

ENDOR-Untersuchungen an Chalkogenen in Silizium

Von der Universität-GH Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Siegmond Greulich-Weber
geboren in Langelsheim

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

Tag der Einreichung: 25. 5. 1987
Tag der mündlichen Prüfung: 29. 6. 1987

Für Netti

ENDOR-Untersuchungen an Chalkogenen in Silizium

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Methoden	3
2.1. Grundlagen zu den Untersuchungsmethoden der magnetischen Resonanz	3
2.2. Apparatives	12
2.3. Experimentelle Besonderheiten und Meßdatenaufbereitung	14
2.4. Bekannte Untersuchungen an Chalkogendefekten	18
2.5. Meßprobenpräparation	23
3. Korrelation von ESR und ENDOR mit Infrarotabsorptionsuntersuchungen	25
3.1. Ergebnisse aus optischen Untersuchungen	25
3.2. Identifizierung der Chalkogendefekte mit ESR	32
3.3. Korrelation von ESR und ENDOR mit optischen Untersuchungen	34
4. Ergebnisse der ENDOR-Untersuchungen an Chalkogendefekten	43
4.1. Isolierte Chalkogendefekte	43
4.1.1. Symmetrie der Störstelle	43
4.1.2. Ergebnisse der ENDOR-Analyse	46
4.2. Chalkogenpaardefekte	51
4.2.1. Symmetrie der Störstelle	51
4.2.2. Ergebnisse der ENDOR-Analyse	53
5. Diskussion der Shf-ENDOR-Daten	60
5.1. Das LCAO-Bild	60
5.2. Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten isolierter Chalkogenzentren zu Nachbarkernen	64
5.2.1. Zuordnung nach dem LCAO-Bild	64

5.2.2.	Ligandenkettenmodell	74
5.2.3.	Zuordnung nach Ren et al.	78
5.2.4.	Zusammenfassung	80
5.3.	Diskussion der Hf- und Shf-Wechselwirkungs- konstanten von Chalkogenpaaren	82
5.3.1.	Die Wellenfunktion an den Zentralkernen	82
5.3.2.	Der Paarzentrenplatz	87
5.3.3.	Diskussion der Shf-Wechselwirkungskonstanten im LCAO-Bild	91
5.3.4.	Zusammenfassung	95
5.4.	Vergleich tiefer substitutioneller Störstellen im Silizium im LCAO-Bild	96
5.4.1.	Gegenüberstellung von isolierten Chalkogenen und Chalkogenpaaren	96
5.4.2.	Vergleich zwischen Chalkogendefekten und Gitterleerstellen	99
5.4.2.1.	Isolierte Chalkogendefekte und Gitterleerstelle	99
5.4.2.2.	Chalkogenpaardefekte und Gitterleerstellenpaar	100
6.	Zusammenfassung	104
7.	Ausblick	107
	Anhang	109
	I. Das Eisen-Selen-Paar	109
	II. Unbekannter Schwefeldefekt	113
	Literaturverzeichnis	114

1. Einleitung

Silizium ist das am häufigsten verwendete Material zur Herstellung elektronischer Halbleiterbauelemente. Mit der zunehmenden Miniaturisierung hochintegrierter Bauelemente sind selbst geringe Verunreinigungen des Halbleitermaterials von entscheidendem Einfluß auf die Qualität der Bauelemente. Andererseits werden Verunreinigungen gezielt eingesetzt, um die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleiterbauelementen zu beeinflussen. In dem Bemühen, diese Beeinflussungen zu verstehen, sind vielfältige intensive Untersuchungen an Störstellen in Silizium begründet.

Eine bislang wenig verstandene Gruppe solcher Defekte sind die tiefen Störstellen in Silizium. Tiefe Störstellen besitzen Energieniveaus nahe der Mitte der Siliziumbandlücke und können elektrisch aktiv sein und als Rekombinationszentren für freie Ladungsträger wirken.

Von entscheidender technologischer Bedeutung sind z.B. tiefe Störstellen von Übergangsmetallen. Aber auch Komplexe von Fremdatomen haben einen großen Einfluß auf die Eigenschaften von Halbleiterbauelementen. Bevor solch komplizierte Störstellen verstanden werden können, ist es sinnvoll, zunächst einfache tiefe Störstellen in Silizium zu untersuchen, wie z.B. die paramagnetischen Chalkogene (Schwefel, Selen und Tellur) in Silizium.

Gerade die ENDOR-Methode ist hier äußerst hilfreich, um detaillierte Informationen über die atomistische Struktur von Defekten zu erhalten. Mittels Photo-ESR und Photo-ENDOR gelingt es, die mit ENDOR untersuchten Defekte mit denen aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannten zu korrelieren. Damit können die Ergebnisse optischer Untersuchungen für eine Interpretation der ENDOR-Daten genutzt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels der magnetischen Resonanzmethoden die Struktur der Chalkogendefekte in Silizium zu untersuchen und eine Interpretation der experimentellen Daten zu geben.

Eine tatsächliche Erklärung dieser Daten bedarf aber einer Theorie tiefer Störstellen. Bislang ist keine Theorie in der Lage, die atomistische Struktur tiefer Störstellen in befriedigender Weise zu erklären. Mit der gegebenen Interpretation der Experimente gelingt es aber, ein einheitliches Bild der atomistischen Struktur isolierter Chalkogendefekte zu vermitteln.

Ein nächster Schritt zu einem Verständnis der atomistischen Struktur technologisch bedeutender Komplexe sind die Paardefekte. In Analogie zu den isolierten Defekten werden die ENDOR-Ergebnisse der Chalkogenpaardefekte interpretiert und ein Bild der atomistischen Struktur vermittelt.

2. Experimentelle Methoden

Zur Klärung der atomistischen Struktur von Chalkogendefekten in Silizium kamen die experimentellen Methoden der magnetischen Resonanz zur Anwendung. Dies waren insbesondere die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) und die Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR). In einigen speziellen Fällen wurden erweiterte Untersuchungsmethoden wie z.B. die ENDOR-induzierte ESR oder Photo-ESR und Photo-ENDOR verwendet. Aus diesem Grund werden zunächst wesentliche Grundlagen zur magnetischen Resonanz abgehandelt. Nach einer kurzen Beschreibung der verwendeten Spektrometer folgen Besonderheiten der Untersuchungen mit magnetischer Resonanz an Siliziumkristallen. Diesem schließt sich eine Zusammenfassung bisher bekannter Untersuchungen an Chalkogendefekten und die Beschreibung der Probenpräparation an.

2.1. Grundlagen zu den magnetischen Resonanzmethoden

ESR und ENDOR sind zwei sehr leistungsfähige Untersuchungsmethoden zur Aufklärung der atomistischen Struktur von paramagnetischen Defekten in Festkörpern. Sie vermitteln Informationen über die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons der Störstelle mit den magnetischen Kernen der Gitterumgebung und der Störstelle selbst.

In diesem Kapitel sind die beiden Resonanzmethoden ESR und ENDOR in stark komprimierter Form dargestellt. Ausführliche Darstellungen zu diesen Meßmethoden bietet die Literatur ([1] bis [8]). Hier soll der Schwerpunkt auf die möglichen Aussagen aus diesen Experimenten gelegt werden. Die oben genannten erweiterten Meßmethoden werden an den Stellen beschrieben, an denen sie zur Anwendung kommen.

Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)

Anhand des Störstellensystems der isolierten Chalkogendefekte soll das ESR-Prinzip verdeutlicht werden. Der Elektronenspin dieser Defekte ist $S = 1/2$. Die ^{29}Si -Nachbarkerne (mit 4.7 % Abundanz) haben einen Kernspin $I = 1/2$. Um Informationen über die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins des Zentralatoms und der Gitterumgebung zu erhalten, werden die Energiezustände des Elektrons in einem äußeren Magnetfeld untersucht. Wird ein Elektron in ein äußeres Magnetfeld gebracht, führt die Zeemanaufspaltung zu zwei Energieniveaus, entsprechend den beiden Spinzuständen $m_S = +1/2$ und $m_S = -1/2$. In Bild 1 ist dies schematisch dargestellt. Jeder magnetische Kern der Gitterumgebung spaltet diese Niveaus entsprechend seiner Wechselwirkung zweifach auf. In der ESR-Spektroskopie werden Elektronenspinübergänge entsprechend den Auswahlregeln $\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ untersucht. Nach Bild 1 führt dies für zwei Nachbarkerne zu vier möglichen ESR-Übergängen. Allgemein führen n Nachbarkerne zu 2^n ESR-Übergängen. Auf diese Weise ist es im Prinzip möglich, die Wechselwirkung des Elektrons mit vielen Kernen der Gitterumgebung zu bestimmen.

Der hohen Nachweisempfindlichkeit der ESR steht aber eine geringe Auflösung gegenüber. Soll die Wechselwirkung mit nur 60 Nachbarkernen aufgelöst sein, was bei den untersuchten Störstellensystemen eine realistische Anzahl ist, erhält man ungefähr 10^{18} ESR-Übergänge. In vielen Störstellensystemen ist die Energiedifferenz zwischen verschiedenen ESR-Übergängen äußerst gering. Nur in sehr günstigen Fällen, wie etwa bei dominanten Wechselwirkungen, gelingt es mittels der ESR, einzelne Nachbarkern-Wechselwirkungen aufzulösen.

Bei den untersuchten Störstellen wurde lediglich die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Zentralnukleus aufgelöst. Die Wechselwirkung mit den Silizium-

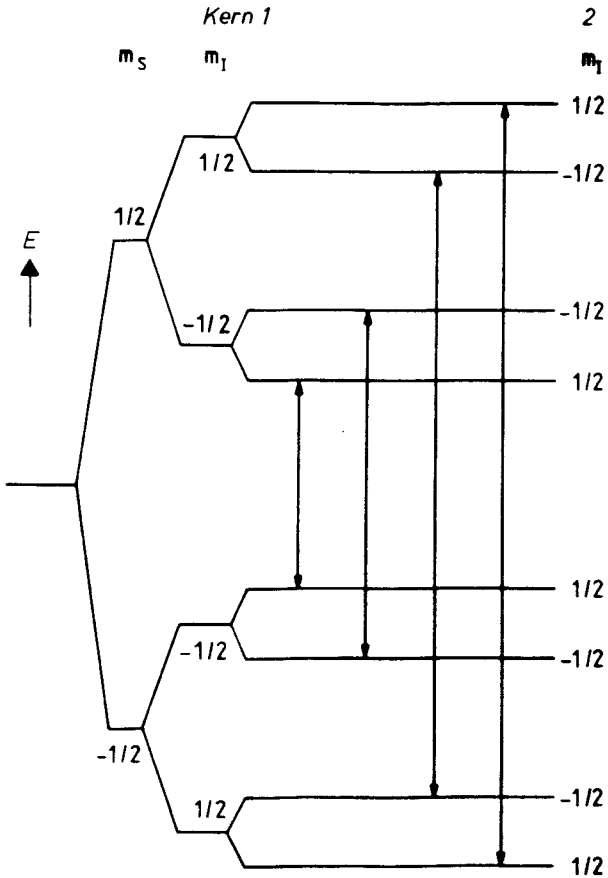


Bild 1: Energieniveauschema für die Wechselwirkung eines Elektrons in einem Magnetfeld mit 2 Kernen unterschiedlicher Wechselwirkung mit Spin $I = 1/2$ mit den möglichen ESR-Übergängen. Die Auswahlregeln für Elektronenspinübergänge sind $\delta m_I = 0, \delta m_S = \pm 1$.

Nachbarkernen war in keinem der Fälle auflösbar. Eine um mehrere Größenordnungen höhere Auflösung bietet das ENDOR-Verfahren.

Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)

Regt man, wie in Bild 2 dargestellt, Kernresonanzübergänge an, so reduziert sich bei gleichem prinzipiellem Informationsgehalt die Anzahl der zu erwartenden Absorptionslinien beträchtlich. Jeder Nachbarkern führt zu zwei Linien im Absorptionsspektrum. In Bild 2 ist wieder das Beispiel der isolierten Chalkogene mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ gewählt. Ein Nachbarkern führt zu zwei Kernspin-Übergängen. Allgemein ergeben sich für n Nachbarkerne $2n$ Linien im Absorptionsspektrum. Für das Zahlenbeispiel der 60 Siliziumnachbarkerne sind dies ungefähr 120 Absorptionslinien.

Der hohen Auflösung der magnetischen Kernresonanz (NMR) steht eine um viele Größenordnungen geringere Nachweisempfindlichkeit gegenüber. Um diese zu überwinden, wird das NMR-Absorptionssignal über die Änderung eines gleichzeitig angeregten Elektronen-Spin-Resonanz-Übergangs nachgewiesen. In Bild 2 ist dieser Übergang mit "ESR" gekennzeichnet. Diese Nachweismethode wird Elektronen-Kern-Doppel-Resonanz (ENDOR) genannt und geht auf Feher [5] zurück.

Über das komplizierte Wechselspiel der konkurrierenden Relaxationsprozesse und der resonant eingestrahlten Energien, die zu dem ENDOR-Effekt führen, gibt es in der Literatur zahlreiche Abhandlungen ([5], [6], [7], [8]). Im fol-

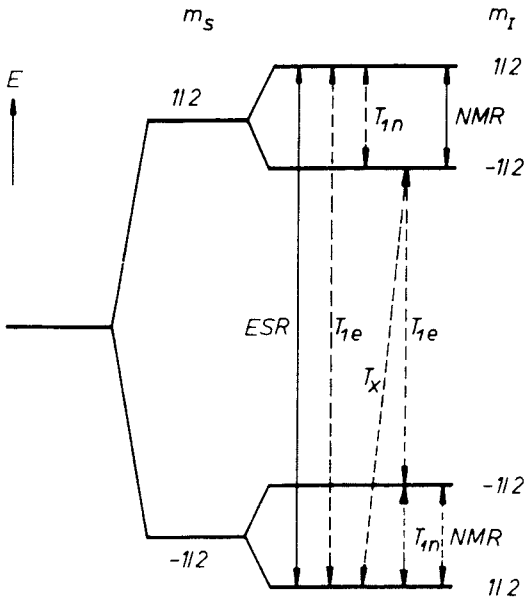


Bild 2: Energieniveauschema für die Wechselwirkung eines Elektrons in einem Magnetfeld mit einem Kern ($I = 1/2$). Für die beiden NMR-Übergänge sind ein angekoppelter ESR-Übergang und dazugehörige Relaxationsprozesse (T_{1n} , T_{1e} , T_x) dargestellt. Die Auswahlregeln für Kernspinübergänge sind $\delta m_I = \pm 1$ und $\delta m_S = 0$.

genden sollen diese Prozesse nicht diskutiert werden, vielmehr soll der Schwerpunkt auf die wesentlichen Aussagen aus der ENDOR-Analyse gelegt werden.

Der Spin-Hamiltonoperator

Die Energiezustände des ungepaarten Elektrons in einem äußeren Magnetfeld werden für die vorliegenden Störstellen-systeme durch den folgenden Spin-Hamilton-Operator beschrieben:

$$H = \underbrace{g_e \mu_B S \cdot B_0}_{H_{EZ}} + \sum_{k=1}^N \left\{ \underbrace{S \cdot A_k \cdot I_k}_{H_{HF}} - \underbrace{g_{Ik} \mu_I I_k \cdot B_0}_{H_{KZ}} \right\} \quad (1)$$

mit

g_e = Elektronen-g-Faktor
 μ_B = Bohrsches Magneton
 S = Elektronenspin
 B_0 = äußeres Magnetfeld
 A_k = Hyperfein-Wechselwirkungstensor
 I_k = Kernspin
 g_{Ik} = Kern-g-Faktor
 μ_I = Kernmagneton

Der Elektron-Zeeman-Term H_{EZ} beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons der Störstelle mit dem äußeren Magnetfeld. Die Wechselwirkung der Nachbarkerne mit dem äußeren Magnetfeld wird durch H_{KZ} , dem Kern-Zeeman-Term, beschrieben. Dabei geht die Summe $K=1 \dots N$ über alle N Nachbarkerne. Der Term H_{HF} ist der Hyperfein-Term, der sowohl die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Nachbarkernspins (Superhyperfein, Shf), als auch die des Elektrons mit dem Zentralkern oder Kernen (Hyperfein, Hf) beschreibt.

Die Hf - bzw. Shf -Wechselwirkung wird durch die Tensoren A_k vermittelt. Für jeden Nachbarkern existiert ein solcher Tensor. Dieser Tensor läßt sich in einen isotropen und einen anisotropen Anteil zerlegen:

$$A_k = \underline{1}a + B_k \quad (2)$$

Dabei ist die isotrope Hf- bzw. Shf-Wechselwirkungskonstante:

$$a = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_I \mu_I |Y(r_k)|^2 \quad (3)$$

r_k sind die Orte der Nachbarkerne. a ist proportional zur ungepaarten Elektronendichte am Kernort r_k

$$|Y(r_k)|^2 = g^\uparrow(r_k) - g^\downarrow(r_k) \quad (4)$$

Die exakte Bestimmung der Gesamtwellenfunktion nach Gl. (4) ist ein kompliziertes Mehrteilchenproblem. Bei Ionenkristallen behilft man sich mit einer Näherung, in der zunächst von der Wellenfunktion des Zentrenelektrons ohne Berücksichtigung der Struktur der Nachbarionen ausgegangen wird. Diese Wellenfunktion (Hüllfunktion) führt das Mehrteilchenproblem auf das Einteilchenbild zurück [7].

$|Y(r_k)|^2$ ist dann proportional zur ungepaarten Spindichte an den Nachbarkernorten r_k .

Bei Ionenkristallen war in dieser Näherung eine qualitative Beschreibung der isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten möglich. In Halbleiterkristallen ist dies in dieser Näherung nicht mehr möglich, da z.B. Polarisations-effekte (siehe Kap.5.1.) nicht berücksichtigt werden.

Der Tensor B_k hat die Elemente

$$B_{ik} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_I \mu_I \int \left[\frac{3x_i x_k}{r^5} - \frac{\delta_{ik}}{r^3} \right] |Y(r)|^2 dV \quad (5)$$

x_i, x_k sind karthesische Koordinaten und δ_{ik} ist das Kroneckersymbol.

Der Tensor \underline{B}_k hat die Spur Null. Deshalb kann dieser in seinem Hauptachsensystem durch zwei skalare Größen b und b' dargestellt werden:

$$\underline{B}_k = \begin{bmatrix} b-b' & 0 & 0 \\ 0 & b+b' & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{bmatrix} \quad (6)$$

b beschreibt den axialsymmetrischen Teil des Tensors, b' die Abweichung von der axialen Symmetrie.

Die anisotrope Wechselwirkungskonstante b beschreibt die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Kernmoment eines Nachbar-kerns, modifiziert durch die Defektwellenfunktion. Für eine s -artige Wellenfunktion erhält man für entfernte Nachbar-kerne die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Das Energieeigenwertproblem

Eine Bestimmung der Energieniveaus des durch den Hamilton-Operator Gl. (1) beschriebenen Spinsystems kann näherungsweise mit den Methoden der Störungsrechnung erfolgen. Dies ist aber nur möglich, solange die Elektronen-Zeeman-Energie (EZ) groß gegen die H_f - bzw. die Sh_f -Wechselwirkungen (SHF) ist. Ist dies nicht der Fall, so ist eine exakte Diagonalisierung des Hamilton-Operators notwendig.

In den in dieser Arbeit behandelten Störstellensystemen sind die Sh_f -Wechselwirkungen erheblich kleiner als die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkungen. Die Kopplung der Sh_f -Wechselwirkungen verschiedener Nachbarkerne über den Elektronenspin kann in diesem Fall vernachlässigt werden. Damit kann das Energieeigenwertproblem getrennt für den Elektro-

nen-Zeeman-Term mit der Hf- oder den Shf-Wechselwirkungen betrachtet werden. Die Shf-Wechselwirkungen können für jeden Nachbarkern getrennt behandelt werden.

Für die hier behandelten Störstellensysteme gilt:

$$EZ \gg SHF \quad (7)$$

und

$$\left| a \pm \frac{1}{m_S g_I \mu_K B_0} \right| \gg |B_{ik}| \quad (8)$$

In Störungsrechnung 1. Ordnung erhält man für die Energieeigenwerte eines Systems mit axialer Symmetrie ($b' = 0$) mit einem Elektronenspin m_S und einem Nachbarkern mit Kernspin m_I :

$$E(m_S, m_I) = g_e \mu_B B_0 m_S - g_I \mu_K B_0 m_I + m_S m_I W_{Shf} \quad (9)$$

mit

$$W_{Shf} = a + b(3\cos^2\theta - 1) \quad (10)$$

θ ist der Winkel zwischen der z-Hauptachse des Wechselwirkungstensors \underline{A} und dem Vektor des äußeren Magnetfeldes \underline{B}_0 .

Damit ergibt sich für die ENDOR-Übergänge mit den Auswahlregeln $\delta m_S = 0$ und $\delta m_I = \pm 1$:

$$\nu^\pm = |m_S W_{Shf} \pm \nu_K|/h \quad (11)$$

$$\text{mit } \nu_K = -\hbar g_I \mu_K B_0 \quad (12)$$

Die Analyse der ENDOR-Spektren

Um eine Analyse der ENDOR-Daten vornehmen zu können, muß der Spin-Hamilton-Operator (Gl. (1)) für das jeweilige Störstellenproblem aufgestellt werden. Zunächst ist eine Vorstellung von der Struktur der Störstelle notwendig. Erst wenn die Symmetrie und der Elektronenspin des Problems bekannt sind (oder als richtig angenommen wurden), kann der Wechselwirkungstensor A_k für jeden Nachbarkern bestimmt werden. Die unbekannt Parameter des Wechselwirkungstensors werden nun so lange variiert, bis im Sinne kleinster Fehlerquadrate die bestmögliche Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden wird. Die anisotrope Hf- und Shf-Wechselwirkung ist abhängig von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld B_0 . Deshalb sollten für möglichst viele Kristallpositionen im Magnetfeld B_0 ENDOR-Daten vorliegen, um den Tensor A_k bestimmen zu können. Nur wenn mit der gewählten Symmetrie und dem Elektronenspin alle ENDOR-Daten exakt reproduziert werden können, ist das angenommene Störstellenmodell korrekt. Als Ergebnisse aus der ENDOR-Analyse erhält man so die exakte Symmetrie der Störstelle und den Elektronenspin. Außerdem ergeben sich die Wechselwirkungskonstanten a , b und b' . Die Orientierung des Wechselwirkungstensors wird durch die Eulerwinkel θ , γ und ϕ für jeden Nachbarkern angegeben.

2.2. Apparatives

Die hier vorgestellten ESR- und ENDOR-Untersuchungen wurden zum größten Teil in einem X-Band-Spektrometer durchgeführt (ESR-Übergangsenergie: $4 \cdot 10^{-5}$ eV). Messungen in einem K-Band-Spektrometer (ESR-Übergangsenergie: 10^{-4} eV) wurden insbesondere zur Zentrenbestimmung durchgeführt (siehe Kap. 3.2.).

Das X-Bandspektrometer arbeitet nach dem Homodyne-Prinzip. Um die für den ESR-Übergang notwendige Energie einzustellen, wird ein YIG-Oszillator verwendet, der Frequenzen im Mikrowellenbereich (9- 10 GHz) erzeugt. Der Mikrowellenresonator arbeitet im TE 011-Mode. ENDOR-Untersuchungen werden nach der stationären Methode [7] durchgeführt. Die notwendigen NMR-Übergangsenergien werden mit einem rechnergesteuerten Frequenzsyntheser (Rockland 5600, 0.1 bis 160 MHz) eingestellt. Ein anschließender Breitbandverstärker (ENI A-300) liefert den notwendigen Strom zur Erzeugung eines hochfrequenten Magnetfeldes am Probenort für die Anregung der NMR-Übergänge. Die Magnetfelder für den Nachweis von ESR- und NMR-Übergängen werden durch vier Stege in Helmholtz-Anordnung im Mikrowellenresonator [7] erzeugt. Bei resonanter Anregung von Elektronen- oder Kernspinübergängen wird die Änderung des Mikrowellenabsorptionssignals mit GaAs-FET-Mikrowellenverstärkern verstärkt und mit Lock-in-Technik nachgewiesen. Die Probentemperatur ist in einem Bereich zwischen 4 und 300 K wählbar. Weitere Details zu dem Kryosystem und dem Mikrowellenaufbau des Spektrometers sind in [8] und [9] zu finden. Alle notwendigen Experimentsteuerungen, inklusive der abschließenden Meßdatenverwaltung, werden von einem Prozeßrechner (Hewlett Packart 1000) durchgeführt.

Für Photo-ESR- und Photo-ENDOR-Untersuchungen wurde ein Monochromator (Spex Minimate) mit Halogenlampe verwendet.

Das verwendete K-Band-Spektrometer arbeitet nach demselben Prinzip wie das X-Band-Spektrometer. Die Mikrowellenfrequenz liegt hier bei etwa 25 GHz. Weitere Details zum Aufbau sind in [10] nachzulesen. Die Steuerung des Experiments und die Meßdatenspeicherung übernimmt ein Computer, der hierfür speziell entwickelt wurde [11].

2.3. Experimentelle Besonderheiten und Meßdatenaufbereitung

Messungen der Superhyperfein-Wechselwirkung von Störstellen in Silizium erfordern eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit des ENDOR-Spektrometers. Der im Vergleich zur ESR um zwei Größenordnungen kleinere ENDOR-Effekt bei der stationären Methode [7] wird im Falle des Siliziums um einen weiteren Faktor 20 verringert. Dies liegt an der geringen relativen Häufigkeit des Siliziumisotops mit Kernspin (^{29}Si : 4.7 %, $I = 1/2$).

Die übliche ENDOR-Methode führt hier zu keinem befriedigenden Ergebnis. Gewöhnlich wird für eine ENDOR-Messung die Mikrowellenfrequenz und das zu einem ESR-Übergang gehörige Magnetfeld fest eingestellt. Die Temperatur und die Mikrowellenleistung werden so gewählt, daß das bestmögliche Signal-Rausch-Verhältnis für eine ENDOR-Linie erzielt wird. Dieselben Bedingungen gelten für die Amplitude des NMR-Magnetfeldes B_2 . Bei der stationären Meßmethode wird die NMR-Frequenz amplitudenmoduliert, hier mit ungefähr 900 Hz. Eine zusätzliche optische Bestrahlung war bei den verwendeten Kristallen notwendig, um die Störstellenniveaus zu besetzen.

Trotz Signaloptimierung und hinreichender Störstellenkonzentration sind Shf-ENDOR-Linien nur mit vergleichsweise großen Integrationszeiten nachweisbar. Für ein Spektrum der gesamten ENDOR-Winkelabhängigkeit, wie in Bild 4a dargestellt, ist eine totale Meßzeit von 8 Stunden erforderlich.

Eine zusätzliche Modulation des äußeren Magnetfeldes mit einer Amplitude von ungefähr 1 mT und einer Frequenz von 100 bis 300 KHz führt zu einer Signalerhöhung um den Faktor 6 bis 10. Allein diese Magnetfeldmodulationstechnik führt zu akzeptablen Meßzeiten.

Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Messung von NMR-Übergängen, deren isotrope Shf-Wechselwirkungen größer als 10 MHz sind. Es zeigt sich, daß solche ENDOR-Linien

nach der bisher beschriebenen Methode nicht mehr nachweisbar sind.

Nach Bild 1 führt jeder Nachbarkern mit $I = 1/2$ zu einer 2-fachen Aufspaltung des ESR-Spektrums. Im folgenden sei eine Gruppe von n Nachbarkernen betrachtet.

In einem Wirtskristall, in dem alle Nachbarkerne den Kernspin $I = 1/2$ (100 % Abundanz der Nachbarkerne mit Kernspin) haben, tragen alle Kerne zu einer mehrfachen Aufspaltung des ESR-Spektrums bei. Dies hat zur Folge, daß jeder NMR-Übergang mehrfach im ESR-Spektrum abgebildet wird. Ein Nachweis eines zum ESR-Spektrum gehörigen NMR-Übergangs ist deshalb bei jedem Magnetfeld innerhalb der ESR-Linie möglich (siehe auch Theorie zur ENDOR-induzierten ESR [8]).

Hat dagegen nur ein äußerst geringer Anteil der n Nachbarkerne einen Kernspin ($I = 1/2$), so kann nur ein Bruchteil der n Nachbarkerne (z.B. nur ein Kern) eines jeden Defektatoms zu der Aufspaltung des ESR-Spektrums beitragen. Das ESR-Spektrum besitzt dann keine oder nur geringe Mehrfachaufspaltungen. Die zu einer Shf-Wechselwirkung gehörige NMR-Frequenz ist dann für jedes m_I nahezu 'einfach' in dem ESR-Spektrum abgebildet. Dies hat zur Folge, daß NMR-Übergänge nur nachgewiesen werden können, wenn exakt das zu dem NMR-Übergang gehörige Magnetfeld eingestellt wird. Auf diese Weise sind alle NMR-Übergänge nachweisbar.

Für alle untersuchten Chalkogenzentren ergaben sich nahezu dieselben experimentellen Bedingungen für einen optimalen Nachweis der NMR-Übergänge.

Die Temperatur für einen optimalen Nachweis der NMR-Übergänge ist 16 K, bei einer Mikrowellenleistung von ca. 10 μ W. Die Magnetfeldmodulationsfrequenz liegt zwischen 100 und 300 KHz, mit einer Amplitude von 1 mT.

Zur Besetzung der ESR-aktiven Niveaus mußte zusätzlich optisch eingestrahlt werden. Dabei hängt die Intensität der ENDOR-Signale von der eingestrahlten Lichtleistung ab.

Stellvertretend für alle Chalkogenzentren ist in Bild 3 eine solche Leistungsabhängigkeit für einen Schwefelpaardefekt in Silizium dargestellt. Es ist deutlich die Sättigung der NMR-Übergänge für hinreichend große Lichtleistungen zu erkennen.

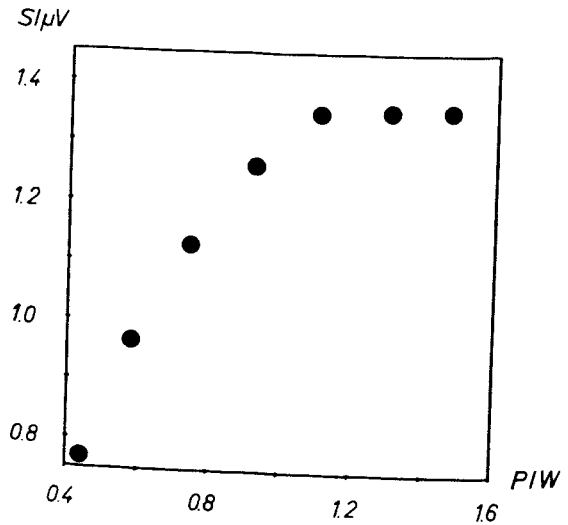


Bild 3: Abhängigkeit des ENDOR-Signals für den Schwefelpaardefekt von der eingestrahlichten Lichtleistung, bei $h\nu > 1.2$ eV, $f_{\text{nmr}} = 5.5$ MHz, $T = 16$ K, weitere Meßbedingungen siehe Text.

Zum Nachweis von NMR-Übergängen war bei den hier vorgestellten Untersuchungen zusätzlich eine Magnetfeldmodulation, ein jeweils entsprechend der NMR-Frequenz einzustellendes Magnetfeld und eine optische Bestrahlung notwendig.

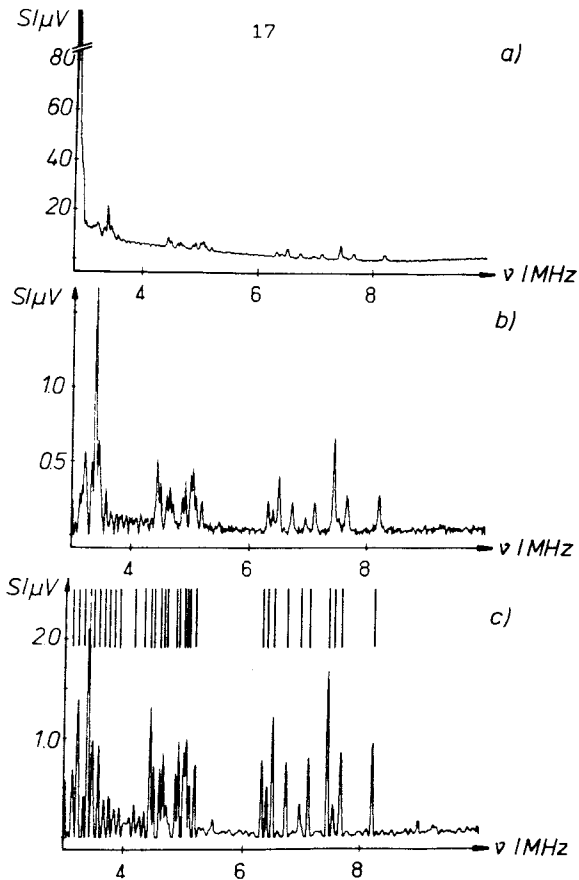


Bild 4: Ausschnitt aus dem ENDOR-Spektrum für Si:Se⁺.

- (a) Spektrum wie gemessen. Die dominante Linie bei $f = 2.87$ MHz ist eine Überlagerung zahlreicher kleiner Si-Hf-Wechselwirkungen um die freie Kernfrequenz des ^{29}Si , die nicht mehr aufgelöst werden können.
- (b) Die untere Frequenzgrenze ist so verschoben, daß die dominante Liniengruppe um die freie Kernfrequenz des ^{29}Si gerade nicht mehr im dargestellten Bereich liegt. Ein vorhandenes Untergrundsignal ist abgezogen.
- (c) Ein digitales Filter und ein Entfaltungsalgorithmus verbessern das Signal-Rausch-Verhältnis und die Auflösung. Die Linienlagen werden mit einem automatischen 'Peaksuch'-Algorithmus markiert.

Warum dieser nicht unerhebliche meßtechnische Aufwand notwendig ist, soll Bild 4 vermitteln. Bild 4a zeigt ein typisches ENDOR-Spektrum für Si:Se⁺. Die dominante Linie bei 2.87 MHz ist eine Überlagerung sehr vieler kleiner, nicht mehr aufgelöster Shf-Wechselwirkungen, symmetrisch zur freien Kernfrequenz des ²⁹Si, bei f=2.87 MHz. Die relevanten Shf-ENDOR-Linien sind die schwach erkennbaren Signale oberhalb dieser Liniengruppe.

In Bild 4b sind die Frequenzgrenzen so gewählt, daß diese Liniengruppe gerade nicht mehr in diesem Bereich liegt. Ein vorhandenes Untergrundsignal ist mit einem speziellen Programm subtrahiert worden. Dieses Programm zur Spektrenbehandlung ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden z.B. [12]) und soll deshalb nicht weiter behandelt werden.

Mit Hilfe dieses Programmes können nun weitere Operationen zur Spektrenbehandlung vorgenommen werden. Ein digitales Filter verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis um einen weiteren Faktor 2. Ein anschließender Entfaltungsalgorithmus erhöht die Auflösung. Abschließend werden die ENDOR-Linienlagen automatisch gesucht (Bild 4c) und in eine Datei eingetragen.

Diese Prozedur wird für jeden gemessenen Winkel der ENDOR-Winkelabhängigkeit wiederholt. Bild 20 zeigt das Ergebnis dieser Spektrenbehandlung in der Darstellung einer sogenannten ENDOR-Winkelabhängigkeit. Die Punkte markieren die Lage der ENDOR-Linien auf der Frequenzachse, die Größe der Punkte vermittelt die Intensität der Linien.

2.4. Bekannte Untersuchungen an Chalkogendefekten

Die Chalkogendefekte in Silizium sind Doppeldonatoren. Im Vergleich zur Elektronenkonfiguration des hybridisierten Silizium (3sp³) besitzen die Chalkogene (ns²np⁴) Schwefel,

Selen und Tellur zwei überschüssige Elektronen, wenn sie in das Siliziumgitter eingebaut werden. Wegen ihrer höheren Ionisierungsenergien können die Chalkogene ihre Elektronen fester binden als Silizium. Aus diesem Grund wirken die isolierten Chalkogene Schwefel, Selen und Tellur als Doppeldonatoren, wenn sie in das Siliziumgitter eingebaut werden. Doppeldonatoren können in den drei Ladungsstufen D^0 , D^+ und D^{2+} auftreten. Durch ein hinreichend großes Borangebot kann der neutrale Doppeldonator zu einem merklichen Teil ionisiert werden ($ns^2np^4 \rightarrow ns^2 np^3$). Dem einfach geladenen Chalkogen verbleibt demnach nur ein ungepaartes Elektron, welches nicht mehr zu Si-Bindungen beitragen kann. Das Elektron ist wegen der höheren Ionisierungsenergien der Chalkogene an den Donator gebunden. Diese paramagnetischen Chalkogene bilden in Silizium tiefe Störstellen mit Energieniveaus nahe der Mitte der Silizium-Bandlücke.

Erste Untersuchungen zur Aufklärung der atomistischen Struktur tiefer Chalkogenstörstellen in Silizium wurden bereits 1965 von Ludwig [13] durchgeführt. Er untersuchte mittels der ESR isolierte Schwefeldefekte und Schwefelpaardefekte. Mit der ENDOR-Methode bestimmte er Shf-Wechselwirkungskonstanten für einen isolierten Schwefeldefekt. Erst 15 Jahre später folgten intensive Untersuchungen mittels Infrarotabsorption ([14],[15],[16],[17]), DLTS ([14],[18],[19],[20]), Photokapazität ([14],[23]) und ESR ([13],[14],[21]) an isolierten Chalkogenen und Paardefekten. ENDOR-Untersuchungen wurden bisher an isolierten Schwefel- [13] und Tellurdefekten [22] durchgeführt. Diese intensiven Untersuchungen gaben den Anstoß zu unterschiedlichen theoretischen Arbeiten zur Beschreibung der experimentellen Befunde (z.B. [24] bis [34]).

Mit optischen Meßmethoden (Infrarotabsorption) konnten von Wagner et al. [15] und Swartz et al. [17] eine große Anzahl unterschiedlicher Chalkogendefekte in Silizium

untersucht werden. Bild 5 zeigt ein Beispiel für ein Infrarotabsorptionsspektrum nach Swartz et al. für Siliziumkristalle, in die unter unterschiedlichen Bedingungen Selen eindiffundiert wurde. Neben dem isolierten Selendefekt wurden Paardeffekte und Komplexe mit mehr als zwei Fremdatomen gefunden.

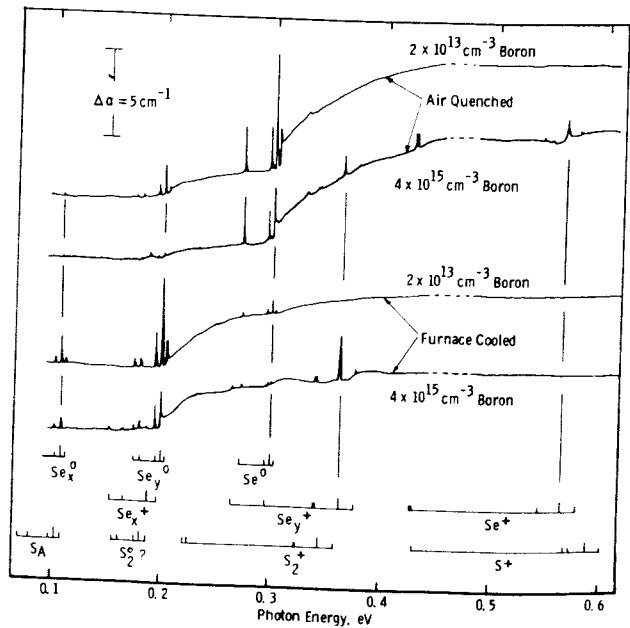


Bild 5: Infrarotabsorptionsspektren nach Swartz et al. [17] für Selendefekte in Silizium. Die Bildung unterschiedlicher Defekte ist abhängig von der Probenpräparation.

Bild 6 zeigt eine Zusammenstellung der Grundzustandsenergieniveaus in der Si-Bandlücke aus den beiden oben erwähnten Arbeiten. Die Ziffern an den Niveaus entsprechen der Anzahl der Chalkogenatome, die zu dem Defekt beitragen.

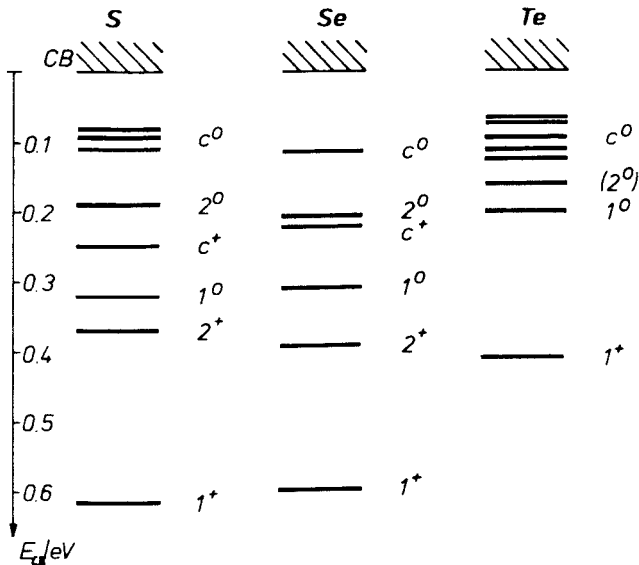


Bild 6: Grundzustandsenergieniveaus von Chalkogendefekten in Silizium nach Wagner et al. [15] und Grimmeiss et al. [14]. Bezeichnungen siehe Text.

Mit 'c' werden Komplexe bezeichnet, die mehr als 2 Defektatome enthalten. '0' und '+' bezeichnen den Ladungszustand des Defekts. Wie mit einer Theorie von Jansen et al. [30] für Chalkogendefekte in Silizium vorausgesagt,

nimmt die Tiefe der Störstelle mit dem Anwachsen des Komplexes ab.

Für das Element Tellur wurden bisher in keiner experimentellen Arbeit paramagnetische Paardeфекte nachgewiesen. Auch die neutralen Tellurpaare sind nicht zweifelsfrei identifiziert worden [15].

Gesamtenergierechnungen von Weinert et al. [34] schliessen einen Paarbildungsprozeß für Tellur aus. Für die Elemente Schwefel und Selen ist dagegen eine Paarbildung mit einem Energiegewinn verbunden.

In Tabelle 1 sind die für diese Arbeit wesentlichen Ergebnisse aus ESR- und optischen, bzw. Photokapazitätsuntersuchungen zusammengestellt.

	S^+	Se^+	$\begin{matrix} 125Te^+ \\ 123Te^+ \end{matrix}$	$(S-S)^+$	$(Se-Se)^+$
g_{\parallel}	2.0054	2.0057	2.0023/	2.0008	2.0020
g_{\perp}			2.0023		2.0039
a (MHz)	312.6	1659.0	1747.05/	57.6	605
b (MHz)	-	-	1449.15		5.7
E_D (meV)	590	520	411	370	389
Ref. 1	[13]	[14]	[14]	[13]	[20]
Ref. 2	[15]	[14]	[14]	[15]	[15]

Tabelle 1: Zusammenfassung der ESR-Daten aus den unter Ref. 1 angegebenen Arbeiten. a und b sind die Hf-Wechselwirkungskonstanten, wie in Gl. (3) und (5) angegeben. In der vorletzten Zeile sind die Donatorniveaus (E_D) der Chalkogenzentren, gemessen ab der Silizium-Leitungsbandkante, nach Ref. 2 angegeben.

2.5. Meßprobenpräparation

Ein Teil der verwendeten Meßproben wurde von der Fa. Wacker, Burghausen, mit Chalkogenen präpariert und für Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Mittels magnetischer Resonanz konnten in den Kristallen isolierte Se^+ - und S^+ -Zentren und die paramagnetischen Schwefel- und Selenpaare nachgewiesen werden. Da die Präparationsbedingungen im Detail unbekannt sind, wurden auch eigene Probenpräparationen vorgenommen. Als Anhalt konnten hier umfangreiche bekannte Untersuchungen zur Bildung von Chalkogenzentren in Silizium genutzt werden. Eine hilfreiche Zusammenstellung lieferte Wagner et al. [19] mit der folgenden Tabelle:

Abkühlung	S	S ₂	S _c	Se	Se ₂	Se _c	Te	Te ₂	Te _c
langsam	<0.01	1	0.82	0.3	1	0.26	1	0.07	0.014
schnell	0.45	1	0.34	1	0.04	<0.01	1	<0.01	<0.01

Tabelle 2: Relative Konzentrationen von neutralen Chalkogenstörstellen in Silizium, aus Infrarotabsorptionsmessungen nach [19]. (ohne Index: isolierte Chalkogene, Index 2: Paare, Index c: Komplexe) Schneller Abkühlungsprozeß: $t < 1$ min., langsamer Abkühlungsprozeß: $100^\circ/\text{h}$.

Die relativen Konzentrationen wurden aus Infrarotabsorptionsmessungen bestimmt. Schnelles Abkühlen entspricht einem Abkühlen der Probe innerhalb 1 min. auf Raumtemperatur. Langsames Abkühlen erfolgte in 100° -Schritten je Stunde.

Bemerkenswert an Tabelle 2 sind die Tellurdefekte. Unabhängig vom Probenbehandlungsprozeß entstehen praktisch

keine Tellurpaare oder höhere Komplexe. Bei Selenzentren gelingt es, durch schnelles Abkühlen die Hochtemperaturphase, und damit isolierte Chalkogene, "einzufrieren". Wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeit [15] gelingt dies bei Schwefel nicht mehr. Trotz schneller Abkühlung liegt ein relativ hoher Anteil in Form von Paaren und Komplexen vor.

Das Silizium-Rohmaterial für eigene Diffusionsuntersuchungen wurde ebenfalls von der Fa. Wacker zur Verfügung gestellt. Als Ausgangsmaterial wurde niederohmiges Bordotiertes Silizium (FZ, 2 Ω cm) verwendet. In umfangreichen Versuchen wurden sowohl Schwefel (technisches Schwefel: 99.999 % S), als auch Selen (technisches Selen: 99.999 % Se) eindiffundiert. Die Diffusionszeiten lagen zwischen 24 und 72 Stunden und bei Temperaturen um 1200° für beide Chalkogene. Die Zentrenkonzentrationen wurden mit ESR nur relativ aus den Linienhöhen bestimmt. Durch die Wahl der Abkühlphase konnten isolierte Chalkogene und Paardeфекte entsprechend Tabelle 2 hergestellt werden. Höhere Chalkogenkomplexe konnten mit ESR in keiner der Meßproben nachgewiesen werden.

Eine Reihe Selen-diffundierter Silizium-Proben wurden von Mimkes [35] zur Störstellenidentifizierung zur Verfügung gestellt. Die Diffusionszeiten lagen hier bei 24 bis 48 Stunden, die Temperaturen zwischen 1000° und 1200°C. Mit 1000°/h wurden die Proben abgekühlt. Aufgrund von ESR- und ENDOR-Untersuchungen konnten isolierte Se⁺-Zentren, paramagnetische Selenpaare, Fe⁰, Fe⁺ und Se-Fe-Paare (siehe Kap. 3.2. und Anhang) nachgewiesen werden.

Die Diffusionsuntersuchungen konnten für Schwefel und Selen qualitativ die Ergebnisse der Tabelle 2 bestätigen. Es waren aber mit den Methoden der magnetischen Resonanz keine Chalkogenkomplexe nachweisbar.

3. Korrelation von ESR und ENDOR mit Infrarotabsorptionsuntersuchungen

Mit den Methoden der magnetischen Resonanz und optischen Untersuchungen ist eine Vielzahl detaillierter Informationen über die Struktur der Chalkogenstörstellen in Silizium gewonnen worden. Wie in Kap. 2.4. und 2.5. gezeigt wurde, können in Abhängigkeit von der Probenpräparation unterschiedliche Chalkogendefekte vorliegen. Um die Ergebnisse aus optischen und ESR-/ENDOR-Untersuchungen gemeinsam zur Klärung der Struktur solcher Defekte nutzen zu können, muß sichergestellt werden, daß in beiden Fällen dieselben Störstellen untersucht wurden. Experimente, die die Korrelation der Ergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden ermöglichen, werden im folgenden vorgestellt.

3.1. Ergebnisse aus optischen Untersuchungen

Aus optischen Untersuchungen ist eine große Anzahl unterschiedlicher Chalkogendefekte in Silizium bekannt. Ein Beispiel zeigte bereits Kap. 2.4.. Von besonderem Interesse sind die paramagnetischen Defekte. Diese können mit den magnetischen Resonanzmethoden untersucht werden. Ein Beispiel für Infrarotabsorptionsuntersuchungen an dem isolierten paramagnetischen Chalkogendefekt Te^+ [14] zeigt Bild 7. Wie aus dem Spektrum zu entnehmen ist, wurden die optischen Übergänge solchen der angeregten Zustände des Te^+ zugeordnet.

Die getroffene Zuordnung der Absorptionslinien zu angeregten Zuständen ist konsistent mit dem substitutionellen Einbau der Störstelle in das Siliziumgitter (vergl. unten).

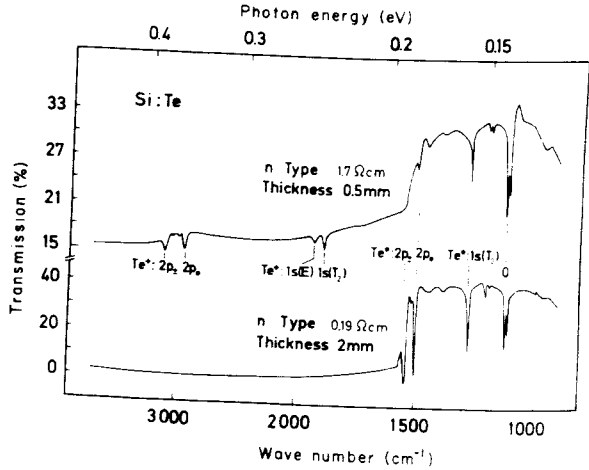


Bild 7: Infrarottransmissionsspektrum für Te^+ in Silizium nach Grimmeiss et al. [14]. Für einen substitutionellen Zentrenplatz können Absorptionslinien den angeregten Zuständen des Te^+ zugeordnet werden.

Bild 8 zeigt das Energieniveauschema für eine substitutionelle tiefe Chalkogenstörstelle in Silizium (tight-binding) nach Bachelet et al. [32]. In eine Si-Gitterleerstelle (Bild 8a) wird ein zuvor freies Störstellenatom (Bild 8c) eingebaut. Das Chalkogen-s-Orbital steht in Wechselwirkung mit dem a_1 -Niveau der Gitterleerstelle und das Chalkogen-p-Orbital mit dem t_2 -Niveau der Leerstelle. Dies führt zu einem antibindenden a_1 -Niveau in der Si-Bandlücke (Bild 8b). Die Besetzung der Energieniveaus ist für ein einfach ionisiertes Chalkogenatom in Bild 8 gezeigt. Zu der Besetzung des Chalkogen-Energieniveaus im Siliziumgitter tragen die vier Elektronen der Gitterleer-

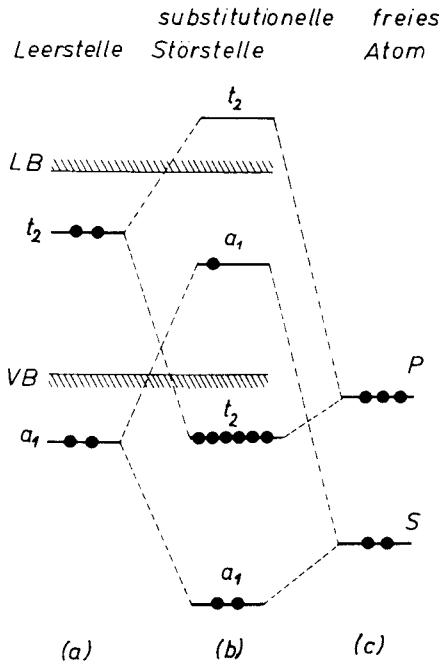


Bild 8: Beschreibung der Chalkogenenergieniveaus durch die Wechselwirkung zwischen Energieniveaus der Silizium-Leerstelle und denen des freien Chalkogenatoms nach Bachelet et al. [32]. Die Punkte geben die Besetzung der Niveaus für die Gitterleerstelle (c), das freie einfach ionisierte Chalkogenatom (a) und das daraus resultierende paramagnetische Zentrum (b) im Siliziumgitter an. Das a_1 -Niveau ist der Grundzustand.

stelle in dangling-bonds und die fünf Elektronen des freien einfach ionisierten Chalkogenatoms bei. Dies führt zu einer einfachen Besetzung des a_1 -Niveaus, welches der paramagnetische Grundzustand ist.

Infrarotabsorptionsuntersuchungen von Grimmeiss et al. [14] zeigen eine Aufspaltung des $1s$ -Grundzustandes (6-fach entartet) in $1sA_1$ (einfach)-, $1sT_2$ (3-fach)- und $1sE$ (2-fach)- entartete Energieniveaus, die auf die 'multivalley'-Struktur des Si-Leitungsbandes (6 äquivalente Leitungsbandminima) zurückzuführen ist (Bild 9). Eine solche Aufspaltung ist zu erwarten, wenn die Donatorwellenfunktionen hauptsächlich aus Leitungsbandzuständen aufgebaut werden. Die Infrarotabsorptionsspektren werden nach Grimmeiss et al.

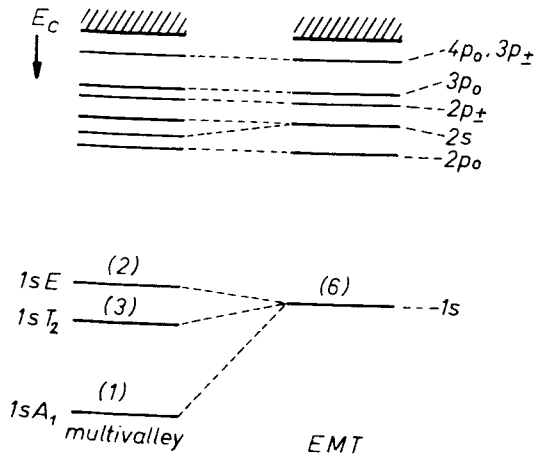


Bild 9: Aufspaltung des $1s$ Donatorgrundzustandes in $1sA_1$, $1sT_2$ und $1sE$ unter Berücksichtigung der 'multivalley'-Struktur des Leitungsbandes.

durch die Effektive-Masse-Theorie mit einem He^+ -Modell beschrieben. Für den Grundzustand ist dagegen eine Beschreibung mit der Effektiven-Masse-Theorie nicht mehr möglich.

Aus der Energieniveaueinordnung folgt, daß die paramagnetischen Chalkogene substitutionell in das Si-Gitter eingebaut werden.

Für einen interstitiellen Chalkogendefekt wäre ein t_2 -Niveau der Grundzustand in der Silizium-Bandlücke. Dies ist nicht konsistent mit den Ergebnissen aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen [14].

Der substitutionelle Zentrenplatz ist konsistent mit Berechnungen (empirical tight binding) von Sankey und Dow [29], die für paramagnetische interstitielle Chalkogendefekte zu keinen Donatorniveaus innerhalb der Si-Bandlücke führen. Gesamtenergierechnungen (selbstkonsistente Greens-funktionsmethode) von Beeler et al. [28] zeigen, daß die Chalkogene deutlich den Si-Gitterplatz bevorzugen.

Auch für die tiefen Chalkogenpaar-Störstellen wurden aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen optische Übergänge den angeregten Zuständen der substitutionellen Paardeffekte zugeordnet (Bild 10). Mit der Effektiven-Masse-Theorie gelingt es aber nicht, alle optischen Übergänge den angeregten Zuständen der Paardeffekte zuzuordnen. Aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen kann deshalb nach Janzén et al. [44] und Wagner et al. ([15],[19]) ein interstitieller Paarzentrenplatz nicht ausgeschlossen werden.

Das Energieniveauschema für den Grundzustand eines substitutionellen Paardeffekts zeigt Bild 11 nach Weinert et al. [35]. Ein einfach ionisiertes Chalkogenmolekül wird in eine Si-Doppelleerstelle eingebracht. Die Energieniveaus des Chalkogenmoleküls stehen in Wechselwirkung mit denen des Leerstellenpaars. Da die resultierenden t -artigen Zu-

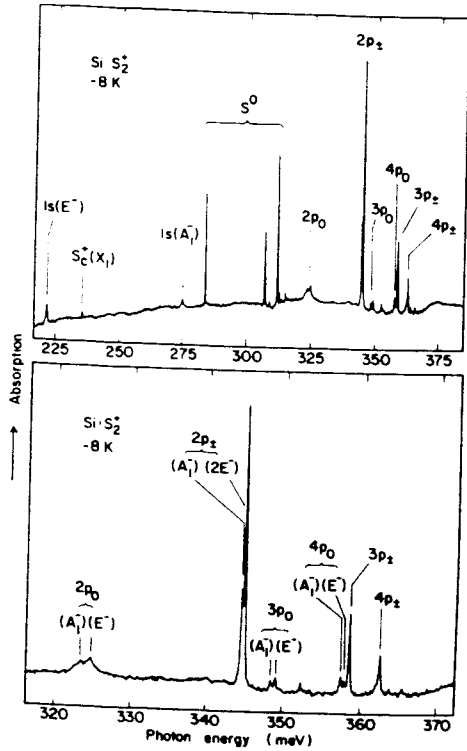


Bild 10: Infrarotabsorptionsspektrum für Schwefelpaare in Silizium nach Janzén et al. [44]. Die Zuordnung der Absorptionslinien zu elektronischen Übergängen wurde für einen substitutionellen Paarzentrenplatz vorgenommen.

stände des Defektmoleküls tief im Leitungsband liegen, sind diese in Bild 11 nicht dargestellt. Der a_{1g} -Zustand ist der antibindende Grundzustand. Die schwarzen Kreise in Bild 11 deuten die Besetzung der Energieniveaus für einen einfach ionisierten Chalkogenpaardefekt an. Der Grundzustand ist einfach besetzt und der Defekt ist paramagnetisch.

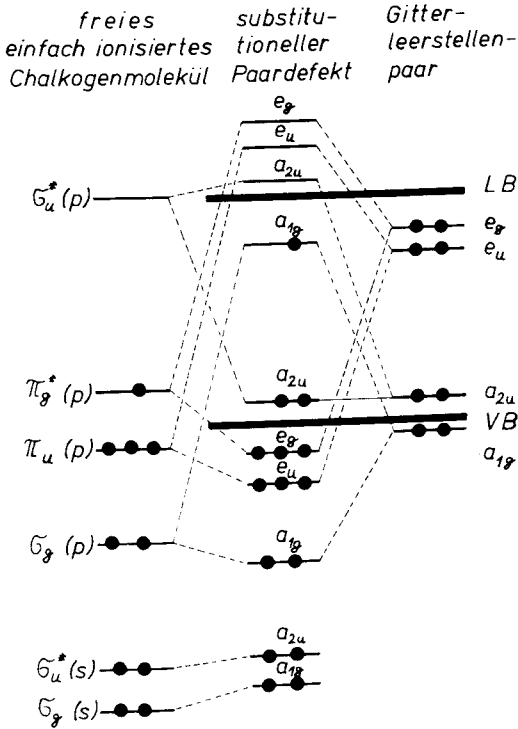


Bild 11: Beschreibung der Chalkogenpaar-Energieniveaus durch die Wechselwirkung zwischen Energieniveaus des Silizium-Leerstellenpaares und denen eines freien Chalkogenmoleküls nach Weinert et al. [35]. Die Punkte geben die Besetzung der Niveaus für das Gitterleerstellenpaar, das freie einfach ionisierte Chalkogenmolekül und das daraus resultierende paramagnetische Zentrum im Siliziumgitter an. Das a_{1g} -Niveau ist der Grundzustand. Die t -artigen Zustände liegen tief im Leitungsband und sind deshalb nicht dargestellt.

Gesamtenergierechnungen von Weinert et al. [35] bestätigten den substitutionellen Einbau der Chalkogenpaare in das Siliziumgitter.

3.2. Identifizierung der Chalkogendefekte mit ESR

Mit ESR wurden paramagnetische Defekte in Silizium den Chalkogenstörstellen S^+ , Se^+ , Te^+ , $(S-S)^+$ und $(Se-Se)^+$ zugeordnet. Die Identifizierung solcher Defekte kann z.B. über ermittelte Isotopenverhältnisse erfolgen. Bereits bekannte Defekte können über ihre elektronischen g -Faktoren, wie z.B. in Tabelle 1 angegeben, identifiziert werden.

Als Beispiel für eine solche Defektidentifizierung zeigt Bild 12a ein ESR-Absorptionsspektrum, gemessen im X-Band für einen Siliziumkristall, der sowohl isolierte Se^+ -Zentren, als auch paramagnetische Selenpaare enthält. Die dominante zentrale Absorptionslinie ist eine Überlagerung zweier ESR-Linien, deren elektronische g -Faktoren sich nur geringfügig unterscheiden. Eine genauere Vermessung dieser Zentrallinie löst zwei ESR-Linien mit einer g -Faktor-Differenz von $\delta g_e = 0.0028$ auf.

Messungen im K-Band (Bild 12b) konnten aufgrund des größeren Elektronen-Zeemann-Terms die g_e -Faktor-Differenz zwischen Se^+ und $(Se-Se)^+$ exakt bestätigen.

Die beiden Zentrallinien gehören zu den Se-Isotopen ohne Kernspin. Selen besitzt ein Isotop mit Kernspin $1/2$, mit einer relativen Häufigkeit von 7.58 %. Die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit diesem Kernspin führt zu einer Hyperfein-Aufspaltung, wie sie in Tabelle 1 angegeben ist. Sowohl für Se^+ , als auch für $(Se-Se)^+$ sind jeweils zwei ESR-Übergänge entsprechend den Hf-Wechselwirkungen nachweisbar. Aus einem Vergleich der Linienhöhen für die größte Wechselwirkung, die dem Se^+ zugeordnet wird, mit der Zentrallinie des isolierten Selenzentrums, resultiert das Selen-Isotopenverhältnis ($^{76}Se:^{77}Se = 92.4\% : 7.6\%, \pm 0.5\%$).

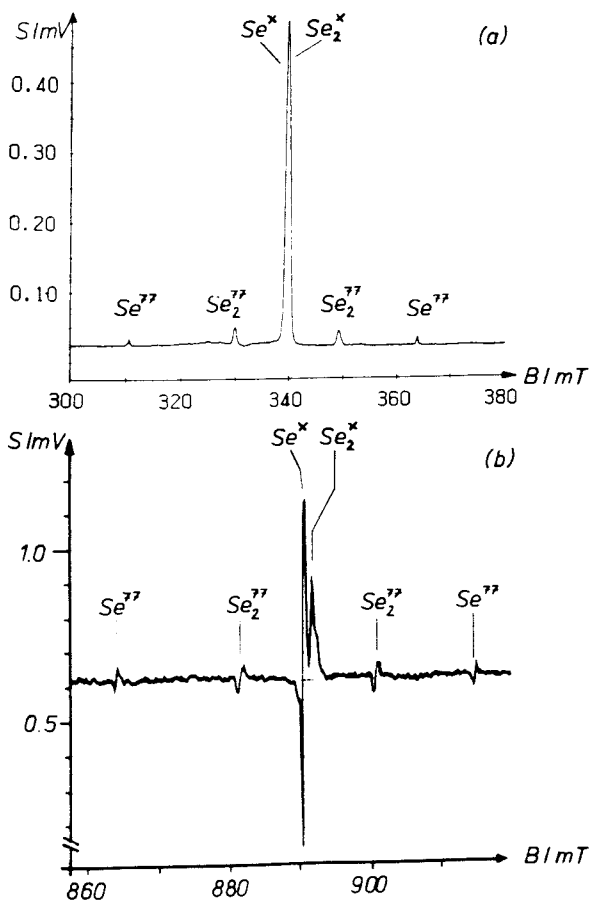


Bild 12: ESR-Absorptionsspektren für Se^+ - und $(\text{Se-Se})^+$ -Defekte in Silizium.

- (a) Gemessen im X-Band-Spektrometer ($\nu = 9.5062$ GHz). Die zentrale Linie ist eine Überlagerung beider Zentren für das Selenisotop ohne Kernspin ($I = 0$). Für die Selenisotope mit Kernspin ($I = 1/2$) findet man für beide Zentren Hyperfeinaufspaltungen entsprechend Tabelle 1. Das Linienhöhenverhältnis der Hf-Linien ist ${}^{77}\text{Se}:{}^{77}\text{Se}_2 = 1:2$. ($T = 17$ K)
- (b) Gemessen im K-Band-Spektrometer ($\nu = 25.0133$ GHz). Die ESR-Linien der beiden Selenisotope ohne Kernspin sind aufgelöst. Aus dem Linienhöhenverhältnis der Isotope ${}^{\times}\text{Se}:{}^{77}\text{Se}$ ergibt sich ein Isotopenverhältnis von 92.4 % : 7.6 % . ($T = 20$ K)

Die Vergleichsmessungen mit dem K-Bandspektrometer bestätigen eine Hf-Aufspaltung (Bild 12b). Gehörten die, symmetrisch zu den Zentrallinien liegenden, schwachen ESR-Übergänge zu einem anderen Zentrum, so erhielte man eine Verschiebung dieser ESR-Linien relativ zu den Zentrallinien aufgrund unterschiedlicher g_e -Werte.

Damit ist für zwei paramagnetische Chalkogenzentren eine Identifizierung aufgrund bekannter g_e -Faktoren und des Isotopenverhältnisses möglich.

3.3. Korrelation von ESR- und ENDOR mit optischen Untersuchungen

Inwieweit die aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannten einfach ionisierten Chalkogendefekte tatsächlich mit den aus ESR- und ENDOR-Untersuchungen bekannten paramagnetischen Defekten identisch sind, kann nur eine Korrelation beider Meßmethoden zeigen. Grimmeiss et al. korrelierten die aus DLTS- und Photokapazitätsuntersuchungen bestimmten Donatorniveaus mit Infrarotabsorptionsspektren der Chalkogendefekte. Wagner et al. bestimmten die Donatorniveaus direkt aus Infrarotabsorptionsspektren.

Die Korrelation von Donatorniveaus zu Spektren der magnetischen Resonanz wird mit den im folgenden beschriebenen Methoden möglich.

Photo-ESR

Für Chalkogenzentren in Silizium führten Grimmeiss et al. [14] erstmals Untersuchungen mittels der Photo-ESR-Methode durch. Dabei wird die Änderung des ESR-Signals in Abhängigkeit von der Energie einer zusätzlichen optischen Bestrahlung beobachtet.

Grimmeiss et al. konnten mit diesen Untersuchungen die aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannten Te^+ und Se^+ -Zentren mit den aus ESR-Untersuchungen bekannten Te^+ und Se^+ -Defekten korrelieren.

Als Beispiel für eine solche Korrelationsmessung zeigt Bild 13 ein Photo-ESR-Spektrum für einen S^+ -Defekt in Sili-

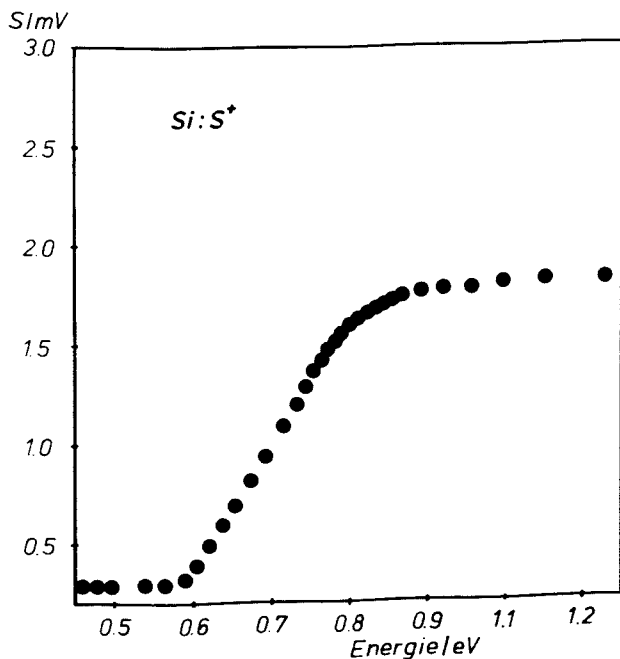


Bild 13: Photo-ESR-Spektrum für das isolierte paramagnetische Schwefelzentrum in Silizium. ($T = 17 \text{ K}$)

zium, der auf diese Weise bisher nicht identifiziert wurde. Der Einsatz des ESR-Signals liegt bei 0.58 eV. Eine Interpretation des Spektrums wird weiter unten gegeben.

Die aus ESR-Untersuchungen bekannten Chalkogenpaare wurden bislang nicht mit den aus unterschiedlichen Untersuchungen bekannten Donatorniveaus der Chalkogenpaare korreliert. Bild 14 zeigt ein Photo-ESR-Spektrum für das Schwefelpaar in Silizium. Bei 0.80 eV beginnt der Einsatz des ESR-Signals.

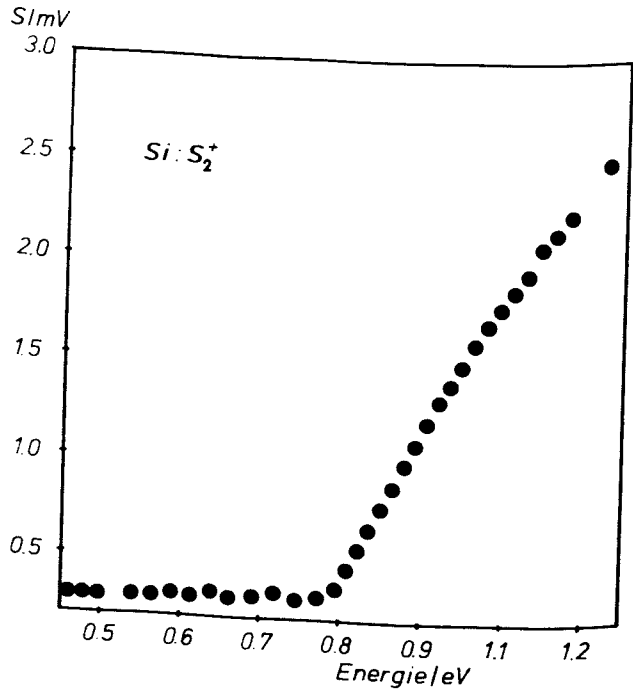


Bild 14: Photo-ESR-Spektrum für das paramagnetische Schwefelpaar in Silizium. (T= 17 K)

Für einen Kristall, der sowohl das isolierte Schwefelzentrum, als auch das Schwefelpaar enthielt, ist in Bild 16 eine Auswahl von ESR-Absorptions-Spektren für verschiedene Energien bei zusätzlicher optischer Bestrahlung dargestellt.

Mit zunehmender Energie beginnt bei 0.58 eV die Besetzung eines ESR-aktiven Energieniveaus, bei 0.80 eV die eines zweiten. Mit den Bildern 13 und 14 kann eine Zuordnung der ESR-Linien zu Energieniveaus getroffen werden. Die Lage der Energieniveaus in der Siliziumbandlücke ist in Bild 15 schematisch dargestellt. Das Niveau 1 kann der Niederfeldlinie in Bild 16 zugeordnet werden. Entsprechend deutet Niveau 2 das zur Hochfeldlinie gehörige Energieniveau an. Die Besetzung der Energieniveaus erfolgt aus dem Silizium-Valenzband.

Eine Energieabhängigkeit wie in Bild 16 gezeigt, ist nur möglich (und eindeutig), wenn das Fermi-niveau energetisch unter dem Störstellenenergieniveau liegt, wie in Bild 15 angedeutet. Liegt das Fermi-niveau über einem Störstellenenergieniveau in der Si-Bandlücke, so ist dieses bereits vollständig besetzt.

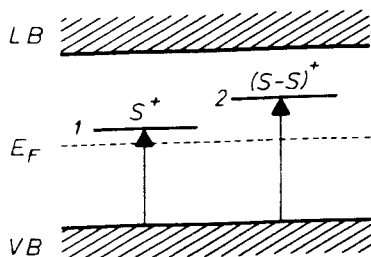


Bild 15: Schematische Darstellung der Grundzustandsenergieniveaus für S^+ - und $(S-S)^+$ -Zentren in der Siliziumbandlücke. LB ist das Leitungsband, VB das Valenzband und E_F ist die Lage des Fermi-niveaus.

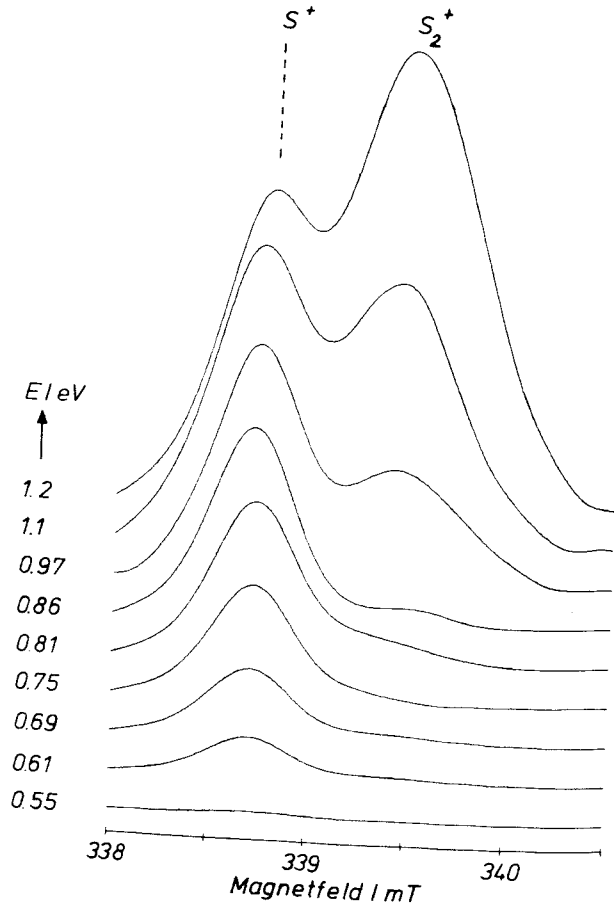


Bild 16: Auswahl einiger ESR-Spektren aus den Bildern 13 und 14 für S^+ - und $(S-S)^+$ -Zentren in Silizium in Abhängigkeit von der Energie bei zusätzlicher optischer Bestrahlung. ($T = 17\text{ K}$)

Die beiden Energieniveaus konnten zu

$$\text{Niveau 1: } E_C - 0.59 \text{ eV} \pm 0.005 \text{ eV}$$

$$\text{Niveau 2: } E_C - 0.37 \text{ eV} \pm 0.005 \text{ eV}$$

bestimmt werden. Ein Vergleich mit bekannten Störstellenenergieniveaus in Silizium führt zweifelsfrei zu der folgenden Zuordnung:

Niveau 1: paramagnetisches isoliertes Schwefelzentrum [15]

Niveau 2: paramagnetisches Schwefelpaarzentrum [15]

Mit Hilfe der Photo-ESR ist in diesem Fall eine eindeutige Zuordnung von ESR-Übergängen zu bekannten Störstellenenergieniveaus aus Infrarotabsorptions- und Photokapazitätsuntersuchungen möglich.

ENDOR-induzierte ESR und Photo-ENDOR

Aufgrund der großen Vielfalt möglicher Chalkogendefekte in Silizium und der teilweisen Überlagerung der ESR-Linien verschiedener Defekte, ist eine zweifelsfreie Identifizierung der NMR-Übergänge eines ENDOR-Spektrums erforderlich.

ESR-Linien konnten bereits mit der Photo-ESR-Methode identifiziert werden. Eine Zuordnung der NMR-Übergänge zu ESR-Linien ermöglicht die **ENDOR-induzierte ESR**.

Bei dieser Methode wird die Änderung eines ENDOR-Signals in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B_0 beobachtet. Auf diese Weise wird der ESR-Übergang nachgewiesen, an den der NMR-Übergang direkt über ein Energieniveau angekoppelt ist.

In Bild 17a ist ein Ausschnitt aus einem ENDOR-Spektrum für einen Schwefel-diffundierten Siliziumkristall dargestellt. Das ENDOR-Spektrum enthält NMR-Linien sowohl des isolierten Defekts als auch des Paardefekts. Eine ENDOR-

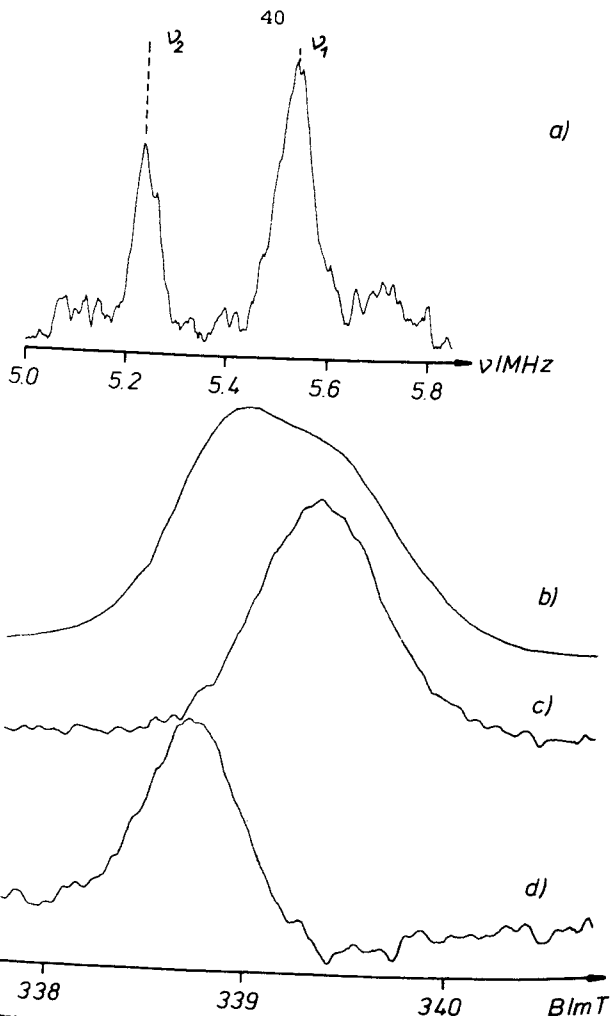


Bild 17: ENDOR-induzierte ESR an Si:S^{+-} und Si:(S-S)^{+-} -
 ENDOR-Linien. ($T = 17 \text{ K}$)
 (a) Ausschnitt aus dem ENDOR-Spektrum, das beide
 Zentren enthält.
 (b) Gemessenes ESR-Spektrum beider Zentren
 (c) ENDOR-induziertes ESR-Spektrum der ENDOR-Linie
 bei ν_2 .
 (d) ENDOR-induziertes ESR-Spektrum der ENDOR-Linie
 bei ν_1 .

induzierte ESR-Messung an der hochfrequenten ENDOR-Linie reproduziert das ESR-Spektrum der Schwefelpaare (Bild 17c). Das ESR-Spektrum für die isolierten Schwefelzentren erhält man durch Messung der ENDOR-induzierten ESR an der niederfrequenten Linie (Bild 17d). In Bild 17b ist zum Vergleich das konventionell gemessene ESR-Spektrum beider Schwefelzentren dargestellt.

Mittels der ENDOR-induzierten ESR lassen sich einzelne ENDOR-Linien bestimmten ESR-Übergängen zuordnen.

ENDOR-Untersuchungen an Sauerstoffdefekten in Silizium (Thermische Donatoren) [37] zeigten dagegen, daß die ENDOR-induzierte ESR nicht in jedem Fall eine eindeutige Zuordnung von NMR-Übergängen zu ESR-Linien erlaubt. Unter einer schmalen ESR-Linie verbargen sich dort eine große Anzahl unterschiedlicher Defekte. Jeder dieser Defekte reproduziert mit der ENDOR-induzierten ESR-Methode das konventionell gemessene ESR-Spektrum aller Defekte.

In solchen Fällen ist eine direkte Korrelation der ENDOR-Spektren mit bekannten Störstellenenergieniveaus notwendig.

Diese Möglichkeit bietet der **Photo-ENDOR-Effekt**. Mit diesem wird die Wellenlängenabhängigkeit der ENDOR-Spektren untersucht. Als ein Beispiel für diese Methode wird wieder der Kristall gewählt, der sowohl isolierte paramagnetische Schwefelzentren, als auch die Paarentren enthält. Das dazugehörige ESR-Spektrum zeigte bereits Bild 16. Bild 18 stellt denselben Ausschnitt aus einem ENDOR-Spektrum wie Bild 17a dar. Wird die Energie des zusätzlich eingestrahlten Lichts verringert, gelingt es bei bestimmten Energien, ENDOR-Linien ganz auszulöschen. Der physikalische Prozeß ist derselbe, wie der des Photo-ESR-Effekts, da bei der ENDOR-Methode NMR-Übergänge über angekoppelte ESR-Übergänge nachgewiesen werden. Die ENDOR-Linien der beiden Zentren zeigen dieselben Energieabhängigkeiten wie die dazugehörigen ESR-Linien (Bild 16).

Auf diese Weise lassen sich ENDOR-Linien bestimmten Störstellenenergieniveaus zuordnen. Die niederfrequente Liniengruppe gehört zum isolierten Schwefelzentrum, die hochfrequente Liniengruppe zum Schwefelpaardefekt.

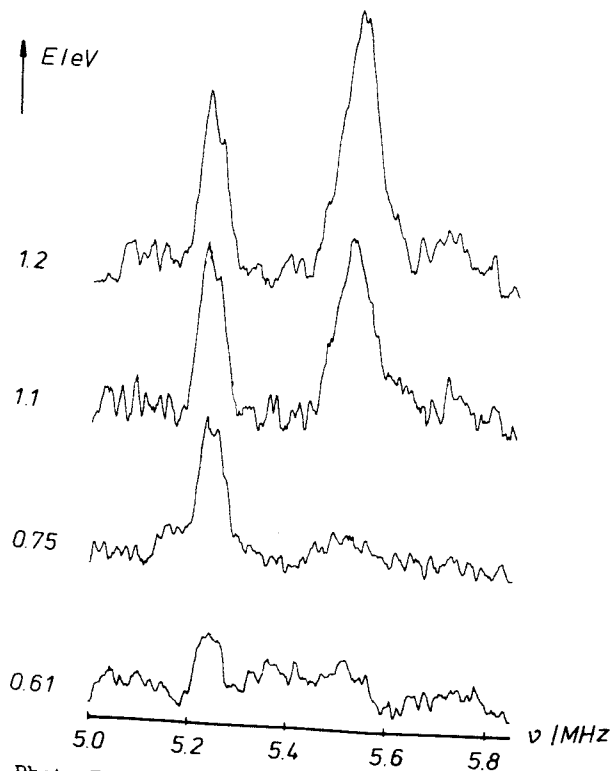


Bild 18: Photo-ENDOR an Si:S^+ und Si:(S-S)^+ . ($T = 17 \text{ K}$)
 Wie in Bild 17a, sind beide Zentren in dem Spektrum enthalten. Die hochfrequente Liniengruppe gehört zum Paarzentrum, die niederfrequente zu dem Monomer. Details zur Meßtechnik siehe Text.

Mit den vorgestellten Photo-ESR- und Photo-ENDOR-Methoden können ENDOR-Linien und ESR-Übergänge mit den aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannten Defekten korreliert werden.

4. Ergebnisse der ENDOR-Untersuchungen an Chalkogendefekten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der ENDOR-Untersuchungen an dem isolierten Chalkogendefekt Se^+ und an den Chalkogenpaaren $(\text{S-S})^+$ und $(\text{Se-Se})^+$ vorgestellt. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt in Kap. 5.

4.1. Isolierte Chalkogendefekte

Aus der Gruppe der isolierten paramagnetischen Chalkogene S^+ , Se^+ und Te^+ in Silizium wurden bisher mittels ENDOR S^+ [13] und Te^+ [22] untersucht. Im folgenden werden die ENDOR-Ergebnisse für das verbleibende Element Se^+ vorgestellt. Mit den ENDOR-Untersuchungen an dem Se^+ -Zentrum konnte damit die Reihe isolierter Chalkogendefekte in Silizium vervollständigt werden. Damit stehen für eine geschlossene Stoffgruppe, die tiefe Störstellen in Silizium bildet, Shf-Wechselwirkungskonstanten zur Diskussion.

4.1.1. Symmetrie der Störstelle

Um gemessene ENDOR-Spektren analysieren zu können, muß der Spin-Hamilton-Operator (Kap. 2.1.) für das spezielle Störstellenproblem aufgestellt werden. Wie bereits beschrieben, ist dies nur mit Kenntnis der Symmetrie und des Elektronenspins der Störstelle möglich. Aus Infrarotabsorptionmessungen und ENDOR-Untersuchungen ([13], [23]) an isolierten Chalkogenstörstellen ist bekannt, daß T_d -Symmetrie vorliegt und der Elektronenspin $S = 1/2$ ist.

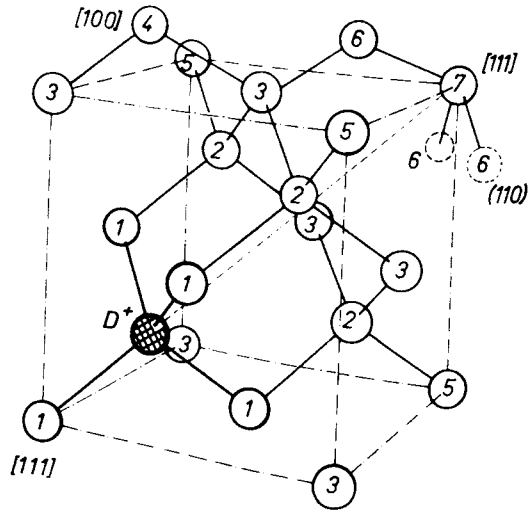


Bild 19: Gittermodell für den substitutionellen Zentrenplatz der isolierten Chalkogene in Silizium. D^+ ist das Chalkogenatom. Die Zahlen kennzeichnen die Si-Kerne in Abhängigkeit von ihrem Abstand vom Zentrum. Zur Abfolge der Symmetrietypen siehe Tabelle 3.

Der aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannte substitutionelle Zentrenplatz ist in Bild 19 in einem Gittermodell dargestellt. Die eingetragenen Zahlen kennzeichnen die Reihenfolge der Nachbarkerne in Abhängigkeit von deren Abstand vom Zentrum. Eine Gruppe von Nachbarkernen gleichen Abstand vom Zentrum, die sich durch Symmetrieeoperationen ineinander überführen lassen, werden als Schale bezeichnet. Verschiedene Schalen, deren jeweiligen Kerne sich durch dieselben Symmetrieeoperationen ineinander überführen lassen, gehören zum selben Symmetriotyp. Aus Bild 19 ergeben sich für die Siliziumnachbarkerne die folgenden Symmetrietypen für eine ENDOR-Analyse:

[111]-Typ: In einer Schale sind vier Si-Kerne in [111]-Richtungen vom Zentrum aus gesehen. Jeder Nachbarkern liegt auf einer Achse dreizähliger Rotationssymmetrie. Es existieren drei Spiegelebenen, die jeweils einen Nachbarkern und das Zentrum enthalten. In Bild 19 sind dies z.B. die mit den Ziffern "1" gekennzeichneten Kerne. Der Shf-Tensor hat axiale Symmetrie ($b^*=0$). Die Hauptachsen sind die [111]-Achsen.

[100]-Typ: In einer Schale sind sechs Si-Kerne in einer [100]-Richtung vom Zentrum aus gesehen. Die Verbindungslinie zwischen den Nachbarkernen und dem Zentrum hat zweizählige Rotationssymmetrie. Jeder Nachbarkern liegt in zwei (110)-Spiegelebenen, die senkrecht aufeinander stehen. Dadurch ist die z-Achse des Shf-Tensors festgelegt, eine [100]-Richtung. In Bild 19 gehört z.B. der mit der Ziffer "4" bezeichnete Nachbarkern zu einer solchen Schale.

(110)-Typ: In einer Schale sind 12 Si-Nachbarkerne, die in (110)-Spiegelebenen liegen. In einer solchen Spiegelebene liegt die z-Achse des Shf-Tensors. Die Richtung der z-Achse in der Spiegelebene ist durch den Eulerwinkel θ gegeben. In Bild 19 sind Kerne dieses Symmetrietyps mit den Ziffern "2" und "3" gekennzeichnet.

Niedersymmetrischer Typ: In einer Schale sind 24 Si-Kerne. Die Richtung der z-Achse wird durch die drei Eulerwinkel θ , γ und ϕ bestimmt. Kerne dieses Symmetrietyps sind in Bild 19 nicht enthalten.

Als Überblick sind in der folgenden Tabelle die Abfolge der Symmetrietypen und deren Abstände vom Zentrum für den substitutionellen Zentrenplatz zusammengestellt:

Typ	R/A	Kerne
111	2.35	4
110	3.84	12
110	4.50	12
100	5.43	6
110	5.90	12
110	6.60	12
110	6.60	12
110	7.10	12
111	7.10	4
110	7.70	12
n.s.	8.00	24
n.s.	8.60	24
110	8.90	12
111	9.40	4
111	9.40	4
110	9.70	12
110	9.70	12

Tabelle 3: Symmetrietypen (siehe Text, n.s.=niedersymmetrischer Typ) und Abstände vom Zentrum für den substitutionellen Chalkogenzentrenplatz in Silizium. Die Spalte 'Kerne' gibt die Anzahl der Si-Kerne eines Symmetrietyps an.

4.1.2. Ergebnisse der ENDOR-Analyse

Bild 20 zeigt die gemessene ENDOR-Winkelabhängigkeit für das isolierte paramagnetische Selenzentrum in Silizium. Die Punkte stellen die Linienlagen der ENDOR-Übergänge auf der Frequenzachse dar. Der Kristall wurde in einer (110)-Ebene von einer $[-1, -1, 0]$ -Richtung (-90°) in eine $[100]$ -

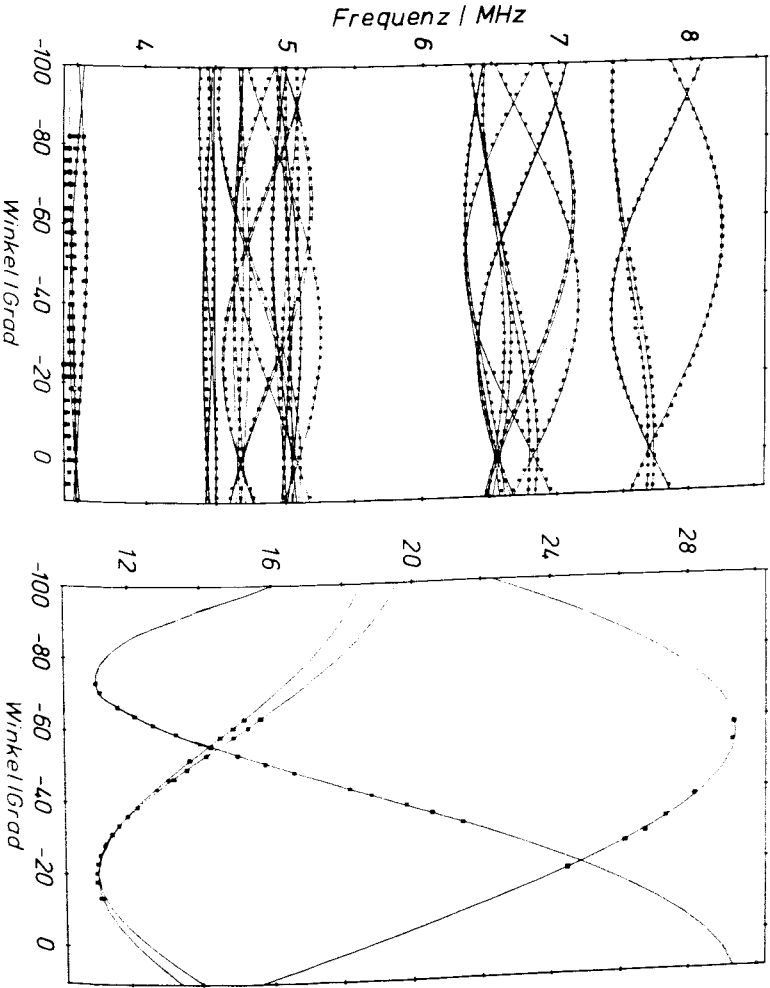


Bild 20: ENDOR-Winkelabhängigkeit für Si:Se⁺. Der Kristall wurde in einer (110)-Ebene gedreht. (-90° = [-1-1 0], 0° = [100]). Weitere Meßbedingungen siehe Text. Die Punkte sind die experimentellen ENDOR-Linienlagen auf der Frequenzachse. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis berechneter ENDOR-Winkelabhängigkeiten mit den Shf-Wechselwirkungskonstanten aus Tabelle 4.

Richtung (0°) im äußeren Magnetfeld B_0 gedreht. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis der ENDOR-Analyse mit den oben angegebenen Symmetrietypen und dem Spin-Hamilton-Operator nach Gl. (1). Von einer maximalen Frequenz von 28 MHz bis zur freien Kernfrequenz des ^{29}Si bei 2.87 MHz wurden alle NMR-Übergänge gemessen. Alle NMR-Übergänge, bis zu einer minimalen isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten von $a = 1.2$ MHz, konnten analysiert werden.

In Tabelle 4 sind die ermittelten Shf-Daten zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten für die isolierten paramagnetischen Schwefel- und Tellur-Zentren aufgenommen. Die Shf-Wechselwirkungskonstanten sind nach Symmetrietypen und, zunächst willkürlich, nach kleiner werdender anisotroper Shf-Wechselwirkung geordnet.

Einige Wechselwirkungskonstanten in Tabelle 4 haben negative Vorzeichen. Die aus der ENDOR-Analyse nur relativ bestimmbar Vorzeichen wurden so gewählt, daß die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante b immer positiv ist. Auf die Wahl der Vorzeichen wird in Kap. 5.1. eingegangen.

Mit der ENDOR-Analyse konnte gezeigt werden, daß die in Kap. 4.1.1. angenommene T_d -Symmetrie vorliegt und der Elektronenspin $S = 1/2$ ist.

Daß tatsächlich alle NMR-Übergänge, wie oben behauptet, gemessen und richtig analysiert wurden, läßt sich durch eine Simulation des ESR-Spektrums zeigen. Dabei wird die ESR-Linie aus allen Shf-Wechselwirkungen, mit den entsprechenden Symmetrien, mit Hilfe eines ESR-Simulationsprogramms (siehe [8]) aufgebaut. Linie I in Bild 21 zeigt das gemessene ESR-Spektrum mit der Simulation (Linie II) für das isolierte Selenzentrum. Die Ursache für die etwas geringere Linienbreite der simulierten ESR sind fehlende, sehr kleine Shf-Wechselwirkungen, die nicht mehr aufgelöst werden konnten.

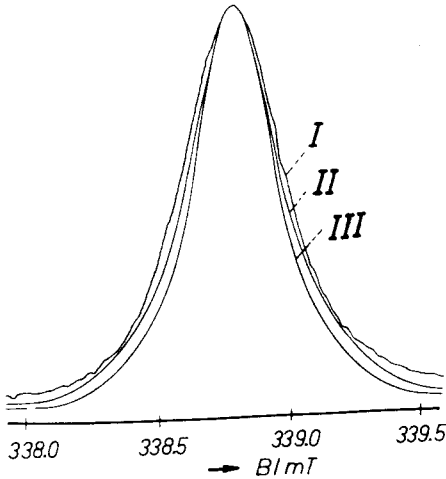


Bild 21: Simulation des ESR-Absorptionsspektrums aus den Shf-Wechselwirkungskonstanten für Si:Se^+ .
 Linie I: gemessenes ESR-Spektrum
 Linie II: simuliert mit allen Shf-Wechselwirkungskonstanten aus Tabelle 4.
 Linie III: wie Linie II, aber bei der Simulation (110)-Symmetrie gegen [100] vertauscht ($a=4.27$ MHz).

Das Fehlen einer größeren Wechselwirkung oder die Annahme einer falschen Symmetrie würde sich in einer drastischen Verringerung der ESR-Linienbreite bemerkbar machen, wie Linie III in Bild 21 demonstriert. Hier wurde für den (110)-Symmetrietyp ($a=4.27$ MHz) mit 12 Nachbarkernen eine [100]-Symmetrie mit 6 Nachbarkernen angenommen.

Nr.	Typ	S ⁺			S ⁰⁺			T ⁰⁺			
		a/MHz	b/MHz	θ/°	a/MHz	b/MHz	θ/°	a/MHz	b/MHz	b' /MHz	θ/°
1	111	32.70	12.00	28.89	12.52		17.70	9.80			
2		9.00	0.62	9.63	0.57		11.40	0.47			
3		1.34	0.09	1.24	0.09		1.30	0.03			
4		2.94	0.02								
5	100	2.04	0.05	3.13	<0.003		1.80	0.02	0.005	0.005	
6							4.60	<0.005	<.005		
7	110	8.94	0.47	7.54	0.52	0.13	2.83	0.51	-0.08		53
8		3.84	0.42	3.87	0.45	-0.11	5.26	0.21	0.12		67
9		4.77	0.03	-4.27	0.11	-0.11	1.95	0.10	0.02		-5
10				-3.17	0.07	-0.01	-9.52	0.09	-0.03		0
11							2.46	0.04	<.005		51
12							0.90	0.04	<.005		48
13							0.67	0.04	0.01		47
Ref.		[13]						[23]			

Tabelle 4: S^hf-Wechselwirkungskonstanten der isolierten Chalzkogende-
 fekte in Silizium. Die Tensorwinkel θ sind bezüglich einer Te⁺ und wär
 Richtung angegeben. Der experimentelle Fehler bei Se⁺ und Te⁺ wär
 $f=110$ KHz. $\theta=11^\circ$.

4.2. Chalkogenpaardefekte

ENDOR-Untersuchungen wurden bisher an keinem paramagnetischen Chalkogenpaardefekt durchgeführt. Die Ergebnisse der ENDOR-Analyse für Schwefel- und Selenpaarzentren werden im folgenden vorgestellt.

4.2.1. Symmetrie der Chalkogenpaardefekte

Welche Symmetrietypen für die ENDOR-Analyse der Nachbarkernwechselwirkungen existieren, soll wiederum ein Ausschnitt aus einem Silizium-Kristallmodell zeigen.

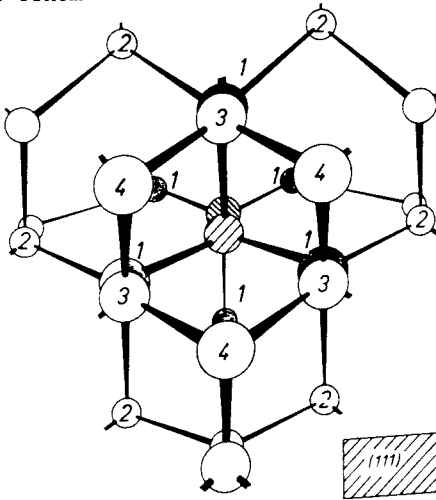


Bild 22: Gittermodell für ein Chalkogenpaarzentrum auf benachbarten Silizium-Gitterplätzen. Die Zeichenebene ist die (111)-Ebene, senkrecht zur Zentrenachse. Die Zahlen kennzeichnen die Si-Kerne in Abhängigkeit von ihrem Abstand vom Zentrum. Zur Abfolge der Symmetrietypen siehe Tabelle 5.

In Bild 22 wurden für ein Paarzentrum Chalkogenatome auf benachbarten Silizium-Gitterplätzen angenommen. Dieser hat die aus Infrarotabsorptionsmessungen [15] bestimmte D_{3d} -Symmetrie. Wieder sind hier Si-Nachbarkerne in Abhängigkeit ihres Abstandes vom Zentrum mit Ziffern gekennzeichnet.

Für die Paardefekte existieren allgemein für hochsymmetrische Zentrenplätze die folgenden Symmetrietypen:

Typ (a): In einer Schale befindet sich ein Si-Kern in der [111]-Richtung, die gleichzeitig die Zentrenachse ist. Der Shf-Tensor hat axiale Symmetrie. Die Hauptachsen sind die [111]-Achsen ($b'=0$). Ein solcher Kern ist in Bild 22 nicht enthalten.

Typ (b): In einer Schale befinden sich sechs Si-Kerne, die in (110)-Spiegelebenen liegen. In einer solchen Spiegelebene liegt die z-Achse des Shf-Tensors. Die Richtung der z-Achse in dieser Ebene ist durch den Eulerwinkel θ gegeben. Kerne einer solchen Schale sind in Bild 22 z.B. mit der Ziffer "1" bezeichnet.

Typ (c): In einer niedersymmetrischen Schale befinden sich 12 Si-Kerne in (110)-Spiegelebenen. Die Richtung der z-Achse wird durch die drei Eulerwinkel θ , ψ und ϕ bestimmt. In Bild 22 sind dies z.B. die mit der Ziffer "2" gekennzeichneten Kerne.

Diese Symmetrietypen sind für benachbarte Gitterplätze, Zwischengitterplätze und Gitter-Zwischengitterplätze des Paarzentrums dieselben. Unterschiede gibt es nur in der Abfolge der Symmetrietypen. Für den Gitter-Gitter-Zentrenplatz aus Bild 22 ergibt sich diese Reihenfolge:

Nr.	Typ	R/A	Anzahl der Si-Kerne
1	b	2.96	6
2	c	4.01	12
3	b,b	4.85	12
4	b	5.55	6
5	c,b	6.18	18
6	c,b	6.75	18
7	c	7.20	12
8	b,c,c	7.76	30
9	a,b,b	7.76	14

Tabelle 5: Abfolge der Symmetrietypen für ein Chalkogen-paarzentrum auf benachbarten Siliziumgitterplätzen. a, b und c sind die im Text angegebenen Symmetrietypen der Silizium-Nachbarschalen. Für einige Abstände gibt es mehrere Nachbarschalen mit den in der Tabelle angegebenen Symmetrietypen. Die angegebene Anzahl der Si-Kerne ist die Summe der Kerne aller Nachbarschalen für einen Abstand.

4.2. Ergebnisse der ENDOR-Analyse

Für einen Paardeфекt gibt es vier Orientierungen in einem Kristallgitter mit Diamantstruktur. Dies sind die vier möglichen [111]-Richtungen im Siliziumgitter. Ein Nachbarkern wird also in einem ENDOR-Spektrum vierfach abgebildet. Insgesamt führt dies zu einer Erhöhung der möglichen ENDOR-Linienzahl um den Faktor vier. In der Praxis ergeben sich damit unter Umständen sehr komplizierte ENDOR-Spektren, wie Bild 23 am Beispiel des $\text{Si}:(\text{S}-\text{S})^+$ -Zentrums zeigt. Hier überlagern sich 2 Si-Schalen mit je 3 und 6 Kernen und jeweils 4 Orientierungen. Es ist leicht vorstellbar, daß eine solche Analyse nur unter der Annahme der exakten Symmetrie und der richtigen Zuordnung der ENDOR-Linien zu den jeweiligen Nachbarkernen möglich ist.

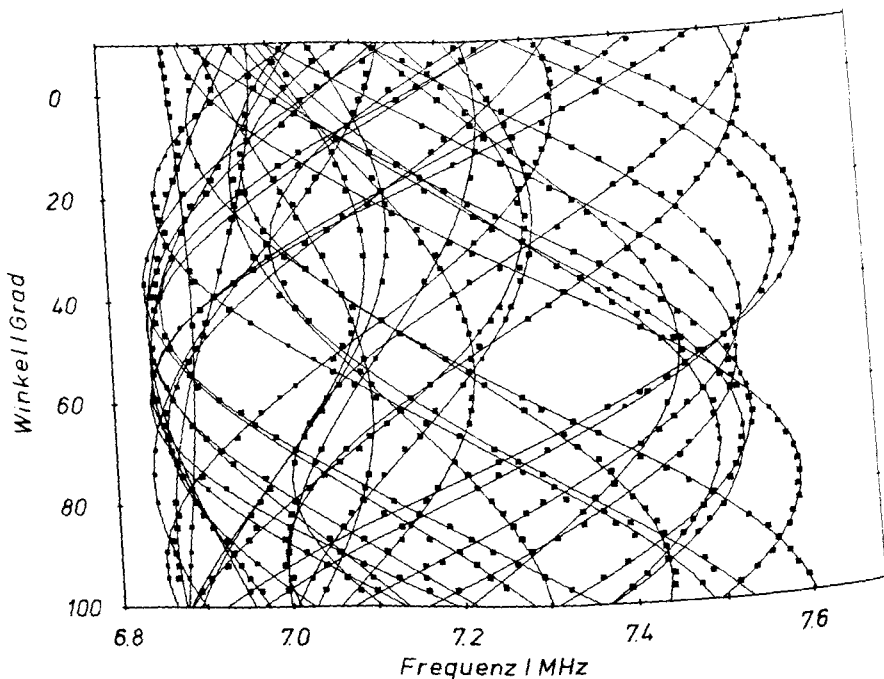


Bild 23: Ausschnitt aus der ENDOR-Winkelabhängigkeit für $\text{Si}:(\text{S}-\text{S})^+$. Die Winkelabhängigkeit zeigt 2 Si-Schalen mit jeweils 3 und 6 Si-Kernen für 4 Orientierungen des Paarzentrums. Die Punkte sind die experimentellen ENDOR-Linienlagen auf der Frequenzachse. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis berechneter ENDOR-Winkelabhängigkeiten mit den Shf-Wechselwirkungskonstanten aus Tabelle 6.

Bild 24 zeigt nun die gesamte ENDOR-Winkelabhängigkeit des $\text{Si}:(\text{S}-\text{S})^+$ -Zentrums, stellvertretend für die beiden untersuchten Paardefekte. Der Kristall wurde in einer (110)-Ebene von einer [100]-Richtung (0°) in eine [110]-Richtung (90°) im äußeren Magnetfeld gedreht. Wie auch bei den iso-

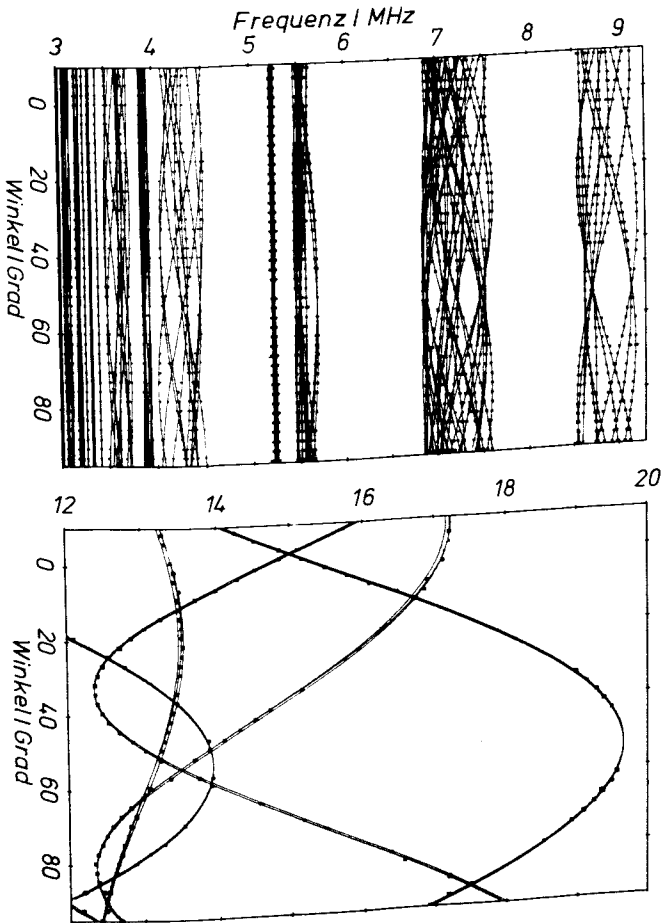


Bild 24: ENDOR-Winkelabhängigkeit für Schwefelpaare in Silizium. Der Kristall wurde in einer (110)-Ebene gedreht ($0^\circ = [100]$, $90^\circ = [110]$), weitere Meßbedingungen siehe Text. Die Punkte sind die experimentellen ENDOR-Linienlagen auf der Frequenzachse. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis berechneter ENDOR-Winkelabhängigkeiten mit den Shf-Wechselwirkungskonstanten aus Tabelle 6.

lierten Zentren wurden alle NMR-Übergänge von der größten Shf-Wechselwirkung bei 20 MHz bis zur freien Kernfrequenz des ^{29}Si gemessen. Von der größten Wechselwirkung bis zu einer minimalen Wechselwirkung von 0.3 MHz konnten alle ENDOR-Linien analysiert werden. Auch hier wurde dies durch eine Simulation der ESR für beide Paardefekte bestätigt.

In Tabelle 6 sind alle ermittelten Hf- und Shf-Wechselwirkungskonstanten der beiden Paarzentren zusammengefaßt. Die Anordnung der Daten ist zunächst willkürlich nach dem Betrag der anisotropen Shf-Wechselwirkung vorgenommen. Für beide Zentren wurden dieselben Symmetrietypen gefunden.

Bemerkenswert ist, daß bis zu einer minimalen Shf-Wechselwirkung von 1 MHz keine Nachbarschale des Symmetrietyps (a) gefunden wurde. Insgesamt konnten für das Schwefel-Paarzentrum 17 Silizium-Schalen und für das Selen-Paarzentrum 20 Silizium-Schalen analysiert werden. Bei den in Klammern () angegebenen Tensorwinkeln war eine exakte Analyse der Orientierung des Shf-Tensors wegen der äußerst kleinen Anisotropie nur bedingt möglich.

Einige Shf-Wechselwirkungskonstanten in Tabelle 6 haben negative Vorzeichen. Die aus der ENDOR-Analyse nur relativ bestimmbaren Vorzeichen wurden so gewählt, daß die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante b immer positiv ist. Auf die Wahl der Vorzeichen wird in Kap. 5.1. eingegangen.

Für die größte Wechselwirkung, die gewöhnlich den nächsten Nachbarn zugeordnet wird, erwartet man aufgrund der Symmetrie vier ENDOR-Linien für jeden m_g -Zustand, die auf die vier möglichen Orientierungen des Zentrums zurückzuführen sind. Mit der ENDOR-Methode konnten äußerst geringe Abweichungen des Shf-Wechselwirkungstensors der nächsten Nachbarn aus der [111]-Bindungsrichtung nachgewiesen werden (vergleiche Tab. 6. Zeile 2). Dies ist ein Beispiel für die hohe Präzision der ENDOR-Methode, mit der Symmetrien von

SI : (Se-Ss) +

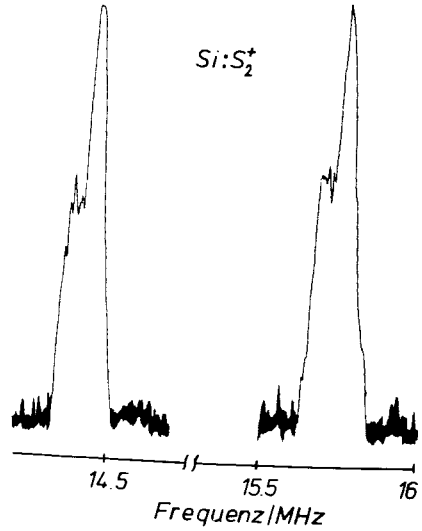
Nr. Typ a/MHz b'/MHz b/MHz θ /Grad Y/Grad ϕ /Grad Typ a'/MHz b'/MHz θ /Grad Y/Grad ϕ /Grad

SI : (S-S) +

1	a	606.700	5.655		35.38															
2	b	21.690	5.440	0	57.81	-4.30	49.58	b	23.854	4.875	34.91									
3	b	12.675	0.471	-0.096	21.58	0	0	b	11.834	0.428	56.22									
4	c	8.176	0.448	-0.105	21.63	0	0	b	8.441	0.460	22.96									
5	b	8.228	0.442	-0.062	0.178	20.64	-5.17	c	8.584	0.442	22.65									
6	c	-3.106	0.264	0.178	55.34	0	0	c	-2.057	0.196	0									
7	c	5.311	0.195	0.018	27.18	20.65	-0.72	c	5.345	0.164	58.84									
8	c	1.469	0.078	0.005	50.18	19.15	-0.93	c	1.505	0.143	26.83									
9	c	0.593	0.078	-0.035	48.21	65.84	-10.94	c	0.432	0.051	59.47									
10	c	5.796	0.074	0.044	63.55	19.77	13.82	c	0.668	0.048	63									
11	b	5.235	0.059	0.009	67.33	0	0	b	5.336	0.032	28									
12		-0.600	0.038	<0.002	21.75			c	4.728	0.030	71									
13		2.294	0.018	0.010	(61)			c	0.929	0.017	67									
14		1.956	0.018	-0.005	(23)				0.300	0.003	(61)									
15		0.897	0.017	-0.006	24.0				1.083	0.002	(61)									
16		1.179	0.015	-0.009	(21)				0.800	0.002	(61)									
17		1.049	0.003	<0.002	(61)				0.002	<0.002	(56)									
18		0.429	<0.002	<0.002	(61)															
19		0.358	<0.002	<0.002	(61)															
20		0.303	<0.002	<0.002	(61)															

Tabelle 6: Shf-Wechselwirkungskonstanten der Chalkosopaardeffekte in Silizium. Die Tensorwinkel θ sind bezüglich einer $[110]$ -Richtung angegeben. Der experimentelle Fehler war ± 2 kHz. $\theta = \pm 10^\circ$.

(a)



(b)

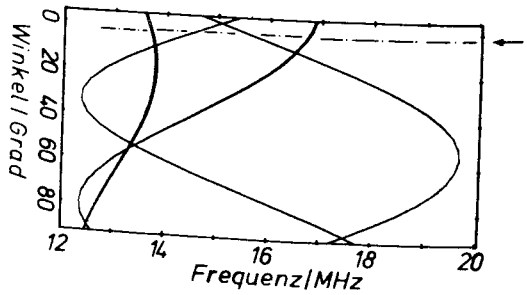


Bild 25: Aufspaltung der ENDOR-Linien der ersten Schale für $\text{Si}:(\text{S}-\text{S})^+$.

(a) Die ENDOR-Linien spalten in einem Höhenverhältnis von 2:1 auf.

(b) Durch einen Pfeil ist die Winkelposition markiert, bei der (a) gemessen wurde.

Defekten bestimmt werden können. Für das Selenpaar beträgt diese Abweichung 0.20° , für das Schwefelpaar $0.37^\circ (\pm 0.1^\circ)$. Bild 25 zeigt für das Schwefelpaar die daraus folgende Aufspaltung der zu den sechs äquivalenten Kernen gehörigen ENDOR-Linien. Dieses Spektrum ist bei einer Orientierung

des äußeren Magnetfeldes von $[100]+4^\circ$ gemessen worden. Das Höhenverhältnis der aufgespaltenen Linien ist exakt 2:1. Daraus ist zu entnehmen, daß ein ganzzahliges Vielfaches von 3 Kernen zu der ENDOR-Winkelabhängigkeit führt. Auch für das Selenpaar wurde eine solche Abweichung gefunden.

Für das Selen-Paarzentrum konnte die Hyperfein-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Selenkernen gemessen werden. Die ENDOR-Analyse (Bild 26) bestätigt die Symmetrieannahme: Das Paarzentrum ist exakt entlang einer $[111]$ -Richtung orientiert. Es wurde keine weitere Hf-Wechselwirkung gefunden.

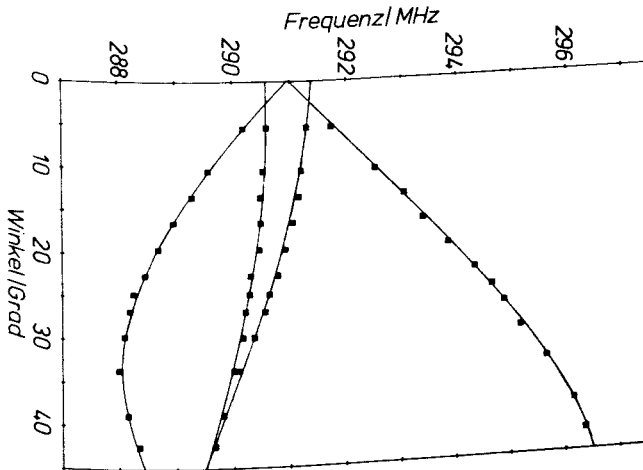


Bild 26: Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Zentrenkernen des Si:(Se-Se)⁺-Paarzententrums. Der Kristall wurde in einer (110)-Ebene gedreht ($0^\circ = [100]$). Die Punkte sind die experimentellen ENDOR-Linienlagen auf der Frequenzachse. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis berechneter ENDOR-Winkelabhängigkeiten mit den Hf-Wechselwirkungskonstanten aus Tabelle 6.

5. Diskussion der Shf-ENDOR-Daten

Allein aufgrund von ENDOR-Untersuchungen ist eine Zuordnung von Shf-Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Nachbarkernen im Siliziumgitter nicht möglich. Die Nachbarkerne werden nur durch ihre Symmetrie bestimmt. Eine Bestimmung des Abstands vom Zentrum für ermittelte Shf-Wechselwirkungskonstanten ist mit der ENDOR-Methode nicht möglich. Eine Zuordnung der Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Siliziumliganden kann deshalb nur getroffen werden, wenn der Zentrenplatz und zusätzliche Informationen über den Verlauf der Defektwellenfunktion im Wirtskristall vorhanden sind.

In dem Fall flacher Störstellen in Silizium (P, As, Sb) sind die Shf-ENDOR-Daten mit der Effektiven-Masse-Theorie (Kohn und Luttinger [38], Ivey und Miehler [39]) beschreibbar. Da die paramagnetischen Defekte S^+ , Se^+ und Te^+ tiefe Störstellen in Silizium sind, ist hier diese Theorie nicht mehr in der Lage, die ENDOR-Daten richtig zu beschreiben.

Einige wenige Theorien zu tiefen Störstellen in Silizium beschreiben Teilmengen der ENDOR-Daten, erlauben damit aber keine eindeutige Zuordnung der experimentellen Daten zu Nachbarkernen.

Eine Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Nachbarkernen wird in einem LCAO-Bild vorgeschlagen. Diese wird verglichen mit der nach den Theorien von Kane [34] und Ren et al. [26] vorgeschlagenen Zuordnung.

5.1. Das LCAO-Bild

Zur Diskussion der ENDOR-Daten wird ein LCAO-Bild verwendet, in dem nach bestimmten Vorgaben die Shf-Wechselwirkungskonstanten den Nachbarkernen zugeordnet werden.

Bei den flachen Störstellen folgen aus der Effektiv-Masse-Theorie stark oszillierende Wellenfunktionen im Siliziumgitter in Abhängigkeit vom Zentralkernabstand. Diese Oszillationen sind wegen der 'multivalley'-Leitungsbandstruktur auf Interferenzen der Defektwellenfunktion mit dem Silizium-Leitungsband zurückzuführen. Für tiefe Störstellen mit Grundzustandsenergieniveaus, deren energetischer Abstand vom Leitungsband groß ist, sollte der Einfluß des Leitungsbandes auf die Defektwellenfunktion vergleichsweise gering sein. Da die Ausdehnung der Wellenfunktion bei tiefen Störstellen nur wenige Gitterabstände beträgt, sollte ein LCAO-Ansatz für einen Überblick über den Verlauf der Wellenfunktion gerechtfertigt sein.

Die Wellenfunktion Y des paramagnetischen Defekts wird als eine Linearkombination atomarer Orbitale (LCAO) dargestellt, die an den Nachbaratomen lokalisiert sind [42]:

$$Y = n_0 Y_0 + \sum_i n_i Y_i \quad (13)$$

Y_0 ist die Wellenfunktion am Zentralatom, n_0 die Lokalisierung der Wellenfunktion am Zentralatom. Y_i sind die s- und p-Wellenfunktionen an den N_i Nachbarkernen. Die Hybridisierung der s- und p-Orbitale wird durch

$$Y_i = \alpha_i Y_s + \beta_i Y_p \quad (14)$$

berücksichtigt, mit der Normierung

$$\alpha_i^2 + \beta_i^2 = 1 \quad (15)$$

Damit ist α_i^2 der Anteil der s-Wellenfunktion und β_i^2 der Anteil der p-Wellenfunktion.

Unter Berücksichtigung der Gl. (14) und (15) können aus den Hf-Wechselwirkungskonstanten die Parameter n_0 , n_i , α_i und β_i ermittelt werden.

Um die Hybridisierungsparameter in Gl. (14) zu bestimmen, werden die experimentellen Shf-Wechselwirkungskonstanten a_i und b_i mit den aus tabellierten Hartree-Fock-Wellenfunktionen berechneten Hf-Wechselwirkungen für das freie Atom verglichen:

$$\alpha_i^2 \alpha_i^2 = a_i/a_f \quad \text{und} \quad \alpha_i^2 \beta_i^2 = b_i/b_f \quad (16)$$

Für Silizium ist die isotrope Hf-Wechselwirkungskonstante in einem 3s-Orbital $a_f = 4150$ MHz und die anisotrope in einem 3p-Orbital $b_f = 101$ MHz [40].

Mit Gl (13) und Gl (14) folgt

$$\alpha_i^2 \alpha_i^2 + \alpha_i^2 \beta_i^2 = \alpha_i^2 (\alpha_i^2 + \beta_i^2) \quad (17)$$

und mit Gl (15) und GL (16) ist dann

$$\alpha_i^2 = \left[\frac{|a_i|}{a_f} + \frac{|b_i|}{b_f} \right] \cdot N_i \quad (18)$$

mit

$N_i =$ Anzahl der Kerne der Schale i

Im folgenden ist über Gl. (18) die Spindichte definiert.

Dieser einfache LCAO-Ansatz basiert auf einem Einteilchenbild. Er läßt Abweichungen des Wechselwirkungstensors B_{ik} aus der axialen Symmetrie unberücksichtigt. Ebenso können negative Vorzeichen der Wechselwirkungskonstanten von dem LCAO-Ansatz nicht berücksichtigt werden.

Aus den vorliegenden ENDOR-Untersuchungen können nur die relativen Vorzeichen der Shf-Wechselwirkungskonstanten bestimmt werden, nicht aber die absoluten.

Für einige Shf-Wechselwirkungskonstanten in den Tabellen 4 und 6 findet man unterschiedliche Vorzeichen für a und b.

Die Ursache dafür können Polarisierungseffekte (z. B. durch das Valenzband oder durch innere Elektronenschalen des Defektatoms) sein. Diese führen zu einer Beeinflussung der Shf-Wechselwirkungskonstanten. Ist der Polarisierungseffekt für die 3s und 3p-Orbitale in etwa gleich, dann ist dessen Einfluß auf die isotrope Shf-Wechselwirkungskonstante wegen der größeren isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten des freien Si-Atoms wesentlich größer als auf die anisotrope (vergleiche oben, a_f und b_f). Für entfernte Nachbarkerne (z.B. ab der 3. Nachbarschale) ist für tiefe Störstellen ein positiver Beitrag zu der anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten aus der Punktdipolwechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron zu erwarten. Dieser Beitrag läßt für solche Nachbarkerne dann ein positives b erwarten.

Bei allen Wechselwirkungskonstanten in den Tabellen 4 und 6 mit unterschiedlichen relativen Vorzeichen für a und b ist die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante mindestens durch die Punktdipolwechselwirkung erklärbar.

Aus diesem Grunde sind solche anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten in Tabelle 4 und 6 positiv gewählt.

Ziel der Betrachtungen von Shf-Wechselwirkungskonstanten im LCAO-Bild ist, einen qualitativen Verlauf der Spindichteverteilung im Siliziumgitter für einen Vergleich der Chalkogenzentren untereinander anzugeben.

Wegen der stark lokalisierten Defektpotentiale tiefer Störstellen sollte eine Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten nach monoton abfallender Spindichte über dem Abstand vom Zentrum, unter Berücksichtigung der jeweiligen Symmetrietypen einer Schale, gerechtfertigt sein.

5.2. Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten isolierter Chalkogenzentren zu Nachbarkernen

Die Shf-Wechselwirkungskonstanten der Chalkogenzentren können in dem LCAO-Bild aus Kap. 5.1., unter Berücksichtigung der dort gegebenen Zuordnungsvorgaben, bestimmten Nachbarkernen zugeordnet werden. Für isolierte Chalkogendefekte in Silizium ermöglichen zwei unterschiedliche Theorien, die Teilmengen der ENDOR-Daten beschreiben, einen Vergleich mit den Meßdaten.

5.2.1. Zuordnung nach dem LCAO-Bild

Bevor die Shf-Wechselwirkungskonstanten der isolierten Chalkogendefekte im Detail diskutiert werden, soll ein grober Überblick über die Spindichteverteilung im Siliziumgitter vermittelt werden. Dieser Überblick soll klären, inwieweit der LCAO-Ansatz für diese Störstellensysteme gerechtfertigt ist.

Aus der Hyperfein-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Zentralkern wurden von Grimmeiss et al. [14] nach dem LCAO-Ansatz die Spindichten am Zentralkern berechnet. Als Hf-Wechselwirkungskonstanten der freien Chalkogenatome wurden korrigierte Hartree-Fock-Wellenfunktionen verwendet:

$$\begin{aligned} \text{S}^{\dagger}: & \quad |Y_{3s}(0)|^2 = 66.0 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Se}^{\dagger}: & \quad |Y_{4s}(0)|^2 = 127.9 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Te}^{\dagger}: & \quad |Y_{5s}(0)|^2 = 182.8 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

In Tabelle 7 sind die berechneten Spindichten am Zentrum den Donatorniveaus gegenübergestellt. Für alle drei Elemente erhält man nach Grimmeiss et al. nur etwa 10 % der gesamten Spindichte am Zentralkern. Aus der Tabelle

ist eindeutig eine Zunahme der Spindichte am Zentralkern in der Reihenfolge Schwefel, Selen und Tellur zu entnehmen. Gleichzeitig nimmt die Tiefe der Störstelle ab.

In Tabelle 7 sind für einen ersten groben Überblick die aus den Shf-Wechselwirkungskonstanten errechneten Spindichten nach dem LCAO-Bild für die ersten 7 Schalen zusammengefaßt. Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Si-Nachbarkernen wird später im Detail diskutiert.

Defekt	Spindichte (\bar{n}^2 in %)					Donatorniveau in meV
	Zentrum	1. Schale \bar{n}_a^2 \bar{n}_b^2		2. bis 7. Schale (Summe)	1. bis 7. Schale (Summe)	
S ⁺	9.4	3.2	47.5	21.3	72	E _C - 590
Se ⁺	10.3	2.8	49.6	18.6	71	E _C - 520
Te ⁺	11.0	1.7	38.8	19.5	60	E _C - 411

Tabelle 7: Nach Gl. (18) berechnete Spindichten für die isolierten Chalkogene. Die Spindichten am Zentrum sind von Grimmeiss et al. [14] berechnet worden, die in den Schalen 1 bis 7 aus den Shf-ENDOR-Daten nach Tabelle (4). \bar{n}_a^2 und \bar{n}_b^2 sind die aus den isotropen und den anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten berechneten Spindichten. Die Donatorniveaus sind Ref. [15] entnommen worden.

Die Spindichte, sowohl in der 1., als auch in den folgenden sechs Nachbarschalen ist für S⁺ und Se⁺ in etwa gleich. Für die flachere Störstelle Te⁺ ist die Spindichte an den Si-Liganden generell geringer.

Bei allen drei Chalkogendefekten findet sich der weit-
 aus größte Anteil der Spindichte an den ersten Si-Liganden.
 In Tabelle 7 ist in der ersten Nachbarschale der Anteil der
 Spindichte aus der anisotropen Shf-Wechselwirkung (Si-3p-
 Orbitale) und der isotropen (Si-3s-Orbitale) separat aufge-
 führt. Der Anteil der Spindichte in den Si-3s-Orbitalen ist
 gegen den Anteil in den Si-3p-Orbitalen vernachlässigbar.
 Eine im Vergleich zum Zentralkern hohe Spindichte an den
 nächsten Si-Liganden ist für einen antibindenden a_1 -Grund-
 zustand zu erwarten. Für ein bindendes Grundzustandsniveau
 in der Si-Bandlücke würde man den größten Anteil der Spin-
 dichte in äußeren s-Orbitalen des Zentrums finden. Ein
 antibindendes Niveau transferiert die Spindichte in die 3p-
 Orbitale der Liganden [14].

Der grobe Überblick über den Verlauf der Spindichte
 zeigt, daß der weitaus größte Anteil der Spindichte in
 wenigen Nachbarschalen in der unmittelbaren Umgebung des
 Defekts lokalisiert ist. Damit ist die in Kap. 5.1. ge-
 machte Voraussetzung für das LCAO-Bild gut erfüllt.

Spindichten in [111]- und (110)-Nachbarschalen

Unter der Annahme einer monoton abfallenden Spindichte
 in Abhängigkeit des Abstands vom Zentralkern sind in
 Bild 27a und b die experimentellen Spindichten aufgetragen.
 Eine Unterscheidung der Symmetrietypen ist sinnvoll, da
 offensichtlich die Delokalisierung der Spindichte von der
 Richtung im Kristall abhängig ist.

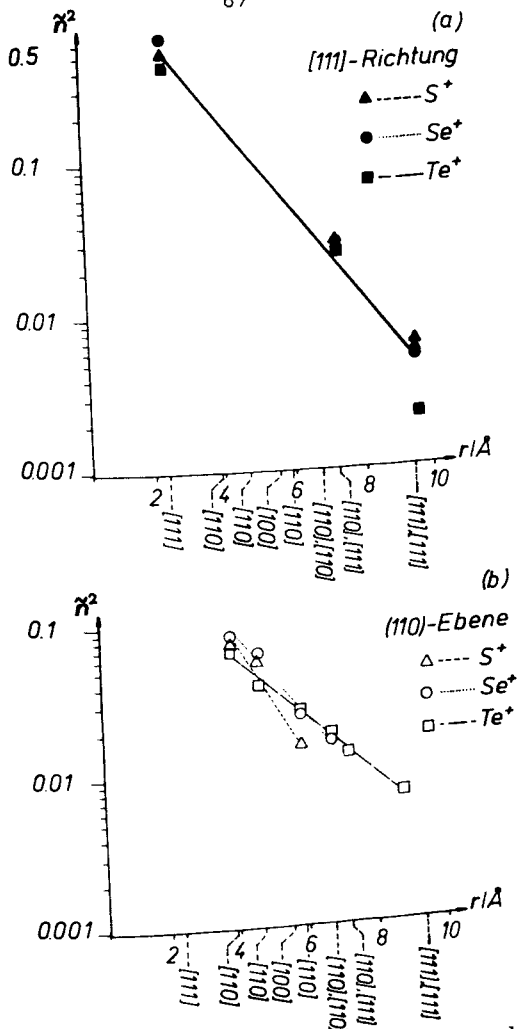


Bild 27: Anisotrope Spindichteverteilung der isolierten Chalkogendefekte.

- (a) Spindichte entlang einer [111]-Richtung nach Gl. (18) aus Tabelle 4 unter der Annahme eines monotonen Abfalls der Spindichte mit dem Abstand vom Zentralkern. Für alle 3 Chalkogene ist der exponentielle Abfall der Spindichte in etwa gleich.
- (b) Spindichte in (110)-Nachbarschalen, sonst wie (a). Für die 3 Chalkogene findet man einen unterschiedlichen exponentiellen Abfall der Spindichte

Der richtungsabhängige exponentielle Abfall der Spindichte über dem Abstand vom Zentrum ist für alle drei Chalkogene sehr gut erfüllt. Die eingezeichneten Geraden sind eine Anpassung an die experimentellen Daten, entsprechend einer Funktion

$$n(r)^2 = n(0)^2 \exp(-r/r_0) \quad (19)$$

mit

$n(0)^2$, r_0 als Anpassparameter

r = Abstand vom Zentrum

Der Parameter r_0 ist ein Maß für die Delokalisierung der Spindichte. Ein zunehmendes r_0 entspricht einer Zunahme der Delokalisierung.

Ergebnisse solcher Anpassungen nach Gl. (19) sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Zentrum	Symmetriotyp			
	$[111]$		(110)	
	$n(0)^2$	$r_0/\text{Å}$	$n(0)^2$	$r_0/\text{Å}$
S ⁺	2.51	1.5	2.20	1.2
Se ⁺	3.23	1.5	1.08	1.6
Te ⁺	2.02	1.5	0.32	2.2

Tabelle 8: Anpassungsparameter nach Gl. (19) für isolierte Chalkogenzentren in Silizium. Der Fehler ist für $n(0)^2 = \pm 0.02$ und für $r_0 = \pm 0.05 \text{ Å}$.

Die in Tabelle 8 zusammengefaßten Anpassparameter geben einen Überblick über den Verlauf der Spindichte. Für den Symmetriotyp (110) nimmt die Delokalisierung in der Reihen-

folge S^+ , Se^+ und Te^+ zu. Die Spindichtevertelung für den [111]-Symmetrietyp ist unabhängig vom Chalkogendefekt. In erster Näherung hat die Wahl des Chalkogendefekts nur Einfluß auf die Delokalisierung der Spindichte für (110)-Nachbarkerne. Läßt man das Zentrum und die erste Nachbarschale unberücksichtigt, so ist mehr als 80 % der verbleibenden Spindichte in Schalen des (110) Symmetrietyps. Der große Beitrag dieser Schalen zur gesamten Spindichte ist auf die große Anzahl der Kerne (12 Kerne) der (110)-Nachbarschalen, im Vergleich zu nur vier Nachbarkernen der [111]-Symmetrietypen, zurückzuführen.

Abhängigkeit der Spindichte-Delokalisierung von den Bindungsenergien der Grundzustände

Nach Tabelle 8 existiert offensichtlich für den (110)-Symmetrietyp eine Abhängigkeit der Spindichte-Delokalisierung r_0 von der Bindungsenergie der Grundzustände für die drei Chalkogene. Für diese Abhängigkeit kann ein empirischer Zusammenhang angegeben werden:

$$r_0 \propto \frac{r}{\ln(E_0/E_D)} \quad \text{mit } r = \text{konst.} \quad (20)$$

E_0 ist eine Normierungskonstante. E_D ist die Energie der Donatorniveaus, gemessen vom Si-Leitungsband E_C .

In Bild 28 sind die Bindungsenergien für die Grundzustände der drei Chalkogene und r_0 entsprechend Gl. (20) für den (110)-Symmetrietyp aufgetragen.

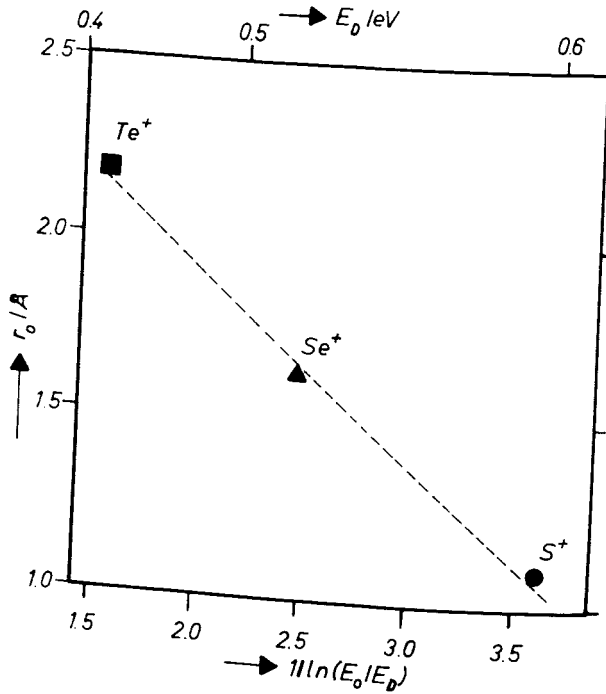


Bild 28: Abhängigkeit der Spindichte-Delokalisierung von der Bindungsenergie der Grundzustände für den (110)-Symmetriotyp der isolierten Chalkogene in Silizium nach Gl. (20).

Abschätzung der Shf-Tensorwinkel

Die Zuordnung der (110)-Symmetriotypen zu bestimmten Nachbarschalen sollte durch eine Abschätzung des Shf-Tensorwinkels θ überprüfbar sein. In Bild 29 ist eine

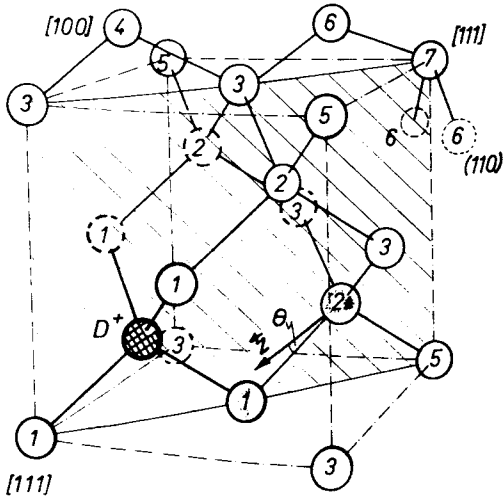


Bild 29: Silizium-Gittermodell für einen substitutionellen Chalkogendefekt (D^+). In das Modell ist eine Chalkogendefekt (D^+) eingezeichnet, die das Zentrum und (110)-Ebene eingezeichnet, die das Zentrum und Nachbarkerne des (110)-Symmetrietyps enthält (vergleiche auch (110)-Symmetrietyps, Kap. 4.1.1.). Für den Nachbarkern '2*' ist die z-Achse in dieser Ebene und der Tensorwinkel θ des Shf-Wechselwirkungstensors eingezeichnet. Der Tensorwinkel bezieht sich in dieser Darstellung auf eine [111]-Richtung. Sonst alle Bezeichnungen wie in Bild 19.

(110)-Ebene in ein Siliziumgittermodell eingezeichnet, die das Zentrum und Nachbarkerne des (110)-Symmetrietyps enthält. Für einen (110)-Nachbarkern (in Bild 29 mit Ziffer '2*' gekennzeichnet) ist die z-Achse des Shf-Wechselwirkungstensors in dieser Ebene und der Tensorwinkel θ eingezeichnet.

Für entfernte Nachbarschalen läßt sich die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante durch eine Punktdipolnäherung für das ungepaarte Elektron abschätzen (zB [8]). Als Beispiel für

eine solche Abschätzung sei der in Bild 29 mit "2*" gekennzeichnete (110)-Nachbarkern gewählt. Für den Selendefekt findet man eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von ca. 10 % am Zentralkern und ca. 13 % an dem mit "1" gekennzeichneten Nachbarkern. Mit dieser Lokalisierung des Elektrons lassen sich die Punktdipolwechselwirkungen an dem Nachbarkern "2*" berechnen. Aus der vektoriellen Addition der Punktdipolwechselwirkungen mit dem ungepaarten Elektron (entsprechend seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit) am Zentrum und an Kern "1" ergibt sich die Richtung der Tensor-z-Achse bezüglich einer [111]-Richtung.

Für die Kerne der zweiten Nachbarschale findet man auf diese Weise einen Tensorwinkel von 6° . Der experimentelle Tensorwinkel für einen Nachbarkernwechselwirkungstensor, der im LCAO-Bild dieser Schale zugeordnet wurde, beträgt für den Selendefekt $7.3^\circ (\pm 1^\circ)$. Eine Abschätzung des Tensorwinkels für die dritte Nachbarschale ((110)-Symmetriotyp) ergibt einen Tensorwinkel von 1° , im Vergleich zu einem experimentellen Tensorwinkel von $0.7^\circ (\pm 1^\circ)$.

Die Abschätzung der Tensorwinkel bestätigt die gewählte Zuordnung der beiden größten Shf-Wechselwirkungskonstanten zu der zweiten und dritten Nachbarschale.

Gesamtbild der Spindichteverteilung im Siliziumgitter

Die bisher diskutierten Details können nun zu einem Gesamtbild der Spindichteverteilung im Si-Gitter zusammengestellt werden. Für einen substitutionellen Zentrenplatz folgt mit dem LCAO-Bild die in Bild 30 gezeigte Spindichteverteilung. Da alle drei Chalkogene sehr ähnliche Verläufe der Spindichten aufweisen (siehe Bild 27a und b) ist hier der Übersichtlichkeit halber nur das Selenzentrum aufgetragen. Mit Ausnahme der 4. und 7. Nachbarschale ist insgesamt ein exponentieller Abfall der Spindichte beob-

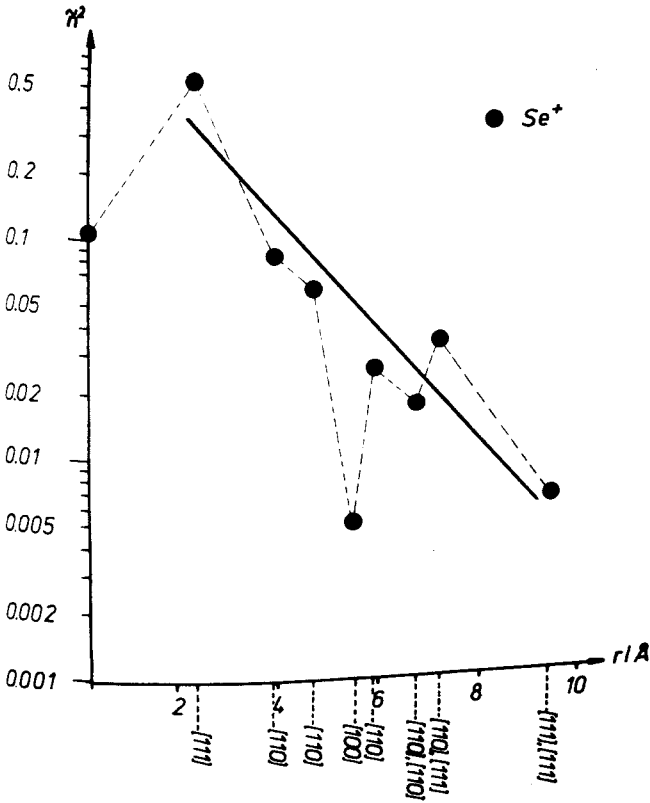


Bild 30: Spindichte nach dem LCAO-Bild für den isolierten substitutionellen Selendefekt in Silizium. Die durchgezogene Gerade ist eine Anpassung an einen exponentiellen Abfall der Spindichte.

achtbar. Dieser wird im wesentlichen durch die (110)-Nachbarschalen bestimmt.

Der vierten Si-Nachbarschale müssen die Wechselwirkungskonstanten des [100]-Symmetrietyps zugeordnet werden, die zu einer nur geringen Spindichte führen.

Für die 7. Nachbarschale findet man eine, im Vergleich zu den benachbarten Schalen, hohe Spindichte. Dieser, oder einer weiter entfernten [111]-Nachbarschale, müssen die zweitgrößten Shf-Wechselwirkungskonstanten des [111]-Symmetrietyps zugeordnet werden.

5.2.2. Ligandenkettenmodell

In einer Theorie von Kane (Greensfunktionsmethode) [34] wird die Ladungsdichteverteilung für tiefe substitutionelle Störstellen in Silizium berechnet.

Für den Verlauf der Donatorwellenfunktion wird ein einfaches zweidimensionales Bild betrachtet. Bild 31 zeigt einen Ausschnitt aus einer (110)-Ebene in einem Siliziumgitter. Die in dieser Ebene liegenden Si-Nachbaratome sind über ihre Bindungen in der Ebene zu Ketten verbunden. Diese Ketten sollen im folgenden als Ligandenketten bezeichnet werden. In Bild 31 sind drei solcher Ligandenketten dargestellt. Eine dieser Ligandenketten (mit (b) bezeichnet) enthält das Zentrum.

Für ein Defektatom mit einer s-artigen Wellenfunktion und einem Störstellenenergieniveau $E_C - 0.6$ eV ist die Ladungsdichteverteilung in Bild 32 dargestellt. In diesem Bild sind die von Kane berechneten Ladungsdichten an den Si-Kernen, entlang der Ligandenkette (b) in Bild 31 durch

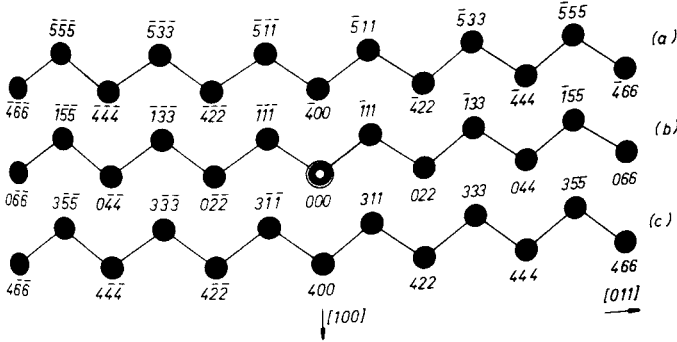


Bild 31: Si-Ligandenketten entlang [011]-Richtungen in einer (110)-Ebene des Siliziumgitters. (000) ist das Zentrum.

Verbindungslinien gekennzeichnet. Zum Vergleich sind modifizierte Spindichten für das Se^+ -Zentrum eingezeichnet.

Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu den Nachbarkernen erfolgte nach abfallender Spindichte (Gl. (18)) entlang den Ligandenketten in Bild 31. Auf diese Weise ergibt sich eine andere Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu den Nachbarkernen als die zuvor im LCAO-Bild diskutierte.

Um den reinen s- und p-Anteil der Spindichte für einen Vergleich mit den Ladungsdichten zu erhalten, muß der klassische Dipol-Dipol-Anteil (b_{dd}) subtrahiert werden:

$$n_i^*(r) = \left[\frac{a_i}{a_f} + \frac{b_i - b_{dd}(r)}{b_f} \right] \cdot N_i \quad (21)$$

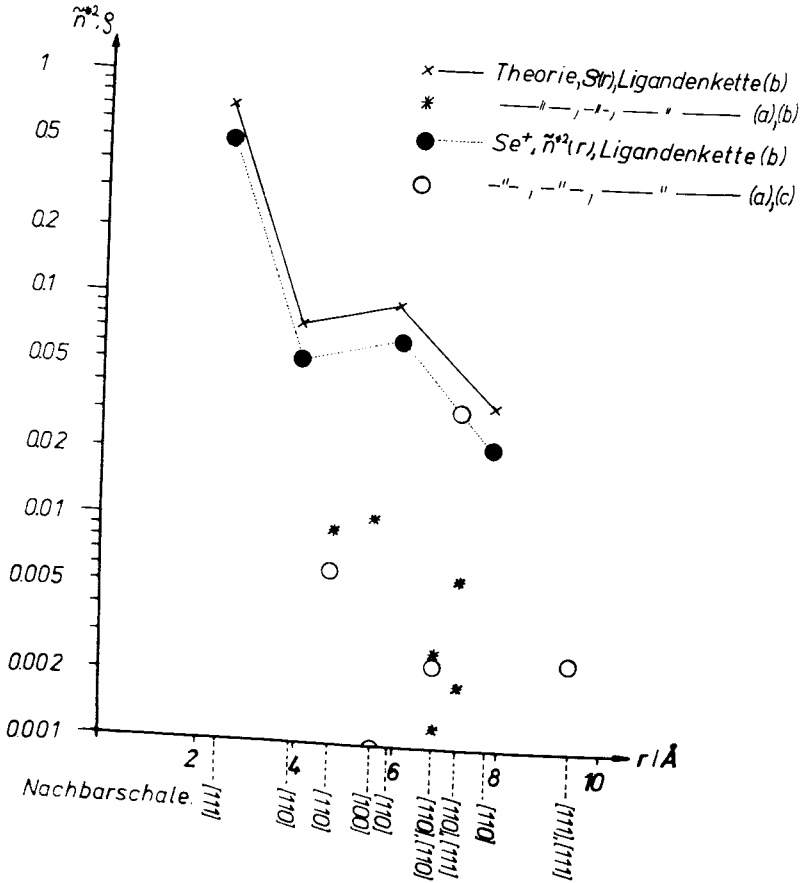


Bild 32: Zuordnungen der Ladungs- bzw. Spindichten nach Kane [34]:
 Ladungsdichten $\mathfrak{S}(r)$ nach einer Theorie von Kane
 Spindichten $\tilde{n}^2(r)$ nach Gl. (21) für das isolierte
 Selenzentrum.
 Die Ladungs- und Spindichten an den Nachbarkernen
 der Ligandenkette (b) in Bild 31 sind durch Linien
 miteinander verbunden.

Eine Auftragung nach Gl (21) führt zu den in Bild 32 gezeigten modifizierten Spindichten. Die zu der Ligandenkette (b) gehörigen Spindichten sind die durch Linien miteinander verbundenen ausgefüllten Kreise in Bild 32. Spindichten in den Ligandenketten (a) und (c) sind durch nicht ausgefüllte Kreise dargestellt.

In der Ligandenkette (b), die das Zentrum enthält, sind die Verläufe der Ladungs- und Spindichten gleich. Dagegen findet man in den Ligandenketten (a) und (c) keine solche Übereinstimmung. Insbesondere für den [111]-Nachbarkern in der 7. Nachbarschale, dem die zweitgrößte gemessene Shf-Wechselwirkungskonstante dieses Symmetrietyps zugeordnet werden muß, findet man eine große Abweichung der Theorie vom Experiment.

Die Shf-Wechselwirkungskonstanten dieses Symmetrietyps können nur diesem Kern, oder einem vom Zentrum weiter entfernten Kern, zugeordnet werden.

Nach der Theorie von Kane ist die Erklärung der großen Shf-Wechselwirkungskonstanten dieses Kerns nicht möglich. Die Spindichte an diesem Kern ist von derselben Größenordnung wie die an (110)-Kernen der Ligandenkette (b). Da die Ligandenketten (a) und (c) nach Kane nur geringe Ladungsdichte tragen sollen und entlang einer solchen Kette die Ladungsdichte mit zunehmendem Abstand vom Zentrum kleiner wird, kann dort eine vergleichsweise hohe Spindichte nicht erklärt werden.

Eine Zuordnung von Shf-Wechselwirkungskonstanten zu Sinnachbarkernen nach dem Modell von Kane erscheint deshalb problematisch.

5.2.3. Zuordnung nach Ren et al.

In einer Theorie von Ren et al. [26] wird der **isotrope** Anteil der Defektwellenfunktion errechnet. Die Wellenfunktionen der tiefen Chalkogenstörstellen sind nach einem modifizierten Hjalmarson et al. [41] Modell (empirical tight-binding) berechnet. Für das S^+ -Zentrum ist der Betrag des **isotropen** Anteils der Spindichte (nach Ren et al. auch als Wellenfunktion bezeichnet) für einen substitutionellen Zentrenplatz angegeben:

$$|\Psi(r_i)| = \left[\frac{a_i}{a_f} \cdot N_i \right]^{1/2} \quad (22)$$

In Bild 33 ist der Verlauf der Wellenfunktion entsprechend dieser Theorie dargestellt. Die Verbindungslinien dienen einer besseren Übersicht. Spindichten sind nur an den Si-Nachbarkernen berechnet. Bild 33 enthält ebenfalls die experimentellen **isotropen** Shf-Daten für alle drei Chalkogen-Zentren nach Gl. (22). Der dargestellte Verlauf der experimentellen Spindichten ergibt sich zwangsläufig bei einer Zuordnung der Shf-Daten, wie sie in dem LCAO-Bild vorgenommen wurde. Die dort getroffene Zuordnung führt zu der bestmöglichen Übereinstimmung mit der Theorie. Insbesondere eine vergleichsweise geringe Shf-Wechselwirkung mit Kernen des [100]-Symmetrietyps und die große Shf-Wechselwirkung mit Kernen der 7. Nachbarschale ([111]-Typ, Nr. 2 in Tabelle 4) gibt die Theorie recht gut wieder. Die Envelope der Wellenfunktion ist wie erwartet exponentiell abfallend.

Trotz der guten Übereinstimmung ist eine Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu Nachbarschalen nach dem Betrag des isotropen Anteils der Spindichte nicht eindeutig.

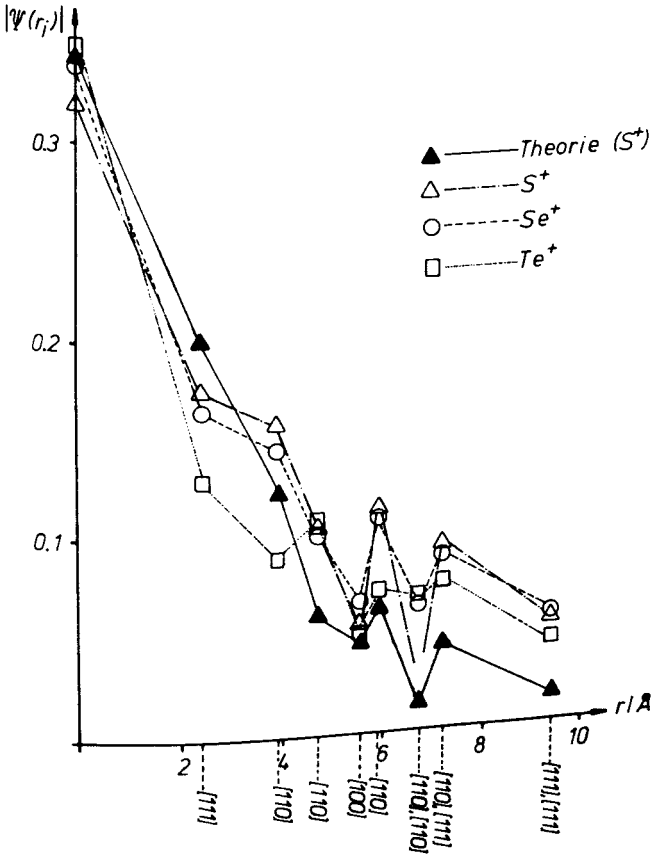


Bild 33: Isotroper Anteil der Spindichte nach dem LCAO-Bild für S^+ , Se^+ und Te^+ und nach einer Theorie von Ren et al. [26] berechnet für $Si:S^+$. Die Zuordnung der experimentellen Daten zu Si-Nachbarkernen wurde nach den Bildern 27a und b getroffen.

Bei der Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten in dem LCAO-Bild nach Kap. 5.1. kann der Einfluß der isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten auf die Spindichte vernachlässigt werden. Deshalb ist das absolute Vorzeichen der isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten (welches nicht aus dem Experiment bestimmt werden kann) nur von geringem Einfluß auf die Spindichte. Wird hingegen nur der isotrope Anteil der Spindichte betrachtet, so ergibt sich aus dem Vorzeichen der Wechselwirkungskonstanten eine Unsicherheit für die Zuordnung der Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Si-Liganden.

Deshalb ist eine Zuordnung der Shf-Daten nach Ren et al. allein aus dem Experiment nicht für jede Nachbarschale eindeutig möglich. Nur eine Zuordnung nach dem zuvor diskutierten LCAO-Bild führt zu dem gezeigten Verlauf der Spindichte nach Ren et al. und der guten Übereinstimmung mit dieser Theorie.

5.2.4. Zusammenfassung

Der aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bestimmte Zentrenplatz der isolierten Chalkogenstörstellen wird durch die ENDOR-Analyse bestätigt. Sie bestätigt ebenfalls den angenommenen Elektronenspin $S = 1/2$.

In einem LCAO-Bild können die Shf-Wechselwirkungskonstanten aus der ENDOR-Analyse Siliziumliganden zugeordnet werden. Die Shf-Daten werden innerhalb einer Gruppe gleicher Symmetrietypen nach einem monotonen Abfall der Spindichte über dem Abstand vom Zentralkern geordnet. Für die (110)-Symmetrietypen wird diese Zuordnung durch die experimentellen Shf-Tensorwinkel bestätigt. Die drei Chalkogene S+, Se+ und Te+ zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der Spindichte im Siliziumgitter.

Aus der Änderung des exponentiellen Abfalls der Spindichten innerhalb der Gruppe der isolierten Chalkogene wird eine zunehmende Delokalisierung der Spindichte mit der Annäherung der Donatorniveaus an das Si-Leitungsband entnommen.

Aus dem LCAO-Bild folgt zwangsläufig die nach Ren et al. vorgeschlagene Zuordnung der isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten für einen substitutionellen Zentrenplatz.

Die aufgezeigten Mängel dieser Theorie können möglicherweise durch Berechnungen der Shf-Wechselwirkungskonstanten nach einer selbstkonsistenten Greensfunktionsmethode behoben werden. Solche Berechnungen sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen [49].

5.3. Diskussion der Hf- und Shf-Wechselwirkungskonstanten von Chalkogenpaaren

Die ENDOR-Daten der Chalkogenpaarzentren sollen in dem LCAO-Bild, das bereits bei den isolierten Chalkogene angewendet wurde, diskutiert werden. Aus den ENDOR-Untersuchungen folgen detaillierte Aussagen über die Wellenfunktion an den Zentralkernen. Die Hf- und Shf-Wechselwirkungskonstanten sind kompatibel mit einem substitutionellen Einbau der Chalkogenpaare in das Siliziumgitter.

5.3.1. Die Wellenfunktion an den Zentralkernen

Detaillierte Informationen über die Defektwellenfunktion am Zentrum können aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den nächsten Siliziumnachbarn und den Zentralkernen gewonnen werden. Für die Zentralkernwechselwirkung des Selenpaardefekts wurde nur eine Hf-Wechselwirkung gefunden. **Das Paarzentrum ist exakt in [111]-Richtung orientiert.**

Eine Hf-ENDOR-Winkelabhängigkeit für das untersuchte Störstellensystem wie in Bild 26 kann 3 Ursachen haben:

- (1) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ist an beiden Zentrenkernen exakt gleich und symmetrisch.
- (2) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ist an einem Zentrenkern maximal, an dem anderen Null.
- (3) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ist zwischen den beiden Zentrenkernen maximal, an den Zentrenkernen minimal.

Zur Klärung dieses Sachverhalts kann zunächst die in Bild 12b gezeigte ESR-Untersuchung beitragen. Wie auch von Wörner et al. [22] wurde ein Linienhöhenverhältnis der durch eine Hyperfein-Wechselwirkung aufgespaltenen Se^+ und $(\text{Se-Se})^+$ -ESR-Linien von 1:2 ermittelt. Daraus kann für die mit $(\text{Se-Se})^+$ bezeichneten ESR-Linien auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Se-Kernen geschlossen werden. Selbst mit der hohen Auflösung der ENDOR-Methode konnte keine ungleiche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an den Zentralkernen festgestellt werden. Damit kann Fall (2) ausgeschlossen werden.

Eine Unterscheidung der Fälle (1) und (3) ist aufgrund der Si-Liganden-Wechselwirkungen möglich. Für die größten Wechselwirkungskonstanten, die gewöhnlich den nächsten Nachbarn zugeordnet werden, findet man für beide untersuchten Paardeffekte eine geringfügige Abweichung des Shf -Wechselwirkungstensor aus den $[111]$ -Si-Bindungsrichtungen (vergleiche Tabelle 6).

Mit zwei groben Abschätzungen kann gezeigt werden, daß diese Abweichung zumindest qualitativ zu verstehen ist. Dazu sei ein vereinfachtes Bild des Paardeffekts betrachtet, mit dem exakt in $[111]$ -Richtung orientierten Paardeffekt und einem der nächsten Si-Nachbarkerne. Da der obige Fall (2) bereits ausgeschlossen werden konnte, soll im folgenden zunächst angenommen werden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons sei an den beiden Zentren exakt gleich groß und dazwischen minimal (Fall (1)). Dies ist schematisch in Bild 34 dargestellt.

Betrachtet man den Paardeffekt als eine Überlagerung zweier monomerer Defekte im LCAO-Bild, so sollte bei gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den beiden Chalkogenatomen die anisotrope Shf -

Wechselwirkungskonstante des Monomeres am nächsten Siliziumnachbarn auf die Hälfte reduziert werden. Der Einfluß des zweiten Chalkogenatoms der Dimere kann in dem monomeren LCAO-Bild durch die Punktdipolnäherung abgeschätzt werden. Dies führt zu einer Abweichung der Shf-Tensor-z-Achse aus der [111]-Bindungsrichtung von 0.05° für den Schwefel- und den Selenpaardefekt. Die experimentell ermittelte Abweichung aus dieser Richtung beträgt 0.37° für den Schwefel- und 0.20° für den Selenpaardefekt.

In dem LCAO-Bild der Dimere kann die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante der nächsten Nachbarn wie folgt abgeschätzt werden. Nach dem Pauliprinzip muß die Wellenfunktion des ungepaarten Defektelektrons auf die Elektronenhüllen der Nachbaratome orthogonalisiert werden. Dies führt zu Beimischungen der besetzten Hüllorbitale Ψ_i der Nachbaratome zu der Defektwellenfunktion Ψ^H . Die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante läßt sich dann nach Gl. 5 im Einteilchenbild als ein Integral über die Defektwellenfunktion (Hüllfunktion) Ψ^H und einer Summe über die Überlappungsintegrale mit allen Orbitalen aller Nachbarkerne beschreiben [45]:

$$b = \frac{1}{8\pi} C N \int \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \left[\Psi^H - \sum_i \langle \Psi^H | \Psi_i \rangle \Psi_i \right]^2 d\tau \quad (23)$$

mit

$$C = \mu_0 g_I \mu_K g_e \mu_B \frac{1}{h}$$

N ist eine Normierungskonstante.

Für eine grobe Näherung seien im folgenden nur die beiden Defektatome und ein nächster Nachbaratom betrachtet.

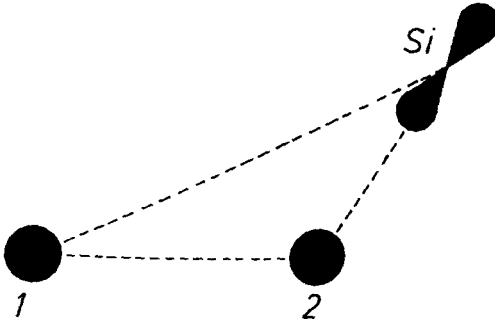


Bild 34: Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der anisotropen Wechselwirkungskonstanten und des Shf-Wechselwirkungstensors Θ der nächsten Nachbarn. Für einen Silizium-Nachbarkern ist eine 3p-Wellenfunktion, für die beiden Chalkogenatome (1 und 2) sind jeweils s-Wellenfunktionen angenommen.

Unter der Voraussetzung, die Wellenfunktion an den beiden Zentrenatomen sei im wesentlichen s-artig und an den benachbarten Si-Atomen im wesentlichen p-artig, kann die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante dann wie folgt abgeschätzt werden:

$$b = \sum_{j=1}^2 (b_{j,dd} + \frac{b_f}{2}) |\langle Si(3p) | D_j^+ | ns \rangle|^2 \quad (24)$$

mit b_{dd} = Punktdipolwechselwirkung
 b_f = 101 MHz, anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante des freien Si-Atoms
 j = Nummer der Donatoratome: 1, 2
 D_j^+ = Donatorwellenfunktion
 n = Hauptquantenzahl der Donator s-Wellenfunktion

Die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante wird durch die Punktdipolwechselwirkung des Elektrons und einer Summe über die Überlappungsintegrale der 3p-Si-Funktionen mit den ns-Donator-Funktionen abgeschätzt. Der Shf-Tensorwinkel für den nächsten Nachbarkern ergibt sich aus der vektoriellen Addition der Shf-Wechselwirkungskomponenten in Richtung der beiden Defektatome nach Gl. (24). Tabelle 9 stellt die Ergebnisse dieser Abschätzung den experimentellen Daten gegenüber.

Defekt	$b_{\text{exp}}/\text{MHz}$	$\Theta_{\text{exp}}/\text{Grad}$	b_{th}/MHz	$\Theta_{\text{th}}/\text{Grad}$
(S-S) ⁺	4.88	0.37	4.44	0.6
(Se-Se) ⁺	5.44	0.20	4.86	0.6

Tabelle 9: Gegenüberstellung der nach Gl (24) abgeschätzten anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten und Shf-Tensorwinkel mit den experimentellen Shf-Daten. Die Tensorwinkel Θ_{exp} und Θ_{th} sind bezüglich einer [111]-Richtung angegeben.

Trotz dieser groben Abschätzung werden die ENDOR-Daten qualitativ recht gut wiedergegeben. Aber auch in dem einfachen überlagerten LCAO-Bild der Monomere ist diese Abweichung bereits zu verstehen. Der Grund für die Abweichung des Shf-Tensors aus einer [111]-Bindungsrichtung ist offensichtlich die Anwesenheit des zweiten Se-Atoms.

Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an beiden Zentrenatomen gleich groß ist, und dazwischen minimal. Wäre die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Zentrenkernen maximal und an den Donatoratomen minimal (Fall 3), so wäre nach Gl. (24) ein Tensorwinkel von $\Theta \approx 18^\circ$ zu erwarten. Trotz des einfachen Modells ist ein so großer

Fehler der Abschätzung, im Vergleich zu den experimentellen Daten, auszuschließen. Deshalb ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an beiden Zentrenatomen gleich groß und zwischen den Kernen minimal.

5.3.2. Der Paarzentrenplatz

Aus den bisherigen Informationen über die Defektwellenfunktion und aus den Shf-ENDOR-Daten soll im folgenden auf den Paarzentrenplatz geschlossen werden. In dem Siliziumgitter gibt es drei mögliche Zentrenplätze hoher Symmetrie für Paardefekte. Dies sind:

- (I) benachbarte Silizium-Gitterplätze
- (II) benachbarte Zwischengitterplätze
- (III) benachbarte Gitter-Zwischengitterplätze

Ein weiterer niedersymmetrischer Zwischengitterplatz soll nicht betrachtet werden, da seine Symmetrie nicht der aus Infrarotabsorptions- und ENDOR-Untersuchungen ermittelten entspricht.

Aus der bisherigen Analyse der ENDOR-Daten folgt, daß die Wellenfunktion des Zentrums vollkommen symmetrisch bezüglich einer (111)-Spiegelebene zwischen den beiden Zentrenkernen ist.

Wegen dieser Symmetrie der Defektwellenfunktion kann ein **Zwischengitter-Gitterplatz** (III) ausgeschlossen werden. Bei einer solchen Kombination ist eine asymmetrische Wellenfunktion des Paarzentrums zu erwarten. Der Fall (2) der vorangegangenen Diskussion der Zentrenwellenfunktion könnte eine solche Situation beschreiben.

Als weiterer möglicher Zentrenplatz sollen **benachbarte Zwischengitterplätze (II)** betrachtet werden. Die unmittelbaren Nachbarkerne sind die in Bild 35 mit (b) bezeich-

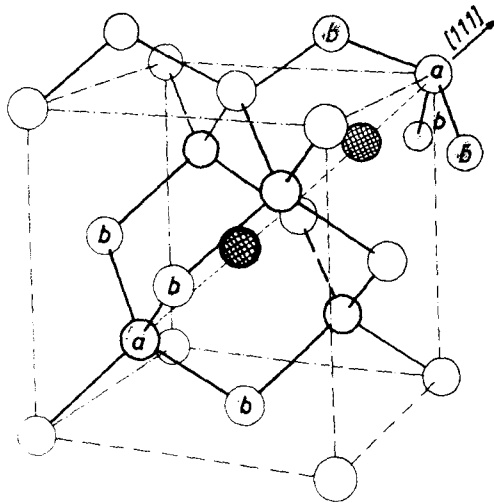


Bild 35: Silizium-Gittermodell für einen interstitiellen Chalkogenpaardefekt. Die nächsten Nachbarn des Defekts sind entsprechend ihres Symmetrietyps (Kap. 4.2.1.) mit "a" und "b" gekennzeichnet.

neten. Diese Nachbarkerne zeigen die experimentell gefundene Symmetrie der größten Si-Hf-Wechselwirkung. Zusätzlich existiert aber ein weiterer Si-Kern des Symmetrietyps (a) in der nächsten Nachbarschaft (Kerne (a)). Eine solche Silizium-Nachbarschale wurde aber in der gesamten analysierten ENDOR-Winkelabhängigkeit weder für $\text{Si}:(\text{S}-\text{S})^+$ noch für $\text{Si}:(\text{Se}-\text{Se})^+$ gefunden (vergleiche Tabelle 6). Die ge-

ringste Shf-Wechselwirkung deren Symmetrie noch eindeutig bestimmt werden konnte, war $a \approx 1$ MHz und $b \approx 0.03$ MHz.

Zunächst wäre zu erwarten, daß die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit diesem Nachbarkern in der Größenordnung der Kerne (b) in Bild 35 läge. Es ist aber auch eine Wellenfunktion vorstellbar, die für die Kerne (b) zu einer größeren Shf-Wechselwirkung führt, für den Kern (a) aber praktisch zu keiner isotropen Shf-Wechselwirkung. Dann sollte sich zumindest die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante abschätzen lassen.

Bei den isolierten Chalkogenen waren alle anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten größer als die entsprechenden Punktdipol-Wechselwirkungen, mit Ausnahme des [100]-Symmetrietyps. Für diesen wurde eine sehr kleine anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante gemessen (Se^+ : $b_{\text{exp}} < 0.003$ MHz). Die Punktdipolnäherung würde hier $b_{\text{dd}} = 0.1$ MHz ergeben. Dieser Nachbarkern ist aber nicht vergleichbar mit dem vorliegenden Fall eines Nachbarkerns in [111]-Richtung. Für solche Symmetrietypen war bei den isolierten Chalkogenen immer $b_{\text{exp}} > b_{\text{dd}}$. ENDOR-Untersuchungen an Aluminiumpaaren in Silizium ($\text{Al}_{\text{int}}^{++} - \text{Al}_{\text{sub}}^{-}$) [43] zeigten eine vergleichsweise große anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante für einen solchen [111]-Nachbarkern in der unmittelbaren Gitterumgebung des Defekts.

Unter diesen Voraussetzungen kann die anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante für den Kern (a) in der Punktdipolnäherung abgeschätzt werden. Es ergibt sich $b_{\text{dd}} \geq 0.6$ MHz.

Selbst bei einer isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten von annähernd Null hätte eine anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante mit einem minimalen $b \approx 0.6$ MHz innerhalb des aufgelösten Meßbereichs gelegen.

Unter den oben angeführten Voraussetzungen ist deshalb dieser Zentrenplatz sehr unwahrscheinlich.

Damit verbleiben als Zentrenplätze **benachbarte Gitterplätze (I)**. Die Gitterumgebung eines solchen Zentrums wird von Bild 36 wiedergegeben. In der unmittelbaren Defekturn-

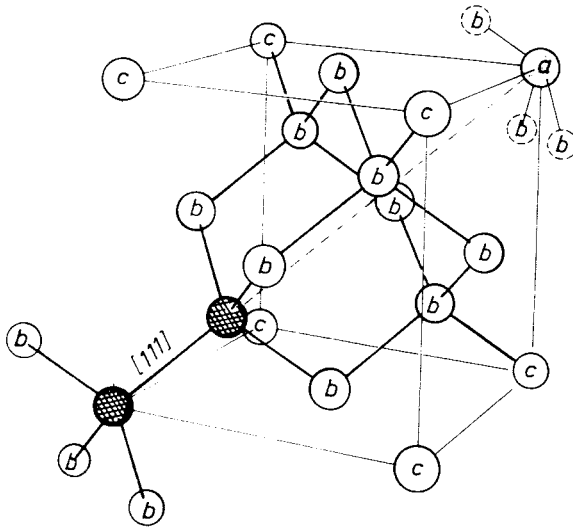


Bild 36: Siliziumgittermodell für einen substitutionellen Paardeffekt. "a", "b" und "c" sind die Symmetriertypen der Nachbarkerne, entsprechend Tab. 5.

gebung befinden sich 6 Si-Nachbarkerne. Diese besitzen exakt die experimentell ermittelte Symmetrie der größten Shf-Wechselwirkungskonstanten (vergl. Kap. 5.3.1.). In einem Abstand von 3 Si-Bindungslängen existiert ein Si-Nachbarkern des Symmetriertyps (a) (siehe Bild 36, Kern a). Eine Abschätzung in der Punktdipolnäherung würde hier eine minimale anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante von $b_{dd} \geq 0.02$ MHz liefern. Für eine solch kleine anisotrope Shf-Wechselwirkungskonstante war die Symmetrie der Nach-

barschalen nicht mehr eindeutig zu bestimmen (siehe Tabelle 6).

Die Shf-Wechselwirkungskonstanten sind kompatibel mit einem substitutionellen Einbau der Chalkogenpaare in das Siliziumgitter. Damit stehen die Shf-ENDOR-Daten im Einklang mit der Interpretationen von Infrarotabsorptionsuntersuchungen und den Voraussagen der Theorien von Weinert et al. [35] und Sankey et al. [29].

5.3.3. Diskussion der Shf-Wechselwirkungskonstanten von Chalkogenpaaren im LCAO-Bild

Auch bei Defekten niedriger Symmetrie, wie den Paarde-fekten, ist eine Zuordnung der Shf-ENDOR-Daten zu bestimmten Nachbarkernen ohne zusätzliche Informationen über den Verlauf der Defektwellenfunktion im Wirtskristall nicht möglich. Eine Theorie, die derartige Informationen liefern könnte existiert nicht. Deshalb soll die Interpretation der Shf-ENDOR-Daten in dem bereits bei den isolierten Chalkogendefekten verwendeten LCAO-Bild vorgenommen werden. Dort erlangte Erkenntnisse sollen zur Sicherung der Datenzuordnung bei den Paarde-fekten herangezogen werden.

Da die ENDOR-Daten und die Ergebnisse aus optischen Untersuchungen kompatibel mit dem Gitter-Gitterplatz für die Chalkogene sind, wird in der folgenden Diskussion dieser Zentrenplatz betrachtet.

Auch hier sollen zunächst Spindichteberechnungen einen Überblick über die Spindichteverteilung im Siliziumgitter vermitteln.

Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Nachbarkernen erfolgt nach genau denselben Kriterien wie bei den isolierten Chalkogenen (Kap. 5.1.). Die aus den Shf-Wechselwirkungskonstanten berechneten Spindichten werden unter Berücksichtigung der jeweiligen

Symmetrietypen nach einem monotonen Abfall über dem Abstand vom Zentrum geordnet. Im Detail wird diese Zuordnung im Anschluß diskutiert.

In Tabelle 10 sind für einen groben Überblick die Spindichten am Zentrum und an den Si-Liganden der ersten 7 Nachbarschalen zusammengefaßt. Für die Wechselwirkung mit den nächsten Si-Liganden sind die Spindichten in den s- und den p-Orbitalen der Si-Nachbarn separat angegeben. Die Spindichten am Zentrum wurden einer Arbeit von Wörner et al. [21] entnommen. Dort wurde die Spindichte an den Zentralkernen aus einem Vergleich der Hf-Wechselwirkungskonstanten mit dem isolierten Se^+ -Zentrum abgeschätzt.

Defekt	Spindichte in %				Donatorniveau in meV
	Zentrum	1. Nachbarschale isotrope Shf-Wechselwirkung	anisotrope	2. bis 7. Nachbar- schale	
$(\text{S-S})^+$	6	3.5	29.0	21.9	E_C-370
$(\text{Se-Se})^+$	6	3.1	32.3	23.4	E_C-389

Tabelle 10: Nach Gl. (18) berechnete Spindichten. Die Daten für das Zentrum sind der Veröffentlichung von Wörner et al. [22] entnommen. Die Donatorniveaus sind von Janzén et al. [44].

Innerhalb der ersten 7 Nachbarschalen findet man für das Schwefelpaar 60.4 % der Spindichte, für das Selenpaar 64 %. Wie erwartet, nimmt die Delokalisierung der Spindichte mit der Tiefe der Störstelle ab. An den nächsten Nachbarn des Zentrums ist der größte Anteil der aus den

Meßdaten errechneten Spindichte lokalisiert. Fast die gesamte Spindichte der ersten Nachbarschale befindet sich in den p-Orbitalen der Si-Liganden (anisotrope Shf-Wechselwirkung). In den s-Orbitalen der Si-Liganden (isotrope Shf-Wechselwirkung) findet sich dagegen nur ein kleiner Anteil der gesamten Spindichte. Die Zentralkerne des Paardefekts tragen nur 6 % der Spindichte. Offensichtlich ist die Wellenfunktion des Paardefekts antibindend, wie schon in Kap. 3.1. gezeigt wurde.

Wie bei den Monomeren, ist auch bei den Paardefekten die aus den Shf-Wechselwirkungskonstanten errechnete Spindichte innerhalb weniger Gitterabstände in der unmittelbaren Nachbarschaft der Störstelle lokalisiert. Damit sind die in Kap. 5.1. gemachten Voraussetzungen für die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten im LCAO-Bild erfüllt.

In Bild 37 ist der Verlauf der Spindichte nach Gl. (18) für den substitutionellen Paarzentrenplatz aufgetragen. Den nächsten Si-Liganden (in Bild 22 mit Nachbarschale 1 gekennzeichnet) wird die größte gemessene Shf-Wechselwirkung (Tabelle 6, Zeile 2) zugeordnet.

Die weitere Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten zu Nachbarschalen erfolgt nach den oben angegebenen Kriterien. Wie bei den Monomeren sichern die Shf-Tensorwinkel die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten.

Mit zwei Ausnahmen findet man eine gut erfüllte exponentielle Abhängigkeit der Spindichte vom Zentrenabstand. Der 4. Nachbarschale muß eine vergleichsweise geringe Spindichte zugeordnet werden. Die Kerne dieser Schale liegen von den Defektatomen aus gesehen in [100]-Richtungen. Für solche Nachbarkerne ist aufgrund der symmetrischen Defektwellenfunktion (Kap. 5.3.1.) ein Tensorwinkel von

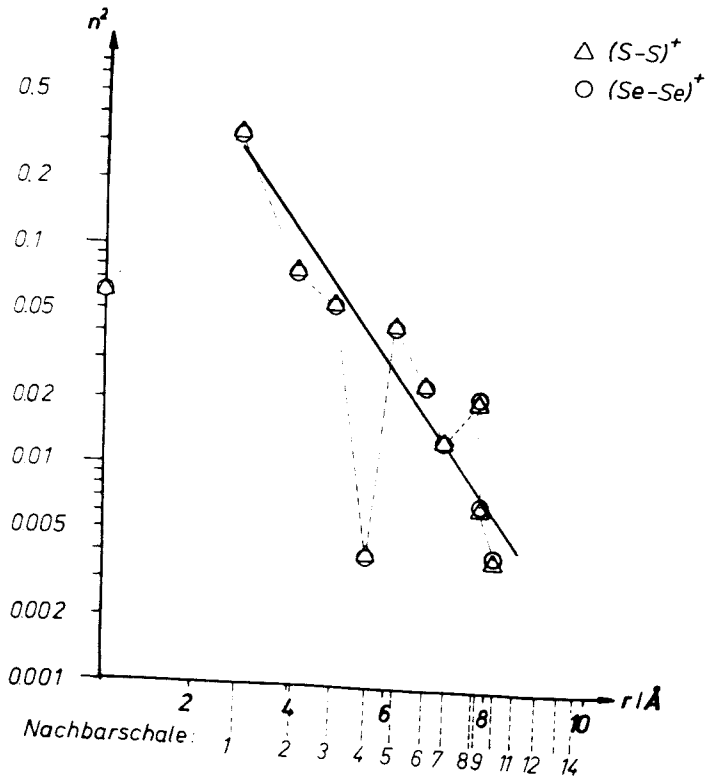


Bild 37: Nach dem LCAO-Bild berechnete Spindichten für die substitutionellen Schwefel- und Selenpaarzentren in Silizium. Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten erfolgte nach den in Kap. 5.1. angegebenen Kriterien.

$\theta \approx 90^\circ$ zu erwarten. Diese Schale entspricht dem [100]-Symmetrietyp der Monomere. Auch dort mußte einer solchen

Nachbarschale eine geringe Spindichte zugeordnet werden. Da innerhalb des Bereichs, in dem die exakte Bestimmung der Tensorwinkel möglich war, eine Wechselwirkung dieser Symmetrie nicht gefunden wurde, können die Wechselwirkungskonstanten nur kleiner als $a \approx 1$ MHz und $b \approx 0.03$ MHz sein.

In der 8. Nachbarschale ergibt sich in dem LCAO-Bild eine im Vergleich zu den benachbarten Schalen hohe Spindichte. Der Grund dafür ist die große Anzahl von Kernen in dieser Schale (vergleiche Tab. 5).

Der identische Verlauf der Spindichten für $(S-S)^+$ und $(Se-Se)^+$ läßt vermuten, daß beide Chalkogenpaare denselben Zentrenplatz besetzen.

5.3.4. Zusammenfassung

Die paramagnetischen Chalkogenpaardefekte in Silizium sind exakt in einer $[111]$ -Kristallrichtung orientiert. Die Wellenfunktion der Chalkogenpaare ist symmetrisch bezüglich einer (111) -Ebene zwischen den beiden Zentrenkernen. Aus der ENDOR-Analyse folgt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an beiden Chalkogenkernen exakt gleich groß ist. Sie ist maximal an den Zentrenkernen und minimal zwischen den Kernen.

Für die Verteilung der Spindichte bestimmten Silizium-der Shf -Wechselwirkungskonstanten zu bestimmten Siliziumnachbarkernen in einem LCAO-Bild vorgeschlagen. Die Verteilung der Spindichte im Siliziumkristall ist für beide Paarzentren nahezu gleich und besitzt eine Envelope mit exponentiellem Abfall über dem Abstand vom Zentrum. Dar aus kann geschlossen werden, daß beide Paardefekte denselben Zentrenplatz im Siliziumgitter besetzen.

Die ENDOR-Daten sind kompatibel mit dem substitutionellen Einbau der Chalkogenpaare in das Siliziumgitter.

5.4. Vergleich tiefer substitutioneller Störstellen in Silizium im LCAO-Bild

Die Interpretation der Shf-Wechselwirkungskonstanten in dem LCAO-Bild lieferte für die Chalkogenstörstellen einen qualitativen Überblick über die Verteilung der Spindichte im Siliziumgitter. Vergleicht man die Shf-Wechselwirkungskonstanten der Monomere und Paardekte in Tabelle 4 und 6, so ist eine große Ähnlichkeit der Wechselwirkungskonstanten festzustellen. In dem LCAO-Bild bietet sich ein anschaulicher Vergleich beider an.

Ein Vergleich der Chalkogendefekte im LCAO-Bild mit anderen tiefen substitutionellen Störstellen soll dieses Kapitel abschließen.

5.4.1. Gegenüberstellung von isolierten Chalkogenen und Chalkogenpaaren

Ein Vergleich der Spindichteverteilungen im Siliziumgitter zwischen den isolierten Chalkogendefekten und den Paardekten ist interessant für die Frage, inwieweit sich die Spindichteverteilung bei einer Symmetrierniedrigung ändert.

Für Paardekte im Siliziumgitter sind die Symmetrien der Nachbarschalen und deren Abstände vom Zentrum andere als für die Monomere. Deshalb ist ein direkter Vergleich der Bilder 30 und 37 nicht sinnvoll.

Das Siliziumgitter mit einem substitutionellen Paarzentrum ist bezüglich einer (111)-Spiegelebene zwischen den beiden Zentrenatomen symmetrisch. Aus diesem Grund sollte sich im LCAO-Bild die Spindichteverteilung im Siliziumgitter auch als eine Überlagerung zweier monomerer Defekte,

zentriert an jeweils einem der Zentrenatome, darstellen lassen. Auf diese Weise findet man die Spindichtevertellung des Paarzentrums in den Nachbarschalen, die den Symmetrietypen der isolierten Defekte entsprechen. In dieser Darstellung bleibt die relative Geometrie unbeeinflusst. Die Nachbarschalen des Paardefekts werden zu den Schalen des hochsymmetrischen Monomeres zusammengefaßt, aus denen sie ursprünglich durch Symmetrierniedrigung entstanden sind.

Im Vergleich zu den Monomeren findet man bei den Paarde-fekten innerhalb einer Schale eine reduzierte Kernanzahl. In der unmittelbaren Gitterumgebung des Monomeres befinden sich vier Siliziumkerne. Bei den Paarde-fekten findet man in diesem Bild dagegen drei Siliziumkerne. Für einen direkten Vergleich beider Defekttypen wird deshalb die Kernanzahl auf die der Monomere normiert.

Bild 38 zeigt den auf diese Weise erstellten Verlauf der Spindichte für das isolierte Selenzentrum und das Selenpaar. Für beide Defekttypen findet man nahezu denselben Verlauf der Spindichte. Die ausgeprägten Maxima und Minima der Spindichtevertellung finden sich an denselben Nachbarschalen. Große Unterschiede findet man, abgesehen vom Zentrum, nur in der 1. Nachbarschale.

Die, im Vergleich zu den Monomeren, geringere Spindichte an den ersten Si-Nachbarn der Paarde-fekte kann qualitativ anhand eines einfachen Bildes verstanden werden. Da der wesentliche Anteil der Spindichte aus der anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten bestimmt wird, soll nur diese betrachtet werden. Bei den isolierten Chalkogen-defekten führt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den nächsten Nachbarn zu einer anisotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten von $b \approx 12$ MHz. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist bei den Paarde-fekten an

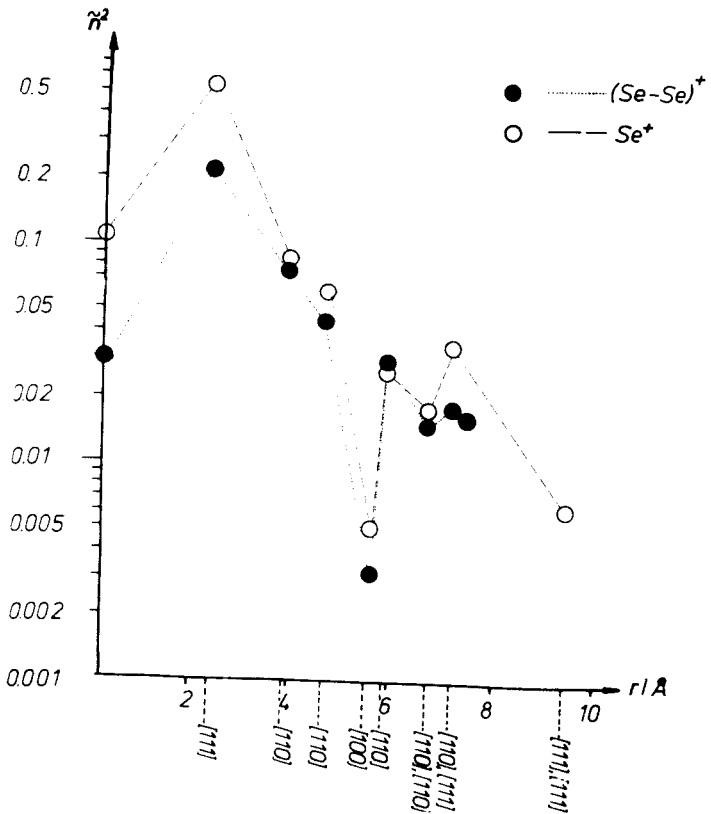


Bild 38: Normierte Spindichte des Selenpaardefekts und des isolierten Selenzentrums. Zur Normierung siehe Text. Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten erfolgte nach den in Kap. 5.1. angegebenen Kriterien.

beiden Zentralatomen exakt gleich groß (Kap. 5.3.1.). Damit erhält man an einem der Zentralkerne nur die Hälfte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Vergleich zu den Monomeren. Dies führt zu einer Reduzierung der Wechselwirkungskonstanten, im Vergleich zu den Monomeren, auf die Hälfte.

Es wurde bei den Paardefekten eine Wechselwirkungskonstante von $b \approx 5$ MHz gemessen, was mit obiger Abschätzung recht gut übereinstimmt.

In dem LCAO-Bild führt ein Übergang von isolierten Chalkogendefekten zu Paardefekten nur innerhalb der unmittelbaren Gitterumgebung der Defekte zu einer wesentlichen Änderung der Spindichte. Die Anwesenheit eines weiteren Chalkogenatoms (welches dann zu dem Paarzentrum führt) ist für die Spindichten an entfernten Nachbarschalen ohne Bedeutung.

5.4.2. Vergleich zwischen Chalkogendefekten und den Gitterleerstellen

Ein Vergleich von Chalkogendefekten im LCAO-Bild mit anderen tiefen substitutionellen Störstellen ist nur mit Einschränkungen möglich. Andere Symmetrien und elektronische Strukturen der Defekte können im LCAO-Bild zwar verglichen werden, aber Rückschlüsse auf die Defektwellenfunktionen oder gar den Zentrenplatz sollten aus dem Vergleich der Spindichteverläufe nur mit größter Vorsicht gezogen werden.

Bislang wurden nur an wenigen tiefen substitutionellen Störstellen ENDOR-Untersuchungen durchgeführt. Neben den Chalkogenen sind dies die Gitterleerstellen.

5.4.2.1. Isolierte Chalkogendefekte und Gitterleerstelle

Die negativ geladene Gitterleerstelle (V^-) in Silizium wurde von Sprenger et al. [46] mit der ENDOR-Methode untersucht. Wegen der im Vergleich zu den isolierten Chalkogen-

defekten niedrigeren Symmetrie der Gitterleerstelle (C_{2v}) wird in dem LCAO-Bild die Zuordnung der Shf-Daten in der unmittelbaren Gitterumgebung des Defekts vereinfacht. Nach den in Kap. 5.1. angegebenen Kriterien sind die Shf-ENDOR-Daten für die Gitterleerstelle den Siliziumliganden zugeordnet worden.

Bild 39 zeigt die Spindichten an den Siliziumliganden nach Gl. 18 für den Leerstellendefekt. Zum Vergleich ist der Verlauf der Spindichte für das isolierte Selenzentrum aus Bild 30 eingezeichnet. Der exponentielle Abfall der Spindichte über dem Abstand vom Zentrum ist für beide Defekte nahezu identisch.

Obwohl die Symmetrie und die elektronische Struktur beider Störstellen unterschiedlich sind, ist der Verlauf der Spindichte sehr ähnlich. Insbesondere findet man für beide Defekte ein Minimum der Spindichte in der Nachbarschale der $[100]$ -Symmetrie (4. Schale). Auch die vergleichsweise hohe Spindichte in der zweiten $[111]$ -Schale (7. Nachbarschale) findet sich bei der Gitterleerstelle wieder.

5.4.2.2. Chalkogenpaardefekte und Gitterleerstellenpaar

ENDOR-Untersuchungen für den positiven und negativen Ladungszustand der Leerstellenpaare ($[47]$, $[48]$) weisen nur geringfügig unterschiedliche Shf-Wechselwirkungskonstanten für beide Defekte auf. Für den Vergleich des Gitterleerstellenpaars im LCAO-Bild wurde der negative Ladungszustand gewählt, da hier die Anzahl aufgelöster Nachbarschalen größer ist.

Die Shf-Wechselwirkungskonstanten des Gitterleerstellenpaars können nach Kap. 5.1. den Si-Liganden zugeordnet

werden. Eine solche Zuordnung ist in Bild 40 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in diesem Bild die Spindichten des $(\text{Se}-\text{Se})^+$ -Paares an den Si-Liganden eingetragen.

Nach dieser Auftragung ist die Delokalisierung der Spindichte für die Chalkogenpaare geringfügig größer als für das Leerstellenpaar. Die Maxima und Minima des Spindichteverlaufs der Leerstellenpaare sind weniger stark ausgeprägt als für das Selenpaar. In der 4. Nachbarschale des Gitterleerstellenpaares ist das Minimum der Spindichte aber deutlich erkennbar.

Weitergehende Interpretationen der Spindichteverläufe dieser unterschiedlichen Defekte würden dem einfachen LCAO-Bild nicht gerecht werden. Das LCAO-Bild sollte lediglich einen qualitativen Überblick über die Verteilung der Spindichte im Siliziumgitter geben.

Für die hier gezeigten Bilder der Spindichteverteilungen tiefer substitutioneller Defekte findet man Gemeinsamkeiten, die für die Zuordnung von Shf-Wechselwirkungskonstanten zu Nachbarkernen hilfreich sein können. Im LCAO-Bild ist bei allen diesen Defekten der Abfall der Spindichte innerhalb der ersten vier Nachbarschalen monoton. An Nachbarkernen des [100]-Symmetrietyps ist die Spindichte im Vergleich zu den benachbarten Schalen gering. Mit Ausnahme der Gitterleerstellenpaare findet man in der zweiten Schale des [111]-Symmetrietyps (7. Schale der Monomere) eine vergleichsweise hohe Spindichte.

Inwieweit diese Gemeinsamkeiten auch für andere substitutionelle Defekte gelten können nur weitere Experimente zeigen.

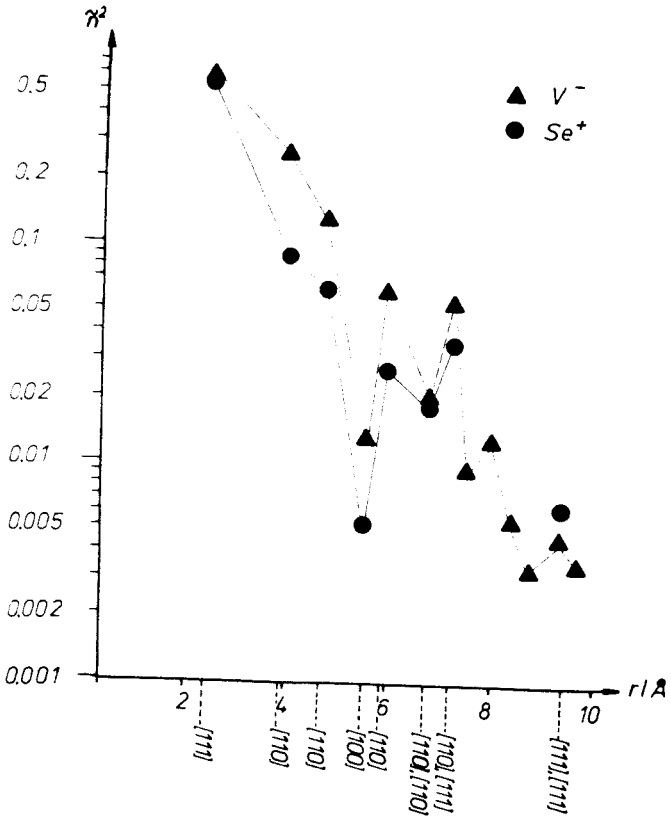


Bild 39: Spindichteverteilung für das Se^+ -Zentrum und die negativ geladene Gitterleerstelle (V^-). Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten erfolgte nach den in Kap. 5.1. angegebenen Kriterien.

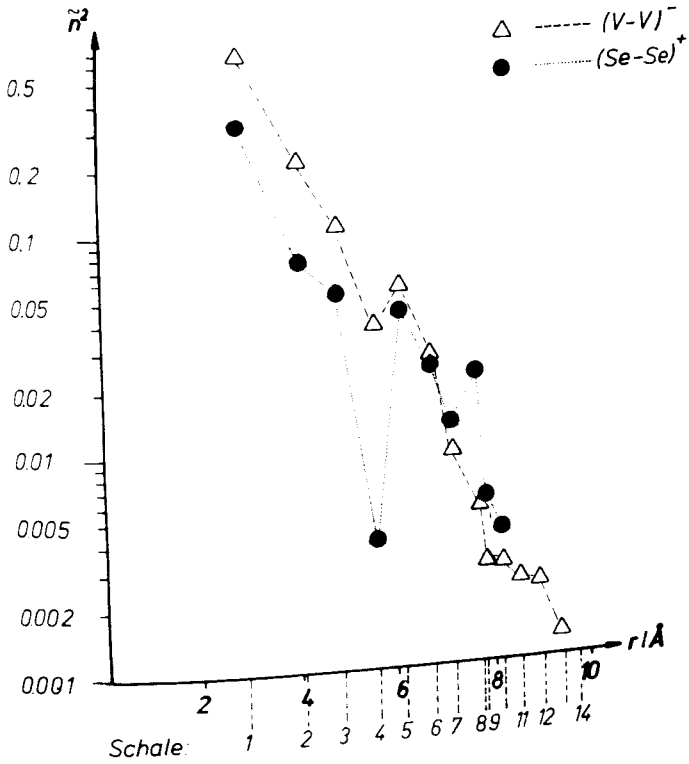


Bild 40: Spindichtevertellung für das Selenpaar und das negativ geladene Gitterleerstellenpaar. Die Zuordnung der Shf-Wechselwirkungskonstanten erfolgte nach den in Kap. 5.1. angegebenen Kriterien

6. Zusammenfassung

Mittels der Photo-ESR- und ENDOR-Methoden sind das substitutionelle isolierte Schwefelzentrum und der Schwefelpaardefekt mit den aus Infrarotabsorptionsuntersuchungen bekannten Defekten korreliert worden. Sowohl für die isolierten Chalkogendefekte, als auch für die Paardefekte konnten die aus Infrarotabsorptionsmessungen bekannten Symmetrien der Defekte mit der ENDOR-Methode bestätigt werden. Der Elektronenspin ist $S = 1/2$ für die Mono- und Dimere.

Mit den ENDOR-Untersuchungen an dem isolierten Selendefekt liegen jetzt für eine geschlossenen Stoffgruppe (S, Se, Te), die in Silizium tiefe Störstellen bildet, Daten für eine atomistische Strukturanalyse vor.

Die experimentellen Daten werden als Spindichten in einem LCAO-Bild diskutiert. Bei der ENDOR-Analyse besteht das prinzipielle Problem, Shf-Wechselwirkungskonstanten bestimmten Nachbarkernabständen nicht zuordnen zu können. In einem LCAO-Bild wird eine solche Zuordnung nach bestimmten Vorgaben vorgenommen. Es wird davon ausgegangen, daß die Spindichte in ausgezeichneten Richtungen im Kristall ([111], (110)) monoton mit dem Abstand vom Zentrum abnimmt.

Eine exponentielle Abhängigkeit der Spindichte über dem Abstand vom Zentrum ist sehr gut erfüllt. Für die [111]-Nachbarkerne ist der exponentielle Abfall unabhängig vom Chalkogendefekt. Bei den (110)-Nachkernen findet man einen Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der Grundzustände der drei Chalkogene und dem exponentiellen Abfall der Spindichte. Mit der Annäherung der Grundzustände an das Siliziumleitungsband nimmt die Delokalisierung der Spindichte innerhalb der Gruppe der Chalkogene zu.

Alle drei Chalkogene weisen eine sehr ähnliche Spindichteverteilung im LCAO-Bild auf.

In einer Theorie von Kane werden Ladungsdichten an den Siliziumnachbarkernen berechnet. Ein Vergleich mit den Meßdaten zeigt aber, daß diese von der Theorie nicht richtig wiedergegeben werden.

Nur, wenn die Shf-Wechselwirkungskonstanten nach dem LCAO-Bild zugeordnet werden, kann die Zuordnung der isotropen Shf-Wechselwirkungskonstanten nach einer Theorie von Ren et al. bestätigt werden. Eine Zuordnung allein nach dieser Theorie ist nicht zweifelsfrei möglich.

An den Chalkogenpaaren (S-S)⁺ und (Se-Se)⁺ wurden erstmals ENDOR-Untersuchungen durchgeführt. Tellurpaare konnten mit den Methoden der magnetischen Resonanz nicht nachgewiesen werden.

Aus der ENDOR-Analyse folgen zunächst detaillierte Aussagen über die Wellenfunktion an den Zentralkernen. Das Paarzentrum ist exakt in [111]-Richtung orientiert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ist an den beiden Zentralkernen exakt gleich groß, und zwischen den Kernen minimal.

Es kann gezeigt werden, daß die ENDOR-Daten kompatibel mit dem substitutionellen Einbau der Chalkogenpaare in das Siliziumgitter sind.

Die Shf-Wechselwirkungskonstanten werden nach denselben Kriterien wie bei den isolierten Chalkogenen in einem LCAO-Bild den Si-Nachbarkernen zugeordnet. Beide Chalkogenpaare haben in dem LCAO-Bild sehr ähnliche Spindichteverteilungen.

Ein Vergleich der Monomere mit den Paardeфекten zeigt, einen nahezu identischen Verlauf der Spindichte im Si-Gitter. Die Symmetrierniedrigung durch Hinzufügen eines weiteren Chalkogenatoms zu dem Monomere führt nur in der unmittelbaren Gitterumgebung des Defekts zu einer Änderung

der Spindichte. In dem LCAO-Bild kann der Paardeфект als die Überlagerung zweier LCAO-Bilder der Monomere, zentriert an den beiden Defektatomen des Paardeфекts, betrachtet werden.

Andere tiefe Störstellen in Silizium, die Gitterleerstellen, zeigen den Chalkogenstörstellen sehr ähnliche Verläufe der Spindichten im LCAO-Bild, obwohl diese Defekte eine andere atomistische Struktur aufweisen.

Trotz der begrenzten Auswahl mit ENDOR untersuchter tiefer Störstellen in Silizium, sind aus den LCAO-Bildern typische Merkmale der Spindichteverteilung solcher Störstellen zu entnehmen.

7. Ausblick

Die Chalkogene in Silizium zeigen eine starke Tendenz zur Bildung von Paardefekten und Komplexen, in die auch andere Verunreinigungen mit einbezogen werden können.

In Selen-diffundierten Siliziumkristallen wurde ein bisher unbekanntes Selen-Eisen-Paar identifiziert (siehe Anhang I). Wegen der zu geringen Defektkonzentration waren ENDOR-Untersuchungen bisher nicht erfolgreich. Aus einer möglichen Metastabilität des Defekts [50] könnten für die ENDOR-Methode hilfreiche Kriterien für die Zuordnung der Wechselwirkungskonstanten zu Nachbarschalen abgeleitet werden.

Infrarotabsorptionsuntersuchungen von Swartz et al. [17] und Diffusionsuntersuchungen von Wagner et al. [15] zeigten in Schwefel- und Selen-diffundierten Kristallen außer isolierten Chalkogen- und Paardefekten auch Komplexe mit unbekannter Struktur. Im Gegensatz zu den aus Infrarotabsorption bestimmten relativen Konzentrationen solcher Komplexe (Tabelle 2) waren diese mit den magnetischen Resonanzmethoden nicht nachweisbar. Zum weiteren Verständnis der technologisch bedeutenden Komplexbildung würden ENDOR-Untersuchungen wertvolle Informationen beitragen.

In Schwefel-diffundierten Siliziumkristallen wurden außer dem isolierten substitutionellen Schwefelzentrum und dem Paardefekt ENDOR-Linien eines weiteren unbekanntes Schwefeldefekts nachgewiesen. Aus der Symmetrie der Wechselwirkungen muß auf einen isolierten Defekt geschlossen werden, der einen Zentrenplatz mit T_d -Symmetrie besitzt. Weder der elektronische g -Faktor, noch die ermittelten Shf-Wechselwirkungskonstanten, können einem schon bekannten Defekt zugeordnet werden. Photo-ENDOR-Untersuchungen waren wegen der zu geringen Intensität der ENDOR-Linien nicht

erfolgreich. Möglicherweise handelt es sich hier um einen isolierten interstitiellen Schwefeldefekt. Mittels der ENDOR-Methode gelang es bisher nicht, ein vollständiges Bild der Wechselwirkungen zu erstellen. Sollte tatsächlich ein solcher Defekt vorliegen, ergäben sich durch die ENDOR-Analyse weitere wertvolle Hinweise zur Unterscheidung substitutioneller und interstitieller Zentrenplätze in Silizium.

Der Experimentator ist auf solche Hinweise aus Untersuchungen einer möglichst großen Anzahl unterschiedlicher Defekte angewiesen, da bisher keine Theorie in der Lage ist, die atomistische Struktur tiefer Störstellen in befriedigender Weise zu beschreiben. Andererseits bietet aber die Korrelationsmeßtechnik (Kap. 3.) die Möglichkeit, Ergebnisse anderer Untersuchungen für eine Analyse der ENDOR-Daten zu nutzen. Damit kann dem Theoretiker eine Vielzahl experimenteller Daten eines Defekts zum Test einer Theorie zur Verfügung gestellt werden.

Anhang

I. Das Selen-Eisen-Paar

In hochreinen Selen-diffundierten Siliziumkristallen [36] konnten außer dem isolierten Se^+ -Defekt und dem Selen-paar weitere paramagnetische Defekte nachgewiesen werden.

Ohne optische Bestrahlung des Kristalls lagen Se^+ - und $(\text{Se-Se})^+$ -ESR-Linien geringer Intensität und Fe^0 - und Fe^+ -ESR-Linien großer Intensität vor. Die Identifizierung der Selendefekte gelang über die Hf-Aufspaltung und die elektronischen g-Faktoren (Kap. 3.2.). Das Fe^0 -Zentrum konnte einerseits durch seinen g_e -Faktor ($g_e = 2.007$), andererseits durch Si-Liganden-Wechselwirkungen die mittels ENDOR bestimmt und mit bekannten ENDOR-Untersuchungen [51] verglichen wurden. Der Fe^+ -Defekt wurde allein durch seinen g_e -Faktor ($g_e = 3.524$) identifiziert.

Bei optischer Bestrahlung mit einer Energie von $h\nu > 1.17$ eV (Si-Bandlücke) verringerte sich die Intensität der Fe^0 -ESR-Linie, die Fe^+ -Resonanz wurde völlig ausgelöscht. Die Intensitäten der Chalkogen-ESR-Linien nahmen zu. Zusätzlich konnten neue, stark winkelabhängige ESR-Linien nachgewiesen werden. Diese neuen Linien wurden nur in Si-Kristallen beobachtet, die sowohl Fe-Zentren als auch Se-Zentren enthielten. Kristalle, die nur eines der beiden Elemente enthielten, zeigten dieses Spektrum nicht.

Aus dem winkelabhängigen ESR-Spektrum (Bild 41) des neuen Defekts mit trigonaler Symmetrie wird deshalb auf ein Selen-Eisen-Paar geschlossen.

Tabelle 11 zeigt einen Vergleich bekannter Paardeffekte in Silizium mit trigonaler Symmetrie, die Eisen enthalten.

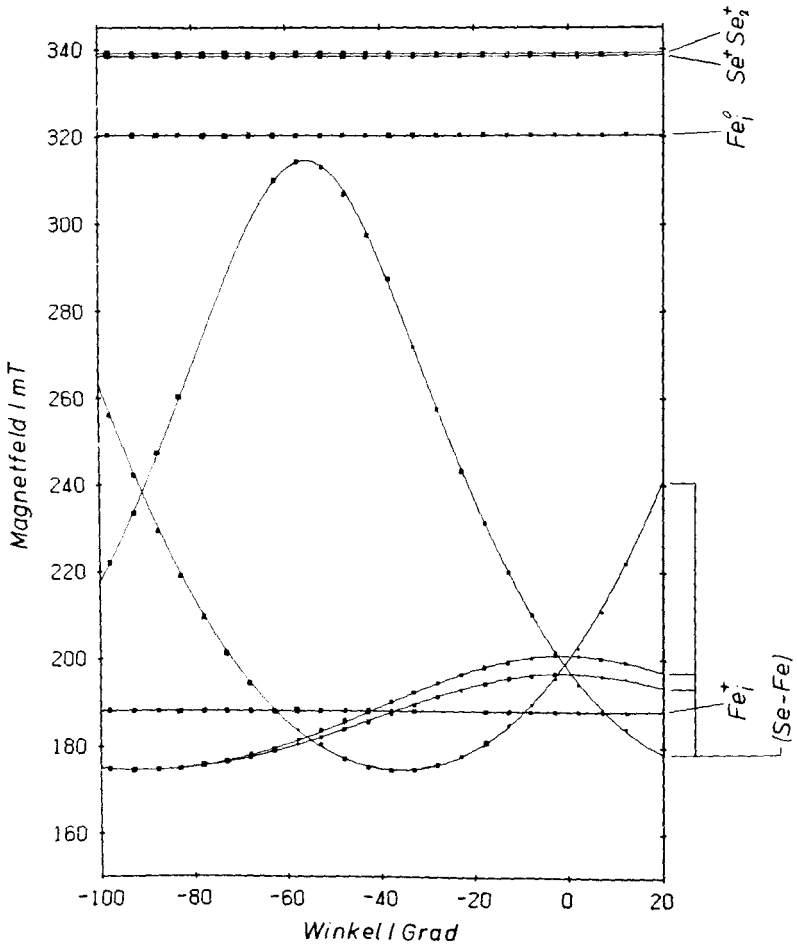


Bild 41: ESR-Winkelabhängigkeit des (Se-Fe)-Paares. Das (Se-Fe)-Paar und die Se-Zentren sind nur bei zusätzlicher optischer Bestrahlung des Siliziumkristalls nachweisbar. Gleichzeitig verringert sich die Intensität der Fe^0 -ESR-Linie. Die Fe^+ -ESR-Linie wird völlig ausgelöscht.

Typisch für diese Defekte in Silizium sind die stark anisotropen g_e -Tensoren. Die letzte Zeile der Tabelle enthält die g_e -Faktoren des Se-Fe-Defekts.

Paardefekt	Ref.	g_{\parallel}	g_{\perp}
Fe-Ga	[52]	5.087	2.530
Fe-B	[53]	2.068	4.090
Fe-Al	[54]	6.389	1.138
Fe-Se		3.797	2.107

Tabelle 11: Elektronische g -Faktoren für Fe-X-Paardefekte in Silizium mit trigonaler Symmetrie. Der experimentelle Fehler bei der Bestimmung des g -Tensors für das Fe-Se-Paar war (± 0.002).

Ludwig veröffentlichte drei verschiedene Eisen-Schwefelpaare [13], deren Symmetrie aber niedriger war, als die des hier vorgestellten Se-Fe-Paars. Ihre g_e -Faktoren sind deshalb nicht in Tabelle 11 aufgenommen.

Die Änderung des ESR-Spektrums bei optischer Bestrahlung kann verstanden werden, wenn das Fermi-niveau FN (Bild 42) oberhalb der Fe^0 und Fe^+ -Grundzustandsenergieniveaus in der Silizium-Bandlücke liegt. Damit sind die Energieniveaus der Fe-Zentren besetzt und mit ESR nachweisbar.

Bei optischer Einstrahlung mit einer Energie von der Größenordnung der Si-Bandlücke erfolgt eine Besetzungsänderung der Defektenergieniveaus in der Silizium-Bandlücke. Die Fe-Niveaus werden entleert. Gleichzeitig werden die Se^{+} , $(Se-Se)^+$ - und $(Se-Fe)$ -Niveaus besetzt. Mit ESR sind dann die Chalkogendefekte und das $(Se-Fe)$ -Paar nachweisbar. Aus der Analyse folgt, daß das $(Se-Fe)$ -Energieniveau nicht tiefer als $E_C - 0.56$ eV liegen kann.

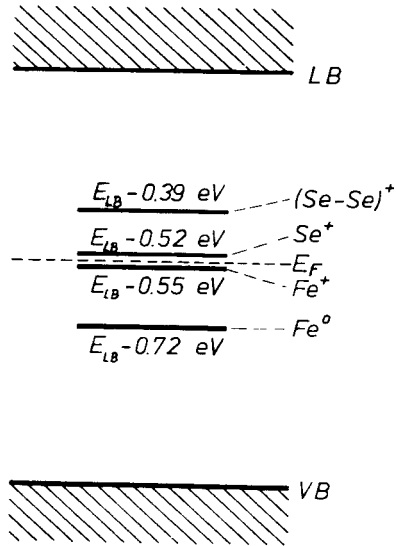


Bild 42: Energetische Lage der Grundzustandsniveaus für die Zentren aus Bild 41. Die Lage des (Se-Fe) -Niveaus ist unbekannt. E_F ist das Fermi-niveau.

ENDOR-Untersuchungen an diesem Paardeфект waren bisher nicht erfolgreich, sodaß keine weiteren Aussagen über den Elektronenspin und die Struktur des Defekts möglich sind. Ebenso wurde eine mögliche Bistabilität, wie sie für zahlreiche Übergangsmetallpaare bekannt ist (z.B. [50] und Sekundärzitate dort), nicht untersucht.

II. Unbekannter Schwefeldefekt

In einem Schwefel-dotiertem Siliziumkristall konnte neben dem substitutionellen isolierten Schwefeldefekt und dem Paardeffekt ein weiteres bisher unbekanntes Zentrum mit der ENDOR-Methode nachgewiesen werden.

Zwei Silizium-Nachbarschalen konnten untersucht und analysiert werden. Die Symmetrietypen beider Schalen sind die von isolierten Defekten in Silizium bekannten [111]- und (110)-Symmetrien. In Tabelle 12 sind die Shf-Wechselwirkungskonstanten zusammengefaßt.

Die zu diesem Zentrum gehörigen ENDOR-Linien ließen sich innerhalb der sich überlagernden S^+ - und $(S-S)^+$ -ESR-Linien nachweisen (vergleiche Bild 16). Ein zu dem Zentrum gehöriges ESR-Spektrum war nicht aufgelöst. Der elektromagnetische g-Faktor sollte dem des S^+ bzw. $(S-S)^+$ -Defekts entsprechen. Bislang ist kein Defekt in Silizium bekannt, dessen Shf-Wechselwirkungen und g-Faktor mit dem hier untersuchten kompatibel ist.

Möglicherweise ist dieser Defekt ein interstitielles Schwefelatom.

Typ	a/MHz	b/MHz	b'/MHz	θ /Grad
111	9.09	0.57		
110	8.30	0.65	0.09	52

Tabelle 12: Shf-Wechselwirkungskonstanten eines unbekanntem Defekts in einem Schwefel-dotierten Siliziumkristall. Der experimentelle Fehler ist $f=\pm 10$ KHz und $\theta=\pm 2^\circ$.

Zur Identifizierung des Defekts sind weitere Untersuchungen mittels der ENDOR- und Photo-ENDOR-Methode notwendig.

Literaturliste

- [1] A. Abragam und B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford, N.Y., 1970)
- [2] G. E. Pake und T. L. Estle, The Physical Principles of Elektron Paramagnetic Resonance (Benjamin, Reading, Mass., 1973)
- [3] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance with Examples from Solid State Physics, (Harper and Row, N.Y., 1963)
- [4] S. Geschwind, Elektron Paramagnetic Resonance (Plenum Press, N.Y., 1972)
- [5] G. Feher, Phys. Rev. 103, 834 (1956)
- [6] C. Kevan und W. Kispert, Electron Spin Double Resonance Spectroscopy (J. Wiley & Sons, N.Y., 1976)
- [7] H. Seidel, Habilitationsschrift, Stuttgart (1966)
- [8] J. R. Niklas, Habilitationsschrift, Paderborn (1983)
- [9] J. Hage, Diplomarbeit, Paderborn (1983)
- [10] S. Greulich-Weber, Diplomarbeit, Paderborn (1982)
- [11] H. Ziegler, Univ. Paderborn
- [12] G. Heder, Dissertation, Paderborn (1979)
- [13] G. W. Ludwig, Phys. Rev. 137, A1521 (1965)
- [14] H. G. Grimmeiss, E. Janzen, H. Ennen, O. F. Schirmer, J. Schneider, R. Wörner, C. Holm, E. Sirtl, P. Wagner Phys. Rev. B 24, 4571 (1981)
- [15] Chalcogens as Point Defects in Silicon
P. Wagner, C. Holm, E. Sirtl, R. Oeder, W. Zulehner
Festkörperprobleme: Advances in Solid State Physics,
ed. P. Grosse (Vieweg, Braunschweig, 1984) Vol. XXIV,
p191
- [16] H. G. Grimmeiss, E. Janzen, K. Larson
Phys. Rev. B 25, 4 (1982)
- [17] J. C. Swartz, D. H. Lemmon, R. N. Thomas,
Solid State Commun., 36, pp 331-334

- [18] M. Kleverman, H. G. Grimmeiss, A. Litwin, E. Janzén, Phys.Rev. B 31, 6, 3659 (1985)
- [19] P. Wagner, C. Holm
Chalcogen Complexes in Silicon, 13 th International Conference on Defects in Semiconductors (1984)
- [20] S. D. Brotherton, M. J. King, G. J. Parker, J. Appl. Phys. 53 (7), (1981)
- [21] K. Hofmann, M. Schulz, Applied Physics A 33, (1984)
- [22] R. Wörner, O. F. Schirmer, Solid State Commun., 51, 169, pp665-669 (1984)
- [23] J.R. Niklas, J.-M. Spaeth, Solid State Commun. 46 121 (1983)
- [24] H. G. Grimmeiss und B. Sharstam, Phys. Rev. B 23, 1947 (1981)
- [25] M. Altarelli
Proceedings of the 16 th International Conference on the Physics of Semiconductors, Montpellier, 1982, Ref. 5, p 122
- [26] Shang Yuan Ren, Wei Min Hu, O. F. Sankey, J. D. Dow, Phys. Rev. B 26, 951 (1982)
- [27] J. Bernholc, N. O. Lipari, S. T. Pantelides, M. Scheffler, Phys. Rev. B 26, 10 (1982)
- [28] F. Beeler, M. Scheffler, O. Jepsen, O. Gunnarson
Proceedings of the Conference of the Materials Research Society in San Fransisco, April 1985
- [29] O. F. Sankey und J. D. Dow, Phys. Rev. B 27, 12 (1983)
- [30] W. E. Krag, W. H. Kleiner, H. J. Zeiger Phys. Rev. B 33, 12, 8304 (1986)
- [31] R. W. Jansen und O. F. Sankey, Phys. Rev. B 33, 6, 3994 (1986)
- [32] G. B. Bachelet, M. Schlüter und G. Baraff, Phys. Rev. B 27, 2545 (1983)
- [33] O. F. Schirmer und M. Scheffler, J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982)
- [34] E. O. Kane, Phys. Rev. B 31, 8, 5199 (1985)

- [35] C. Weinert und M. Scheffler,
Defekts in Semiconductors, ed. H. J. von Bardeleben,
Materials Science Forum Vol. 10-12 (1986) pp25-30
- [36] Mimkes, Univ. Paderborn
- [37] J. Michel, J. R. Niklas, J.-M. Spaeth und C. Weinert,
Phys. Rev. Lett. 57, 5, 611 (1986)
- [38] W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 98, 915 (1955)
- [39] I. J. Ivey, R. L. Miehler, Phys. Rev. B 11, 822 (1975)
- [40] Point Defects in Solids, G. Watkins,
ed. by J. H. Crawford, Jr. Vol 2, Semiconductors and
Molekular Crystals (p349)
- [41] H. P. Hjalmarson, P. Vogel, D. J. Wolford, J. D. Dow,
Phys. Rev. Lett. 44, 810 (1980)
- [42] U. Kaufmann und J. Schneider,
in: Festkörperprobleme (Advances in Solid State
Physics, ed. J. Treusch, Vol 20, 87 (Vieweg
Braunschweig, 1980)
- [43] J. R. Niklas, J.-M. Spaeth und G. D. Watkins,
ENDOR-Investigation of Al^{++} and $Al^{++}-Al^{-}$ pairs in
Silicon, Proc. of the Materials Research Society
Meeting, San Fransisco 1985, Vol. 46, 237
- [44] E. Janzen, R. Stedman, G. Grossmann, H. G. Grimmeiss
Phys. Rev. B 29, 4 (1984)
- [45] J.-M. Spaeth, Dissertation, Stuttgart, 1966
- [46] M. Sprenger, S. H. Muller, C. A. J. Ammerlaan
Physica B 116, 224 (1983)
- [47] J. G. de Wit, E. G. Sieverts, C. A. Ammerlaan
Phys. Rev. B 14, 8, 3494 (1976)
- [48] E. G. Sieverts, S. H. Muller, C. A. J. Ammerlaan,
Phys. Rev. B 18, 12, 6834 (1978)
- [49] H. Overhof, DPG-Tagung, Münster (1987)
- [50] A. Chantre und D. Bois,
Phys. Rev. B 31, 12, 7979 (1985)
- [51] S. Greulich-Weber, J. R. Niklas, E. R. Weber und
J.-M. Spaeth, Phys. Rev. B 30, 6292 (1984)

- [52] G. W. Ludwig und H. H. Woodbory,
Solid State Physics, ed F. Seitz und D. Turnbull,
N.Y. 1962
- [53] W. Gehlhoff und K. H. Segsa,
Phys. Status Solidi B 115, 443 (1983)
- [54] J. J. van Kooten, G. A. Weller und
C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. B 30, 4564 (1984)

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt.

Insbesondere gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. J.-M. Spaeth für die Anregung zu dieser Arbeit und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Ein besonderer Dank auch an Herrn Dr. J. R. Niklas für seine Ratschläge und Unterstützung bei der Überwindung experimenteller und theoretischer Probleme.

Ebenfalls danke ich Dr. B. K. Meyer für viele anregende Diskussionen.