 4H-SiC (Son 1998a). Sie liegen damit im selben Energiebereich wie die MCDA-Linien des Molybdens (Baur 1997). Dieses Lumineszenzspektrum ist auch unter der Bezeichnung „Serie V“ in 4H- und 6H-SiC schon längere Zeit bekannt (Maier 1994).

## Molybden

Molybden hat in 6H-SiC zwei Ladungszustände:  $Mo^{3+}$  ( $4d^3$ ) und  $Mo^{4+}$  ( $4d^2$ ) (Baur 1997).  $Mo^{4+}(4d^2)$  zeigt in 6H-SiC eine Serie von MCDA-Linien im Energiebereich 1.05-1.25 eV (Abbildung A.7).  $Mo^{4+}$  hat einen Spin  $S = 1$ . Sein EPR-Signal kann in dieser MCDA-Bande gemessen werden. Details zu EPR- und MCDA-EPR-Messungen am Molybden findet man in (Dombrowski 1996).



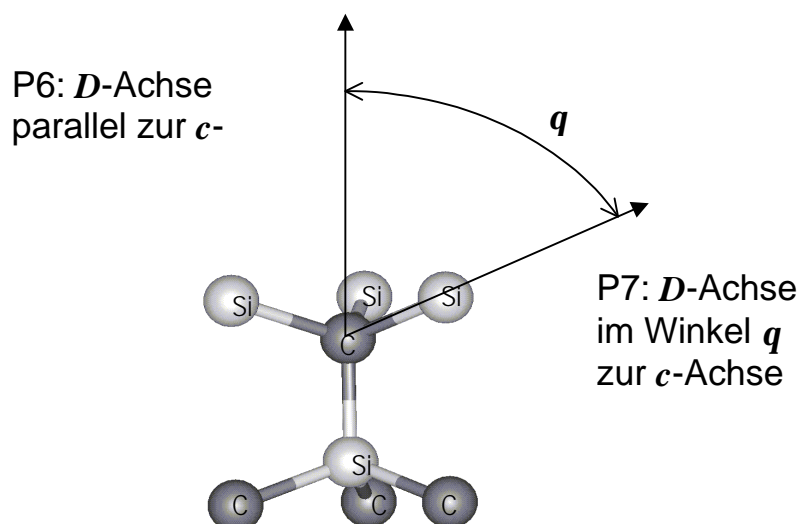
**Abbildung A.7:** MCDA-Spektrum von tetravalentem Molybden in 6H-SiC (Probe M13).

## Die Winkelabhängigkeit der P7-Spektren

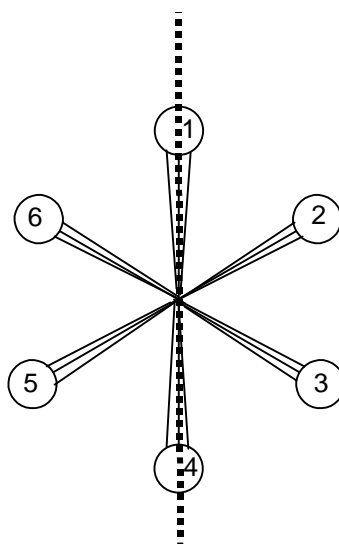
Die P6/P7-Spektren (Kapitel 3) zeigen die Symmetrie eines nächste-Nachbarn-Paardefektes, d. h. die Hauptachsen der Feinstrukturtenoren sind parallel zu den Si-C-Bindungen. Die Silizium-Kohlenstoff-Bindungen im idealen Kristall sind parallel zur  $c$ -Achse (axiale Bindungen) und unter Winkeln von  $70.5^\circ$  zur  $c$ -Achse (basale Bindungen) orientiert (Abbildung A.8). Die Winkelabhängigkeit der EPR-Spektren (Abbildung 3.4, S.39) ist kompliziert. In diesem Abschnitt soll kurz skizziert werden, wie die Spektren analysiert und die Daten in Tabelle 3.6, S.38 ermittelt wurden.

Entsprechend der  $C_{6v}$ -Symmetrie des Kristalls treten die basalen Bindungen in sechs verschiedenen Orientierungen auf, die in den sechs  $[11\bar{2}0]$ -Ebenen liegen. Drei dieser Orientierungen sind aus Abbildung A.8 sofort ersichtlich. Die anderen drei Orientierungen entstehen dadurch, daß dieselbe Anordnung wie in Abbildung A.8 drei Doppelschichten weiter noch einmal um  $180^\circ$  um die  $c$ -Achse verdreht auftritt. Diese sechs möglichen basalen Orientierungen können relativ zur  $c$ -Achse durch einen Polarwinkel  $\vartheta = 71^\circ$  und Azimutwinkel  $\phi$  von 0, 60, 120, 180, 240 und  $300^\circ$  beschrieben werden.

Abbildung A.9 zeigt die Anordnung der sechs äquivalenten basalen Orientierungen in Aufsicht, d. h. die  $c$ -Achse kommt aus der Papierebene heraus. Jede der sechs Orientierungen verursacht eine eigene Spin-Triplett-Liniengruppe in der EPR-Winkelabhängigkeit. Für eine Drehung in einer  $[11\bar{2}0]$ -Ebene, z. B. in der Ebene, in der die Orientierung Nr. 1 liegt, erwartet man die in Abbildung A.10 gezeigte Winkelabhängigkeit.

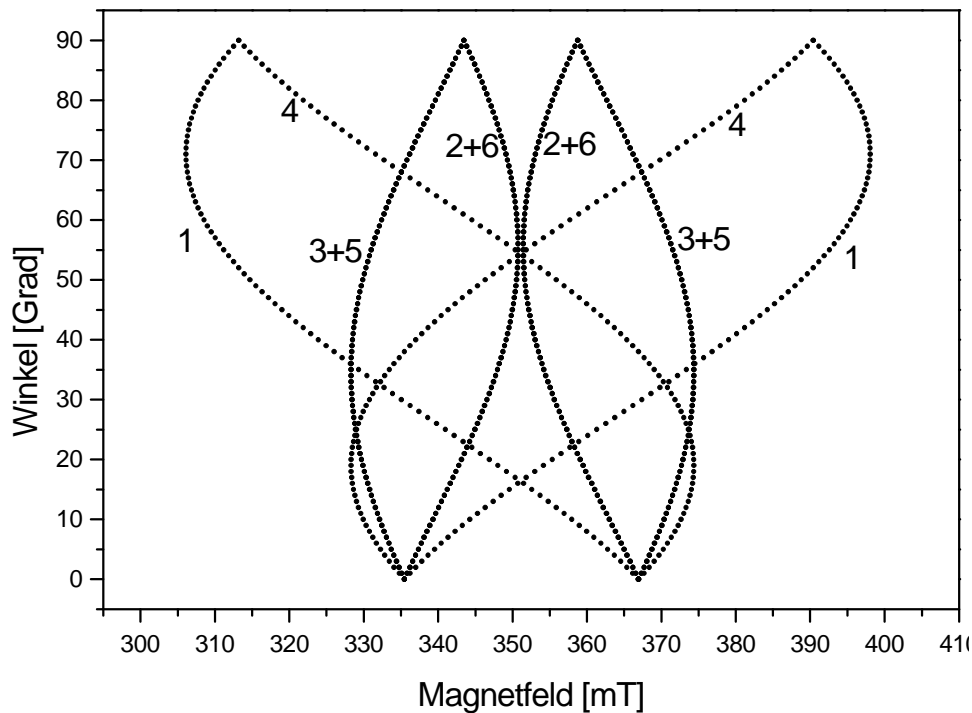


**Abbildung A.8:** Die P6-Zentren sind parallel zur *c*-Achse orientiert, die P7-Zentren in den anderen Bindungsrichtungen  $71^\circ$  zur *c*-Achse.



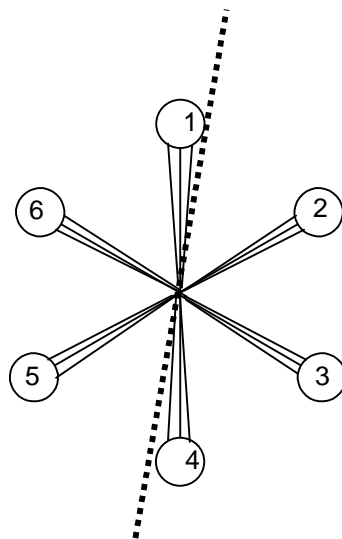
**Abbildung A.9:** Aufsicht auf die sechs verschiedenen möglichen Zentrenorientierungen des P7-Zentrums. Die *c*-Achse kommt aus der Papierebene heraus. Eine [1120]-Ebene, die als Drehebene für die EPR-Winkelabhängigkeit in Abbildung A.10 angenommen wird, ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

Die Drehung in dieser Berechnung (Abbildung A.10) erfolgte von  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  ausgehend genau in der Ebene, in der die Orientierung 1 liegt. Für die Orientierung 1 wird bei  $71^\circ$  die maximale Aufspaltung der Feinstrukturkomponenten erreicht, denn dann liegt das Magnetfeld genau parallel zur Hauptachse des Feinstruktur tensors der Orientierung 1. Die Orientierungen 2 und 6 sowie 3 und 5 sind bei dieser Drehebene für die EPR entartet. Für die Orientierungen 2 bis 6 wird die maximale Aufspaltung nicht erreicht.



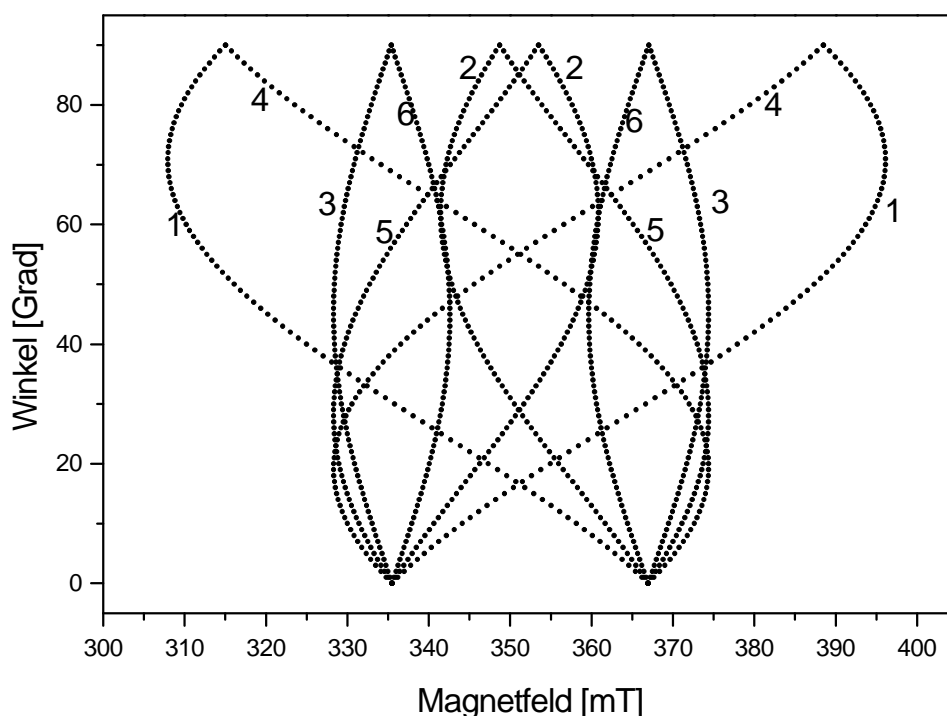
**Abbildung A.10:** Berechnete EPR-Winkelabhängigkeit für das P7-Zentrum bei Drehung in einer  $[11\bar{2}0]$ -Ebene, hier der Ebene der Orientierung 1. Die zu den verschiedenen Zweigen gehörigen Orientierungen sind angegeben. Die Orientierungen 2 und 6 sowie 3 und 5 sind bei Drehung in dieser Ebene entartet. Die Berechnung erfolgte mit den Werten: Mikrowellenfrequenz 9.871 GHz, Spin  $S = 1$ ,  $g = 2.003$  isotrop,  $D = 430 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Im allgemeinen ist aber die genaue Drehebene nicht bekannt, da eine gewisse Fehl-orientierung der Probe im Spektrometer nicht zu vermeiden ist. Dreht man nicht genau in einer  $[11\bar{2}0]$ -Ebene (Abbildung A.11), so wird die Entartung der Orientierungen 2 und 6 bzw. 3 und 5 aufgehoben, und die Winkelabhängigkeit wird noch komplizierter (Abbildung A.12). Hier wurde in einer  $10^\circ$  neben der  $[11\bar{2}0]$ -Ebene liegenden Ebene gedreht.



**Abbildung A.11:** Illustration der Drehebene bei einem Azimutwinkel von  $10^\circ$ .

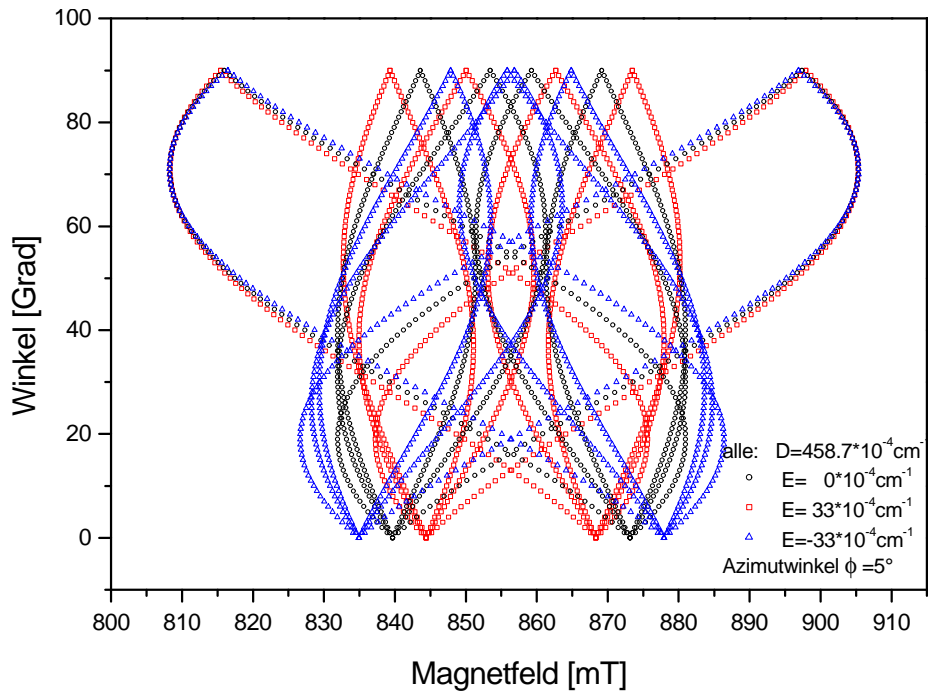




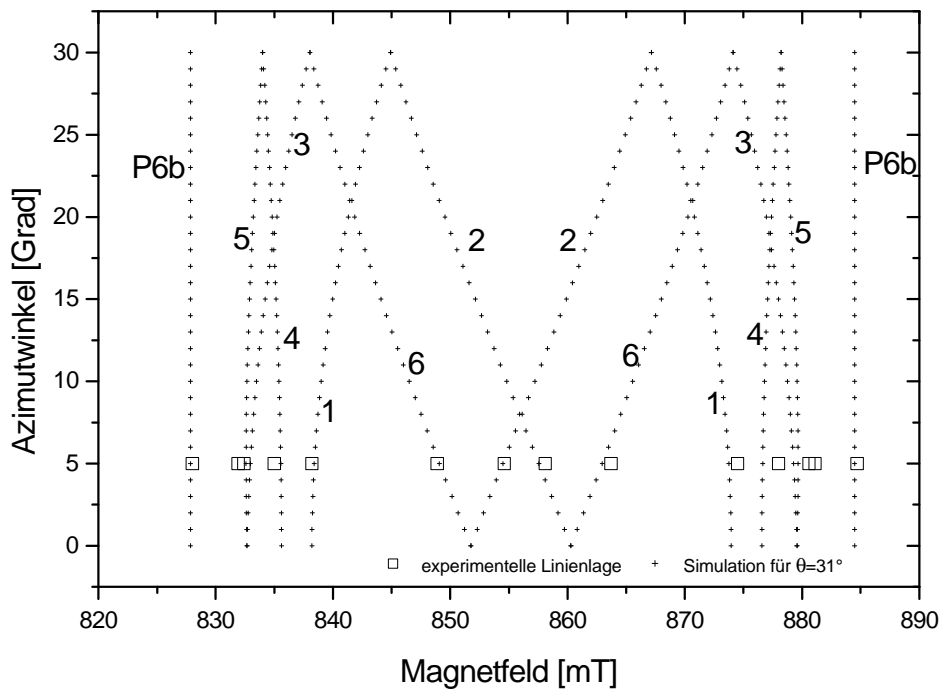
**Abbildung A.12:** Berechnete EPR-Winkelabhängigkeit mit denselben Parametern wie in Abbildung A.10, nur daß hier in einer anderen Ebene (Azimutwinkel  $10^\circ$ ) gedreht wurde. Jetzt erkennt man insgesamt 12 Linien, zwei für jede Orientierung.

Nun beeinflusst aber nicht nur die Drehebene, sondern auch der Anisotropieparameter  $E$  die Winkelabhängigkeit (Abbildung A.13). Die Schwierigkeit besteht nun darin, daß der Azimutwinkel, die Feinstrukturkonstante  $D$ , der Anisotropieparameter  $E$  und ggf. die Orientierung  $q$  zur  $c$ -Achse ermittelt werden müssen. Auch von modernsten Programmen kann man nicht erwarten, daß sie alle Parameter in einem Schritt eindeutig aus den Linienlagen ermitteln können. Daher wurde wie folgt vorgegangen:

Die axialen P6-Spektren hängen nur vom Polarwinkel, nicht aber vom Azimutwinkel ab. Bei bekannter Feinstrukturkonstante kann man daher aus der Aufspaltung der P6-Linien sofort den Polarwinkel bei der aktuellen Probenorientierung im Experiment bestimmen. Dann berechnet man die Linienlagen der P7-Spektren für verschiedene Azimutwinkel und sucht nach der besten Übereinstimmung unter Variation von  $D$  und  $E$ . Abbildung A.14 zeigt einen Zwischenschritt. Im letzten Schritt wird dann anhand der Winkelabhängigkeit der P7-Spektren eine Feinabstimmung der Parameter vorgenommen.



**Abbildung A.13:** Einfluß des Anisotropieparameters  $E$  der Feinstruktur auf die Winkelabhängigkeit (Berechnung).

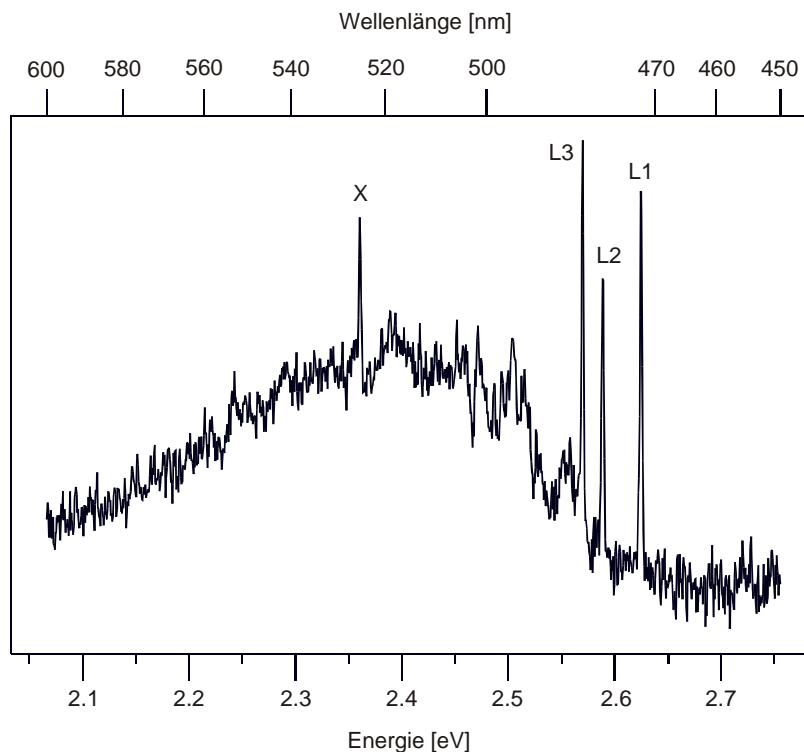


**Abbildung A.14:** Berechnete Linienlagen (Kreuze) des P6b- und P7b-Spektrums für verschiedene Azimutwinkel bei einem konstanten Polarwinkel von  $31^\circ$ . Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Linienlagen (Viertecke) ergibt sich für einen Azimutwinkel von  $5^\circ$ . Die Zahlen bezeichnen die verschiedenen Zentrenorientierungen des P7b-Spektrums. Die Linienlagen des P6b-Spektrums (die beiden äußeren Linien) ändern sich nicht mit dem Azimutwinkel, weil das P6-Zentrum axiale Symmetrie parallel zur  $c$ -Achse hat. Die Abbildung zeigt einen Zwischenschritt, bevor die Parameter  $D$ ,  $E$  und  $q$  endgültig angepaßt wurden.

## Weitere Lumineszenzlinie neben der D1-Lumineszenz

Bei Lumineszenzmessungen an bestrahltem 6H-SiC wurde eine neue Lumineszenzlinie gefunden. Die Proben wurden mit Reaktorneutronen bestrahlt (Dosis  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) und anschließend bei 1000 °C (Probe N2) bzw. 1200 °C (Probe N3) ausgeheilt. Außerdem wurde eine unbestrahlte Referenzprobe (N3TaL) untersucht.

Die unbestrahlte Referenzprobe zeigt das bekannte PL-Spektrum der Titan-gebundenen Exzitonen. Das Vorkommen von Titan in SiC-Proben ist nichts Ungewöhnliches, da es im Graphit-Ausgangsmaterial zur SiC-Kristallzucht häufig enthalten ist. Die bei 1000 °C ausgeheilte Probe N2 zeigt die D1-Lumineszenz. Die bei 1200 °C ausgeheilte Probe N3 zeigt ebenfalls die D1-Lumineszenz (Linien L1, L2 und L3). Zusätzlich wurde eine neue Lumineszenzlinie X gefunden (Abbildung A.15). Sie ist aus der Literatur nicht bekannt. Sie gehört daher offensichtlich nicht zu der D1-Lumineszenz und wurde (bisher) auch nur in der Probe N3 gemessen.



**Abbildung A. 15:** Lumineszenzspektrum der neutronenbestrahlten und bei 1200 °C ausgeheilten 6H-SiC-Probe N3. Man erkennt die Linien L1, L2, L3 der D1-Lumineszenz und eine weitere, neue Linie X.

Linie	Energie [eV]	Wellenlänge [nm]
L1	2.624(2)	472.5
L2	2.589(2)	478.9
L3	2.570(2)	482.4
X	2.360(2)	525.4

**Tabelle A.2:** Linienlagen der Linien L1, L2, L3 und X.

## Untersuchte Proben

Nr.	Polytyp	Dotierung, Präparation <sup>1)</sup>	wichtigste Spektren <sup>2)</sup>
215/8	6H+15R	elektronenbestrahlt $10^{16}\text{cm}^{-2}$	Vanadium, IR-Serie I schwach
1020.5AM	6H	Si-reich und schnell gewachsen	N-Exzitonen, D1-Lumineszenz
251K	6H	nicht absichtlich dotiert	Titan, Vanadium
M13a	6H	elektronenbestrahlt $2 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$	N-Al-DAP-Lumineszenz, Molybden
N1	6H	neutronenbestrahlt $2 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$ , 600°C ausgeheilt	IR-Serie I, P6-Zentrum
N2	6H	neutronenbestrahlt $2 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$ , 1000°C ausgeheilt	D1-Lumineszenz, P6-Zentrum, P7-Zentrum
N3	6H	neutronenbestrahlt $2 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$ , 1200°C ausgeheilt	D1-Lumineszenz, P6-Zentrum (schwach)
N3TaL	6H	unbestrahlte Referenzprobe zu N0, N1, N2, N3	Titan, Vanadium (schwach), Molybden (schwach)
R33	6H	schnell gewachsen, nicht absichtlich dotiert	N-Exzitonen
TL4	6H	elektronenbestrahlt $10^{18}\text{cm}^{-2}$	IR-Serie I
U-111	6H	p-Typ	Titan, Vanadium
U-91.2	6H	p-Typ, Bor-dotiert	Titan, Vanadium
203.K3	4H	langsamer gewachsen als 242K	Titan
242K	4H	schnell gewachsen	Titan, N-Al-DAP-Lumineszenz
309/9	6H	Er-implantiert	Vanadium, Molybden
556/5	6H	Er-implantiert	Vanadium, Molybden
319/10f	4H	Bor-dotiert	Bor-EPR, Titan, N-B-DAP-Lumineszenz(?)
SP3	4H	He-implantiert	D1-Lumineszenz
SU4H2	4H	nicht implantiert	N-Al-DAP-Lumineszenz, breite Lumineszenzbande
M12	15R	n-Typ, elektronenbestrahlt $10^{18}\text{cm}^{-2}$	IR-Serie (I), Vanadium
20AD07	6H	He-implantiert	N-Al-DAP-Lumineszenz
20AD14	6H	He-implantiert	N-Al-DAP-Lumineszenz, D1-Lumineszenz, IR-Serie II
4PA2	4H	He-implantiert	D1-Lumineszenz
4PA3	4H	He-implantiert	D1-Lumineszenz
4PA6	4H	He-implantiert	D1-Lumineszenz
4PA7	4H	He-implantiert	D1-Lumineszenz
F0847NB	4H	semiisolierend, unbekannter tiefer Defekt	Titan, Stickstoff, Vanadium
4AB6	4H	elektronenbestrahlt, ausgeheilt	D1-Lumineszenz
AB30	4H	elektronenbestrahlt, nicht ausgeheilt	-

**Tabelle A.3:** Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben.

<sup>1)</sup> nach Herstellerangabe

<sup>2)</sup> Kurzbezeichnungen:

Titan: Lumineszenz Titan-gebundener Exzitonen wie in (Lee 1985)

Vanadium: IR-Lumineszenz oder MCDA von  $\text{V}^{4+}$

Stickstoff: EPR- oder PL-EPR-Signal des neutralen Stickstoffdonators

N-Exzitonen: Rekombinationslumineszenz stickstoffdonatorgebundener Exzitonen

Exzitonen: Verschiedene Exzitonenlinien, darunter N-Exzitonen

## Zusammenstellung bekannter Lumineszenzspektren in SiC

Die Zahl der bekannten optischen Spektren in SiC ist in den letzten Jahren unüberschaubar geworden. Um insbesondere für zukünftige Arbeiten eine Hilfestellung zu geben, wird in diesem Abschnitt eine Auswahl publizierter optischer Übergänge nach Photonenenergie sortiert aufgelistet.

Bei dieser Zusammenstellung wurde der Schwerpunkt auf Lumineszenzen im infraroten Spektralbereich gelegt, deren Ursache immer noch zu einem großen Teil noch nicht geklärt ist. Hier zeigt sich noch ein weites Feld für zukünftige Arbeiten. Zusätzlich wurden die Linienlagen einiger Strahlendefekte und einiger Übergangsmetall-Defekte im sichtbaren Spektralbereich aufgenommen. Weggelassen wurden dagegen die Lumineszenzbanden der Donator-Akzeptor-Paare und die zahlreichen Exzitonenlinien knapp unter der Energie der Bandlücke.

### Lumineszenzlinien in 4H-SiC

System	Linie/Platz	[eV]	Zuordnung
DII-Lumineszenz		3.2054	unbekannter Strahlendefekt (Sridhara 1998a)
D1-Lumineszenz	L	2.901	unbekannter Strahlendefekt (Egilsson 1999, Storasta 2001) siehe Kapitel 5, S. 75ff
	M	2.909	
	H	2.912	
	h	2.850	Titan 4+ (Lee 1985)
	k	2.791	
I	k	1438	neutrale Siliziumlücke (Sörman 2000), siehe Kapitel 4, S. 67ff
	h	1352	
IV	b	1.4160	unbekannt
V	a	1.190	Chrom (Son 1998a), siehe S. 93
V	b	1.158	
		1.1402	unbekannt (Maier 1994)
		1.1363	unbekannt (Maier 1994)
		1.1198	unbekannt (Maier 1994)
		1.0961	unbekannt (Maier 1994)
		1.0586	unbekannt (Maier 1994)
		1.0543	unbekannt (Maier 1994)
		1.0509	unbekannt (Maier 1994)
		1.0297	unbekannt (Maier 1994)
		1.0270	unbekannt (Maier 1994)
		1.0138	unbekannt (Maier 1994)
		0.9979	unbekannt (Maier 1994)

**Tabelle A.4:** Lumineszenzlinien in 4H-SiC

## Lumineszenzlinien in 6H-SiC

System	Linie/Platz	[eV]	Zuordnung
DII-Lumineszenz		2.9506	unbekannter Strahlendefekt (Sridhara 1998a)
		2.9492	
		2.9485	
		2.9450	
	k2	2.862	Titan (4+) (Hamilton 1963, Lee 1985) siehe S. 88
	h	2.821	
	k1	2.787	
		2.526	unbekannter Strahlendefekt (Lingner 1998)
		2.543	unbekannter Strahlendefekt (Lingner 1998)
		2.548	unbekannter Strahlendefekt (Lingner 1998)
		2.582	unbekannter Strahlendefekt (Lingner 1998)
D1-Lumineszenz	L1	2.625	unbekannter Strahlendefekt (Patrick 1972, Dean 1978, Kawasuso 1996), siehe Kapitel 5, S. 75
	L2	2.588	
	L3	2.570	
	H1	2.636	
	H2	2.599	
	H3	2.592	
I	k1 spaltet auf	1.433	neutrale Siliziumlücke (Sörman 2000), siehe Kapitel 4, S. 67
	h	1.398	
	k2	1.366	
II		1.3436	unbekannt (Maier 1994)
III	a	1.3799	unbekannt (Maier 1994)
III	b	1.3602	unbekannt (Maier 1994)
III	c	1.3565	unbekannt (Maier 1994)
IV	a	1.4346	unbekannt (Maier 1994)
IV	b	1.4300	unbekannt (Maier 1994)
IV	c	1.3973	unbekannt (Maier 1994)
IV	d	1.3970	unbekannt (Maier 1994)
IV	e	1.3570	unbekannt (Maier 1994)
IV	f	1.3560	unbekannt (Maier 1994)
V	a	1.189	Chrom (Son 1998a), siehe S. 93
V	b	1.180	
V	c	1.156	
VI	a	1.1347	unbekannt (Maier 1994)
VI	b	1.119	unbekannt (Maier 1994)
VI	c	1.103	unbekannt (Maier 1994)
VI	d	1.092	unbekannt (Maier 1994)
VI	e	1.088	unbekannt (Maier 1994)
VII	a	1.1062	unbekannt (Maier 1994)
VII	b	1.0936	unbekannt (Maier 1994)
VIII	a	1.0960	unbekannt (Maier 1994)
VIII	b	1.0850	unbekannt (Maier 1994)
VIII	c	1.0740	unbekannt (Maier 1994)
VIII	d	1.0629	unbekannt (Maier 1994)
	P6a	1.075	(C <sub>Si</sub> -V <sub>C</sub> ) <sup>2+</sup> siehe Kapitel 3, S. 33
	P6b	1.048	
	P6c	1.011	
	P7a	1.049	
	P7b	1.030	
	P7c	0.999	
XI	a	1.0023	unbekannt (Maier 1994)
XI	b	0.9956	unbekannt (Maier 1994)
α	h	0.948-0.946	Vanadium 4+ auf Siliziumplatz (Reinke 1993), siehe S. 91
β	k1	0.921-0.917	
γ	k2	0.894-0.893	
		0.601	Vanadium 3+ (Baur 1997)
		0.602	
		0.619	
		0.621	

Tabelle A.5: Lumineszenzlinien in 6H-SiC.

**Lumineszenzlinien in 15R-SiC**

System	Linie/Platz	[eV]	Zuordnung
	k3	2.861	Titan 4+ (Lee 1985)
	h1	2.840	
	h2	2.836	
	k1,k2	2.786	
	k1	1.438	Siliziumlücke siehe Kapitel 4, S. 67ff
	k2	1.373	
	k3	1.442	
I	a	1.4356	unbekannt (Maier 1994)
I	b	1.3987	unbekannt (Maier 1994)
I	c	1.3712	unbekannt (Maier 1994)
I	d	1.3514	unbekannt (Maier 1994)
II		1.3470	unbekannt (Maier 1994)
		1.1412	unbekannt (Maier 1994)
		1.1210	unbekannt (Maier 1994)
		1.1174	unbekannt (Maier 1994)
		1.1072	unbekannt (Maier 1994)
		1.0987	unbekannt (Maier 1994)
		1.0940	unbekannt (Maier 1994)
		1.0866	unbekannt (Maier 1994)

**Tabelle A.6:** Lumineszenzlinien in 15R-SiC.

## Veröffentlichungen und Vorträge

Teile dieser Arbeit wurden/werden veröffentlicht bzw. vorgetragen:

### Veröffentlichungen:

E. Rauls, Th. Lingner, Z. Hajnal, S. Greulich-Weber, Th. Frauenheim, J.- M. Spaeth  
Metastability of the Neutral Silicon Vacancy in 4H-SiC  
Phys. Stat. Sol. (b) 217/2, R1 (2000)

G. Corradi, Th. Lingner, A. B. Kutsenko, V. Dierolf, K. Polgár, J.- M. Spaeth  
Magneto-optic Studies of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$   
Rad. Eff. Def. Sol., wird veröffentlicht

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Radiation-Induced Pair Defects in 6H-Silicon Carbide Studied by Optically Detected  
Magnetic Resonance  
Proc. of the European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM  
2000, 3.-7.9.2000), Mater. Sci. Forum 353-356, 505 (2001)

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, H. Overhof, E. Rauls, Z.  
Hajnal, Th. Frauenheim  
The structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon  
vacancy - carbon antisite pair  
wird veröffentlicht



## **Vorträge und Poster:**

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
MCDA-EPR-Untersuchungen an Strahlendefekten in SiC  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG, Münster, März 1999

E. Rauls, Th. Lingner, Z. Hajnal, A. Gali, P. Deák, Th. Frauenheim, S. Greulich-Weber,  
J.-M. Spaeth  
Komplexbildung intrinsischer Punktdefekte in SiC  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 26.-31.03.2000

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Radiation-Induced Pair Defects in 6H-Silicon Carbide Studied by Optically Detected  
Magnetic Resonance  
Vortrag ECSCRM 2000, 3.-7.9.2000

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Advantages of Using Magneto-Optical Detection of EPR to Identify Radiation-Induced  
Defects in SiC  
Poster ECSCRM 2000, 3.-7.9.2000

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Photonen und Spins für die Analyse von Strahlenschäden in SiC  
Poster DFG-Rundgespräch Hirschegg 2000

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Das Ausheilen der Si-Lücke in bestrahltem 6H-SiC  
Vortrag Arbeitskreis Punktdefekte, 12.-13.02.2001, TU Dresden

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Magnetische Resonanzuntersuchungen an Paardefekten in bestrahltem 6H-SiC  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG, Hamburg, 26.03.-30.03.2001

Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth  
Das Ausheilverhalten der Siliziumlücke in 6H-SiC  
Vortrag am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart,  
19.04.2001

## Literaturverzeichnis

- |                 |   |
|-----------------|---|
| Baldachini 1972 | G. Baldachini, L. F. Mollenauer, Appl. Optics 11, 11 (1972)   |
| Baur 1997       | J. Baur, M. Kunzer, J. Schneider, Physica Status Solidi A 162 (1), 153 (1997)   |
| Biedermann 1965 | E. Biedermann, Solid State Commun. 3, 343 (1965)  |
| Chen 2001       | C. Q. Chen, R. Helbig, R. Winkler, A. Wyszomolek, M. Potemski, Mater. Sci. Forum 353-356, 361 (2001)  |
| Choyke 1970     | W. J. Choyke, L. Patrick, Phys. Rev. B 2, 12 (1970)   |
| Cree 1998       | Werbematerial der Firma Cree Research Inc. von Dezember 1998  |
| Cubiotti 2000   | G. Cubiotti, Yu. Kucherenko, A. Yaresko, A. Perlov, V. Antonov, J. Phys. C 12, 3369 (2000)  |
| Dalibor 1996    | T. Dalibor, C. Peppermüller, G. Pensl, S. Sridhara, R. P. Devaty, W. J. Choyke, A. Itoh, T. Kimoto, H. Matsunami, Inst. Phys. Conf. Ser. 142, 517 (1996)                        |
| Dalibor 1997    | T. Dalibor, G. Pensl, N. Nordell, A. Schöner, Phys. Rev. B 55 (20), 13618 (1997)  |
| Dalibor 1998    | T. Dalibor, G. Pensl, T. Yamamoto, T. Kimoto, H. Matsunami, S. G. Sridhara, D. G. Nizhner, R. P. Devaty, W. J. Choyke, Materials Science Forum 264-268, 553 (1998)              |
| Dang 1980       | Le Si Dang, K. M. Lee, G. D. Watkins, W. J. Choyke, Phys. Rev. Lett. 45(5), 390 (1980)  |
| Davies 1983     | J. J. Davies, J. Phys. C 16, L867 (1983)  |
| Dean 1979       | P. J. Dean, D. Bimberg, W. J. Choyke, Inst. Phys. Conf. Ser. 46, Ch. 7, 447 (1979)  |
| Deák 1999       | P. Deák, J. Miró, A. Gali, L. Udvari, H. Overhof, Appl. Phys. Lett. 75 (14), 2103 (1999)  |
| Dombrowski 1996 | K. F. Dombrowski, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, P. G. Baranov, E. N. Mokhov, Phys. Rev. B 54 (10), 7323   |
| Edwards 1997    | A. Edwards, D. N. Dwight, M. V. Rao, M. C. Ridgway, G. Kelner, N. Papanicolaou, J. Appl. Phys. 82 (9), 4223 (1997)  |
| Egilsson 1999a  | T. Egilsson, J. P. Bergman, I. G. Ivanov, A. Henry, E. Janzén, Phys. Rev. B 59 (3), 1956 (1999)   |
| Egilsson 1999b  | T. Egilsson, A. Henry, I. G. Ivanov, J. L. Lindström, E. Janzén, Phys. Rev. B 59 (12), 8008 (1999)  |
| Egilsson 1999c  | T. Egilsson, I.G. Ivanov, A. Henry, E. Janzén, Physica B 273-274, 677 (1999)  |
| Ellison 1998    | A. Ellison, T. Kimoto, I. G. Ivanov, Q. Wahab, A. Henry, O. Kordina, J. Zhang, C. G. Hemmingsson, C.-Yu. Gu, M. R. Leys, E. Janzén, Materials Science Forum 264-268, 103 (1998) |
| Evwaraye 1997   | A. O. Evwaraye, S. R. Smith, W. C. Mitchel, H. McD. Hobgood, Appl. Phys. Lett. 71 (9), 1186 (1997)  |
| Feege 1995      | M. Feege, Dissertation, Universität-GH Paderborn (1995)   |

- 
- |                  |  |
|------------------|--|
| Frank 2000       | Th. Frank, G. Pensl, S. Bai, R. P. Devaty, W. J. Choyke, Mater. Sci. Forum 338-342,753 (2000)  |
| Frauenheim 2000  | Th. Frauenheim et al, Phys. Stat. Sol (b) 217, 41 (2000)   |
| Gali 2000a       | A. Gali, P. Deák, P. R. Briddon, R. P. Devaty, W. J. Choyke, Phys. Rev. B 61 (19), 12602 (2000)  |
| Gali 2000b       | A. Gali, Technische Universität Budapest, private Mitteilung   |
| Gao 2000         | F. Gao, W. J. Weber, Phys. Rev. B 63, 054101 (2000)  |
| Gerstmann 2001   | U. Gerstmann, Universität Paderborn, private Mitteilung, wird veröffentlicht   |
| Gorban 1973      | I. S. Gorban, A. V. Slobodyanyuk, Sov. Phys. Solid State 15 (3), 548 (1973)  |
| Gorban 1974a     | I. S. Gorban, A. V. Slobodyanyuk, Sov. Phys. Solid State 15 (10), 1925 (1974)  |
| Gorban 1974b     | I. S. Gorban, A. V. Slobodyanyuk, Sov. Phys. Solid State 16 (6), 1163 (1974)   |
| Görger 1988      | A. Görger, B. K. Meyer, J.-M. Spaeth, A. M. Hennel, Semicond. Sci. Technol. 3, 832 (1988)  |
| Gong 1999        | M. Gong, S. Fung, C. D. Beling, Z. You, J. Appl. Phys. 85 (10), 7120 (1999)  |
| Gunnarsson 1983  | O. Gunnarsson, O. Jepsen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B 27, 7144 (1983)   |
| Hagen 1974       | S. H. Hagen, A. W. C. van Kemenade, Journal of Luminescence 9, 9 (1974)  |
| Hamilton 1963    | D. R. Hamilton, W. J. Choyke, L. Patrick, Phys. Rev. 131 (1), 127 (1963)   |
| Hemmingsson 1998 | C. G. Hemmingsson, N. T. Son, A. Ellison, J. Zhang, E. Janzén, Phys. Rev. B 58 (16), R10119 (1998)   |
| Hunter Patent    | US-Patent Nr. US5723391  |
| Ikeda 1980       | M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka, Phys. Rev. B 22, 6 (1980)   |
| Itoh 1997        | H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, S. Yoshida, Phys. Stat. Sol. (a) 162, 173 (1997) |
| Itoh 1989        | H. Itoh, N. Hayakawa, I. Nashiyama, E. Sakuma, J. Appl. Phys. 66 (9), 4529 (1989)  |
| Itoh 1990        | H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okomura, S. Yoshida, IEEE Trans. Nuclear Science 37 (6), 1732 (1990)                            |
| Ivashchenko 1999 | V. I. Ivashchenko, V. I. Shevchenko, L. A. Ivashchenko, G. V. Rusakov, J. Phys. C 11, 3265 (1999)  |
| Jasperson 1969   | S. N. Jasperson, S. E. Schnatterly, Rev. Sci. Instrum. 40, 761 (1969)  |
| Kalabukhova 2000 | E. N. Kalabukhova, Institute of Semiconductor Physics, Kiev, Ukraine   |
| Kawasuso 1998    | A. Kawasuso, H. Itoh, D. Cha, S. Okada, Materials Science Forum 264-268, 611 (1998)  |
| Khlebnikov 1998  | I. Khlebnikov, V. P Madangarli, M. A. Khan, T. S. Sudarshan, Materials Science Forum 264-268, 167 (1998)   |
| Kimoto 1998      | T. Kimoto, A. Itoh, N. Inoue, O. Takemura, T. Yamamoto, T. Nakajima, H. Matsunami, Materials Science Forum 264-268, 675 (1998)                     |

- Klingshirn 1995 C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995, S. 170
- Kordina 1994 O. Kordina, Linköping Studies in Science and Technology. Dissertations. No. 352, Linköping University, (1994)
- Laube 1999 M. Laube, G. Pensl, H. Itoh, Appl. Phys. Lett. 74 (16), 2292 (1999)
- Lee 1985 K. M. Lee, L. S. Dang, G. D. Watkins, W. J. Choyke, Phys. Rev. B 32, 2273 (1985)
- Lenk 1989 Fachlexikon ABC Physik, Hrsg.: R. Lenk und W. Gellert, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 2., überarb. Aufl. 1989
- Limpijumnong 1999 S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, S. N. Rashev, B. Segall, Phys. Rev. B 59 (20), 12890 (1999)
- Lingner 1998 Th. Lingner, Diplomarbeit, Universität Paderborn, 21.04.1998
- Lingner 2001 Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, H. Overhof, E. Rauls, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, wird veröffentlicht
- Macfarlane 1997 P. J. Macfarlane, M. E. Zvanut, Appl. Phys. Lett. 71 (15), 2148 (1997)
- Macfarlane 1999 P. J. Macfarlane, M. E. Zvanut, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (4), 1627 (1999)
- Maier 1992 K. Maier, H. D. Müller, J. Schneider, Materials Science Forum Vol. 83-87, 1183 (1992)
- Maier 1994 K. Maier, Dissertation, Universität Freiburg (1994)
- Makarov 1972 V. V. Makarov, Sov. Phys. Solid State 13, 8 (1972)
- Meyer 2000 B. K. Meyer, D. M. Hofmann, D. Volm, W. M. Chen, N. T. Son, E. Janzén, Phys. Rev. B 61 (7), 4844 (2000)
- Mitchel 2000 W. C. Mitchel, A. Saxler, R. Perrin, J. Goldstein, S. R. Smith, A. O. Evwaraye, J. S. Solomon, M. Brady, V. Tsvetkov, C. H. Carter, Jr., Mat. Sci. Forum 338-342, 21 (2000)
- Mollenauer 1972 L. F. Mollenauer, S. Plan, Phys. Rev. B 6, 772 (1972)
- Mortimer 1987 E. Mortimer, Chemie, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 417
- Morton 1978 J. R. Morton, K. F. Preston, J. Mag. Res. 30, 577 (1978)
- Niemann Patent E. Niemann, K. Maier, J. Schneider, H. D. Müller, Deutsche Patentanmeldung P43 25 804.2 (1993)
- Patrick 1972 L. Patrick, W. J. Choyke, Phys. Rev. B 5 (8), 3253 (1972)
- Patrick 1974 L. Patrick, W. J. Choyke, Phys. Rev. B 10, 12 (1974)
- Pavlov 1975 N. M. Pavlov, M. I. Iglitsyn, M. G. Kasaganova, V. N. Solomatin, Sov. Phys. Semicond. 9, 845 (1975)
- Peppermüller 1997 C. Peppermüller, R. Helbig, K. Rottner, A. Schöner, Appl. Phys. Lett. 70(8), 1014 (1997)
- Persson 1997 C. Persson, U. Lindefelt, J. Appl. Phys. 82 (11), 5496 (1997)
- Peugeot 2000 Presseartikel der Firma Peugeot
- Pohl 1998 M. Pohl, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1998)
- Pöykkö 1996 S. Pöykkö, M. J. Puska, M. Alatalo, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 54, 7909 (1996)

- 
- Rauls 2000a E. Rauls, Th. Lingner, Z. Hajnal, S. Greulich-Weber, Th. Frauenheim, J.-M. Spaeth, Phys. Stat. Sol. (b) 217/2, R1 (2000)
- Rauls 2000b E. Rauls, Universität Paderborn, private Mitteilung, wird veröffentlicht
- Reinke 1993a J. Reinke, H. Wehrich, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, Semicond. Sci. Technol. 8, 1862 (1993)
- Reinke 1993b J. Reinke, S. Greulich-Weber, E. N. Kalabukhova, S. N. Lukin, E. N. Mokhov, Inst. Phys. Conf. Ser. No 137, Ch. 3, 211 (1993)
- Reinke 1996 J. Reinke, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, Sol. Stat. Comm. 98 (9), 835 (1996)
- Reinke 1998 J. Reinke, Dissertation, Paderborn 1998
- Rempel 2001 A. A. Rempel, M. A. Müller, K. Reichle, W. Sprengel, J. Major, H.-E. Schaefer, wird veröffentlicht
- Reshanov 2001 S. A. Reshanov, V. P. Rastegaev, Yu. M. Tairov, Mat. Sci. Forum 353-356, 53 (2001)
- Rohmfeld 2001 S. Rohmfeld, M. Hundhausen, L. Ley, N. Schulze, G. Pensl, Vortrag DPG-Tagung 27.03.2001, Hamburg
- Romanov 1986 N. G. Romanov, V. A. Vetrov, P. G. Baranov, Sov. Phys. Semicond. 20 (1), 96 (1986)
- SiCrystal 2001 Werbematerial der Firma SiCrystal AG, Erlangen
- Son 1997 N. T. Son, E. Sörman, W. M. Chen, C. Hallin, O. Kordina, B. Monemar, E. Janzén, J. L. Lindström, Phys. Rev. B 55 (5), 2863 (1997)
- Son 1998a N. T. Son, A. Ellison, M. F. MacMillan, O. Kordina, W. M. Chen, B. Monemar, E. Janzén, Materials Science Forum 264-268, 603 (1998)
- Son 1998b N. T. Son, Mt. Wagner, E. Sörman, W. M. Chen, B. Monemar, E. Janzén, Materials Science Forum 264-268, 599 (1998)
- Son 1999 N. T. Son, P. N. Hai, Mt. Wagner, W. M. Chen, A. Ellison, C. Hallin, B. Monemar, E. Janzén, Semicond. Sci. Technol. 14, 1141 (1999)
- Sörman 1996 E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen, J. L. Lindström, O. Kordina, E. Janzén, 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, edited by M. Scheffler, R. Zimmermann, Vol. 4, p.2649, Berlin 1996
- Sörman 2000 E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, E. Janzén, Phys. Rev. B 61 (4), 2613 (2000)
- Spaeth 1992 J.-M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram, Structural Analysis of Point Defects in Solids, Springer-Verlag, Heidelberg (1992)
- Sridhara 1998a S. G. Sridhara, D. G. Nizhner, R. P. Devaty, W. J. Choyke, T. Dalibor, G. Pensl, T. Kimoto, Materials Science Forum 264-268, 493 (1998)
- Sridhara 1998b S. G. Sridhara, L. L. Clemen, R. P. Devaty, W. J. Choyke, D. J. Larkin, H. S. Kong, T. Troffer, G. Pensl, J. Appl. Phys. 83 (12), 7909 (1998)
- Sridhara 1998c S. G. Sridhara, D. G. Nizhner, R. P. Devaty, W. J. Choyke, T. Troffer, G. Pensl, D. J. Larkin, H. S. Kong, Materials Science Forum 264-268, 461 (1998)
- Sridhara 1998d S. G. Sridhara, L. L. Clemen, D. G. Nizhner, R. P. Devaty, W. J. Choyke, D. J. Larkin, Materials Science Forum 264-268, 465 (1998)
- Storasta 2001 L. Storasta, F. H. C. Carlsson, S. G. Sridhara, J. P. Bergman, A. Henry, T. Egilsson, A. Hallén, E. Janzén, Appl. Phys. Lett. 78 (1), 46 (2001)

- Syväjärvi 1998 M. Syväjärvi, R. Yakimova, M. F. MacMillan, M. Tuominen, A. Kakana-  
kova-Georgieva, C. G. Hemmingsson, I. G. Ivanov, E. Janzén, Materials  
Science Forum 264-268, 143 (1998)
- Torpo 1998 L. Torpo, S. Pöykkö, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 57 (11), 6243 (1998)
- Torpo 1999 L. Torpo, R. M. Nieminen, K. E. Laasonen, S. Pöykkö, Appl. Phys. Lett.  
74 (2), 221 (1999)
- Troffer 1996 T. Troffer, C. Peppermüller, G. Pensl, K. Rottner, A. Schöner, J. Appl.  
Phys. 80 (7), 3739 (1996)
- Tsvetkov 1998 V. Tsvetkov, R. Glass, D. Henshall, D. Asbury, C. H. Carter Jr. (Cree Re-  
search Inc.), Materials Science Forum 264-268, 3 (1998)
- Vainer 1981 V. S. Vainer, V. A Il'in, Sov. Phys. Sol. State 23(12), 2126 (1981)
- Vlaskina 1999 S. I. Vlaskina, D. H. Shin, Jpn. J. Appl. Phys. 38, part 2, no. 1A/B, p. L27  
(1999)
- Vodakov 1986 Yu. A. Vodakov, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, V. G. Oding, M. G.  
Ramm, V. I. Sokolov, Sov. Phys. Semicond. 20(8), 900 (1986)
- Vodakov 1987 Yu. A. Vodakov, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, M. G. Ramm, V. I. So-  
kolov, Sov. Phys. Semicond. 20 (12), 1347 (1987)
- Vodakov, Patent Yu. A. Vodakov, E. N. Mokhov, Patent USA No. 4147572
- Wagner 2000 Mt. Wagner, B. Magnusson, W. M. Chen, E. Janzén, E. Sörman, C. Hallin,  
J. L. Lindström, Phys. Rev. B 62 (24), 16 555 (2000)
- Wang 1999 J. N. Wang, Z. M. Chen, P. W. Woo, W. K. Ge, Y. Q. Wang, M. B. Yu,  
Appl. Phys. Lett. 74 (7), 923 (1999)
- Watkins 1980 G. D. Watkins, J. R. Troxell, Phys. Rev. Lett. 44 (9), 593 (1980)
- Weidner 2000 M. Weidner, Lehrstuhl Angewandte Physik, Universität Erlangen-  
Nürnberg, private Mitteilung
- Wietzke 1995 K.- H. Wietzke, F. K. Koschnick, J.- M. Spaeth, Mat. Sci. Forum 196-201,  
1061 (1995)
- Zhang 1989 H. Zhang, G. Pensl, A. Dörnen, S. Leibenzeder, The Electrochemical So-  
ciety, Hollywood, Florida, Extended Abstracts 89-2,699 (1989)

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. J.-M. Spaeth für stete Unterstützung und Förderung, viele hilfreiche Hinweise und für guten Rat bei wichtigen Entscheidungen.

Herrn Priv. Doz. S. Greulich-Weber danke ich für Rat und Hilfe, Unterstützung und Motivation in allen Phasen der Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. H. Overhof, Frau Dipl.-Phys. E. Rauls und Herrn Dipl.-Phys. U. Gerstmann für die gute Zusammenarbeit. Sie haben mit ihren Berechnungen, Erklärungen und steter Diskussionsbereitschaft wesentlich zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse beigetragen.

Frau Dr. E. N. Kalabukhova von der National Academy of Science of Ukraine, Institute of Semiconductor Physics, Kiew, Ukraine, danke ich für die vielen seltenen und wertvollen Proben, an denen wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit erhalten wurden.

Auch Herrn Dr. G. Pensl, Dr. Thomas Frank und Dr. Michael Weidner von der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für zahlreiche SiC-Proben.

Ich danke meinen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern, insbesondere Dr. Michael März, Dr. Jürgen Reinke, Dr. Bertram Langhanki, Dr. Karsten Michael, Priv. Doz. F.-K. Koschnick, Priv. Doz. Stefan Schweitzer, Dr. Uldis Rogulis, Prof. Klaus Krambrock, Dipl.-Phys. Igor Tkach und Cand. Phys. Franz Zollner für gute Zusammenarbeit und für Rat und Hilfe bei der täglichen Arbeit, bei Reparaturen, Computerproblemen und bei Betrieb und Wartung der Spektrometer.

Mein ganz besonderer Dank gilt nicht zuletzt meiner Lebensgefährtin Susanne Kämper und meinen Eltern für das Verständnis, die Unterstützung und das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben.