

Ferromagnetismus in mit Fe implantierten GaN und TiO₂

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl. Ing. (FH) Georg Talut

Geb. am 11.10.1977 in Kiewka/Kasachstan

Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Forschungszentrum Dresden-Rossendorf

Dresden, Dezember 2009

„Es ist nicht alles Gold, was glänzt“

ein Sprichwort¹

¹ Etwas besseres ist mir in Bezug auf Ferromagnetismus in diesen Systemen nicht eingefallen

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, mittels Ionenimplantation verdünnte magnetische Halbleiter auf der Basis von GaN und TiO₂ herzustellen. In den meisten Fällen konnte anhand von Charakterisierungen der strukturellen und magnetischen Eigenschaften nachgewiesen werden, dass der ferromagnetische Zustand auf das Vorliegen von entweder spinodaler Entmischung oder kristalliner Ausscheidungen zurückgeführt werden kann. Im Fall von Fe-implantiertem GaN konnten spinodale Entmischung, epitaktisch ausgerichtete α -Fe- oder ε -Fe₃N-Nanokristallite für den Ferromagnetismus verantwortlich gemacht werden. Daneben wird die Bildung von γ -Fe beobachtet. Bei TiO₂ ist Ferromagnetismus ebenfalls auf die Ausscheidung von epitaktisch orientierten α -Fe-Clustern zurückzuführen. In Abhängigkeit von den Prozessparametern bei Temperungsexperimenten bildete sich eine Reihe unterschiedlicher Sekundärphasen. Eine kritische Auseinandersetzung mit den Literaturangaben zeigt die Wichtigkeit des Einsatzes sensitiver, sich ergänzender Messmethoden (wie CEMS, SQUID, XRD, EXAFS), um die Ursache des Ferromagnetismus auf dem Gebiet der verdünnten magnetischen Halbleitern zu finden.

Abstract

In the present study it was tried to create a diluted magnetic semiconductor on the basis of GaN and TiO₂ by means of ion beam implantation. In most cases, by characterization of structural and magnetic properties, it was possible to prove that the ferromagnetic state is related to either spinodal decomposition or secondary phase formation. In case of Fe implanted GaN spinodal decomposition, epitaxially oriented α -Fe or ε -Fe₃N nanocrystals were found to be responsible for the ferromagnetic behavior. In addition, the formation of γ -Fe clusters was observed. Similarly, in TiO₂ the ferromagnetism is related to the formation of epitaxially oriented α -Fe clusters. Dependent on the process parameters during annealing experiments several various secondary phases were formed. A critical examination of the references in literature points out the significance of usage of sensitive and complementary probe techniques (like CEMS, SQUID, XRD, EXAFS), in order to be able to discuss the origin of ferromagnetism in the field of diluted magnetic semiconductors in a proper way.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Magnetische Halbleiter	4
2.2	Verdünnte magnetische Halbleiter	4
2.2.1	Kopplungsmechanismen	5
2.2.2	GaN als Kandidat für DMS	7
2.2.3	TiO ₂ als Kandidat für DMO	9
2.3	Ionenimplantation	11
2.3.1	Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern	12
2.3.2	Strahlenschäden	13
2.3.3	Computersimulationen	13
2.3.4	Keimbildung, Wachstum und Koaleszenz von Clustern	14
3	Experimentelles	16
3.1	Probenausgangsmaterial	16
3.1.1	GaN-Substrate	16
3.1.2	TiO ₂ -Substrate	16
3.2	Probenpräparation	17
3.2.1	GaN	17
3.2.2	TiO ₂	19
3.3	Diagnostik	20
3.3.1	Mößbauerspektroskopie	20
3.3.2	Magnetismus	25
3.3.3	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie	28
3.3.4	Augerelektronen-Spektroskopie	29
3.3.5	Röntgenbeugung	29
4	GaN	33
4.1	Zusammensetzung	33
4.2	Strahlenschäden	34
4.2.1	Temperung: Temperatur und N ₂ -Druck	36
4.2.2	Kurzzeittemperung	37
4.2.3	Abschätzung der Defektgrößen	37

4.2.4	Zersetzung von GaN, Oxidation	39
4.3	Struktur und Phasen	41
4.3.1	Ladungszustand und Umgebung von Fe	41
4.3.2	Keimbildung/ α -Fe- und γ -Fe-Nanocluster	42
4.3.3	Wachstum von Clustern und Phasentransformation	43
4.4	Magnetismus	51
4.4.1	Antiferromagnetische Kopplung separierter Fe ³⁺ -Ionen	52
4.4.2	Ferromagnetismus	52
4.5	Ko-Implantation von Fe und Mn in GaN	62
4.6	Diskussion	64
4.6.1	Ionenstrahlinduzierte Defekte	64
4.6.2	Sekundärphasenbildung	66
4.6.3	Magnetismus	68
4.6.4	DMS	70
5	TiO₂	71
5.1	Zusammensetzung	71
5.2	Strahlenschäden	73
5.2.1	Einfluss der Fluenz und Implantationstemperatur auf die Defektverteilung	73
5.2.2	Temperung: Umgebungsatmosphäre und Temperatur	74
5.3	Struktur	75
5.3.1	Ladungszustand und Umgebung von Fe	75
5.3.2	Sekundärphasenbildung und Phasentransformation	76
5.4	Magnetismus	83
5.4.1	Ferromagnetismus nach Fe-Implantation	83
5.4.2	Ferromagnetische α -Fe-Cluster nach HV-Temperung	84
5.4.3	Magnetische Eigenschaften nach Lufttemperung	86
5.4.4	Temperung in einer reduzierten Atmosphäre	88
5.4.5	TiO ₂ -Schicht-Proben	88
5.5	Kein Ferromagnetismus ohne Fe	89
5.5.1	Hochvakuum-Hochtemperatur-Temperung von TiO ₂	89
5.5.2	V und Ti Implantation in TiO ₂	89
5.6	Diskussion	91
5.6.1	Defekte	91
5.6.2	Kein DMO	91
5.6.3	Sekundärphasen	92
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Eisen und Eisennitride	112
B	Eisen- und Eisen-Titan-Oxide	113

C Ergänzungen zu GaN	114
D Ergänzungen zu TiO ₂	127
E Publikationsliste	139

Variablen- und Abkürzungsverzeichnis

A	relative Fläche einer spektralen Komponente
a, b, c	Gitterkonstanten
AES	Augerelektronen-Spektroskopie
β	Polarwinkel
$a.u.$	arbitrary units
BCA	Binary Collision Approximation
bcc	base centered cubic
B_{eff}	das effektive magnetische Feld am Kernort
B_{ext}	externes Magnetfeld
$B_{h,f}$	magnetisches Hyperfeinfeld
$CEMS$	Conversion Electron Mößbauer Spectroscopy
d	Ebenenabstand
$D_{I,II,..}$	Quadrupoldubletts
DC	Direct Coupled
δ	Isomerieverschiebung
Δ	Quadrupolaufspaltung
$\Delta G_O, \Delta G_V$	Oberflächen- und Volumenenergie
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
DMO	Diluted Magnetic Oxide
e	Elementarladung $1.602 \cdot 10^{-19}$ C
ϵ_0	elektrische Feldkonstante $8.854 \cdot 10^{-12}$ F·m ⁻¹
E_A, K_u	Anisotropie-Energiedichte
E_γ	Energie des Gammaquants
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
η	Asymmetrieparameter
$\left(\frac{dE}{ds}\right)_e, \left(\frac{dE}{ds}\right)_n, \left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_n$	das elektronische und das nukleare Bremsvermögen
$EXAFS$	Extended X-ray Absorption Fine Structure
f	Lamb-Mößbauer-Faktor
f_0	Versuchsfrequenz oder Larmorfrequenz
f_c	Frequenz der Feldfluktuationen
fcc	face centered cubic
$FWHM$	Full Width at Half Maximum
EFG	Electrical Field Gradient
FET	Field Effect Transistor
FFT	Fast Fourier Transformation
Γ	Linienbreite oder Azimutalwinkel
g_N	Landé-Faktor des Kerns (Kern-g-Faktor)
H_A	effektives Anisotropiefeld
$HAADF$	High Angle Annular Dark Field
H_c	Koerzitivfeldstärke

h_{c0}	mittlere Koerzitivfeldstärke
HV	Hochvakuum
χ, χ_{min}	Channeling-Parameter/Ausbeute
I	elektrische Stromstärke
J	Stromflussdichte
I, s	Kern- und Elektronenspin
I_H, I_{SW}	Intensität der Huang- oder Stokes-Wilson-Streuung
k_B	Boltzmann-Konstante $1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
K_{eff}	effektive Anisotropie-Energiedichte
λ	Wellenlänge
M	magnetisches Sextett
M_1, M_2	Projektilmasse und Masse des Probenatoms
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MCS	Monte Carlo Simulations
m_e	Elektronenmasse $9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
MFA	Mean Field Approximation
m_I	magnetische Quantenzahl
$MOCVD$	Metal-Organic Chemical Vapour Deposition
$MRAM$	Magneto-resistive Random Access Memory
M	Sättigungsmagnetisierung
μ	Dipolmoment
μ_B	Bohrmagneton
μ_N	Bohrsche Kernmagneton
M_S	Sättigungsmagnetisierung
N_F^{tot}	totale Anzahl von Frenkel-Paaren
n, p	Ladungsträgerart bei Dotierung
$OPA - MBE$	Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy
p	Druck
Φ	Fluenz
PLD	Pulsed Laser Deposition
Q	Kernquadrupolmoment
q_z	Streuvektor
R	Verhältnis von Linienintensitäten
RBS/C	Channeling Rutherford Backscattering Spectrometry
R_p	mittlere projizierte Reichweite der Ionen
RT	Raumtemperatur
RSO	Reciprocal Sample Option
S	Singulett
$SADP$	Selected Area Diffraction Pattern
σ_i, σ_c	Exponenten für die Temperaturabhängigkeit
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta)$	Rutherford-Streuquerschnitt
$\frac{d\sigma(E,T)}{dT}$	differentieller Wirkungsquerschnitt

<i>SQUID</i>	Superconducting Quantum Interference Device
τ	Messzeit pro Messpunkt
T_B	Blocking-Temperatur
T_c	Curie-Temperatur (kritische Temperatur)
<i>TEM</i>	Transmission Electron Microscope
T_N	Néel-Temperatur
<i>TM</i>	Transition Metals
<i>TRIM</i>	Transport of Ions in Matter
<i>TRIDYN</i>	dynamisches TRIM
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}	Hauptkomponenten des diagonalisierten EFG
x, y	Dopantenkonzentration
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction
$Z_{1,2}$	Ladungszahl
<i>ZFC – FC</i>	Zero Field Cooled - Field Cooled

Kapitel 1

Einleitung

Die moderne Mikroelektronik erfordert alternative langfristige Konzepte, um die weitere Miniaturisierung der Bauelemente zu ermöglichen. Diese Konzepte sollen zum einen die Miniaturisierung bei verringerter Leistungsaufnahme und zum anderen multiple Funktionalität in sich vereinen. In den Bauelementen der Mikroelektronik und Hochfrequenztechnik mit Halbleitern wurde bisher nur die elektrische Ladung des Elektrons genutzt, während in der magnetischen Informationsspeicherung mit Metallen der Spin des Elektrons ausgenutzt wurde. Eine neue vielversprechende Perspektive in der Informationstechnik, in der die beiden Eigenschaften des Elektrons gleichzeitig genutzt werden sollen, ist unter dem Begriff *Spintronik* zusammengefasst. Die Vorteile, die man sich bei der Kombination von Elektronik, Photonik und Magnetismus verspricht, umfassen die permanente Speicherung, erhöhte Rechenleistung, geringe Leistungsaufnahme und höhere Integrationsdichten, verglichen mit der konventionellen Halbleiterelektronik. Darüberhinaus würde das zur Entwicklung neuer Bauelemente wie Quanten-Bits für die Quanteninformatik, Spin-Leuchtdioden, Spin-Transistoren usw. führen. Gleichzeitig sollen die vorhandenen Ressourcen und Methoden der Halbleiterherstellung weiter genutzt werden.

Die wesentliche Aufgabe der Forschung und Entwicklung besteht darin, Materialien mit geeigneten Eigenschaften zu finden und neue Bauteile zu entwickeln. Der Erfolg dieses Vorhabens hängt von dem Verstehen der fundamentalen Spin-Wechselwirkungen in den Festkörpern, sowie von der Rolle der Dimensionalität, der Defekte und der Bandstruktur der Festkörper bei den Wechselwirkungen ab [1].

Der erste Schritt in Richtung der Spin basierten Elektronik wurde mit der Entdeckung des Riesenmagnetwiderstands (GMR) vollzogen. Der Effekt besteht darin, dass der elektrische Widerstand der magnetischen Schichtstruktur von der gegenseitigen Orientierung der Magnetisierung der magnetischen Schichten, die durch eine leitende Schicht getrennt sind, abhängt. Dieses Konzept wurde weiterentwickelt und findet heutzutage Einsatz in den Lesköpfen einer PC-Festplatte oder in Magnetfeldsensoren. Eine weitere Entwicklung, der magnetische Tunnelwiderstand, beruht ebenso auf einem magnetoresistiven Effekt, nur dass zwei ferromagnetische Schichten durch eine dünne Schicht aus einem nichtmagnetischen Isolator getrennt sind, durch die die Elektronen hindurchtunneln können. Dieser Effekt wird bevorzugt bei der Funktion von MRAM (Magneto-resistive Random Access

Memory) verwendet.

1990 haben Datta und Das ein Design für einen Spin-polarisierten Feld-Effekt Transistor vorgestellt (Spin-FET) [2]. Der *Source*(Quelle)- und der *Drain*(Abfluss)-Anschluss des *Datta-Das*-Transistors sind ferromagnetisch, so dass die Elektronen, die ballistisch zu einer anderen ferromagnetischen Elektrode transportiert werden, spinpolarisiert sind. Wenn eine Spannung an das *Gate*(Tor) angelegt wird, ändert sich die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Elektronen werden vom *Drain* nicht durchgelassen, wenn sie gegenüber *Drain* nicht parallel ausgerichtet sind. Dabei agieren *Source* als Spininjektor und Polarisator und *Drain* als Spindetektor oder Analysator. Bislang ist es jedoch niemandem gelungen, einen überzeugenden Prototyp zu bauen. Dies liegt daran, dass die Effizienz der Spininjektion aus dem ferromagnetischen Metall in den Halbleiter sich als wesentlich geringer ($\ll 100\%$) erweist als erhofft. Die Ursache dafür liegt vor allem in den deutlich unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Metall und Halbleiter und in der Barriere an der Metall-Halbleiter Grenzfläche. Hanbicki *et al.* versuchten, die Schottky-Barriere an eine Tunnel-Barriere durch eine hochdotierte GaAs-Schicht anzupassen, und erreichten dabei Injektionseffizienzen von bis zu 32% [3]. Die höchsten Injektionseffizienzen von ca. 50 % wurden von Jiang *et al.* berichtet [4]. Um die signifikanten Materialunterschiede zwischen einem metallischen Ferromagneten und einem Halbleiter zu umgehen, wurden andere Materialien wie Halbmetalle oder magnetische Halbleiter als Spininjektor in Betracht gezogen. Der Vorteil der Halbmetalle (CrO_2 , NiMnSb , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), besteht in der fast 100%-igen Spinpolarisation. Coey *et al.* berichteten über eine Polarisation von bis zu 97% in CrO_2 [5]. Ein wesentlicher Nachteil der Halbmetalle ist jedoch deren geringe Curie-Temperatur (T_c), denn die Spinpolarisation verringert sich mit der Temperatur [6]. Das einzige Halbmetall, das die Voraussetzungen erfüllen könnte, wäre Fe_3O_4 mit $T_c = 840$ K. Bei den magnetischen Halbleitern wie dem $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$ wurde auch über hohe Spinpolarisationseffizienzen von bis zu 90% berichtet [7].

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die magnetischen Halbleiter. Dabei soll vor allem geklärt werden, ob Ferromagnetismus intrinsischer oder extrinsischer Natur ist.

Magnetische Halbleiter müssen einige Kriterien erfüllen, damit sie für spintronische Anwendungen attraktiv sein können [8, 9]

- p- und n-Dotierbarkeit und gute Transporteigenschaften.
- Ferromagnetischer Zustand, der über die Ladungsträgerkonzentration kontrolliert werden kann.
- Eine Curie-Temperatur weit über Raumtemperatur (> 400 K)
- Effektive Spinpolarisation durch optische oder elektrische Injektion.
- Lange Relaxationszeiten beim Spin-polarisierten Transport.
- Strukturelle Kompatibilität zu bestehenden Systemen für die Ausnutzung bestehender Produktionskapazitäten.

Während die Curie-Temperatur bei (In,Mn)As 35 K und bei (Ga,Mn)As 110 K beträgt, liegen die berichteten Curie-Temperaturen bei z.B. (Ga,Mn)N über Raumtemperatur (RT). Theoretische Berechnungen von Dietl *et al.* [10, 11, 12] und Sato *et al.* [13, 14, 15] sagen für die Systeme (Ga,Mn)N und (Zn,Fe)O Curie-Temperaturen weit über Raumtemperatur voraus, bei ausreichend hoher Dopantenkonzentration. Sonoda *et al.* [16] beobachteten an mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellten (Ga,Mn)N-Filmen mit einem Mn-Gehalt von 6-9 At.% magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur. Die extrapolierten Werte der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung lassen sogar auf eine Curie-Temperatur von 940 K schließen, theoretisch ist eine derart hohe Temperatur noch nicht erklärt. Experimentelle Untersuchungen von Theodoropoulou *et al.* [17] an Fe-implantiertem (3-5 At.%-Fe) p-leitendem GaN zeigen T_c von etwa 250 K. Diese relativ hohe Temperatur steht im Widerspruch zu Theorien, die bei diesem System einen stabilen spinglasartigen Zustand vorhersagen.

Als Probenherstellungsverfahren wurde Ionenimplantation gewählt, da diese Methode erlaubt, ein Material mit einer Dopantenkonzentration zu dotieren, die über dem thermodynamisch stabilen Löslichkeitslimit liegt. Außerdem können die Proben bei verschiedenen Temperaturen dotiert werden.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Studien der Fe-Implantation in GaN bei 240 K, RT und 623 K, mit bis zu 18 At.%-Fe-Anteil. Dabei wird versucht, durch die Optimierung der Herstellungsbedingungen den Ferromagnetismus bei und über Raumtemperatur einzustellen. Desweiteren wird untersucht, ob sich sekundäre Phasen wie Fe-Cluster oder Fe-(Ga,N)-Phasen im GaN formieren und so zum Magnetismus des Materials beitragen.

Um die Bildung von Präzipitaten zu reduzieren und dadurch deren Beitrag am Magnetismus auszuschließen oder herabzusetzen, wurden Temperungsexperimente mit kurzen Temperungszeiten durchgeführt. Die Bildung von Sekundärphasen wird in-situ mittels Röntgenbeugung beobachtet. Ein kurzer Abschnitt beschreibt die Ko-Dotierung mit Fe und Mn.

Ein weiteres interessantes System für die Herstellung magnetischer Halbleiter stellt TiO_2 dar. Deshalb beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit mit der Fe-Implantation in polykristallines und monokristallines TiO_2 und Temperungen im Hochvakuum und in Luftatmosphäre. Die Präsenz und Rolle von Sekundärphasen bei der Ursache des Ferromagnetismus wird untersucht und diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Magnetische Halbleiter

Manche Chalkogenide (EuO, EuS) sowie Chalkospinelle (CdCr_2S_4 , CdCr_2Se_4) sind dafür bekannt, dass sie ferromagnetisch sind und Halbleitereigenschaften aufweisen [6]. In diesen Materialien sind die magnetischen Ionen in der kristallinen Struktur periodisch angeordnet und werden deshalb, im Unterschied zu den verdünnten magnetischen Halbleitern (siehe unten), als echte magnetische Halbleiter betrachtet. Leider weisen sie alle relativ geringe Curie-Temperaturen auf ($T_{C(\text{EuS})}=16.5$ K). Dotierung mit Gd oder La kann die Curie-Temperatur zwar bis zu 80 K anheben, sie ist jedoch noch immer viel zu gering für technologische Anwendungen. Dazu kommt noch die schlechte Kompatibilität zu den technologisch relevanten Halbleitern wie GaAs oder Si, was das Einsatzfeld weiter limitiert.

2.2 Verdünnte magnetische Halbleiter

Eine andere Materialklasse stellen die sog. verdünnte magnetische Halbleiter DMS (*Diluted Magnetic Semiconductor*) dar. Der Unterschied zu den magnetischen Halbleitern besteht darin, dass die magnetischen Ionen zufällig auf den Kationenplätzen im Gitter verteilt sind. Die Magnetische Kopplung wird durch die vorhandenen Ladungsträger gewährleistet. Die verdünnten magnetischen Halbleiter können in vier Gruppen unterteilt werden: II-VI-Halbleiter ($\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$), III-V-Halbleiter ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$), IV-Halbleiter ($\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$) und oxidische Halbleiter ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$). Da die magnetische Kopplung in den II-VI-Halbleitern durch die antiferromagnetische Wechselwirkung dominiert wird, konnte nur ein paramagnetisches, antiferromagnetisches, Spin-Glas oder schwaches ferromagnetisches Verhalten (bei einigen K in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) nachgewiesen werden [18]. Das meist untersuchte Material aus der III-V-Gruppe ist $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Die höchste erreichte Curie-Temperatur von 173 K wurde bei einer Mn-Konzentration von 9% beobachtet [19]. Diese Temperatur scheint das absolute Maximum zu sein, denn eine weitere Erhöhung der Mn-Konzentration führt nicht zur Erhöhung von T_c [20]. Eine funktionierende Spin-LED auf der Basis von GaMnAs und InGaAs wurde bereits 1999 von Ohno *et al.* präsentiert, leider nur bei einer sehr tiefen Temperatur von 6 K [21]. Bei

$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ wurde über T_c von 400 K berichtet [22]. Von den oxidischen Halbleitern wurden ZnO und TiO_2 am meisten untersucht. Bei ZnO wurde die höchste Curie-Temperatur von 550 K gemessen [23], wobei sie wahrscheinlich auf die Bildung von ZnFe_2O_4 zurückzuführen ist [24]. Eine gute Zusammenfassung der Ergebnisse ist in [25, 26] zu finden. Diese Arbeit konzentriert sich auf GaN und TiO_2 .

2.2.1 Kopplungsmechanismen

2.2.1.1 III-V-Halbleiter

Eine Möglichkeit, ferromagnetischen Zustand mittels Ladungsträger zu induzieren, wurde an $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [27] und später an $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [28] gezeigt. Dabei übernimmt Mn sowohl die Rolle der magnetischen Verunreinigung als auch des p-Dopanten. Nach dieser experimentellen Entdeckung vom Magnetismus in (Ga,Mn)As begann man das Phänomen theoretisch zu analysieren und zu beschreiben. Dabei entstanden eine Reihe von Modellen, die den Ursprung des Magnetismus in (Ga,Mn)As sehr gut beschreiben. Bei dem Versuch, die Ursache des Magnetismus in den anderen Materialien zu beschreiben und Vorhersagen zu treffen, zeigen sich jedoch einige Unterschiede, die eine kritische Auseinandersetzung mit den Modellparametern erfordern.

Der Magnetismus in DMS ist eine Folge der Wechselwirkung von Metallatomen aus dem Bereich der Übergangsmetalle des Periodensystems¹ (V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni) oder seltenen Erden (Eu, Gd), die in einen Halbleiter eingebracht werden und miteinander magnetisch wechselwirken. Das Einbringen der TM erfolgt durch Implantation oder Dotierung. Dabei wird ein Teil der Gitteratome durch die TM-Atome zufällig substituiert. Idealerweise werden durch die TM die Kationen substituiert, zum Beispiel bei GaN die Ga-Ionen.

Die magnetische Wechselwirkung beruht auf der ferro- oder antiferromagnetischen Kopplung und ist in hohem Maße von der umgebenden Matrix und deren Dotierung abhängig. Ein Modell der ferromagnetischen Kopplung auf der Basis des Zener-Modells [29] wurde von Dietl *et al.* vorgeschlagen und erweckte viel Interesse [30, 31]. Das Modell beschrieb eine sog. doppelte Austauschwechselwirkung (*double exchange interaction*), wonach die ferromagnetische Wechselwirkung in den tetraedrisch koordinierten Halbleitern über die schwach lokalisierte Löcher vermittelt wird. Die Elektronen aus der teilweise gefüllten $3d$ -Schale der TM-Atome hybridisieren mit den Valenzbändern der Anionen im Substrat. In Folge der Hybridisierung wächst die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten der $3d$ -Elektronen und den Ladungsträgern im Valenzband des Substrats. Dabei können die Dopanten sowohl die Rolle der Löcher als auch die der Spinträger übernehmen. Dieses Modell beschreibt die magnetische Wechselwirkung in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ relativ genau [31]. Mit diesem Modell und der MFA (Mean Field Approximation) wurden Curie-Temperaturen für verschiedene Halbleiter berechnet (Abb. 2.1a), unter der Annahme einer 5% -igen (At.%) Dotierung mit Mn und einer Löcherkonzentration von $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Aus experimenteller Sicht ist diese Annahme jedoch kaum reali-

¹Im Folgenden werden diese TM (transition metals) genannt

sierbar. Auf der anderen Seite zeigen Monte Carlo Simulationen (MCS), dass die MFA-Berechnungen die Curie-Temperatur zu hoch berechnen (Abb. 2.1b) [32, 33, 34]. Mittels MCS-Berechnungen wird die Stabilität des ferromagnetischen Zustandes in Abhängigkeit der Art des Dopanten vorhergesagt. Sie zeigen, dass bei der Dotierung mit Fe kein Ferromagnetismus sondern Antiferromagnetismus zu erwarten ist (Abb. 2.1c). Im Kap. 2.2.2 sind jedoch Beispiele aufgeführt, wo Ferromagnetismus im Fe dotierten GaN beobachtet wurde.

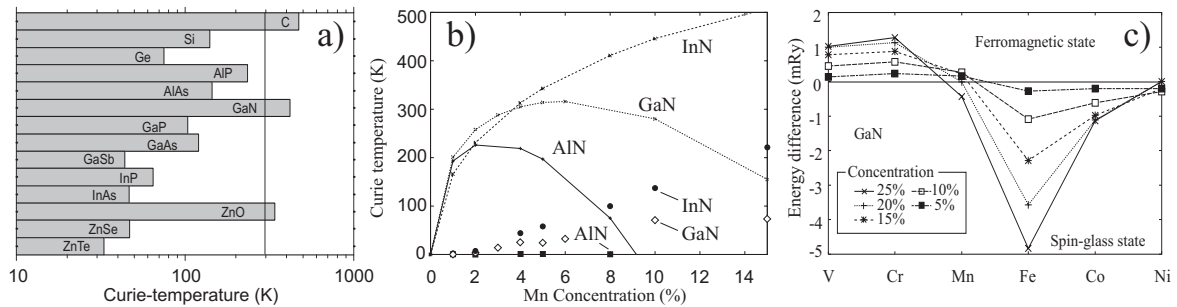


Abbildung 2.1: a) Berechnete Curie-Temperaturen für p-Typ-Halbleiter mit 5% Mn und 3.5×10^{20} Löcher/cm³ nach [31], b) Curie-Temperaturen als Funktion der Mn-Konzentration berechnet mit MFA (Linien) und MSC (Symbole) nach [34], c) Stabilität des ferromagnetischen Zustandes in GaN bei Dotierung mit Übergangsmetallen aufgetragen als Funktion der Energiedifferenz zwischen dem ferromagnetischen und dem antiferromagnetischen Zustand (positive Differenz bedeutet ferromagnetisch) nach [15].

2.2.1.2 Oxidische Halbleiter

Die verdünnten oxidischen Halbleiter werden als DMO (*Diluted Magnetic Oxides*) bezeichnet. Die primäre Wechselwirkung in Oxiden ist die Super-Austauschwechselwirkung (*superexchange*), in welcher die Valenzspins der Metallatome untereinander über die Bindungen der dazwischenliegenden Sauerstoffatome wechselwirken. Das ist eine indirekte, kurzreichweitige Wechselwirkung, die normalerweise eine antiferromagnetische Kopplung favorisiert. Die Wechselwirkung fällt exponentiell mit der Distanz ab, sodass die Dopantenkonzentration für die kollektive Magnetisierung 15-25% betragen muss (Perkolationslimit) [35]. Danach sollten die DMOs paramagnetisch sein. Der Ferromagnetismus im ZnO lässt sich mit dem Modell von Dietl beschreiben, wobei das ein p-Typ-ZnO voraussetzt, kann aber nicht auf TiO₂ ausgeweitet werden, da es eine tetragonale Struktur besitzt.

Die langreichweitige Wechselwirkung könnte mit Hilfe des Modells der gebundenen oder mobilen magnetischen Polaronen modelliert werden, leider passt die verdünnte Verteilung von magnetischen Kationen nicht ganz in das Modell der langreichweitigen Wechselwirkung wegen viel zu geringen Konzentrationen. Es wird erwartet, dass die Curie-Temperatur mit x oder \sqrt{x} (x = Dopantenkonzentration im Bereich des Perkolationslimits) skaliert [36]. In der Praxis wurde jedoch Ferromagnetismus in verschiedenen Oxiden wie ZnO, TiO₂ usw. gefunden. Eine gute Zusammenfassung des Problems findet man in [9, 35] und Referenzen darin.

Dass Ferromagnetismus auch ohne magnetischen Dopanten in den Halbleitern gemessen werden kann, wurde in [37, 38] berichtet und theoretisch behandelt [39]. In diesem Zusammenhang spricht man über Defekt-induzierten Ferromagnetismus.

2.2.1.3 Spinodale Entmischung

Die Rolle der spinodalen Entmischung wird in der Literatur bei der kritischen Analyse der Ergebnisse oft unterschätzt oder gar außer Acht gelassen. Dies liegt daran, dass die spinodale Entmischung experimentell nur schwer nachzuweisen ist, da sie nicht unbedingt eine kristalline Phase darstellt. Einige theoretischen Arbeiten zeigen, dass bei einigen DMS eine besondere Tendenz zur spinodalen Entmischung besteht [40, 41]. Sorgfältige Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigten die Präsenz von kohärenten Gebieten mit angereicherter Dopantenkonzentration [42, 43]. Da bei der spinodalen Entmischung die Epitaxie durch die Matrix vorgegeben wird, ist es zunächst unklar, welche magnetische Kopplung besteht. Aufgrund der hohen Konzentration der magnetischen Bestandteile ist jedoch eine hohe magnetische Ordnungstemperatur zu erwarten [44], im Falle von ferromagnetischen oder ferrimagnetischen Bereichen sogar bis zur Raumtemperatur und höher. Das kann zum Teil die vielen Berichte über die Beobachtung von hoher Curie-Temperatur erklären. Die spinodale Entmischung in den Halbleitern kann zu positiven magnetotransport- und magnetooptischen Eigenschaften führen [45].

2.2.2 GaN als Kandidat für DMS

Das GaN ist ein III-V-Halbleiter und kristallisiert in der kubischen Zinkblende-, hexagonalen Wurtzit-, (Raumgruppe: $P6_3mc$) oder kubischen Steinsalz-Struktur. Thermodynamisch stellt die Wurtzit-Struktur die stabilste Phase dar. Die Steinsalz-Struktur kann nur bei höheren Drücken entstehen. Die Zinkblende-Struktur kann nur durch heteroepitaktisches Wachstum auf einem Substrat mit geringer Fehlanpassung hergestellt werden und ist metastabil. Technologisch interessant ist die Wurtzit-Struktur, auf der heute fast alle hergestellten Bauelemente auf GaN-Basis beruhen. Die Einsatzgebiete sind Leistungselektronik, Hochfrequenz-Technik und optische Bauelemente im (speziell) blauen Spektralbereich mit einer direkten Bandlücke von 3.44 eV bei RT [46, 47]. Die Wurtzit-Struktur besteht aus tetrahedralen Bindungen, bei denen jedes Ga-Atom von 4 nächsten N-Nachbarn umgeben ist und genauso jedes N von 4 Ga-Atomen umgeben ist. Die Kristallstruktur ist in der Abb. 2.2 dargestellt. Die Gitterkonstanten von Wurtzit-GaN (im folgenden nur GaN) sind $a = 0.318$ nm und $c = 0.5166$ nm.

Die meisten experimentellen Arbeiten an GaN basierten DMS konzentrierten sich auf das System $(\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x})\text{N}$ (mit x im Bereich einiger Prozent), das nach theoretischen Vorhersagen T_c weit über RT besitzen kann [11, 12, 13, 14, 15, 33, 48, 49]. In einer neueren Arbeit wird T_c weitaus tiefer erwartet [33]. Tatsächlich wurde Ferromagnetismus von verschiedenen Gruppen experimentell beobachtet, jedoch gibt es gravierende Unterschiede in der Interpretation seines Ursprungs. Z.B. wird über die Bildung von Mn_xN_y - [50, 51] oder Mn_xGa_y -Phasen (mit stöchiometrischen Anteilen x und y) [50, 51, 52] berichtet, die für

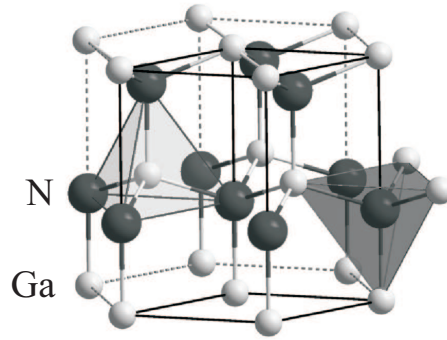


Abbildung 2.2: Die Wurtzit-Struktur von GaN

den Ferromagnetismus verantwortlich sind. Gleichzeitig schließt man nicht aus, dass der theoretisch vorhergesagte Mechanismus der ferromagnetischen Kopplung auch eine Rolle spielt. Über die höchste (geschätzte) Curie-Temperatur von über 940 K wurde bei mit Mn implantiertem p-GaN berichtet [16, 53]. Innerhalb der Nachweisempfindlichkeit der verwendeten Methoden wurden keine Sekundärphasen beobachtet. In einer aktuellen Arbeit an (Ga,Mn)N (6.3 At.-% Mn) wird über intrinsischen Ferromagnetismus und eine Curie-Temperatur von nur 8 K berichtet [54]. Ein ferromagnetisches Verhalten bis mindestens 320 K wurde an mit Ni ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) implantiertem GaN [55] und bis 280 K an mit Cr dotiertem (3 At.-% Cr) GaN [56] beobachtet, ohne dass Anzeichen von Sekundärphasen gefunden wurden. Mit Co ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) implantiertes GaN zeigte ebenfalls Ferromagnetismus. Sein Ursprung wurde Co- oder CoGa-Nanoclustern zugeschrieben [57]. Ferromagnetismus wurde sogar nach der Implantation von GaN mit Cu gemessen. Die Präsenz von sekundären ferromagnetischen Phasen wurde ausgeschlossen, jedoch ist bei den magnetischen Messungen ein typisches Verhalten von superparamagnetischen Clustern zu sehen. Zahlreiche Verweise auf Ferromagnetismus im TM-dotierten GaN sind in [58, 59, 60] zu finden.

Wegen der vielen theoretischen Arbeiten (siehe Kap. 2.2.1.1), die für das System (Ga,Fe)N einen stabilen antiferromagnetischen Zustand vorhersagten, war das Interesse an diesem System zunächst gering. In der neuesten theoretischen Studie wird aber behauptet, dass in (Ga,Fe)N ein metastabiler ferromagnetischer Zustand existieren kann [61]. Die einzige Mößbauerspektroskopie-Studie an bei RT implantiertem GaN wurde 2001 von Alves et al. [62] durchgeführt. Nach der Implantation von ^{57}Fe mit $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und anschließender Temperung wurde ionisches und metallisches Fe beobachtet, das paramagnetisches Verhalten aufwies. Fe nahm im ersten Fall vollständig und im zweiten Fall zu 75% die Ga-Plätze ein. Mittels EPR-Messungen (*Electron Paramagnetic Resonance*) am mit Fe dotierten ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) GaN wurde gezeigt, dass Ga^{3+} von Fe^{3+} substituiert wurde [63]. Dass Fe in zwei Zuständen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) existieren kann, wurde mit Hilfe der EPR-Methode an mittels MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*) hergestellten GaFeN-Schichten ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Fe) gezeigt [64, 65]. Neben dem Curie-Paramagnetismus von Fe^{3+} wurde ein temperaturunabhängiges Signal

gemessen, welches aus einem paramagnetischen Anteil von Fe^{2+} und einem ferromagnetischen Anteil bestand. Der ferromagnetische Anteil war bis mindestens 250 K präsent. Der Ursprung des Ferromagnetismus wurde an dieser Stelle jedoch nicht diskutiert. Auch andere Gruppen berichteten über Ferromagnetismus im Fe dotierten GaN, z.B. bis RT nach der Implantation [66, 67], und nach dem MOCVD-Wachstum bis RT [68, 69] bzw. 350 K [70, 71]. Wie später gezeigt wird, ist zu vermuten, dass bei den o.g. Untersuchungen Sekundärphasen entscheidend zum Ferromagnetismus in (Ga,Fe)N beitragen. Bonanni *et al.* zeigten, dass Fe-reiche Gebiete sowie $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ Ursachen für ferromagnetisches Verhalten sind und dass Proben mit substitutionellen Fe^{3+} -Ionen paramagnetisch sind. Pacuski *et al.* wiesen darauf hin, dass die TM die Löcher binden und dadurch die ferromagnetische Wechselwirkung über die Ladungsträger verhindern [72]. Li *et al.* beobachteten gleichzeitiges Auftreten von $\alpha\text{-Fe}$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ im mittels MOCVD gewachsenen (Ga,Fe)N als Folge unterschiedlicher N-Konzentration [73].

Zwei aktuelle Arbeiten berichten über Ferromagnetismus im mit Gd implantierten GaN [74, 75]. Dabei wurden extrem hohe Momente pro Gd-Atom und Ferromagnetismus weit über Raumtemperatur gemessen. Es wurden keine Sekundärphasen detektiert.

2.2.3 TiO_2 als Kandidat für DMO

Ein interessanter Kandidat für DMO ist Titandioxid (TiO_2). Die Veröffentlichung eines Artikels über Ferromagnetismus bei RT von Matsumoto *et al.* löste viel Resonanz aus. TiO_2 tritt in drei unterschiedlichen Modifikationen auf, die als Minerale Rutil, Brookit und Anatas bekannt sind. Alle drei TiO_2 -Modifikationen bestehen aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Im Rutil ist jeder Oktaeder mit 2 anderen Oktaedern kantenverknüpft, im Brookit mit 3 und im Anatas sogar mit 4. Anatas wandelt sich allmählich (ab einer Temperatur von über 700°C schneller) irreversibel in Rutil um. Brookit wandelt sich bei Temperung unterhalb des Schmelzpunktes in Rutil um. Titandioxid ist thermisch stabil und chemisch beständig. Wegen seiner Halbleitereigenschaften findet Titandioxid seine Anwendung z.B. in der Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle). Alle Modifikationen von TiO_2 sind Halbleiter mit einer breiten Bandlücke. In dieser Arbeit wird Rutil untersucht, dessen Struktur in der Abb. 2.3 dargestellt ist.

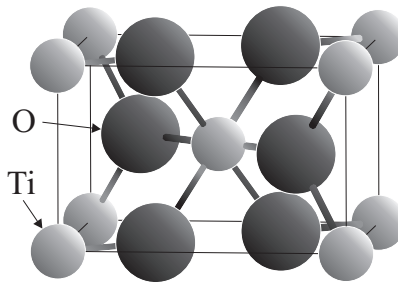


Abbildung 2.3: Die Rutil-Struktur von TiO_2

TiO_2 ist ein schwacher Paramagnet mit einer Suszeptibilität von 7.7×10^{-7} emu/Oe·mg.

Alle bekannten Fe enthaltenden Titanoxide sind antiferromagnetisch. Bei den Eisenoxiden gibt es drei Phasen, die zum Ferromagnetismus beitragen können:

- Magnetit (Fe_3O_4) ist ein Ferrimagnet mit $T_c=850$ K und ist ein Spinel.
- Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ist ein Antiferromagnet unterhalb des Morin-Übergangs bei 260 K und ein verkippter Antiferromagnet oder ein schwacher Ferromagnet oberhalb des Morin-Übergangs bis zur Néel-Temperatur bei 948 K. Darüber ist es paramagnetisch.
- Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ist ein Ferrimagnet und ein Spinel mit $T_C \approx 918$ K. Es ist metastabil und geht nach einer Temperung bei 1025 K irreversibel in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über [76].

In Abb. 2.4 sind mögliche Phasen von Eisenoxiden und Eisen-Titanoxiden in Form eines Ternär-Diagramms und den Ecken mit FeO (Wüstit), Fe_2O_3 und TiO_2 (Rutil) nach [77] dargestellt. Von links nach rechts nimmt der Oxidationszustand des Fe zu, und von unten nach oben nimmt der Anteil an Ti zu. Eine Mischung von mehreren Phasen kann auch eine Netto-Magnetisierung hervorrufen. Außerdem können unkompenzierte Spins an der Oberfläche von antiferromagnetischen Clustern einen ferromagnetischen Beitrag liefern [78]. Es gilt also zu unterscheiden, ob Ferromagnetismus von sekundären Phasen kommt oder vom verdünnten $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$. Die ferromagnetische Kopplung im verdünnten $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ kann auf zwei Arten erklärt werden: Durch die sog. Super-Austauschwechselwirkung (*super-exchange*) oder durch die gebundene magnetische Polaronen (*bound magnetic polarons*).

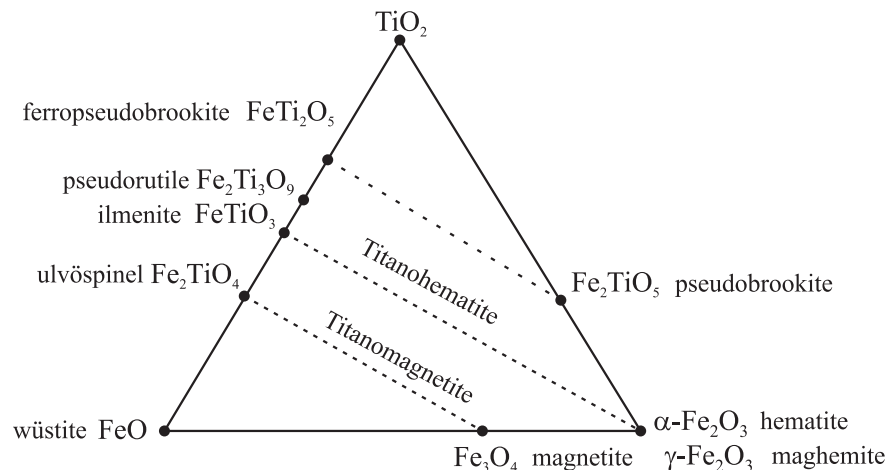


Abbildung 2.4: Ternär-Diagramm des FeO- Fe_2O_3 - TiO_2 -Systems

In Literatur wurde bereits mehrfach über Ferromagnetismus im TM-dotierten TiO_2 berichtet. Die Kodotierung von Fe und Co [79] oder von Sb und Co [80] wurde bereits an TiO_2 (Rutil) durchgeführt. In [79] wurde eine signifikante Erhöhung der Magnetisierung und der Koerzitivität im Vergleich zur Dotierung mit nur einem Element beobachtet. Der Ferromagnetismus wird dabei auf die Bildung von Sekundärphasen zurückgeführt, jedoch nicht auf metallische Cluster. In [80] wurden Ferromagnetismus und der anomale Hall-Effekt bei RT beobachtet. Eine Kodotierung wurde auch an ZnO [81] durchgeführt.

Anatas ist die metastabile Phase von TiO_2 . Deshalb wurden bisherige Arbeiten nur an nano- bzw. mikrokristallinen Schichten durchgeführt. Folgende Herstellungsverfahren wurden zur Präparation von Anatas-Proben angewandt: Molecular Beam Epitaxy (MBE) [82], Pulsed Laser Deposition (PLD) [83], Ball-milling [84, 85], Sol-Gel-Verfahren [86, 87, 88] und Laser-MBE [89]. Rutil-Proben wurden mittels Sol-Gel-Verfahrens [88, 90], PLD [91, 92], Ionenimplantation [93], Ball-milling [94], Oxygen Plasma Assisted MBE (OPA-MBE) [95, 96] und Festkörperreaktion [79] hergestellt. Dabei wurde über Curie-Temperaturen von bis zu 400 K für Cr-dotiertes [95, 97], bis zu 700 K für Co-dotiertes [89, 91] und RT für Fe-dotiertes [87, 88] TiO_2 berichtet, teilweise als Folge einer Sekundärphasenbildung. Bei dem mit (Fe+Co) dotierten Rutil wurde Ferromagnetismus bis RT beobachtet [79]. In diesem Fall wurde in den Mößbauerspektren des mit Fe implantierten TiO_2 ein magnetisches Hyperfeinfeld von ca. 50 ∓ 2 T beobachtet. Obwohl die Autoren zu beweisen versuchen, dass kein Fe_2O_3 (Hämatit) vorliegt, ist anhand des Hyperfeinfeldes davon auszugehen, dass es sich um Hämatit handelt. Der Ferromagnetismus wird in dieser Arbeit den wechselwirkenden Fe^{3+} -Ionen zugeschrieben. Die magnetische Wechselwirkung soll dabei über Elektronen, die an die Sauerstoffvakanz gebunden sind, stattfinden. Leider wurden keine ZFC-FC-Messungen (*Zero-Field-Cooled*) durchgeführt, die Aussagen über die Ursachen des Magnetismus gestatten würden. Die Frage nach der Ursache des Ferromagnetismus im mit Übergangsmetall implantiertem TiO_2 ist also immer noch nicht eindeutig geklärt.

2.3 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein etabliertes Verfahren zur Einbringung von Fremdatomen (Dotierung) in ein Grundmaterial. Auf diese Weise lassen sich die Materialeigenschaften des Grundmaterials gezielt modifizieren. Die Ionenimplantation hat gegenüber anderen Dotierverfahren (Epitaxie, Eindiffusion) eine Reihe von Vorteilen: (1) Schnelligkeit, Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit des Dotierens, (2) wählbare Prozesstemperaturen (3) hohe Reinheit der Dopanten (Isotopenreinheit) durch mögliche Massenseparation, (4) Wahl der Dotierungsprofile und -tiefen, (5) einfache Maskenverfahren und geringe laterale Streuung, (6) Möglichkeit zur Übersättigung des Materials fern vom thermodynamischen Gleichgewicht (Löslichkeitslimit). Besonders der letzte Punkt macht die Ionenimplantation attraktiv für die Herstellung von magnetischen Halbleitern. Theoretische Berechnungen zeigten einen positiven Zusammenhang zwischen der Dopantenkonzentration und der Curie-Temperatur [31].

Es gibt aber auch eine Reihe von Nachteilen, die das Anwendungsspektrum der Ionenimplantation beschränken. Der wesentliche Nachteil der Methode ist die Erzeugung von Strahlenschäden durch Energieabgabe von Ionen an das Kristallgitter. Die kristalline Struktur kann zerstört (amorphisiert) werden oder die Dopanten kommen auf Zwischengitterplätzen zur Ruhe und sind elektrisch nicht aktiv. Eine anschließende Temperung ist notwendig, um sowohl die Dopanten elektrisch zu aktivieren als auch die kristalline Struktur wiederherzustellen. Dies führt aber unter Umständen zur Phasenseparation und

Clusterbildung².

Bei hohen Fluenzen bewirkt die Zerstäubung (Sputtern) der Oberfläche durch die energetischen Ionen eine Verschiebung des Implantationsprofils in Richtung Oberfläche, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Das bestimmt das Limit für die maximale Konzentration des Dopanten.

2.3.1 Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern

Bei der Ionenimplantation spielt die Reichweite der Ionen eine entscheidende Rolle. Dringen energetische Ionen in die Oberfläche des Festkörpers ein, werden sie den Wechselwirkungsprozessen mit den Ionen und Elektronen des Festkörpers unterworfen. Die Eindringtiefe eines Ions wird durch die elastische nukleare und die inelastische elektronische Abbremsung bestimmt. Das Bremsvermögen dE/ds beschreibt den Energieverlust pro Weglänge. Das Bremsvermögen setzt sich aus dem elektronischen und dem nuklearen Anteil zusammen. Der Abbremsvorgang spielt sich innerhalb von ca. 10^{-13} s ab. Die dabei erzeugte Wärmemenge wird durch Wärmeleitung an den Festkörper abgeführt. Im Folgenden wird kurz auf die wesentlichen Effekte eingegangen, ein tieferer Einblick kann der Literatur wie [98] entnommen werden.

2.3.1.1 Nuklearer Energieverlust

Die nukleare Wechselwirkung erfolgt durch elastische Stöße der Stoßpartner und kann als ein klassisches Zweikörperproblem im Schwerpunktsystem behandelt werden.

Bei bekanntem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(E, T)$ für die Wechselwirkung in einem abgeschirmten Coulomb-Potential kann das nukleare Bremsvermögen, mit der auf das Targetatom übertragenen Energie T , berechnet werden

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_n = -N \int_0^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT \quad (2.1)$$

Mit der reduzierten Energie ε und der reduzierten Weglänge ρ gilt für das nukleare Bremsvermögen in guter Näherung als universelle Formel nach [99]

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = -\frac{3.44\sqrt{\varepsilon} \log(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.35\sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(6.882\sqrt{\varepsilon} - 1.708)} \quad (2.2)$$

2.3.1.2 Elektronischer Energieverlust

Bei der elektronischen Wechselwirkung findet ein Energieübertrag vom Ion auf das Elektronensystem des Festkörpers durch inelastische Stöße statt. Die Stöße können sowohl zu Anregung und Ionisation der Elektronen des Festkörpers als auch des Ions führen. Das elektronische Bremsvermögen kann bei ausreichend hohen Energien (alle Elektronen abgestreift) durch die Bethe-Bloch-Formel ausgedrückt werden

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_e = -N \frac{4\pi e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{Z_1^2 Z_2}{m_e v^2} \log\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) \quad (2.3)$$

²Im Folgenden werden Begriffe wie Nanocluster, Cluster oder Präzipitate als Synonyme verwendet

mit der Elektronenmasse m_e , der Ionengeschwindigkeit v und dem mittleren Ionisierungspotential $I \approx 10 \text{ eV} \cdot Z_2$. Für geringe Ionenenergie ($< 25 \text{ keV/amu}$) gilt

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_e = -N \frac{8\pi e^2 a_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{v_0} \quad (2.4)$$

mit v_0 der Geschwindigkeit des Elektrons auf der 1. Bohrschen Bahn.

Bei bekannter Energieabhängigkeit der beiden Bremsvermögen lässt sich zwar die mittlere totale Weglänge des Ions berechnen, für die Praxis ist jedoch die Kenntnis der mittleren projizierten Reichweite interessanter. In Grenzfällen ist es möglich sie mittels analytischer Korrekturformeln zu bestimmen. Im Allgemeinen ist jedoch die Berechnung schwierig. Man bedient sich deshalb der vielseitigen und schnellen Codes der Computersimulation.

2.3.2 Strahlenschäden

Durch den Beschuss mit energetischen Ionen wird das Gitter des Festkörpers erheblich geschädigt. Die einfallenden Ionen stoßen die Gitteratome von ihren Plätzen. Bei ausreichender Energie können diese wiederum andere Atome von ihren Plätzen stoßen - es entstehen Stoßkaskaden. Die meisten entstandenen Leerstellen sowie die entsprechenden Zwischengitteratome (Frenkel-Paare) rekombinieren spontan. Stabile Frenkel-Paare entstehen, wenn die beim Stoß übertragene Energie U_d groß genug ist (20-80 eV). Die totale Anzahl N_F^{tot} der Frenkel-Paare kann nach der Kinchin-Pease Theorie berechnet werden [100] und repräsentiert das obere Limit, da sie einige Aspekte nicht berücksichtigt [98]. Überschreitet die Defektdichte einen kritischen Wert, so spricht man von Amorphisierung. Vereinfacht ist sie so definiert, dass jedes Atom mindestens ein Mal verlagert werden soll.

2.3.3 Computersimulationen

Für die Berechnung der Reichweite bzw. des Implantationsprofils der Ionen im Festkörper oder der Tiefenverteilung von durch Ionen erzeugten Defekte sind einige Simulationsprogramme entwickelt worden. Am meisten verbreitet ist *TRIM* (TRansport of Ions in Matter), das im Freeware-Programmpaket *SRIM* von Ziegler [101] enthalten ist. *TRIM* beruht auf der Simulation der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung nach dem BCA-Model (Binary Collision Approximation). Das Programm ist auf einen sehr weiten Energiebereich ab ca. 10 eV und höher anwendbar. Der Code des Programms verfolgt die Ionenbahnen als Folge von elastischen Zweierstößen mit dem Targetatomen unter Verwendung zufallsgenerierter Stoßparameter (Monte-Carlo-Simulation). Es wird vom amorphen Targetmaterial ausgegangen. Bei geeigneter Wahl der Eingabe-Parameter kann auch die Zerstäubungsrate relativ genau berechnet werden. Das Programm ist sehr schnell und für die Simulation der Implantation ziemlich genau, hat aber auch einen entscheidenden Nachteil. Die dynamischen Änderungen aufgrund der Ionenimplantation, wie präferentielle Zerstäubung der Substanz, werden nicht berücksichtigt.

Ein anderes Simulationsprogramm ist *TRIDYN* [102]. *TRIDYN* simuliert die dynamische Änderung der Schichtdicke und/oder der Zusammensetzung von Mehrkomponenten-

Targets während einer Implantation mit hoher Fluenz. *TRIDYN* basiert auf dem modifizierten *TRIM*-Code. Genau wie bei *TRIM* wird ein amorpher Körper angenommen. Jedes simulierte Ion (Pseudoprojektile) ist repräsentativ für eine Steigerung der Fluenz. Mittels *TRIDYN* ist es möglich, die Tiefenprofile aller simulierter Elemente im Target, die Zerstäubungsausbeute, Dichten, Oberflächenkonzentrationen und die rückemittierten Mengen als Funktion der Fluenz zu berechnen. Für die *TRIDYN*-Simulation ist eine Input- und eine Layer-Datei notwendig. In der Input-Datei sind die Ionen- sowie die Substratparameter festgelegt. In der Layer-Datei wird der Schichtaufbau aus den vorliegenden Elementen anteilmäßig festgelegt. Der wesentliche Unterschied zwischen *TRIM* und *TRIDYN* liegt darin, dass *TRIDYN* Veränderungen in der Zusammensetzung berücksichtigt und deshalb realistischere Ergebnisse für die Defekte liefert.

2.3.4 Keimbildung, Wachstum und Koaleszenz von Clustern

Das Phasendiagramm (Abb. 2.5a) beschreibt qualitativ das Verunreinigen-Substrat-System. Bei einer gegebenen Temperatur und geringer Konzentration von Verunreinigen³ befindet sich das System in einem stabilen Zustand mit gelösten Monomeren. Sobald die Konzentration das Löslichkeitsmaximum überschreitet, wird das System metastabil oder instabil und tendiert dazu, über Keimbildung und Wachstum oder über spinodale Entmischung in Phasen zu zerfallen.

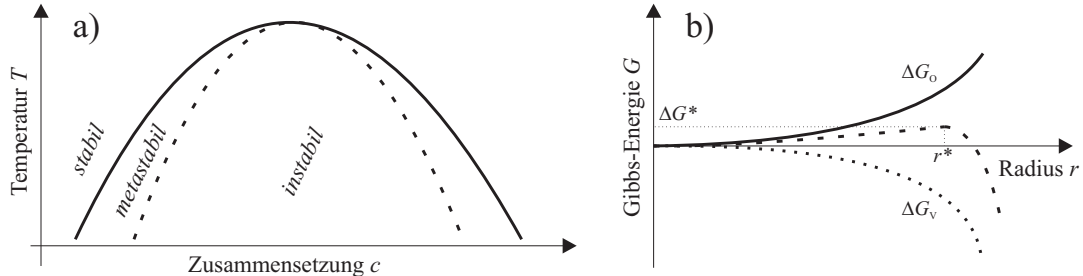


Abbildung 2.5: a) Verunreinigen-Substrat-Phasendiagramm. b) Abhängigkeit der Gibbs-Energie vom Keimradius.

Bei der Ionenimplantation können drei verschiedene Prozesse auftreten: (1) bei moderaten Temperaturen nimmt die Anzahl der Monomere mit steigender Fluenz zu, das System wandelt sich kontinuierlich in den metastabilen Zustand mit gleichzeitiger Keimbildung und Cluster-Wachstum um, (2) bei hohen Temperaturen nimmt die Löslichkeit im Allgemeinen zu, so dass es zu keiner Keimbildung kommt. Sinkt die Temperatur, nimmt die Löslichkeit jedoch wieder ab und es kommt zu Phasenseparation, (3) bei niedrigen Implantationstemperaturen kann das System direkt in den instabilen Zustand versetzt werden. Das System wird übersättigt, da jedoch die Diffusion bei tiefen Temperaturen sehr gering ist, bleibt das System in diesem Zustand. In Abhängigkeit von der Wahl der Temperaturparameter (Temperatur, Zeit, Umgebung) kommt es bei dem Ausheilen zur spinodalen Entmischung oder Bildung von Clustern [103].

³Hier werden die Dopanten als Verunreinigen aufgefasset

Die Bildung von Clustern aus einer übersättigten Lösung von Fremdatomen kann im Rahmen der Phasentransformation erster Ordnung beschrieben werden. Die treibende Kraft zur stabilen Keimbildung und dem Wachstum eines Präzipitats in einer Matrix ist die Verringerung der Gibbsschen Energie (freien Enthalpie). Die kritische Gibbssche Energie ist von der Oberflächenenergie ΔG_O und von der Volumenenergie ΔG_V des Keims abhängig und kann als Funktion vom Radius r aufgefasst werden (Abb. 2.5b). Mit steigendem r oder sinkendem ΔG wird die Stabilität der Keimbildung thermodynamisch erhöht. Im allgemeinen wird zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden. Homogene Keimbildung resultiert aus lokalen Temperaturschwankungen ΔT und kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit an allen Orten des übersättigten Systems auftreten. Heterogene Keimbildung findet an energetisch günstigen Stellen/Defekten statt, z.B. an Versetzungen.

Die einmal gebildeten Keime wachsen durch Diffusion von Fremdatomen in Richtung des Keims/Präzipitats, bis die vorhandene Matrixübersättigung abgebaut wird. Ist schließlich die Übersättigung abgebaut, findet nur noch die Umverteilung statt. Die unterschiedlichen chemischen Potentiale zweier verschieden großer Präzipitate haben einen unterschiedlichen Einfluss auf die Konzentration c_S von Fremdatomen in der sie umgebenden Matrix. Der Konzentrationsgradient zwischen den Präzipitaten führt zu einem Diffusionsstrom von den kleinen zu den großen hin, wodurch sich die kleinen auflösen und die großen wachsen. Der Prozess wird Ostwald-Reifung benannt und wird theoretisch durch die Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie beschrieben [104, 105].

In den Systemen mit einer hohen Anzahl von Präzipitaten können sich die benachbarten Präzipitate berühren und verschmelzen miteinander. Dies kann sogar zu einer kontinuierlichen vergrabenen Schicht führen.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Probenausgangsmaterial

3.1.1 GaN-Substrate

Als Ausgangsmaterial für die GaN-Proben wurden p -dotiertes (Löcherkonzentration $p = 2$ und $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und n -dotiertes ($n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) GaN(0001) in Form einer $3 \mu\text{m}$ dicken Schicht auf dem 2"-Saphir-Trägersubstrat ($\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$), verwendet. Die Proben wurden mittels MOCVD an der Universität Bremen hergestellt. Die meisten Untersuchungen wurden, wenn nicht anderes gesagt, mit den mit $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ -dotierten Proben durchgeführt.

3.1.2 TiO₂-Substrate

Für die Herstellung von Fe-dotiertem TiO₂ wurden zwei Typen von Substraten verwendet. Zum einen wurde TiO₂ (Rutil) als ein 600 nm dünner, polykristalliner Film auf SiO₂/Si mittels MPIIID-Verfahren (metal plasma immersion ion implantation and deposition) abgeschieden [106]. Die kristalline Qualität der Proben erwies sich als relativ schlecht. Außerdem konnten Anzeichen von Anatas und Brookit gefunden werden. Zum anderen wurde kommerziell erhältliches (*CrysTec GmbH* und *Crystal GmbH*), monokristallines, einseitig poliertes TiO₂ (Rutil) mit einer Größe von $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ und einer (110) Oberflächenorientierung verwendet. Beide Sorten wurden im Verneuil-Verfahren hergestellt. Bei Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie wurde festgestellt, dass die TiO₂-Reflexe mehrere Maxima aufweisen. Dies deutet auf Verkippungen der Kristallite in den eigentlich polykristallinen Proben hin (Mosaizität). Einige Proben von *Crystal GmbH* erwiesen sich im gelieferten Zustand als ferromagnetisch, möglicherweise bedingt durch die Herstellungstechnologie. Moment-Messungen an diesen Proben offenbaren deutliche Hysteresen bei 4 K (siehe Abb. D.11a im Anhang). Die Formen der ZFC-FC-Kurven deuten darauf hin, dass die Proben mit ferromagnetischen Phasen verunreinigt sind (Abb. D.11b). Dadurch wurden einige Ergebnisse verfälscht. Solche Proben konnten selektiert werden und werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 GaN

3.2.1.1 Probenvorbereitung und Implantation

GaN-Substrate wurden nach Anritzen mittels eines Diamantschneiders in ca. $10 \times 20 \text{ mm}^2$ -Stücke gebrochen und im Ultraschallbad mit Azeton und Isopropanol gereinigt.

Die Fe-Implantation erfolgte an einem 200 keV Implanter der Fa. DANFYSIK. Wegen des geringen Ionenstroms von ^{57}Fe und demzufolge längerer Strahlzeit am Implanter wurde die höchstimplantierten Proben je zur Hälfte ($\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) mit ^{57}Fe und ^{56}Fe implantiert. Um einheitliche Bedingungen zu gewährleisten, wurde der Strom I auf max. $1.5 \mu\text{A}$ (Flussdichte $J = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) begrenzt. Die Proben wurden mit 195 keV ^{57}Fe und Fluenzen von $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bis $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K, RT und 623 K implantiert. Die Bestrahlung erfolgte unter einem Winkel von ca. 7° , um eventuelles Channeling zu verhindern. Die niedrigste verwendete Fluenz ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) von ^{57}Fe ist bzgl. der Messdauer noch ausreichend für die Untersuchungen mittels Mößbauerspektroskopie. Die mittels SRIM berechnete mittlere projizierte Reichweite R_p beträgt 84 nm, mit einer longitudinalen Unschärfe (*straggling*) von 35.5 nm und einer Sputterausbeute (sputtering yield) von ca. 7 Targetatomen/Ion. Bei den ersten Experimenten zur DMS-Herstellung sollte die Amorphisierung der GaN-Matrix durch Implantation bei 623 K verhindert werden.

Wie später gezeigt wird, wurden bei allen bei 623 K implantierten und anschließend getemperten Proben Anzeichen von Sekundärphasen beobachtet. In den mit hoher Fluenz ($\geq \Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) implantierten Proben wurden sogar direkt nach der Implantation mittels XRD Cluster beobachtet. Bei den restlichen Proben sind an Hand von CEMS-Untersuchungen Präzipitate zu vermuten.

Die Motivation für die nächste Probenreihe bestand neben dem Versuch der DMS-Herstellung und -Stabilisierung darin, die Präzipitatbildung zu verhindern oder zumindest zu minimieren. Dazu wurden Proben bei Raumtemperatur bzw. bei max. 320 K mit $\Phi = 1, 2, 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und bei 240 K mit $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert.

Um die Möglichkeit einer Austauschwechselwirkung zwischen Fe und Mn bei einer Ko-Dotierung in GaN zu untersuchen, wurden Proben mit ^{57}Fe und anschließend mit Mn implantiert. Da sich die Massen von ^{55}Mn und ^{57}Fe nicht stark unterscheiden, liegt die mittels SRIM berechnete, projizierte Reichweite der Mn-Ionen nur 4 nm tiefer im GaN als die von Fe. Deshalb wurden beide Ionensorten mit gleicher Energie von $E = 195 \text{ keV}$ bei Raumtemperatur mit einer Fluenz von je $0.5 \times, 1 \times$ und $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Anschließend wurden die Proben bei einem Druck von 1.1 bar unter N_2 -Fluss bei 1073 K getempert.

3.2.1.2 Konventionelle Temperung

Die anschließende Temperung der implantierten Proben diente der Ausheilung der durch die Implantationen verursachten Defekte im Kristall und der elektronischen Aktivierung der Dopanten (Fe). Für die Temperung wurde eine bestehende Anlage mit einem Gaseinlass für den Betrieb mit N_2 modifiziert. Die Temperaturmessung erfolgte mittels zweier auf der Heizer- und der Probenoberfläche positionierten Thermoelemente. Für die Temperung von GaN wurde ein kommerzieller Bornitrid-Heizer verwendet. Der Bereich um den Bornitrid-Heizer wurde mittels Mo-Bleche abgeschirmt, um die Strahlungsverluste zu reduzieren. Ein wesentlicher Vorteil dieses Heizers ist seine Schnelligkeit. So kann eine Temperatur von 1073 K in weniger als 45 s. erreicht werden. Weitere Vorteile sind seine hohe maximale Arbeitstemperatur von bis zu 2000 K und die chemisch fast inerte Oberfläche.

Die Temperung der bei 623 K implantierten Proben erfolgte unter 1.1 bar N_2 -Atmosphäre. Die Proben wurden 5 min lang getempert.

Die bei RT und 240 K implantierten, sowie die mit Fe und Mn Ko-Implantierten Proben wurden unter N_2 -Fluss bei 1.1 bar innerhalb einer halben Minute auf die gewünschte Temperatur gebracht und danach sofort wieder unter bleibendem N_2 -Fluss auf RT abgekühlt, um die Bildung von Sekundärphasen zu minimieren.

Bei den in-situ-Untersuchungen der Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktion wurden die mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Fe-implantierten Proben bei 1073 K getempert. Die Kammer wurde bis zu einem Druck von 10^{-6} mbar evakuiert und anschließend mit N_2 -Gas gespült. Wegen der Gefahr der Zerstörung des Beryllium-Fensters wurde der N_2 -Druck auf 0.5 bar bei einem stetigen Fluss herabgesetzt. Die Aufheizzeit auf 1073 K betrug weniger als 1 min Die Abkühlzeit auf 373 K betrug ca. 8 min bei einem exponentiellen Abfall.

3.2.1.3 Blitzlampentemperung

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die konventionelle Temperung von implantierten GaN-Proben zur Bildung von Sekundärphasen führt. Dabei wurde bereits versucht, die Temperungszeit auf wenige Sekunden zu reduzieren und die Aufheizgeschwindigkeiten zu maximieren (bis zu 1 min zum Aufheizen und das Mehrfache davon zum Abkühlen). Diese Bedingungen sind bereits vergleichbar mit der Methode RTA (Rapid Thermal Annealing). Es ist jedoch die gesamte Temperungszeit, d.h. die Zeit zum Aufheizen, die eigentliche Temperung und das Abkühlen, in der Bilanz zu berücksichtigen. Bei der Verwendung von Bornitrid-Heizern lassen sich diese Zeiten nicht weiter verkürzen, wenn man die Zerstörung des Heizers vermeiden will. Will man die Temperungszeit noch weiter verkürzen, kommen nur lichtechnische Methoden in Frage wie Laser-Temperung oder Temperung mit Hilfe von Gasentladungslampen.

Die Blitzlampentemperung macht es möglich, die Festkörperoberflächen innerhalb von einigen Hundert Mikrosekunden bis zu wenigen Millisekunden zielgerichtet aufzuheizen, wobei die erreichbare Schichttemperatur in Abhängigkeit von der Intensität des Lichtblitzes und den optischen Eigenschaften des Materials mehr als 2000° C betragen kann.

Während Temperzeiten bis zu einer Sekunde noch mit relativ langsam reagierenden Halogenlampen gewährleistet werden können, sind kürzere Temperungszeiten nur noch mit schnell schaltbaren Xenon-Blitzlampen oder gerasterten Laserstrahlen möglich. Der Vorteil solch einer extrem kurzen Oberflächenwärmebehandlung liegt darin, dass das Volumen der Probe nicht mehr komplett durchgeheizt wird. Die Dicke der geheizten Schicht liegt im Mikrometer-Bereich. Auf diese Weise entsteht sofort nach dem Blitzvorgang ein hoher Temperaturgradient, der dafür sorgt, dass die Oberfläche schnell abkühlt. Der Nachteil des hohen Temperaturgradienten liegt darin, dass sich im Bereich der Oberflächenschicht eine hohe Spannung aufbaut, die unter Umständen dazu führt, dass die Proben zersplittern. Um die Temperungszeit weiter zu verkürzen und so die Bildung von Sekundärphasen zu unterdrücken, wurden die bei RT mit $\Phi=8\times 10^{16}$ cm⁻² und $\Phi=1.6\times 10^{17}$ cm⁻² implantierten Proben mittels Blitzlampentemperung (FLA-Flash Lamp Annealing) behandelt. Für die Temperung wurden Temperzeiten von 0.8 ms, 3 ms und 20 ms gewählt, die den Temperaturen von ca. 823 K, 1273 K und 1473 K auf einer Si-Oberfläche entsprachen. Die Proben wurden einzeln auf einem Si-Wafer plaziert und an den Seiten mit Bruchstücken eines weiteren Si-Wafers ausgekleidet. Die Auskleidung sorgte für einen Wärmeübergang und verhinderte Wärmestau. Es hat sich nämlich gezeigt, dass nach einer Temperung ohne eine Auskleidung die Ränder der Proben einen deutlichen Farbunterschied gegenüber der Probenmitte aufwiesen. Die Proben wurden mit einem Uhrgläschen aus Quarzglas abgedeckt, das vier seitliche Aussparungen für den Gasdurchfluss besaß. Vor und während der Temperung wurde der Probenraum mit Ar durchgespült. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass trotz Spülung Restsauerstoff im Probenraum präsent war, was zur Oxidation von sowohl Ga als auch Fe führte.

Durch hohe Spannungen auf Grund des Temperaturgradienten (an der Oberfläche der Probe bei sehr kurzer Blitzdauer) sind alle Proben zersplittert, so dass weitere Charakterisierung dieser Proben nur teilweise möglich waren (bei 0.8 ms nicht möglich)

3.2.2 TiO₂

3.2.2.1 Probenvorbereitung und Implantation

TiO₂-Schicht-Proben wurden in 10×20 mm²-Stücke geschnitten und nach einer Reinigung im Ultraschallbad mit ⁵⁷Fe⁺-Ionen (195 keV, $\Phi=2\times 10^{16}$ cm⁻²) unter 7° zur Oberflächennormalen bei Raumtemperatur implantiert. Monokristalline Substrate wurden mit 100 keV-⁵⁷Fe-Ionen mit einem Winkel-Offset von 7° und Fluenzen zwischen $\Phi=1\times 10^{15}$ cm⁻² und $\Phi=8\times 10^{16}$ cm⁻² implantiert. Der Strom wurde auf max. 1.5 μA begrenzt. Wie im Fall von GaN erfolgte die Implantation bei 623 K, RT und 240 K und zusätzlich bei 773 K, um den Einfluss der Implantationstemperatur auf die Phasenbildung und die Kristallinität zu untersuchen. Nach der Implantation wurden die Proben in vier Stücke zu je 5×5×0.5 mm³ für die nachfolgenden Untersuchungen mittels Diamantschneider geschnitten.

3.2.2.2 Temperung

Für die Temperung im Hochvakuum (HV) und an der Luft wurde eine bestehende Anlage mit selbst entwickelten Heizern auf Basis eines Heizwiderstandes (mit Wolfram-Draht für HV- und Kantal-Draht für Luft-Temperung) samt Steuerung modifiziert.

Fe-implantierte TiO_2 -Schicht-Proben wurden bei 723 K und 873 K im HV ($p \approx 3 \times 10^{-6}$ mbar) 15 min lang getempert.

Implantierte monokristalline Proben wurden im HV und an der Luft (Umgebungsatmosphäre) bei Temperaturen zwischen 623 und 923 K 15 min lang getempert. Um die Abhängigkeit der Probeneigenschaften/Sekundärphasenbildung vom Atmosphärendruck zu untersuchen, wurden einige Proben ($\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei 823 K und Drücken zwischen $p_T = 1 \times 10^{-3}$ und $p_T = 1 \times 10^0$ mbar getempert.

3.3 Diagnostik

Um den Zusammenhang zwischen den strukturellen, elektronischen und magnetischen Probeneigenschaften zu verstehen, wurden die Proben mittels der nachfolgend beschriebenen Methoden untersucht. Die Anwendung der Mößbauerspektroskopie stellte einen wesentlichen Anteil dieser Arbeit dar, deshalb wird sie etwas ausführlicher erläutert.

3.3.1 Mößbauerspektroskopie

3.3.1.1 Der Mößbauer-Effekt

Der Mößbauer-Effekt basiert auf der Kernresonanzabsorption. Darunter versteht man die rückstossfreie Emission oder Absorption eines Gamma-Quants durch einen Atomkern. Bei freien Atomen (Gase) erfährt der Kern beim Aussenden eines γ -Quants einen nicht zu vernachlässigenden Rückstoss. Die Energie des γ -Quants vermindert sich um die Energie des Rückstosses. Soll nun ein Kern das von einem anderen Kern emittierte γ -Quant wieder absorbieren, so ist dies nur dann möglich, wenn zuvor beide Kerne genau mit der doppelten Rückstosseschwindigkeit aufeinander zugeflogen sind (doppelt, weil auch bei der Absorption ein gleich starker Rückstoss erfolgt). Mößbauer fand heraus, dass diese Energieverringering vermieden werden kann, wenn das Atom in einem Kristallgitter eingebaut ist. In diesem Fall wird bei einem Teil der Emissionsvorgänge der Rückstossimpuls auf den gesamten Kristall übertragen. Wegen der großen Masse des Kristalls ist der Energieübertrag vernachlässigbar klein. Es besteht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die durch den Lamb-Mößbauer-Faktor f beschrieben ist, dass der Rückstoss vom Festkörper als Ganzes aufgenommen wird. Unter dieser Voraussetzung können sich die Emissionslinie und die Absorptionslinie überlappen, was zu Resonanz führt.

Zum Nachweis der rückstossfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung wird eine Quelle mit einem Ausgangsisotop, das zu einem angeregten Zustand eines Mößbauerisotops zerfällt, benötigt. Das in dieser Arbeit verwendete Isotop ^{57}Fe ist ein Folgeprodukt des ^{57}Co -Zerfalls. ^{57}Co wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen durch Elek-

troneneinfang aus der K-Schale in den angeregten 137-keV-Zustand des ^{57}Fe , der nach ca. 10^{-8} s in das 14.4 keV-Niveau übergeht (siehe Abb. 3.1). Nach ca. 10^{-7} s geht der angeregte Kern durch innere Umwandlungen oder durch Emission des 14.4 keV- γ -Quants in den Grundzustand über.

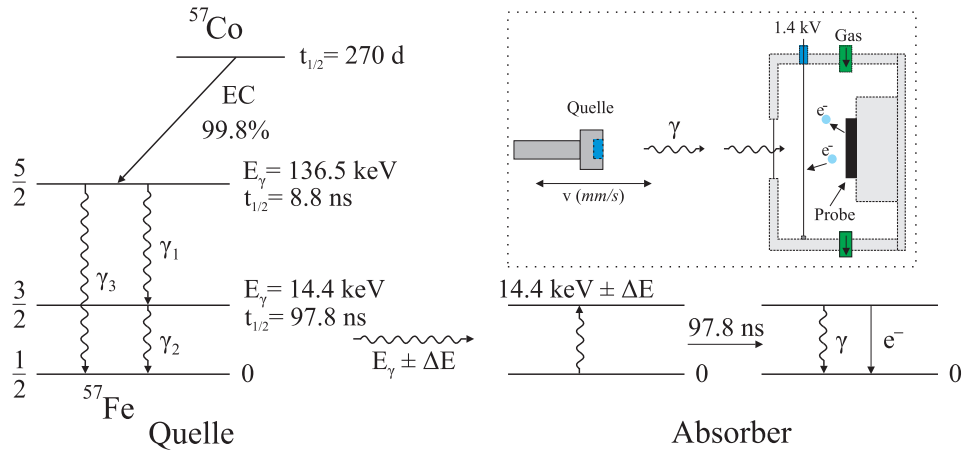


Abbildung 3.1: Zerfallsschema einer ^{57}Co -Quelle und Energieschema des Absorptions- und Emissionsprozesses in einem Absorber. Eingerahmt ist die Funktionsweise der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie dargestellt.

Nach der Anregung mit γ -Strahlung kann der angeregte Kern zum einen durch Emission von 14.4 keV- γ -Strahlung wieder in den Grundzustand zurückkehren, oder zum anderen die Energie des Übergangs an die Elektronen der Hülle durch innere Konversion abgeben. Das von einem Kern im Festkörper emittierte γ -Quant kann von einem Kern in einem zweiten Festkörper nur dann absorbiert werden, wenn der energetische Abstand des Niveaus im Absorber der Energie der γ -Strahlung entspricht. Die resonante Absorption erfolgt allerdings nur dann, wenn die Umgebungen von Quelle und Absorber identisch sind. Ist das nicht der Fall, verschieben sich die E_0 -Werte der beiden Kernübergänge um einen Betrag δ gegeneinander. Um die Resonanzbedingung auch bei verschobenen Linien zu erfüllen, muss die Energie der emittierten γ -Quanten entsprechend verändert werden. Dies wird erreicht, indem die Strahlungsquelle auf einen bewegten Antrieb montiert wird. Unter der Ausnutzung des Doppler-Effekts wird somit die Energie der emittierenden γ -Strahlung in Abhängigkeit von der Antriebsgeschwindigkeit variiert. Die Maximalgeschwindigkeit des Antriebs legt dabei den Energiebereich der emittierten Strahlung fest. Für typische Antriebsgeschwindigkeiten von einigen mm/s (bis 20 mm/s bei ^{119}Sn) wird die Energie in der Größenordnung von 10 neV variiert, was für die bei ^{57}Fe auftretenden Hyperfeinwechselwirkungen ausreichend ist.

3.3.1.2 Hyperfeinwechselwirkungen

Auf Grund des großen energetischen Auflösungsvermögens, definiert als das Verhältnis der Linienbreite zur Energie des Übergangs ($\Gamma/E_\gamma = 3.3 \times 10^{-13}$), kann eine Reihe von Hyperfeinwechselwirkungen im Festkörper untersucht werden, die eine gemeinsame physikalische Ursache haben - die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen dem absorbierenden

Kern und der ihn umgebenden Elektronenstruktur. Die wichtigsten Wechselwirkungen sind:

1. elektrische Monopolwechselwirkung - bewirkt eine Peak- oder Linienverschiebung
2. magnetische Dipolwechselwirkung - äußert sich in einer magnetischen Hyperfein-
feldaufspaltung (nuklearer Zeeman-Effekt)
3. elektrische Quadrupolwechselwirkung - bewirkt eine Linienaufspaltung

Die Zusammenfassung der Hyperfeinwechselwirkungen ist in der Abbildung 3.2 dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Hyperfeinwechselwirkungen näher erläutert.

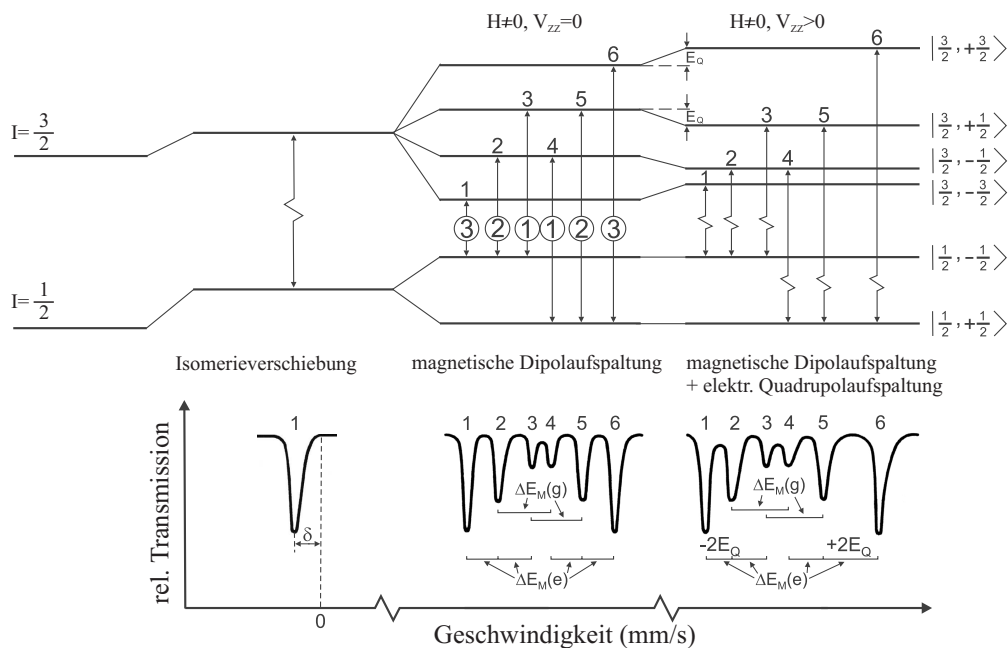


Abbildung 3.2: Die Hyperfeinwechselwirkungen und erlaubten Übergänge für ^{57}Fe nach [107].

Isomerieverschiebung

Befinden sich zwei Mößbauerkerne von Quelle und Absorber in unterschiedlichen Umgebungen, lässt sich eine Verschiebung der Absorptionslinie (Isomerieverschiebung δ) bezüglich der Geschwindigkeit $v = 0$ der angetriebenen Quelle beobachten. Die Ursache für die Isomerieverschiebung ist der Unterschied zwischen den Ladungsdichteverteilungen in der Quelle und dem Absorber. Die Isomerieverschiebung ist eine relative Größe und muss deshalb in Bezug auf eine Substanz angegeben werden. In dieser Arbeit wird sie standardgemäß immer in Bezug auf eine dünne α -Fe-Folie angegeben.

Bei Eisen nimmt die Isomerieverschiebung mit steigender Elektronendichte am Kernort ab. Durch die Hybridisierung von d -Elektronenschalen wird die Dichte der d -Elektronen am Metallion und somit der Abschirmeffekt an s -Elektronen geringer. Das führt zu einem Anstieg der Dichte der s -Elektronen am Kern, was wiederum zur Abnahme der Isomerieverschiebung führt.

In der experimentellen Praxis kommt bei der Messung dieser eigentlichen Isomerieverschiebung noch ein weiterer Term hinzu - die quadratische Dopplerverschiebung δ_R . Das ist ein relativistischer Effekt, der durch die thermische Bewegung der Atome im Festkörper ebenfalls zu einer Linienverschiebung führt und nicht so einfach von obigem Effekt zu trennen ist. Daher wird als Isomerieverschiebung meist der gemessene Wert als Summe beider Terme bezeichnet.

Quadrupolaufspaltung

Die Ladungsverteilung der Kerne mit einem Spin $I \geq 1$ weicht von der Kugelsymmetrie ab und besitzt ein Kernquadrupolmoment Q . Dieses kann mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken, welches sich aus einem von den Nachbaratomen und von den Hüllenelektronen (abzüglich des Betrages der s-Elektronen) am Kernort erzeugten inhomogenen elektrischen Feld zusammensetzt. Diese Wechselwirkung spaltet die nuklearen Niveaus in Subniveaus mit Eigenwerten:

$$\hat{E}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot [3I_z^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen V_{zz}, V_{xx}, V_{yy} die Hauptkomponenten des diagonalisierten EFG, η ist der Asymmetrieparameter und ist ein Maß für die Anisotropie des EFG. Für ^{57}Fe mit $I = 1/2$ im Grundzustand und $I = 3/2$ im angeregten Zustand ist die Energieaufspaltung

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (3.2)$$

Magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung

Ein Kern mit dem Spin $I > 0$ hat ein magnetisches Dipolmoment μ , welches mit einem effektiven magnetischen Feld B_{eff} am Kernort wechselwirkt. Das resultiert in einer Aufspaltung der Kernniveaus und wird Kern-Zeeman-Effekt genannt. Diese Wechselwirkung wird durch den Hamiltonian \hat{H}_m beschrieben [108]

$$\hat{H}_m = -\mu \cdot B_{eff} = -g_N \mu_N m_I \cdot B_{eff} \quad (3.3)$$

Dabei sind μ das nukleare magnetische Moment, μ_N das Bohrsche Kernmagneton, m_I die magnetische Quantenzahl ($m_I = I, I-1, \dots, -I$) und g_N dem Landé-Faktor (Kern-g-Faktor). Am Kernort setzt sich B_{eff} aus dem äußeren angelegten Magnetfeld B_{ext} und dem internen magnetischen Hyperfeinfeld B_{hf} zusammen. Das Spektrum einer α -Fe-Folie besteht aus sechs lorentzförmigen Linien, die von links nach rechts mit 1 bis sechs durchnummeriert werden. α -Fe weist ein magnetisches Hyperfeinfeld von 33.8 T bei 4.2 K (33.0 T bei RT) auf. Die relative Intensität der Einzellinien ist winkelabhängig und erlaubt Aussagen über die Orientierung der Fe-Spins im Absorber. Somit kann eine Textur nachgewiesen werden. Für dünne α - ^{57}Fe -Absorber stehen die Linienintensitäten im Verhältnis 3:R:1:1:R:3. Dabei wird das Verhältnis

$$R = \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{(1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.4)$$

nur durch den Winkel θ zwischen der Einfallrichtung der γ -Strahlung und dem Hyperfeinfeld B_{hf} bestimmt [109, 110]. Der Parameter R kann dabei zwischen 0 und 4 variieren. Aus der Integration über alle Richtungen folgt, dass für die relativen Linienintensitäten einer Pulverprobe ein Verhältnis 3:2:1:1:2:3 gilt.

Das interne magnetische Hyperfeinfeld gibt noch keinen sicheren Aufschluss über die Art der magnetischen Wechselwirkung, d.h. ob das Material ferro-, ferri- oder antiferromagnetisch ist. Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes an eine polykristalline Probe beobachtet man dann die Intensitätsvariation der Linien der Hyperfeinübergänge. Zum Beispiel können sich die Spins bei den ferromagnetischen oder ferrimagnetischen Materialien mit geringer magnetischer Anisotropie parallel (od. antiparallel) zum H_{ext} ausrichten. Wenn der Wellenvektor k parallel zu H_{ext} und die Quadrupolaufspaltung vernachlässigbar ist, verschwinden die Übergänge $\Delta m_I=0$, aufgrund ihrer $\sin^2\theta$ -Abhängigkeit. Wenn die Hyperfeinfelder der jeweiligen magnetischen Subgitter des Ferrimagneten das gleiche Vorzeichen haben, werden die parallel oder antiparallel ausgerichteten internen Magnetfelder der Subgitter verstärkt oder geschwächt. Experimentell sind dafür Felder im Bereich von bis zu einigen T notwendig.

Die Mößbauerspektroskopie bietet Vorteile gegenüber Techniken wie die SQUID-Magnetometrie in Bezug auf die Bestimmung der Néel- oder Curie-Temperatur (T_N od. T_C), weil zur deren Bestimmung keine externen Felder notwendig sind.

Die meisten Mößbauerspektren mit magnetischen Hyperfeinfeldern werden auf der Basis von Superposition von diskreten magnetischen Sextetts behandelt. Bei komplexen magnetischen Wechselwirkungen oder amorphen magnetischen Materialien wird eine Hyperfeinfeldverteilung eingesetzt. Die Anzahl der Sextetts oder die Breite der Hyperfeinfeldverteilung wird mit verschiedenen magnetischen Phasen, magnetischen Subgittern in den ferri- oder antiferromagnetischen Materialien oder mit Gitterdefekten assoziiert. Manchmal reicht jedoch die Analyse der experimentellen Daten mittels statischer Hyperfeinfelder nicht aus, um Relaxationseffekte zu beschreiben. Dabei handelt es sich um die zeitlich stochastische Änderung der Stärke und/oder der Richtung des Hyperfeinfeldes aufgrund von Spin-Gitter-, Spin-Spin- oder anderen Relaxationsprozessen (z.B. bei paramagnetischen Kristallen, Ferrofluiden, eindomänigen Partikeln nach einer Anregung mit radiofrequenten Magnetfeld oder superparamagnetischen Relaxation)[111]. In eindomänigen Nanopartikeln sind die Achsen der leichten Magnetisierungsrichtung durch die Anisotropiebarriere getrennt. Bei Zufuhr von thermischer Energie wird diese Barriere überwunden und es kommt zur unkontrollierten Rotation der Magnetisierung. Wenn die Partikelgröße klein genug ist und die s.g. *Blocking*-Temperatur (T_B) erreicht ist, dominieren thermische Fluktuationen das Rotationsverhalten der Magnetisierung und das Partikel kann seine Magnetisierung spontan von einer Richtung in die andere ändern. Das Partikel wird superparamagnetisch. Fluktuation in der Größenordnung der Larmor-Frequenz resultiert im Zusammenbruch des magnetischen Hyperfeinfeldes und der dramatischen Verbreiterung der Absorptionslinien. Da die superparamagnetische Fluktuation temperaturabhängig ist, ist bei tiefen Temperaturen ein Sextett und nach dem superparamagnetischen Übergang ein Dublett oder Singulett zu sehen. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel können

gleichzeitig Sextetts und, je nach Symmetrie, Dubletts oder Singulettts beobachtet werden. Die breiten Sextetts in den CEM-Spektren ferromagnetischer Proben wurden generell als magnetische Hyperfeinfeldverteilungen gefittet, was den verschiedenen Gitterpositionen und Umgebungen von Fe gerecht werden sollte. Dabei wurde die Möglichkeit der Verbreiterung oder des Kollaps des Sextetts aufgrund der Relaxation der Magnetisierung mit steigender Temperatur nicht berücksichtigt. Die Relaxation erfolgt grundsätzlich nach dem gleichen Prozess wie in Gl. 4.1. Die Form des Mößbauerspektrums hängt vom Verhältnis der Frequenz der Feldfluktuationen f_c zur Larmorfrequenz f_0 des Kerns ab. Für $f_c \ll f_0$ findet eine Verbreiterung der Linien statt, bei unveränderter Linienposition. Für $f_c \gg f_0$ kollabiert das Sextett zu einer Einzellinie, weil B_{hf} im zeitlichen Mittel Null ist. Ein Beispiel für die Simulation der Relaxation wird in Ref. [112] beschrieben. Die temperaturabhängigen Messungen sind jedoch sehr zeitaufwändig, deshalb wurde darauf und auf die Bestimmung der Blocking-Temperatur T_B verzichtet.

3.3.1.3 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

Aufgrund des hohen totalen Konversionskoeffizienten für ^{57}Fe werden bei 90% aller Übergänge aus dem angeregten Zustand Konversionselektronen emittiert, bei den restlichen 10% γ -Quanten. Bei der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) werden diese Elektronen in der Rückstreugeometrie detektiert (Abb. 3.1). Da die Konversionselektronen nur aus einem oberflächennahen Bereich (maximal 150 nm bei Elektronen aus der K-Schale) den Festkörper verlassen können, hat deren Nachweis große Bedeutung für die Untersuchung dünner Schichten.

Die Raumtemperatur-CEMS-Messungen wurden mit einem Standard-Mößbauerspektrometer durchgeführt. Zur Detektion der Konversionselektronen stand ein Gasdurchfluss-Proportionalzähler mit einem Helium-Methan-Gemisch als Zählgas zur Verfügung. Die $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle hatte eine Halbwertsbreite von ca. 0.23 mm/s, gemessen mit einer α -Fe-Folie. Die Tieftemperatur-Mößbauermessungen wurden in einem Kryostat an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

3.3.2 Magnetismus

Die Grundlagen des Magnetismus werden in zahlreichen Standardwerken behandelt, wie [113, 114] und werden hier nicht behandelt. Im Folgenden wird die Messung sowie das Preisach-Modell zur Analyse der gemessenen Ergebnisse beschrieben.

3.3.2.1 SQUID

Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)-Magnetometrie ist die derzeit empfindlichste Methode, Spuren magnetischer Substanzen, wie nanomagnetische Einschlüsse, in Materialien nachzuweisen und zu quantifizieren. Dabei wird das integrale magnetische Moment einer kleinen Probe unter dem Einfluss eines variablen Magnetfeldes (Hysterese) oder bei festem Magnetfeld unter dem Einfluss einer variablen Tempe-

ratur (temperaturabhängige Suszeptibilität) gemessen. Die Messempfindlichkeit liegt im Bereich von $<10^{-11}$ emu (10^{-8} A·m²).

Da Supraleitung nur bei tiefen Temperaturen erreicht wird, muss der Detektor auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt werden. Entsprechend ist eine derartige Anlage mit einem mit flüssigem Helium gefüllten Kryostaten ausgestattet. Das flüssige Helium kühlt gleichzeitig auch den Supraleitungsmagneten zur Erzeugung stabiler Magnetfelder bis zu mehreren Tesla.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem 7 Tesla SQUID-MPMS-XL von Quantum Design, in einem Temperaturbereich von 1.9 K bis 400 K, durchgeführt. Die Proben wurden nach dem Zerschneiden in einem Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt. Anschließend wurden sie in einem Kunststoffröhrchen befestigt, welches an ein Ende des Trägerstabs befestigt wird. Die Röhrchen können bis zu ca. 350 K eingesetzt werden.

Das vorliegende SQUID-System kann in zwei Modi, dem DC (Direct Coupled) und RSO (Reciprocal Sample Option), betrieben werden. Im DC-Modus wird die Probe bei 4 cm zentriert und in einem Bereich um ± 4 cm entlang der Trägerstabs-Achse bewegt. Das magnetische Signal wird mittels vier sog. *pick-up*-Spulen detektiert und zum SQUID-Detektor (Josephson-Kontakte) transferiert, wo es in ein Spannungssignal konvertiert wird. Die Bewegung der Probe erzeugt einen wechselnden magnetischen Fluss in der *pick-up*-Spule, was zu einer Änderung der Ausgangsspannung des Detektors führt. Die gemessenen Spannungswerte werden mittels einer automatischen Routine gefittet.

Die Messzeit beträgt ca. 100 s pro Messpunkt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass der RSO-Modus für die Charakterisierung von Proben, die ein relativ kleines magnetisches Moment aufweisen, besser geeignet ist. Bei diesem Modus wird die Probe mit einer Amplitude von 0.4 cm um die mittleren *pick-up*-Spulen mittels eines Servomotors in Schwingung gebracht (2 Hz). Die Messzeit beträgt ca. 30 s pro Messpunkt. Der Vorteil dieses Modus liegt in einer höheren Genauigkeit des Fits nur eines Messsignals durch die Software. Im Unterschied dazu müssen beim DC-Modus Signale von drei Spulen über einem weiten Bereich ausgewertet werden, was beim Fitten oft zu falschen Ergebnissen führt, insbesondere beim Durchgang durch den Koordinatenursprung um 0 Oe. Der Nachteil dieses Modus ist, dass er sehr ortssensitiv ist, d.h. bei einer Abweichung der Probe von der definierten Mittellage kann das Messsignal leicht missinterpretiert werden. Die temperaturabhängige Magnetisierungsmessung gibt manchmal einen Aufschluss über die Ursache des Ferromagnetismus (z. B. magnetische Cluster). Die Messung läuft auf folgende Weise ab: Zuerst wird die Probe im Null-Feld gekühlt, dann in einem Feld (von z.B. 50 Oe) erwärmt (ZFC-Kurve) und simultan gemessen. Anschließend wird sie im Feld gekühlt (FC-Kurve). Ein lokales Maximum in der ZFC-Kurve ist ein Hinweis auf Blocking-Verhalten superparamagnetischer Cluster.

Eine besondere Stellung in der Interpretation der Resultate nimmt die richtige Beurteilung der Fehler ein. So ist die richtige Positionierung (Zentrierung) der Probe bzgl. der *pick-up*-Spulen besonders wichtig, wie die Abb. 3.3 für a) die richtige und b) die falsche Justage zeigt. Im letzten Fall ergibt der automatische Fit eine ferromagnetische Hysterese bei einer rein diamagnetischen Probe.

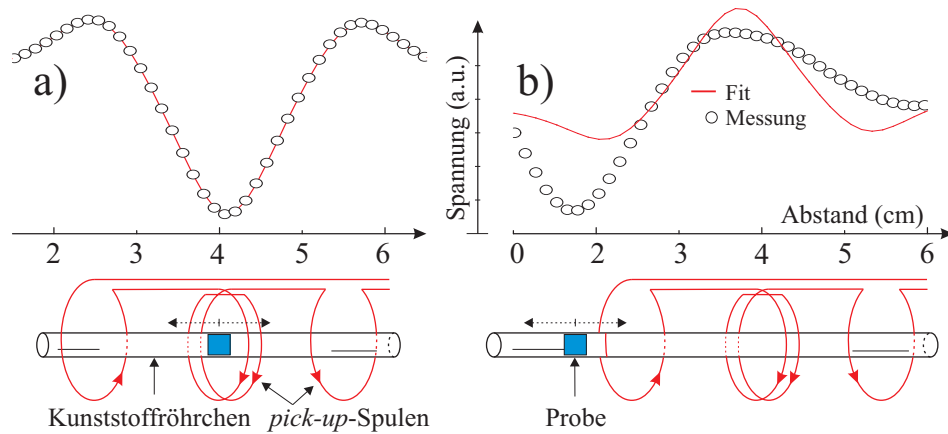


Abbildung 3.3: Zentrierung der Probe bei 4 cm - in der Mitte zw. den äußeren Messspulen. a) Messsignal und der Fit stimmen überein - Probe richtig justiert, richtige Messung b) Messsignal und der Fit stimmen nicht überein - Probenposition weicht von der Mitte ab.

Die Probenform spielt unter Umständen auch eine große Rolle. So darf die Probe laut Bedienungsanleitung maximal $6 \times 12 \text{ mm}^2$ groß sein. Dies funktioniert aber nur bei stark ferromagnetischen Proben. Bei den anderen Proben wird eine Asymmetrie im SQUID-Signal beobachtet, was wiederum zu falschen Ergebnissen führt. Deshalb müssen die Proben klein gehalten werden (ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$), d.h. geschnitten werden. Beim Schneiden muss darauf geachtet werden, dass der Diamantschneider vorher nicht mit ferromagnetischen Proben in Berührung kam. Außerdem dürfen die Proben nur mit keramischen Pinzetten gefasst werden. Bereits eine geringe Kontamination der Probe mit z.B. Fe führt zur Verfälschung der Ergebnisse wie vor kurzem in der Literatur berichtet wurde [115]. Deshalb wurden die Proben bei jedem Anzeichen vom Ferromagnetismus auf mögliche Fehlerursachen überprüft.

3.3.2.2 Preisach-Modell

Im Preisach-Modell wird das magnetische System in ein Ensemble aus bistabilen Subsystemen zerlegt, welche durch ein mittleres spontanes Moment μ_0 , zwei mögliche magnetische Zustände $\pm\mu$ und einen doppelwandigen Freie-Energie-Profil mit zwei Null-Feld Übergangsbarrieren W_+ und W_- charakterisiert werden (Abb. 3.4). Die Barrieren können entweder durch ihre Äquivalenzfelder $\alpha = W_-/\mu$ und $\beta = -W_+/\mu$ oder durch ein Koerzitivfeld $h_c = (W_+ + W_-)/2\mu$ und ein Asymmetriefeld h_i repräsentiert werden. Im Wesentlichen, reduziert das Modell den Magnetisierungsprozess zu einer Sequenz von elementaren Barkhausen-Instabilitäten der Größenordnung μ . Das Koerzitivfeld h_c funktioniert wie ein intrinsisches Anisotropiefeld, welches die beiden Moment-Orientierungen $\theta = \pm\mu$ stabilisiert, und erfasst die abgegebene Wärmeenergie im Barkhausen-Übergang. Das Asymmetriefeld h_i hingegen verhält sich wie ein lokales Wechselwirkungsfeld zwischen benachbarten bistabilen Subsystemen, welches die Entartung der beiden Täler aufhebt, und beschreibt die Energie, die im Übergang gespeichert ist. Ein gegebenes magnetisches Material ist durch eine bestimmte Verteilung $f(W_+, W_-)$ der Freien-Energie-Barrieren oder

durch die Verteilung der gleichwertigen charakteristischen Felder $p(\alpha, \beta)$ bzw. $p(h_c, h_i)$ gekennzeichnet werden.

Der Übergang zwischen den beiden Zuständen des Subsystems erfordert eine Anregung über die Barrieren W_{\pm} durch eine gewisse Kombination von Feld-Energie und thermischer Energie [116].

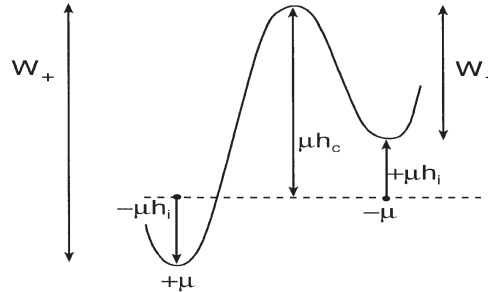


Abbildung 3.4: Der Profil der Freien-Energie in einem Null-Feld für ein elementares Barkhausen Subsystem [116].

3.3.3 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS), kombiniert mit *channeling*-Modus (RBS/C) ist eine Methode für die quantitative Analyse der Zusammensetzung, Tiefe und der kristallinen Qualität von oberflächennahen Probenregionen. Die Methode basiert auf der elastischen Streuung von energetischen Ionen (H, He, Li) mit den Probenatomen über die Coulombabstoßung im unteren MeV-Bereich. Die Energieverteilung der rückgestreuten Ionen gibt Aufschluss über die tiefenabhängige elementare Zusammensetzung von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von typischerweise $1 \mu\text{m}$. Beim Eindringen in die Probe verlieren Ionen Energie aufgrund inelastischer Kollisionen mit Elektronen (Tiefenskalierung). Ein bestimmter Anteil der Ionen wird von den Atomen elastisch rückgestreut und mittels eines Si-Halbleiterdetektors detektiert.

Die Energie der rückgestreuten Ionen hängt von der Masse des Kollisionspartners und von der Tiefe des Kollisionsprozesses ab. Ausgehend von der Zwei-Teilchen-Streukinematik und unter der Voraussetzung der Energie- und Momenterhaltung wird ein kinematischer Faktor K definiert, der das Verhältnis der Energie E_1 nach und E_0 vor dem Streuprozess darstellt

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{0.5} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (3.5)$$

Dabei sind θ der Streuwinkel, M_2 die Masse des Probenatoms und M_1 die Projektillmasse. K bestimmt das Massenaufösungsvermögen.

Die Wahrscheinlichkeit für die Rückstreuung der Ionen an den Targetatomen bei einem Winkel θ wird bei einer reinen Coulombabstoßung durch den Rutherford-Streuerquerschnitt beschrieben [117]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{0.5} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{0.5}} \quad (3.6)$$

Im RBS-Diagramm wird die Rückstreuerausbeute als Funktion der Energie aufgetragen. Die Bestimmung der Element-Konzentration in der Probe erfolgt durch die Auswertung der Höhe der Rückstreuerausbeute der von der Probe gestreuten Projektile.

Unter Ausnutzung des *channeling*-Effekts ist es möglich, die kristalline Qualität zu beurteilen. Wenn die Richtung des Ionenstrahls innerhalb eines kritischen Winkels mit einer niedrig indizierten Kristallachse zusammenfällt, nimmt die Rückstreuerausbeute stark ab. In den Gebieten, wo Oberflächen- oder Volumendefekte vorkommen, sind im Spektrum lokale Maxima zu sehen. Der *channeling*-Parameter χ_{min} bestimmt die kristalline Qualität und ist als Verhältnis vom channeling zum zufällig orientierten Spektrum definiert. Bei einem guten Si(110)-Kristall bei Raumtemperatur beträgt χ_{min} ca. 1%.

In dieser Arbeit wurden die Messungen mit einem 1.7 MeV He⁺-Strahl, erzeugt mit einem Van de Graaff Beschleuniger, und einem Streuwinkel $\theta=170^\circ$ durchgeführt. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mittels des Simulationsprogramms *SIMNRA* [118].

3.3.4 Augerelektronen-Spektroskopie

Die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) beruht auf dem Auger-Effekt. Wenn energetische Elektronen auf eine leitende Probe treffen, können Kern-nahe Elektronen aufgrund Energieübertrags aus der Probe emittiert werden und hinterlassen ein Loch. Die frei gewordenen Plätze werden aufgrund ihrer niedrigen energetischen Lage durch Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder belegt. Die dabei frei werdende Energie kann entweder durch die Aussendung von Röntgenstrahlung oder durch die Emission eines Auger-Elektrons erfolgen. Die Energie des Auger-Elektrons ist elementspezifisch und wird zur Identifikation von Elementen genutzt. Die Übergänge sind nach den beteiligten Elektronen benannt.

Die AES-Messungen wurden mit einem Spektrometer MICROLAB 310F von FISON INSTRUMENTS, mit einem 10 keV-Primärstrahl, einem Probenstrom von ca. 20 nA und einem Durchmesser des Messflecks von ca. 1 μm , durchgeführt. Für die Bestimmung der Konzentrationstiefenprofilen wurde die Oberfläche der Probe mit 3 keV Ar⁺-Ionen und einer Stromdichte von ca. 1-2 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ zerstäubt. Während der Zerstäubung wurde die Probe gleichmäßig rotiert, um eventuelle Textureffekte auszuschließen. Für die Bestimmung der Ätzrate wurde die Tiefe des Sputterkraters im Anschluss an die Messung mit einem Profilometer DEKTAK 8000 bestimmt. Die absolute Konzentrationsbestimmung erfolgte mit Hilfe von Eichwerten für die jeweiligen Elemente.

3.3.5 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD = X-Ray Diffraction) nutzt die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit einem Kristallgitter. Da die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung der Netzebenenabstände im Kristall ist, wird sie zur Charakterisierung von meist kristallinen Materialien verwendet. Die Beugungsbedingungen an Kristallen können im Rahmen der kinematischen Theorie mittels der Laue-Gleichungen ausgedrückt werden. In der Praxis wird für die einfachen Scan-Arten die Bragg-Bedingung verwendet, die die

konstruktive Interferenz zwischen parallelen Ebenen beschreibt

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.7)$$

mit der Beugungsordnung n , der Wellenlänge λ , dem Netzebenenabstand d und dem Winkel θ zwischen dem Wellenvektor und den Ebenen.

Diese Formel macht noch keine Aussagen über die Intensität der Peaks oder deren Halbwertsbreite. Eine genauere Betrachtung der Streuung an einem periodischen Kristall ergibt für die Intensität I_p die kinematische Streuformel [119]

$$I_p = I_e F F^* G G^* \quad (3.8)$$

wobei I_e den Vorfaktor darstellt, der proportional zur Stärke der Röntgenstreuung ist und seinerseits einen Polarisationsfaktor enthält. Der komplexe Strukturfaktor F enthält die Information über die Atomanordnung in der Einheitszelle und bestimmt die relative Intensität der Reflexe. Der Gitterfaktor G enthält die Dimension der Einheitszelle und legt die Intensitätsverteilung des Bragg-Peaks fest.

3.3.5.1 Apparatur

Die Labormessungen wurden mit charakteristischer Cu-K-Strahlung ($\lambda=0.154$ nm) an drei Geräten durchgeführt: einem Siemens D5005, ausgestattet mit einem Monochromator und einem Göbelspiegel, einem Bruker D8 Pulverdiffraktometer (divergente Strahlung) und einem Bruker D5000 mit einem Göbelspiegel und einem Dünnschichtaufsatz (Sollerschlitze + Analysator).

Synchrotron-XRD-Messungen (SR-XRD) erfolgten an der Rossendorf-Beamline (ROBL) der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich) mit einer monochromatischen 10 keV-Strahlung (0.124 nm). Zur Strahlungsdetektion wurden ein Scintillator-Zähler, ein 2D-Pixeldetektor oder eine CCD-Kamera verwendet.

Phasenbestimmung

Die Phasenzusammensetzung der Probe wurde mit einem ω - 2θ -Scan bestimmt. Bei dem ω - 2θ -Scan wird die Probe um den Winkel ω und der Detektor um 2θ symmetrisch um die einfallende Strahlung gekippt (Abb. 3.5). Dabei steht der Streuvektor senkrecht zur Oberfläche und nur die Reflexe der Ebenen, die parallel zur Oberfläche sind, werden detektiert. Aus der Lage der Intensitätsmaxima können nach Gl. 3.7 Ebenenabstände ermittelt werden, die für die Phasen charakteristisch sind. Bei einer monokristallinen Probe wird nur eine Bragg-Bedingung (und das Vielfache) erfüllt, bei einer polykristallinen Probe sind auch andere Reflexe zu sehen. Sekundäre Phasen können in einem Wirtskristall epitaktisch ausgerichtet sein, so dass nur bestimmte Reflexe erscheinen. Eine geringe Fehlorientierung der Cluster gegenüber dem Wirtskristall äußert sich in einer zusätzlichen Verbreiterung der Reflexe (Mosaizität).

Die Proben wurden zuerst am GaN(004)-Reflex (72.91°) ausgerichtet und anschließend bei einem ω -Offset von je 0.5° , 1° und 1.5° im θ - 2θ -Scan gemessen. Durch den Offset nimmt

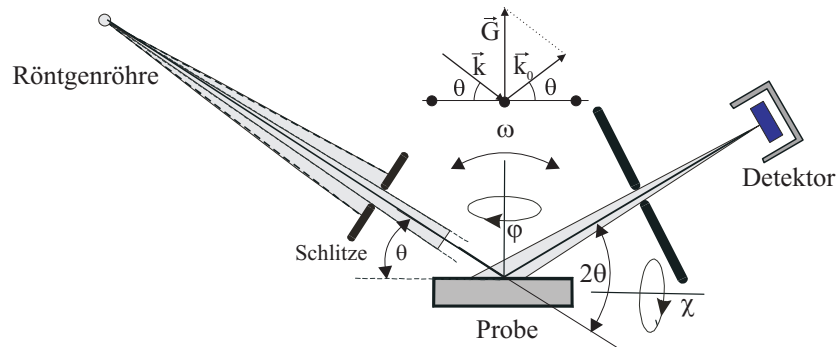


Abbildung 3.5: Geometrie einer XRD-Messung.

die Intensität der Substratreflexe (Saphir und GaN) stark ab (die Bragg-Bedingung für Substrat wird nicht erfüllt) und die Reflexe der Sekundärphasen werden sichtbar.

Orientierung der Phase

Die Messung in der θ - 2θ -Geometrie beschränkt sich auf nur eine Richtung und erlaubt wenige Aussagen über die Textur. Bei dem ϕ -Scan wird die Probe an einem Bragg-Reflex ausgerichtet und um die ϕ -Achse gedreht. Die Anzahl der Reflexe entlang der ϕ -Achse entspricht der Symmetrie der Phase. Eine Erweiterung des ϕ -Scans ist die Polfiguranalyse. Bei der Polfiguranalyse wird der Streuvektor festgehalten (θ - 2θ fest), die Probe wird um ϕ gedreht und nach jedem ϕ -Scan um χ gekippt. Die Daten werden als eine stereografische Projektion präsentiert.

3.3.5.2 Beugung an Nanoclustern

Zum Detektieren von nanometerkleinen Clustern ist das Erfüllen einiger Bedingungen notwendig. Die Entstehung eines verwertbaren Signals von Clustern ist ein Wechselspiel mehrerer Faktoren, die sich teilweise beeinflussen. Um die Anzahl der meist störenden Substratreflexe zu reduzieren, die über andere Wellenlängen als von Cu- $K\alpha$ entstehen, muss ein Monochromator verwendet werden. Dadurch wird jedoch die Intensität der Strahlung um einen bestimmten Faktor reduziert. Der Verlust der Intensität wird zum Teil durch den Einsatz eines Kollimators wieder ausgeglichen. Die Strahlung, die den Kollimator verlässt, ist parallelisiert. Wenn die Cluster keine Textur besitzen, trägt bei einem bestimmten Braggwinkel nur ein Teil der Gesamtmenge der Cluster zur konstruktiven Interferenz bei. Für die anderen Cluster gelten dann andere Bragg-Bedingungen. Um gleichzeitig auch andere Bragg-Bedingungen zu erfüllen, braucht man eine divergente Quelle. Bei einer divergenten Quelle muss aber das Strahlenbündel durch Blenden begrenzt werden. Dadurch setzt man jedoch wieder die Intensität herab. Die Intensität der Röntgenquellen in den Laborgeräten ist gerätetechnisch begrenzt. Eine hohe Intensität ist erforderlich, um das geringe Streuvolumen der Cluster anzuregen. Die Verwendung von Synchrotronstrahlung bietet eine Möglichkeit, die Intensität um einige Größenordnungen zu erhöhen. Obwohl die Synchrotron-Strahlung parallel ist, was für die Detektion von Clustern aus den oben

genannten Gründen ungünstig ist, ist die Intensität ausreichend, um nanometerkleine Cluster zu detektieren.

Der Durchmesser d der Cluster in Richtung des Streuvektors wird mittels der Scherrer-Formel bestimmt [120]

$$d = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta_B} \quad (3.9)$$

wobei $FWHM$ (Full Width at Half Maximum) die Halbwertsbreite des Peaks in Radiant und θ_B die Lage des Bragg-Peaks darstellen. Die Ergebnisse der Scherrer-Formel sind teilweise mit großen Fehlern behaftet und sollten deshalb mit Vorsicht betrachtet werden.

Kapitel 4

GaN

Um die Eignung des mit Fe dotierten GaN als einen Kandidaten für magnetische Halbleiter (DMS) zu beurteilen, müssen viele Aspekte berücksichtigt werden. Das primäre Ziel war es, ferromagnetische Eigenschaften herzustellen. Dazu müssen die Proben zunächst mit ausreichender Menge an Übergangsmetallen dotiert werden. Bei der Diskussion des Ferromagnetismus muss vor allem geklärt werden, ob der Ferromagnetismus nach allen Behandlungsschritten intrinsischer oder extrinsischer Natur ist. Dabei spielen die Präsenz von Sekundärphasen und der Einfluss der Defekte eine wesentliche Rolle. Letztendlich soll das Material seine Halbleiter-Eigenschaften beibehalten, allerdings erwiesen sich die Proben jedoch als hochohmig. Im Folgenden wird auf die o.g. Aspekte eingegangen, bevor die Diskussion des Ursprungs des Ferromagnetismus angegangen wird.

4.1 Zusammensetzung

Die Implantationsprofile wurden bis zu einer Fluenz von $\Phi=1.6\times 10^{17}$ cm⁻² mittels *TRIDYN* simuliert (*TRIDYN*-Parameter in Tab. C.1) und sind für Fe in Abb. 4.1a dargestellt. Bedingt durch die Zerstäubung bewegt sich das Maximum des Fe-Profiles mit steigender Fluenz in Richtung Oberfläche. Dabei nimmt die Zerstäubungsrate ebenfalls zu (siehe Anhang Abb. C.1). Die Konzentration von N nimmt an der Oberfläche stärker ab als die von Ga (siehe Abb. 4.1b). Die mittlere projizierte Reichweite R_p von ca. 84 nm bei 200 keV-Fe⁺-Ionen wurde mittels *TRIM* berechnet. Die maximale, mittels *TRIDYN* simulierte Fe-Konzentration von 18 At. % bei R_p weicht von dem experimentellen Wert etwas ab. Ga-Profil zeigt im Bereich des Fe-Profiles ein deutliches Minimum, was darauf deutet, dass im Implantationsbereich Ga von Fe verdrängt wird. Darauf wird im Kap. 4.2.4 etwas näher eingegangen.

Abb. 4.1c zeigt die mit AES bestimmten Fe-Konzentrationsprofile der bei 623 K implantierten Proben. Sie unterscheiden sich teilweise deutlich von den berechneten, insbesondere bei den Proben, die mit hoher Fluenz implantiert wurden. Die Maxima der Fe-Implantationsprofile befinden sich näher an der Oberfläche. Dies wird auf die Zersetzung von GaN, als Folge der Ionenimplantation, und auf das Entweichen von Ga und N zurückgeführt (exemplarisch Abb. 4.1d). Es wird auch deutlich, dass das Implantati-

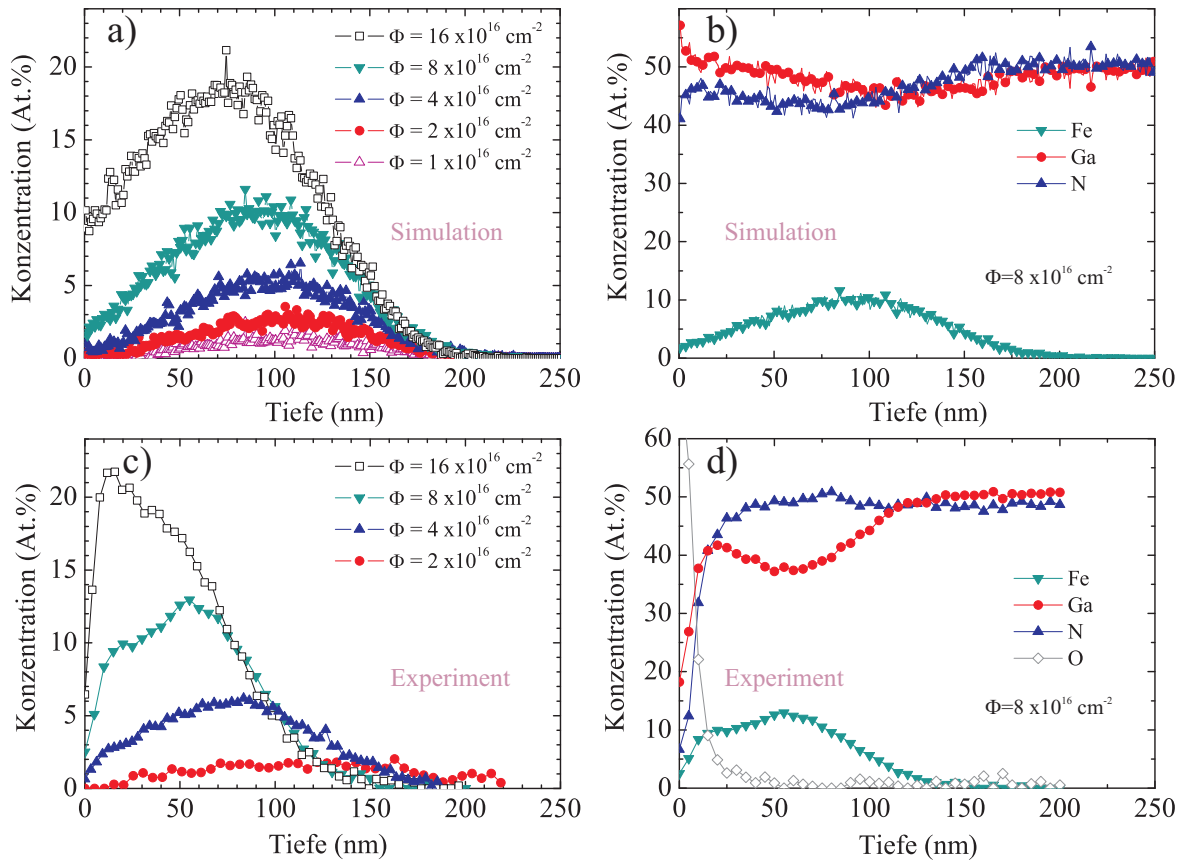


Abbildung 4.1: a) Mittels *TRIDYN* simulierte Fe-Konzentrationsprofile und c) AES-Fe-Tiefenprofile vom Fe-implantierten GaN. Exemplarisch die simulierten b) sowie d) experimentell bestimmten Element-Profile für die Fe-Implantation mit $\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

onsprofil durch die Zerstäubung kontrolliert wird, die Integration des Profils ergibt einen Verlust von mehr als 6%. An der Oberfläche der Probe ist ein relativ hoher Anteil von Sauerstoff zu sehen. Anzumerken ist, dass eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Tiefenangaben vorliegt, da die Profilometriemessungen in Abhängigkeit von der Messrichtung teilweise Abweichungen von bis zu 30% liefern. Der Grund dafür liegt in einer starken Aufrauung der Oberfläche nach der Ionenbestrahlung mit hoher Fluenz. In den getemperten Proben wird eine erhöhte Oxidation mit steigender Fluenz beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass N aus der Probe entweicht und durch Sauerstoff ersetzt wird (siehe exemplarisch Abb. C.2). Die Profile der bei RT implantierten Proben zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den bei 623 K implantierten Proben.

4.2 Strahlenschäden

Die Schädigung des Kristalls sowie seine Ausheilung nach einer thermischen Behandlung wurde im Wesentlichen mittels RBS/C charakterisiert und in einigen Fällen durch XRD- und TEM-Untersuchungen unterstützt.

Abbildung 4.2 a zeigt exemplarisch RBS/C-Spektren von GaN-Proben, die mit $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei verschiedenen Temperaturen implantiert wurden. Zum Vergleich wird das

RBS/C-Spektrum eines unbehandelten GaN-Substrats gezeigt. Die Tiefenskala wurde aus dem Fit des Spektrums mittels *SIMNRA* unter Annahme einer konstanten GaN-Dichte berechnet. Tatsächlich ändert sich die Dichte des betroffenen Volumens während der Implantation beträchtlich. Die random-Spektren von implantierten Proben sind alle gleich, also

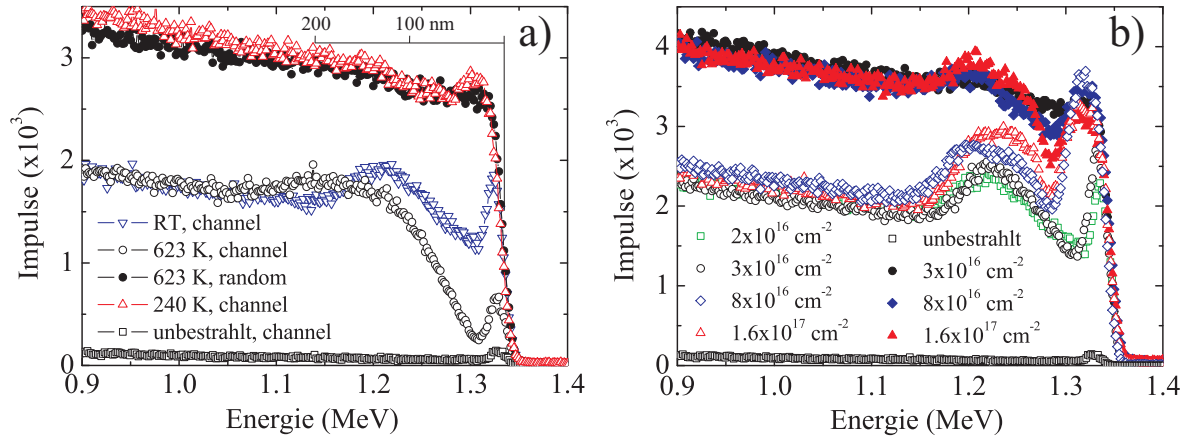


Abbildung 4.2: a) RBS-Spektren von GaN-Proben, implantiert mit $\Phi=2\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei verschiedenen Temperaturen. b) Spektren von Proben, die mit verschiedenen Fluenzen bei Raumtemperatur implantiert wurden. Die vollen Symbole stellen die random-Spektren, die offenen die channeling-Spektren dar. Die Tiefenskala wurde für perfektes GaN berechnet.

unabhängig von der Implantationstemperatur. Die RBS/C-Spektren weisen zwei Merkmale bei ca. 1,2 MeV und 1,32 MeV auf (in Richtung geringerer Energie), die von den Volumendefekten aus dem Implantationsgebiet und dem Oberflächenbereich stammen. Das Maximum bei ca. 1,32 MeV rührt von der Streuung an Oberflächen-Atomen her. Im Vergleich zum unbestrahlten GaN weist die bei 623 K implantierte Probe mehr Defekte im Oberflächenbereich auf. Bei der bei RT implantierten Probe ist das Maximum sogar um den Faktor 3 größer. Zwischen der Oberfläche und dem Implantationsgebiet nimmt die Schädigung der Proben etwas ab, bei gleicher Tendenz der Unterschiede zwischen den Proben. Der Bereich der Volumendefekte ist bei der bei 623 K implantierten Probe im Vergleich zur RT-Probe stärker ausgedehnt. Das kann auf die höhere Diffusion der Defekte bei erhöhten Implantationstemperaturen zurückgeführt werden.

Das RBS/C-Spektrum der bei 240 K implantierten Probe ist nur geringfügig anders als das random-Spektrum. Auf Grund dieser Messung kann von einer fast vollständigen Amorphisierung der Probe bis hinter das Implantationsgebiet gesprochen werden.

Die Anzahl der Oberflächen- und Volumendefekte nimmt in Abhängigkeit von der Fluenz zu. Das ist in Abb. 4.2 b für den Fall der bei RT implantierten Proben gezeigt. Die Breite des Maximums von den Defekten im Oberflächengebiet nimmt ebenfalls zu. Das bedeutet, dass die Amorphisierung von der Oberfläche in Richtung Volumen voranschreitet. Es kann aber auch ein Hinweis auf die Oxidation sein.

4.2.1 Temperung: Temperatur und N₂-Druck

Der Einfluss der Temperung auf die Defekte im GaN, das bei RT und 623 K implantiert wurde, ist in der Abbildung 4.3 a, zusammen mit der channeling-Ausbeute χ , dargestellt. Die channeling-Ausbeute wurde für den Bereich um 1.2 MeV (Volumendefekte) berechnet und ist bezogen auf das random Spektrum mit $\chi=1$. Sie ist ein Maß für die kristalline Qualität. Zum Vergleich ist das channeling-Spektrum des unbehandelten GaN-Substrats mit $\chi=0.03$ (3%) gezeigt. Bei beiden Proben führt sogar eine Temperung bei 1123 K zu

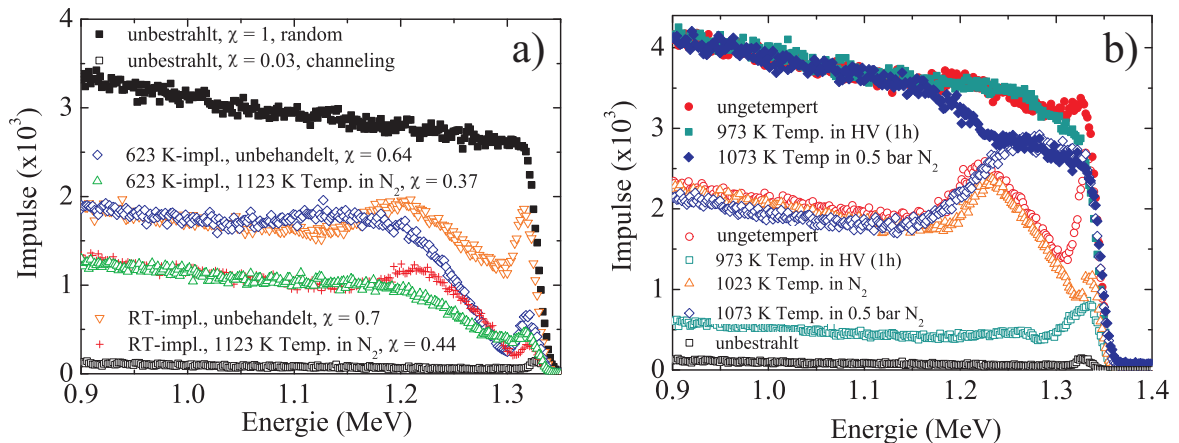


Abbildung 4.3: a) RBS-Spektren von GaN-Proben die mit $\Phi=2\times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ bei Raumtemperatur und 623 K implantiert und anschließend bei 1123 K im N₂-Fluss 5 min. lang getempert wurden. b) RBS-Spektren von GaN-Proben die mit $\Phi=2\times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ bei Raumtemperatur implantiert und anschließend in verschiedenen Atmosphären 5 min (und 1 h) getempert wurden. Die vollen Symbole stellen die random-Spektren, die offenen die channeling-Spektren dar.

keiner signifikanten Abnahme von χ (weniger als Faktor 0.5). Die bei 623 K implantierte und getemperte Probe heilt etwas besser aus. Im Fall der bei 240 K implantierten Probe bringt die Temperung so gut wie keine nennenswerte Verbesserung, die channeling-Spektren sind gleich den random-Spektren, deshalb bleibt χ nahezu 1. Das heißt, dass für die Ausheilung dieser Probe höhere Temperaturen und längere Temperzeiten notwendig sind.

Der Einfluss des N-Druckes in der Temperkammer auf die Ausheilung der Defekte ist in Abb. 4.3 b gezeigt. Die beste Ausheilung wurde bei einer 1h Temperung bei 923 K im HV mit $\chi = 0.11$ erzielt. Dabei haben sich jedoch, wie sich später zeigt, große α -Fe-Cluster gebildet. Nach der Temperung in 1.1 bar N₂ bei 1023 K hat nur die Intensität der Oberflächendefekte merklich abgenommen, im Unterschied zur Temperung bei 1123 K, wo auch die Anzahl der Volumendefekte abgenommen hat. Die stärkste Amorphisierung kann nach einer Temperung in 0.5 bar N₂ beobachtet werden. Die Oberflächenamorphisierung reicht bis zum Bereich der Volumendefekte mit $\chi = 1$. Gleichzeitig ist anhand der geringen Intensität des Spektrums das Entweichen von Stickstoff bis zum Maximum des Implantationsgebiets zu beobachten.

4.2.2 Kurzzeittemperung

Wie später gezeigt wird, bildeten sich im Verlauf der konventionellen Temperung bereits nach wenigen Sekunden Sekundärphasen. Ein möglicher Lösungsweg, um die Bildung von Sekundärphasen zu verringern, bestand darin, die Temperzeit herabzusetzen. Der Übergang zu kürzeren Temperzeiten (mittels FLA) zeigt jedoch eine eindeutig schlechtere Ausheilung von Defekten als bei konventioneller Temperung. Die Defektprofile, beispielsweise von einer mit $\Phi=1.6\cdot 10^{17}$ cm⁻² implantierten und anschließend mittels FLA getemperten Probe, weisen untereinander ähnliche Merkmale auf, wie es anhand von RBS-Spektren in Abb. 4.4a gezeigt ist. Die Dichte der Volumendefekte, dargestellt als χ in Abb. 4.4b, nimmt nach der Temperung nur geringfügig ab. Die Dichte der Oberflächendefekte verringert sich bei längeren Temperzeiten. Das ist aber eher die Folge der Oxidation der Oberfläche als die der Ausheilung, denn die Intensität der random-Spektren nimmt an der Oberfläche ebenfalls ab. Dafür ist bei ca. 0.59 MeV ein Peak detektierbar (nicht gezeigt), der der Sauerstoffkontamination der Probenoberfläche entspricht.

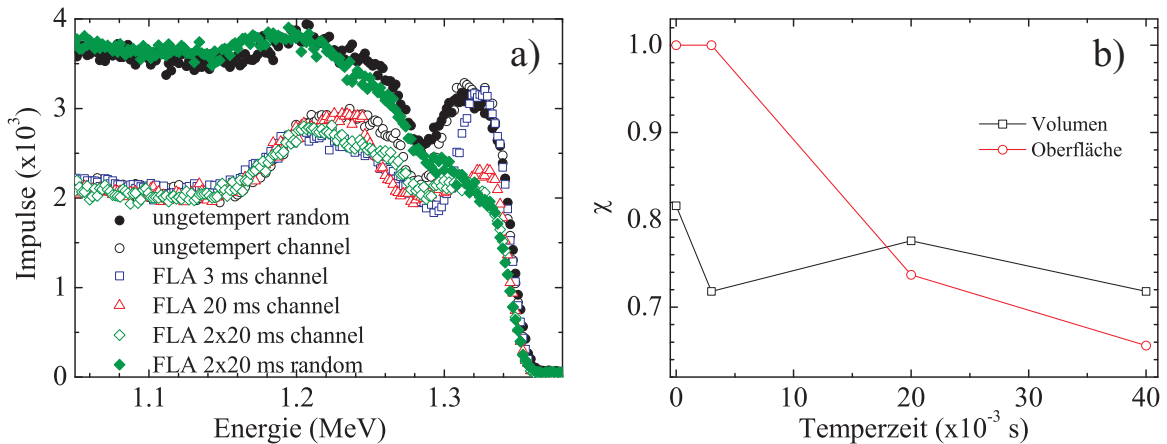


Abbildung 4.4: a) RBS-Spektren von GaN-Proben die mit $\Phi=1.6\cdot 10^{17}$ cm⁻² implantiert und anschließend mittels Blitzlampe getempert wurden. b) Channeling-Ausbeute χ in den Bereichen der Volumen- und Oberflächendefekte.

4.2.3 Abschätzung der Defektgrößen

Hochauflösende Röntgendiffraktometrie bietet eine Möglichkeit, die mikrokristalline Qualität der Proben zu beurteilen. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass GaN an sich zu Defektakkumulation neigt und viele Punkt-Defekte aufweist¹. Abbildung 4.5a zeigt Diffraktogramme vom GaN(002)-Reflex und seiner Umgebung in der θ - 2θ -Geometrie von den mit $\Phi = 1.6\cdot 10^{17}$ cm⁻² implantierten und getemperten Proben, gemessen an der ROBL-beamline an der ESRF. Links neben dem GaN(002)-Reflex ist ein Maximum von der implantierten Schicht zu sehen. Der interplanare Abstand d_l in Richtung der c-Achse (berechnet nach der Bragg-Formel aus der Lage dieses Maximums) beträgt 0.5214 nm. Der interplanare Abstand d_s von GaN ist gleich dem tabellierten Wert (0.519 nm). Die

¹Die Defektdichte wurde vom Hersteller nicht quantifiziert

Makroverspannung (*macro strain*) ist definiert als $\varepsilon = (d_l - d_s)/d_s$ und beträgt $\varepsilon \approx 0.46$ %. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass bereits nach der 3 ms Temperung kein Maximum der implantierten Schicht mehr vorhanden ist. Die Spannung ist fast vollständig relaxiert. Im Vergleich zu längeren Temperungszeiten ist das Spektrum an den Flanken etwas angehoben, das weist auf die kinematische diffuse Streuung von Defekten hin. Längere Temperzeiten führen zum gleichen Ergebnis.

Die Form der Reflexe gibt einen Aufschluss über die mikrokristalline Beschaffenheit der Proben (Größe der Kristallite, Defekte usw.). Eine $\log I - \log \Delta q_z$ -Darstellung (Abb. 4.5b) mit der Intensität I und dem Streuvektor q_z in Richtung der c -Achse, berechnet nach $q_z = 2\pi/\lambda(\sin(2\theta_i/2) + \sin(2\theta_f/2))$, wobei i für die einfallende und f für die gebeugte Strahlung steht, zeigt die Umgebung der rechten Seite des GaN(002)-Substratreflex aus Abb. 4.5 a im reziproken Raum. Die Steigung gibt einen Aufschluss über die Art der Defekte.

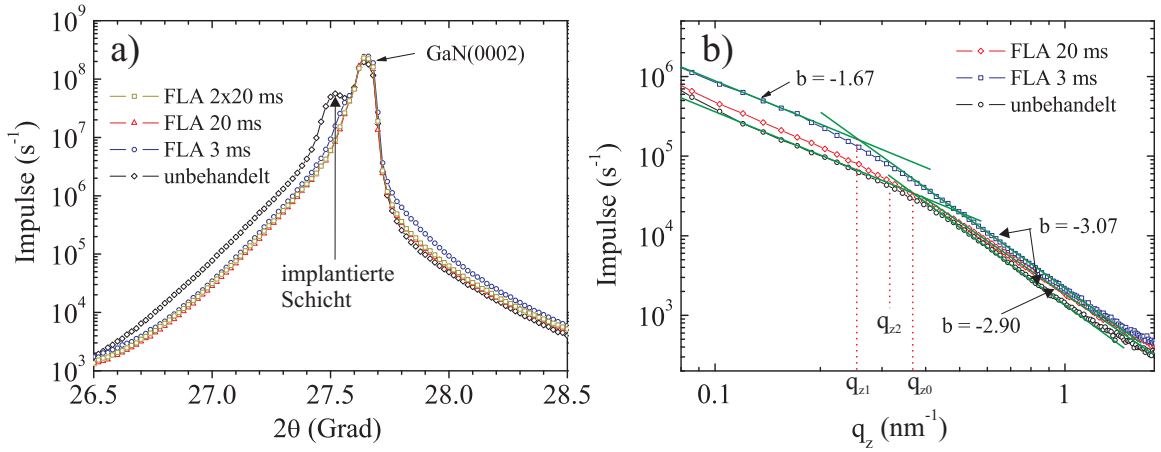


Abbildung 4.5: a) θ - 2θ -Scan in der Umgebung von GaN(002)-Reflex einer mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17}$ cm⁻² ⁵⁷Fe implantierten und mittels Blitzlampe getemperten GaN-Probe. b) $\log I - \log \Delta q_z$ -Darstellung der Verteilung diffuser Intensität in der Nähe des GaN(002)-Reflexes. Der Ursprung der Abszisse bezieht sich auf die Position des GaN(002)-Peaks von und entspricht $\Delta q_z = 0$.

Bei relativ kleinen Wellenvektoren entsteht die diffuse Streuung durch das Fernfeld von elastischen Verzerrungen um die Defekte. In dieser Region (diffuse Huang-Streuung) folgt die Intensitätsverteilung der Gesetzmäßigkeit $I_H \sim q^{-2}$. In unseren Fall ist der Exponent b des Wellenvektors $q_z = -1.62$. Die diffuse Streuung bei größeren Wellenvektoren entsteht in der Nähe der Defekte, wo die Verzerrungen groß sind (asymptotische oder Stokes-Wilson-Streuung) und folgt der Gesetzmäßigkeit $I_{SW} \sim q^{-4}$. Auch in diesem Fall ist der Exponent in der Messung kleiner und beträgt bei der ungetemperten Probe -2.9, bei der getemperten Probe -3.07. Die Größe des Exponenten ist von der Strahlqualität und von der Größenverteilung der Defekte abhängig. Näherungsweise kann der effektive mittlere Radius r_0 der Defekt-Cluster am Schnittpunkt von Huang- und Stokes-Wilson-Streuung nach $r_0 \sim 1/q_z$ bestimmt werden [121]. Danach erhöht sich der Radius nach der 3 ms Temperung auf 4 nm gegenüber der ungetemperten Probe (3.1 nm) und nimmt nach der 20 ms Temperung wieder etwas ab (3.3 nm). Das kann noch nicht erklärt werden. In TEM-Aufnahmen sind eine Reihe von Defekten wie Planardefekte (z.B. Abb. 4.6),

Stufenversetzungen, Poren, Einschlüsse nach einer Implantation und anschließender Temperung detektierbar.

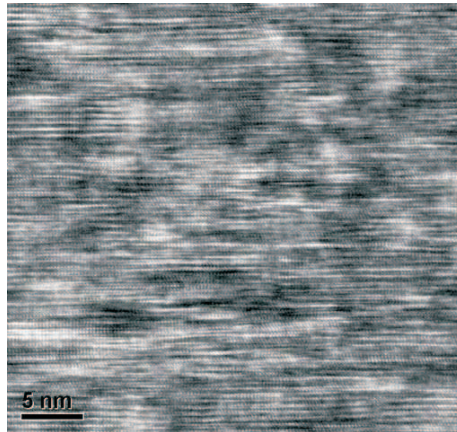


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahme zeigt ein Defekt-reiches Implantationsgebiet in einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe -implantierten und bei 1073 K in N_2 getemperten GaN-Probe.

Die Auswertung von CEM-Spektren zeigte, dass Fe verschiedene Plätze besetzen kann und dadurch eine Reihe verschiedener Punktdefekte erzeugt.

4.2.4 Zersetzung von GaN, Oxidation

Als direkte Folge der Strahlenschäden folgt eine teilweise Amorphisierung der Oberfläche während der Implantation und Zersetzung von GaN. Mit steigender Fluenz nimmt zunächst die Dicke der amorphen GaN-Schicht zu. Bei Temperung in einer N_2 -Atmosphäre bei einem Druck von 1.1 bar können in den Konzentrationsprofilen der Proben nur geringfügige Veränderungen festgestellt werden, vorausgesetzt die Sauerstoffkontamination ist gering. Sobald jedoch der Stickstoffpartialdruck bei einer Temperung herabgesetzt wird, beginnt die Zersetzung von GaN. So ist in den Konzentrationsprofilen von mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben vor und nach der Blitzlampentemperung ein signifikanter N-Verlust in den ersten 50 nm zu sehen (Abb.4.7). In den Konzentrationsprofilen

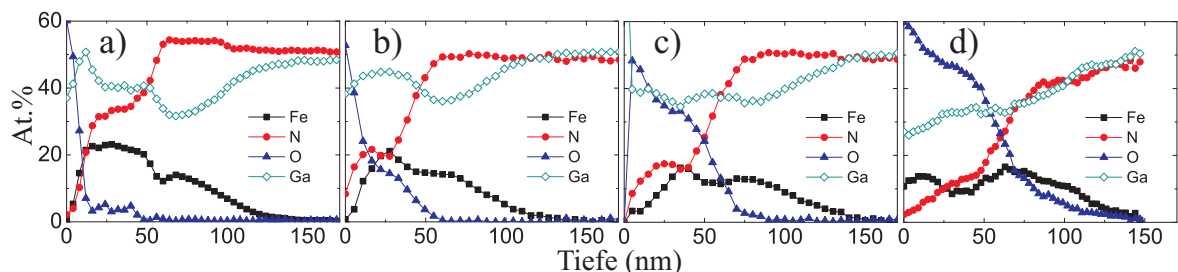


Abbildung 4.7: AES-Tiefenprofile von mit $1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe implantierten a) und anschließend mittels Blitzlampe b) 2 ms, c) 20 ms und d) 2×20 ms lang getemperten GaN-Proben.

von Ga und N bei der ungetemperten Probe ist eine Stufe zu erkennen, die grob geschätzt dem Fe-Profil von 20 nm bis zu 50 nm folgt, das deutet auf eine gewisse Stöchiometrie.

Der Verlust von Ga und N kann durch Zersetzung von GaN in Folge der Ionenbestrahlung und Abdampfen erklärt werden. TEM-Untersuchungen zeigen eine starke Amorphisierung der Probe innerhalb der ersten 60 nm Tiefe (nicht gezeigt). So stimmt die Tiefe, bis zu der eine N-Verarmung gemessen wurde, mit der Dicke der amorphen Schicht überein. Das Ga-Tiefenprofil weist ein Minimum in der Konzentration bei etwa 70 nm auf. Während der Implantation wird es von Fe ersetzt und kann sich an der Oberfläche ansammeln. An der Grenzfläche zwischen dem kristallinen und dem amorphen Gebiet beginnt es zu akkumulieren. Dabei bilden sich an der Oberfläche der Probe poröse Strukturen (Abb. C.10 einer ähnlichen Probe, Anhang). Im Fe-Tiefenprofil ist ein ausgeprägtes Minimum bei ca. 60 nm, wieder exakt an der Grenzfläche amorph/kristallin, zu sehen. Diese Besonderheit ist auch bei Proben zu sehen, die mit geringeren Fluenzen implantiert wurden. Die Tiefe, wo dieses Minimum beobachtet wird, und damit die Grenzfläche, skaliert nahezu linear mit der Fluenz. So befindet sich z.B. das Minimum bei der mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Probe bei 39 nm und bei $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bei 16 nm. Die Präsenz des Minimums kann nicht mit ballistischen Effekten wie präferentieller Zerstäubung erklärt werden. Stattdessen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Minima in den Fe- und Ga-Konzentrationsprofilen an der Grenzfläche von der Dichte des Materials abhängen. Daraus resultierten eine hohe Porosität und anomales Anschwellen des Implantationsgebiets [46]. Es wird angenommen, dass, als Folge von Implantation mit hohen Fluenzen und niedrigem Stickstoffpartialdruck, die Bildung von N-Blasen exakt an der Grenzfläche (durch die Zersetzung von GaN) zwischen dem kristallinen und dem amorphen Gebiet beginnt, was gut mit den Ergebnissen aus [46] übereinstimmen würde. An dieser Stelle nimmt die Dichte stark ab. Die Dichte-Abnahme kann jedoch nicht direkt mittels AES nachgewiesen werden. Die Schichtstruktur kann aus folgenden Bereichen, angefangen von der Oberfläche, zusammengesetzt werden: Amorphe Oxidschicht, amorphe (Ga,Fe)N-Schicht, amorphe (Ga,Fe)N-Schicht mit geringerer Dichte, Defekt-reiche kristalline (Ga,Fe)N-Schicht und kristallines GaN. Im Prinzip kann so die Position des Minimums der Fe-Konzentration zusammen mit der N-Stufe zur Bestimmung der Tiefe der amorphen Schicht genutzt werden.

Während der Temperung sinkt die Konzentration von sowohl Ga als auch von N, begleitet von einer gleichzeitigen Oxidation von Ga und Fe (obgleich der Rezipient mit Ar gespült wurde) (siehe Abb. 4.7 b-d) und reicht nach der 20 ms Temperung tief in das Implantationsprofil hinein. Stickstoff kann während der Temperung durch Sauerstoff ersetzt werden. Dies kann zur Bildung von Oxiden wie $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ führen. Die Untersuchungen an den mit $\Phi=8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten und mittels FLA getemperten Proben zeigen ein ähnliches Oxidationsverhalten. In den entsprechenden CEM-Spektren konnten keine Eisenoxide nachgewiesen werden.

Bei einer Temperung in einer 0.5 bar N_2 -Atmosphäre kommt es ebenfalls zu einer Zersetzung von GaN. Darüber hinaus zeigen AES-Spektren eine starke Oxidation von GaN während der Temperung (Abb. 4.8). Der Stickstoff wird kontinuierlich durch den Sauerstoff ersetzt. Nach dem ersten Temperungszyklus erreicht das O-Profil das Fe-Profil (Abb. 4.8b). Nach dem dritten Zyklus ist das Fe-Profil komplett durch das O-Profil überdeckt (Abb. 4.8c). Die Oxidationsrate ist wesentlich höher als während einer Temperung im

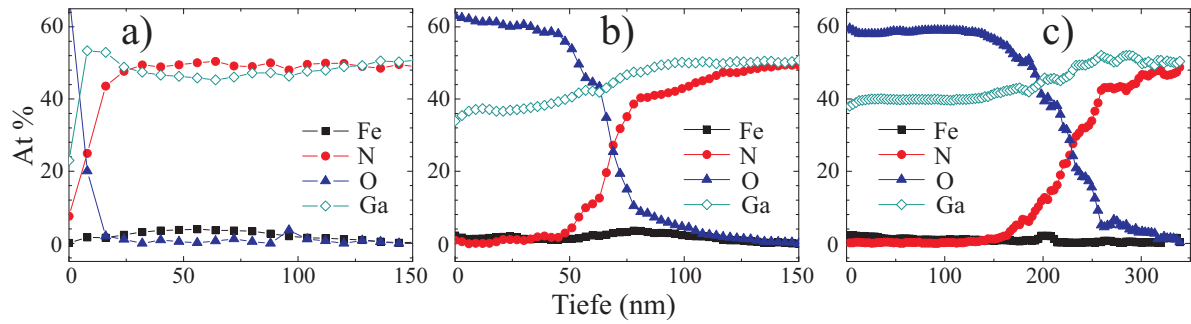


Abbildung 4.8: AES-Tiefen-Konzentrationsprofile einer implantierten Probe vor a) und nach der anschließenden Temperung bei 1073 K für b) ein Zyklus und c) drei Zyklen.

reinen O_2 , wie von Lin *et al.* berichtet [122]. In der Arbeit von Lin wurden jedoch unbestrahlte GaN-Wafer verwendet. Die starke Oxidation wird durch die Zersetzung vom geschädigten GaN erklärt. Groh *et al.* [123] beobachtete einen Gewichtsverlust von GaN ab etwa $710^\circ C$ aufgrund der N-Verdampfung. Der Ga-Verlust konnte nicht ausgeschlossen werden. Im Vergleich zur 1-Zyklus-Temperung ist das Fe-Profil auseinandergezogen und reicht bis zu 400 nm tief in die Probe hinein (Porosität). Die CEM-Spektren beinhalten Hyperfeinparameter (Fe^{2+} -Zustand), die auf die Oxidation von Fe hindeuten (Abb. C.11 im Anhang).

4.3 Struktur und Phasen

4.3.1 Ladungszustand und Umgebung von Fe

Die Untersuchungen von Wahl *et al.* [124] mittels der *emission channeling*-Methode am Fe-implantierten GaN und anschließende theoretische Simulation zeigten, dass Fe bevorzugt Ga-Plätze in der hexagonalen GaN-Struktur einnimmt. Der Anteil von Fe an Zwischengitterplätzen oder N-Plätzen war gering (unter 10%). Da in dieser Arbeit die Konzentration von Fe in GaN die Konzentrationen aus der Arbeit von Wahl *et al.* um Größenordnungen übersteigt, sind auch andere Besetzungsverhältnisse zu erwarten. Bei den Fe-Ga-Legierungen kann eine Vielzahl von magnetischen Hyperfeinfeldern, je nach Anzahl und Position von Ga bzw. Fe, beobachtet werden [125]. Die Löslichkeit von Ga in Fe beträgt bis zu 25 At.%.

Der Ladungszustand des Eisens sowie seine Umgebung wurden mittels CEMS bestimmt. Für die Analyse der stickstoffhaltigen Fe-Umgebung hat es sich als geeignet erwiesen, die Hyperfeinparameter für beide oben genannte Eisennitride (ϵ -Phasen) nach Schaaf [126] und für Fe in AlN nach Borowski *et al.* [127] zu verwenden. Danach werden für die Mößbauer-Spektren verschiedene Fe-Umgebungen angenommen, die entsprechend der Anzahl der nächsten N-Nachbarn mit Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III} und Fe_{IV} bezeichnet werden. Im folgenden werden diese Plätze wegen der damit verbundenen Dubletts mit D_I , D_{II} , D_{III} und D_{IV} bezeichnet. Die Isomerieverschiebungen δ werden nach Borowski *et al.* mit 0.24 mm/s für D_I , 0.33 mm/s für D_{II} , 0.42 mm/s für D_{III} und über 0.52 mm/s für D_{IV}

angesetzt. Die Struktur von Wurtzit-AlN entspricht genau der von GaN, wonach Fe, wenn es Ga substituiert, idealerweise von 4 N-Atomen umgeben ist.

CEMS-Messungen zeigen, dass Fe nach den Implantationen bei allen Temperaturen teilweise als paramagnetisches Fe^{3+} vorliegt. Der restliche Anteil liegt in Form vom metallischen Fe^0 vor. Dabei bedeutet Fe^0 , dass Fe-Atome von gleicher Sorte von Atomen (Fe) in ihrer nächsten Nachbarschaft umgeben sind. Bei Sauerstoff-kontaminierten Proben wird ein oxidischer Fe^{2+} -Zustand beobachtet (Anhang, Abb. C.11). Der Fe^{3+} -Zustand wird in Abhängigkeit von Fluenz und Implantationstemperatur von den Dubletts D_{III} und D_{IV} dominiert, wie es in Abb. 4.9a exemplarisch gezeigt ist. Der relative Anteil des D_{III} -Dubletts nimmt mit steigender Fluenz und sinkender Implantationstemperatur zu (siehe Abb. 4.9b). Der relative Anteil des D_{IV} -Dubletts variiert stark bei den bei RT und 623 K

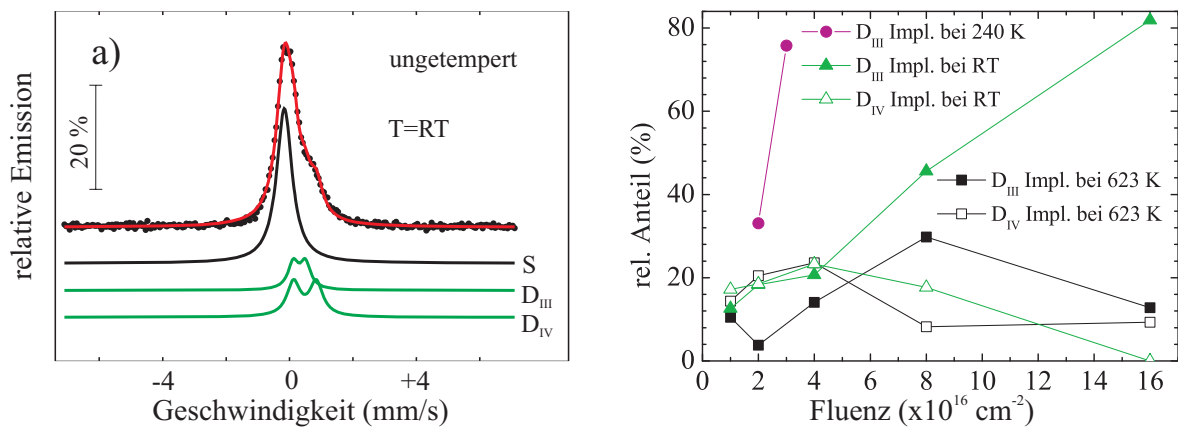


Abbildung 4.9: a) CEM-Spektrum einer bei 623 K mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe implantierten GaN-Probe. S bezeichnet ein Singulett, D_{III} und D_{IV} Dubletts. b) Relative Anteile der D_{III} und D_{IV} -Dubletts in Abhängigkeit von der Fluenz bei verschiedenen Implantationstemperaturen. Der Fe^0 -Anteil ist die Differenz der relativen Anteile der Dubletts einer jeweiligen Probe (farblich gekennzeichnet) von 100%

implantierten Proben. Bei den bei 240 K implantierten Proben ist nur das D_{III} -Dublett vorhanden. Das D_{IV} -Dublett verschwindet während der Temperungen und die relativen Anteile von D_{III} -Dubletts nehmen zugunsten des metallischen Fe^0 (Singulett oder Sextett) oder Fe^{3+} (Dublett oder Sextett) von Eisennitriden ab. Die Präsenz von Fe^0 kennzeichnet bereits die Bildung von metallischen Keimen und wird im Folgenden erklärt.

4.3.2 Keimbildung/ α -Fe- und γ -Fe-Nanocluster

Der Nachweis von Keimen sowie Nanoclustern stellt eine enorme Herausforderung dar. Deren Präsenz spielt eine entscheidende Rolle bei der Ursache des Ferromagnetismus in DMS-Kandidaten. So konnten keine Keime/Cluster in diversen Proben mittels XRD detektiert werden. Es handelte sich dabei um Proben, die bei 623 K bis zu einer Fluenz von $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und bei 240 und RT bis zur höchsten Fluenz ($\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) implantiert waren. Auch nach einer Temperung der Proben bis 1023 K konnten in den mit $\Phi=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben keine Anzeichen von Nanoclustern gefunden

werden. Dagegen konnte mittels CEMS der Nachweis für die Präsenz von Keimen in allen Proben erbracht werden. Diese äußert sich durch das Vorhandensein des Fe^0 -Singulett (siehe Abb. 4.9a). Im Allgemeinen ist es schwierig, sofort nach der Ionenimplantation von einer geordneten Phase zu sprechen. Trotzdem können in erster Näherung Hyperfeinparameter von geordneten Phasen für die Beschreibung des vorliegenden Zustands verwendet werden.

Die Präsenz des Singulett ist eindeutig auf die kubische Symmetrie des metallischen Fe zurückzuführen. Es ist jedoch schwer zu definieren, in welchem Wachstumsstadium sich die Cluster befinden und ob es sich überhaupt um kristalline Cluster handelt. Die minimale detektierbare Größe mittels XRD wird auf ca. 3 nm geschätzt, vorausgesetzt, es sind genug Cluster vorhanden. Die Isomerieverschiebung von $\delta = -0.10$ mm/s deutet auf paramagnetisches γ -Fe (fcc) bei den bei 240 K und bei den bei RT implantierten Proben hin. Bei den bei 623 K implantierten Proben kann aus der Isomerieverschiebung von $\delta = -0.05$ mm/s ein gemischter Zustand von γ -Fe und α -Fe angenommen werden, denn der Wert liegt zwischen den bekannten Isomerieverschiebungen von γ -Fe ($\delta = -0.09$ mm/s) und α -Fe ($\delta = 0.0$ mm/s) bei RT. In den beiden Fällen weisen die Singulett relativ großen Linienbreiten Γ von bis zu 0.66 mm/s auf. Die Gründe dafür können strukturelle Unordnung oder Spannungen sein. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildung von Keimen bzw. Nanoclustern bereits während der Implantation stattfindet.

4.3.3 Wachstum von Clustern und Phasentransformation

4.3.3.1 Temperung mit Stickstoffüberdruck

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine durch XRD gestützten Hinweise auf die Präsenz von Fe-Ga-Legierungen gefunden. Von den Eisennitriden haben ε - $\text{Fe}_{2,4}\text{N}$ und ε - Fe_3N eine hexagonale Gitterstruktur, was deren Auftreten aus Symmetriegründen wahrscheinlich macht. In der einzigen bisher vorliegenden Mößbauer-Untersuchung berichteten Alves *et al.* über eine 100 %-ige Besetzung von Ga-Plätzen durch Fe^{3+} [62]. Dabei nahmen die Autoren an, dass sich eine verzerrte FeN-Phase bildet.

Die Eisenpräzipitate können wie oben erwähnt als γ - oder α -Fe vorkommen. Davon besitzt α -Fe eine kubisch-raumzentrierte(krz)-Gitterstruktur und richtet sich bevorzugt mit der [110]-Richtung an der [0001]-Richtung von GaN aus [128]. Da α -Fe ferromagnetisch ist (im Gegensatz zum paramagnetischen γ -Fe), erscheint im CEM-Spektrum unterhalb der Curie-Temperatur ein Sextett mit einem magnetischen Hyperfeinfeld von 33 T. Unter einer bestimmten Größe werden α -Fe-Cluster in einer Substratmatrix bei RT superparamagnetisch. In diesem Fall kann α -Fe durch eine verbreiterte Einzellinie (Singulett) mit $\delta = 0.00$ mm/s angepasst werden. Wegen der kubischen Struktur kann γ -Fe im CEM-Spektrum mit einer Einzellinie gefittet werden ($\delta = -0.09$ mm/s)[126]. Bei tiefen Temperaturen wird γ -Fe antiferromagnetisch, was mit einer Hyperfeinfeldaufspaltung im Bereich von 1-2 T verbunden ist.

Wie oben berichtet, konnten in den XRD-Spektren von gerade implantierten Proben bis zur höchsten Fluenz keine Reflexe von Sekundärphasen beobachtet werden (Abb. 4.10

a,b). Das gleiche gilt für die Proben, die mit Fluenzen bis einschließlich $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT und 240 K implantiert und anschließend bei 1023 K getempert wurden. Die GaN-Substratreflexe sind verbreitert oder weisen eine Schulter vom verspannten Implantationsgebiet auf. Nach der Temperung der mit höherer Fluenz implantierten Probe tauchen in

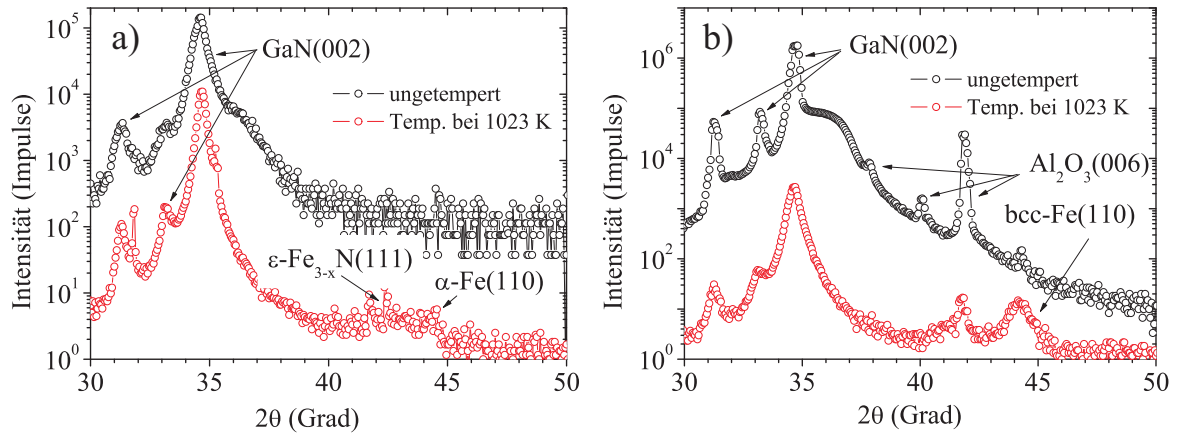


Abbildung 4.10: a) XRD-Spektren von mit $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 1023 K getemperten GaN-Proben. b) XRD-Spektren von mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 1023 K getemperten Proben.

den XRD-Spektren Reflexe auf, die mit den Sekundärphasen assoziiert werden. Im Spektrum der mit $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 1023 K getemperten Probe ist ein breiter Reflex zwischen 43° und 45° zu sehen, der auf $\text{bcc-Fe}(110)$ ($2\theta = 44.67^\circ$) und möglicherweise zusätzlich auf $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}(111)$ ($2\theta = 43.7^\circ$) zurückgeführt werden kann (Abb. 4.10 a). Die Bildung von bcc-Fe wurde mittels CEMS bestätigt. Dabei kann eine Änderung der Isomerieverschiebung des Singulett von anfangs $\delta = -0.10 \text{ mm/s}$ bei der ungetemperten Probe zu $\delta = 0.02 \text{ mm/s}$ bei der getemperten Probe beobachtet werden, bei gleichzeitiger Zunahme der relativen Fläche (siehe Anhang, Abb. C.5 und Tab. C.3). Diese Änderung wird mit der Phasentransformation von $\gamma\text{-Fe}$ zu $\alpha\text{-Fe}$ erklärt und tritt auch bei anderen bei RT und bei 240 K implantierten Proben auf. Die Zunahme der relativen Fläche bedeutet das Wachstum der Cluster.

Im XRD-Spektrum einer mit $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 1023 K getemperten Probe ist bei ca. 44.3° ein breiter Reflex von $\alpha\text{-Fe}(110)$ detektierbar. Das CEM-Spektrum enthält neben einem D_{III} -Dublett und einem Singulett vom superparamagnetischen $\alpha\text{-Fe}$ zwei magnetische Hyperfeinfelder M1 ($B_{hf} = 30.4 \text{ T}$) und M2 ($B_{hf} = 19.8 \text{ T}$), die jeweils auf die Präsenz vom ferromagnetischen $\alpha\text{-Fe}$ und $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ zurückgeführt werden.

Bei den bei 623 K implantierten Proben deuten die Ergebnisse auf eine ähnliche Entwicklung der Phasenbildung wie bei den bei RT und 240 K implantierten Proben hin. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch XRD-Spektren einer mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K implantierten und anschließend bei 1023 K und 1123 K getemperten GaN-Probe, sowie einer mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe.

Im XRD-Spektrum der mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe sind keine Reflexe von Sekundärphasen detektierbar. Nach der Temperung bei 1023 K bildet sich im Spektrum

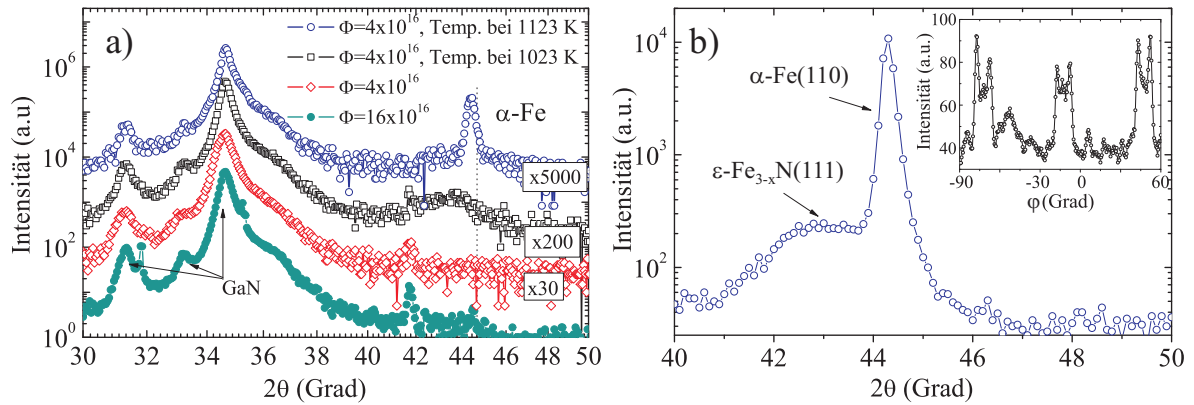


Abbildung 4.11: a) ω - 2θ -XRD-Spektren einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Fe-implantierten GaN-Probe vor und nach der Temperung bei 1023 K und 1123 K (N_2 -Fluss, 5 min.), sowie einer mit $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe. Kleine Reflexe bei ca. 41.7 sind von $\text{Al}_2\text{O}_3(006)$. b) ω - 2θ -XRD-Spektrum einer mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1123 K getemperten Probe, gemessen am Synchrotron (inset: ϕ -Scan am $\alpha\text{-Fe}(200)$ -Reflex).

ein breiter Peak bei ca. 43.5° aus. Die Lage des Reflexes passt sehr gut zu dem (111)-Reflex des fcc-Fe ($\gamma\text{-Fe}$) ($2\theta_{\text{tab}}=43.58^\circ$) oder dem (111)-Reflex des $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ (mit $x = 0 \dots 1$) bei ca. 43.7° . Die Auswertung der entsprechenden Mößbauer-Spektren deutet eher auf das Nitrid. Aus der Halbwertsbreite und der Scherrer-Formel ergibt sich die mittlere Größe der $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ -Cluster von ca. 3 nm. Die Scherrer-Formel funktioniert jedoch nicht immer zuverlässig, die Größe der Cluster wird meist unterschätzt. Nach der Temperung bei 1123 K erscheinen im Spektrum zwei Reflexe, wieder der breite bei 43.5° und ein scharfer Reflex bei 44.4° . Wegen des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses ist der breite Reflex schwer zu charakterisieren. Eine genauere Untersuchung mittels SR-XRD zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum der gleichen Probe (Abb. 4.11b). Dabei kann der breite Reflex wieder $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}(111)$ zugeordnet werden, der scharfe passt zu $\alpha\text{-Fe}(110)$ ($2\theta_{\text{tab}}=44.67^\circ$). Die Verschiebung der Lage des $\alpha\text{-Fe}(110)$ Reflexes deutet auf die Verzerrung der Gitterstruktur des $\alpha\text{-Fe}$ hin. Die mittlere Größe der $\alpha\text{-Fe}$ -Cluster nach Gl. 3.9 (Scherrer-Formel) beträgt ca. 35 nm, die der $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ -Cluster ca. 3.8 nm. Im Vergleich zu q_z -Richtung konnte entlang q_x (ω -scan) eine deutlich größere Reflexbreite (Faktor 2) gemessen werden, was auf die Verkippung der Cluster hinweist. Der Vergleich der Intensitäten und der Halbwertsbreiten der Substratreflexe der beiden getemperten Proben und der unbehandelten Probe deutet auf eine nur relativ geringe Zerstörung des GaN hin, wobei diese Messung wenig aussagekräftig ist. Zum einen liegt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei ca. $1 \mu\text{m}$, weshalb der Anteil der Strahlung aus dem Implantationsgebiet gegenüber der gesamten Intensität gering ist. Zum anderen wurden die Messungen mit großen Schlitzen durchgeführt, um die schwache Streuintensität der Cluster zu erfassen, für die Charakterisierung der kristallinen Qualität des Substrats sind dünne Schlitze oder am besten ein Analysator notwendig.

Die Textur der Cluster bei den getemperten Proben wurde mittels ϕ -Scans bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die $\alpha\text{-Fe}$ -Cluster epitaktisch an der GaN-Struktur ausgerichtet sind (Abb. 4.11b (Inset)). Jedoch, anstatt der zweifachen Symmetrie ist eine sechsfache

zu sehen. D.h. dass α -Fe drei Möglichkeiten hat, sich in der Basalebene von GaN auszurichten. Die Reflexe bestehen aus Doppelmaxima, was auf Rotationszwillinge hindeutet. Der Abstand der Peaks beträgt ca. 10° .

In den CEM-Spektren der getemperten Proben erscheinen Sextetts, die entweder mit einem magnetischen Hyperfeinfeld oder mit magnetischer Hyperfeinfeldverteilung gefittet worden sind. Zusammen mit der Isomerieverschiebung von $\delta=0.0$ mm/s und dem Maximum der Verteilung bei ca. 33 T kann die Hyperfeinfeldverteilung eindeutig ferromagnetischen α -Fe-Clustern zugeordnet werden. Die relativen Flächen nehmen mit steigender Temperatur zu. Die relativen Linienintensitäten von ca. 3:2.6:1:1:2.6:3 des Sextetts unterscheiden sich von denen eines polykristallinen Pulver-Materials (3:2:1:1:2:3), was darauf hinweist, dass eine Textur vorliegt. Nach Gl. 3.4 kann der Winkel zwischen der Richtung des Hyperfeinfeldes und der einfallenden Strahlung bestimmt werden und beträgt 62.6° zu Strahlungsrichtung.

In der Abb. 4.12 sind zusammenfassend die metallischen Fe-Anteile in Abhängigkeit von der Fluenz, Implantationstemperatur und Temperatortemperatur dargestellt. Der Anteil des

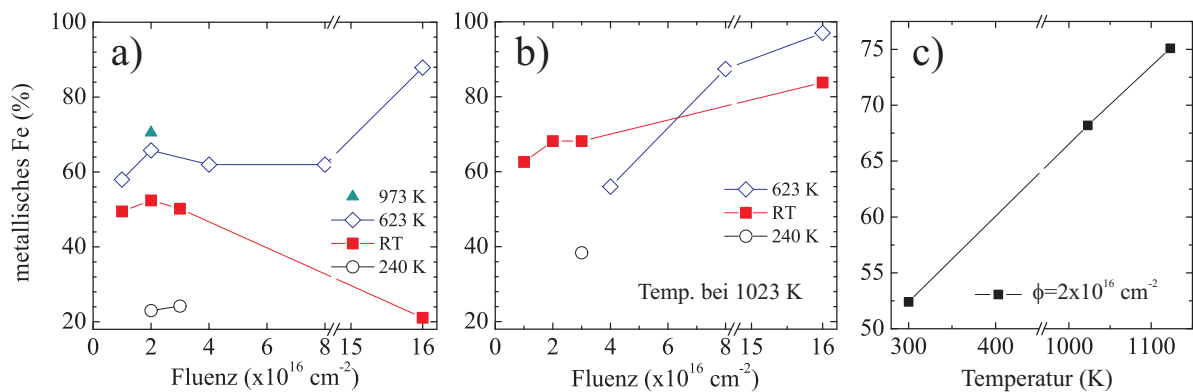


Abbildung 4.12: a) Anteile des metallischen Fe bzgl. der totalen Fe-Konzentration in Abhängigkeit von a) der Fluenz bei verschiedenen Implantationstemperaturen, b) der Fluenz bei verschiedenen Implantationstemperaturen und anschließender Temperung bei 1023 K in N_2 , und c) der Temperungstemperatur bei einer mit $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten GaN-Probe.

metallischen Fe nimmt mit der Implantationstemperatur erwartungsgemäß zu, außer in der Probe, die mit der höchsten Fluenz ($\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) bei RT implantiert wurde. Dieser Effekt könnte mit einer Phasenbildung erklärt werden, bei der Fe sich großenteils in einem 3+-Ladungszustand befindet (Eisennitride). In Abb.4.7a war eine gewisse Stöchiometrie zu sehen.

Bei der Implantation bei 623 K befindet man sich offensichtlich auch bei hohen Fluenzen im Bereich des Wachstums von Fe-Clustern, denn der Anteil vom metallischen Fe nimmt mit der Fluenz zu. Dabei ist zu erwähnen, dass in bei RT und 240 K implantierten Proben das metallische Fe als γ -Fe vorliegt und in bei 623 K implantierten Proben beide Phasen γ -Fe und α -Fe vorliegen können (kann nicht eindeutig bestimmt werden). Während der Temperung wandelt sich γ -Fe bevorzugt in α -Fe um. Der Anteil des metallischen Fe nimmt mit steigender Fluenz (Abb. 4.12 b) sowie mit steigender Temperatur (Abb. 4.12 c) zu. Die Mikrostruktur der im Querschnitt präparierten Proben wurde mittels eines Philips

CM 300 Transmissionselektronenmikroskops (TEM) mit einer Linienauflösung von 0.14 nm untersucht. Abbildung 4.13a zeigt exemplarisch einen Ausschnitt aus dem Implantationsbereich einer $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1073 K getemperten GaN-Probe. Die deutlichen Moiré-Muster weisen auf Fe-Cluster und deren Verteilung hin. Es ist zu erkennen, dass die Cluster eine einheitliche Orientierung haben, die nur stellenweise gestört ist. Die Clustergrößen haben eine Gauss-Normalverteilung bei einem mittleren Wert von ca. 6 nm und einer Halbwertsbreite von ca. 1.5 nm. Vereinzelt finden sich Cluster mit einer Größe von bis zu 10 nm, was auf die Koaleszenz zurückgeführt wird. Die epitaktische Beziehung

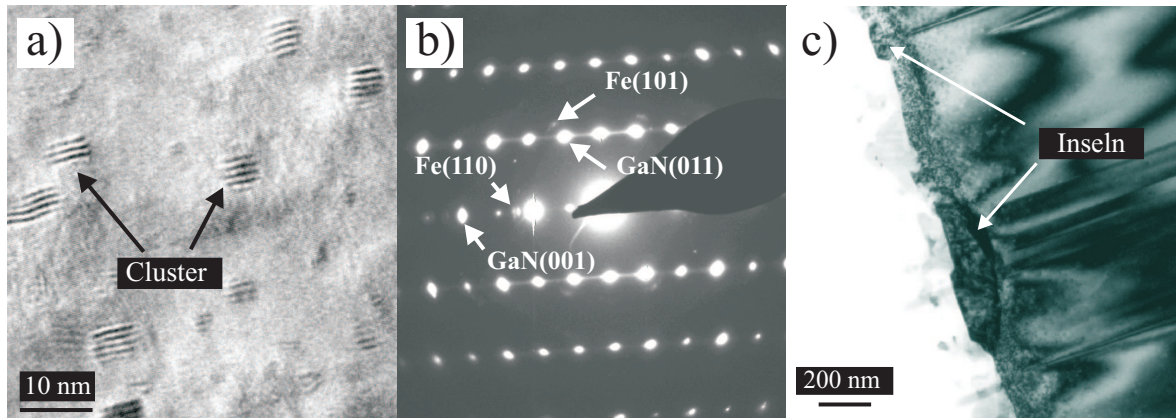


Abbildung 4.13: (a) Fe-Cluster-Verteilung (Moiré-Muster) innerhalb des Implantationsprofils einer $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1073 K getemperten GaN-Probe, (b) Epitaxie-Beziehung zwischen Fe und GaN aus selected area diffraction pattern, (c) Inselbildung an der Oberfläche einer mit $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1073 K getemperten Probe

der Cluster zum GaN-Gitter kann von den Selected Area Diffraction Pattern (SADP) in der Abb. 4.13b geschätzt werden und ist $\alpha\text{-Fe}(110) \parallel \text{GaN}(001)$ und $\alpha\text{-Fe}(101) \parallel \text{GaN}(011)$. Die Muster der Kristallstruktur im SADP-Bild zeigen einerseits qualitativ eine gut erhaltene Gitterstruktur des Substrats, andererseits sind auch verbotene Reflexe zu sehen, wie GaN(001). Die Untersuchung entlang des Implantationsprofils zeigte, dass die Cluster über das gesamte Profil verteilt sind. Mit höherer Fluenz steigen sowohl die Anzahl als auch die Größe der Cluster. Während der Temperung kommt es infolge der geringeren Abstände zwischen ihnen zu Koaleszenz. Es bilden sich, wie in der Abbildung 4.13c am Beispiel der mit $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1023 K getemperten GaN-Probe zu sehen ist, einige 100 nm große Fe Inseln meist auf der Substratoberfläche. Diese Inselbildung ist von einer Aufrauung der Oberfläche begleitet, wie es auch in [129] berichtet wurde. Die Inseln sind wie die Cluster epitaktisch am GaN-Gitter orientiert. Für beides, Cluster und Inseln, beträgt der interplanare Abstand 0.206 nm (bestimmt aus SADP) und ist sehr nahe dem Abstand der (110)-Ebenen von $\alpha\text{-Fe}$ ($d_{tab} = 0.2027 \text{ nm}$).

Ausgehend aus den Resultaten aus XRD- und TEM-Untersuchungen kann ein genaueres Modell für die epitaktische Orientierung von Fe an GaN erstellt werden, wie es in der Abbildung 4.14 gezeigt ist. Danach ist die epitaktische Beziehung entlang der c-Achse von GaN $\alpha\text{-Fe}(110) \parallel \text{GaN}(0001)$. Da es drei mögliche Orientierungen von $\alpha\text{-Fe}$ in der Basalebene von GaN gibt, ergeben sich zusätzlich folgende epitaktische Beziehungen $\alpha\text{-}$

$\text{Fe}(001)\|\text{GaN}(11\bar{2}0)$, $\alpha\text{-Fe}(001)\|\text{GaN}(01\bar{1}0)$ und $\alpha\text{-Fe}(001)\|\text{GaN}(10\bar{1}0)$.

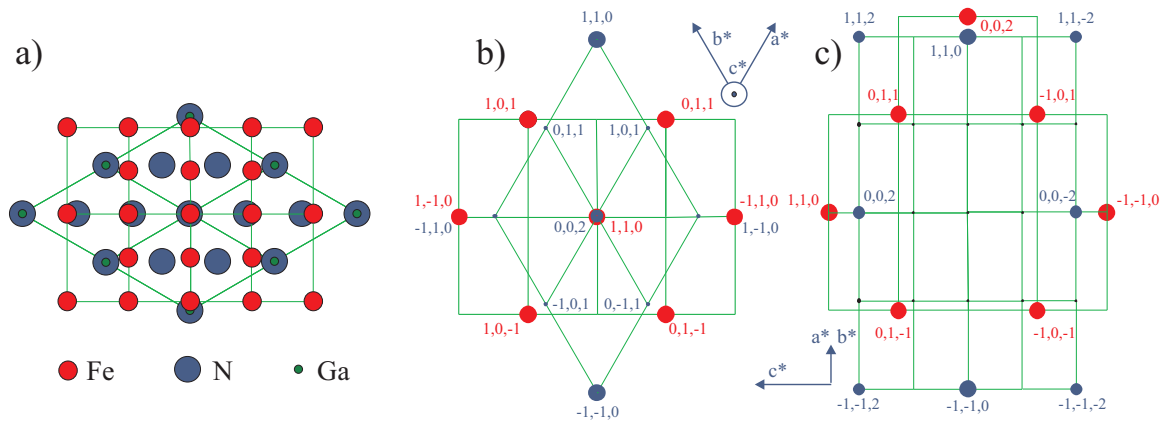


Abbildung 4.14: Modell der epitaktischen Orientierung von $\alpha\text{-Fe}$ an GaN. a) reelles und b) reziprokes Gitter in der GaN(0001)-Orientierung, c) reziprokes Gitter in der GaN(1 $\bar{1}$ 00)-Orientierung (90°-Verkippung gegen die GaN(001)-Ebene)

4.3.3.2 Kurzzeittemperung

Wie im Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde führte die Anwendung von FLA in Bezug auf Defektausheilung zu keinem ausreichenden Ergebnis. Hinsichtlich der Sekundärphasenbildung konnten einige Unterschiede im Vergleich zu 1.1 bar N_2 -Temperaturen beobachtet werden. Abb. 4.15a zeigt Ausschnitte aus dem 2θ -Bereich zwischen 33° und 36° der ω - 2θ -Messungen von Fe-implantierten ($\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) und mittels Blitzlampe getemperten Proben. Während die Messung der ungetemperten Probe keine Anzeichen von sekundären

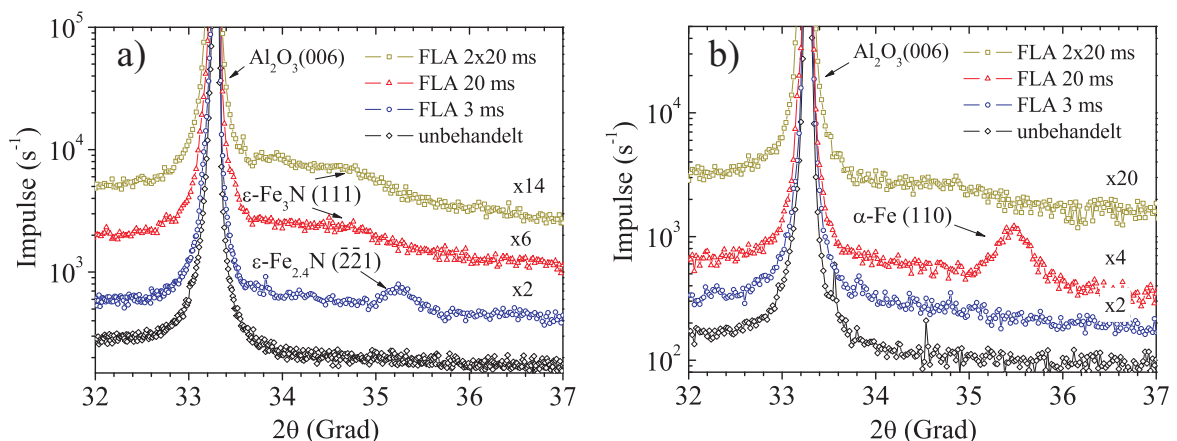


Abbildung 4.15: a) θ - 2θ -XRD-Messungen im Bereich zwischen 32° und 37° einer mit a) $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und b) $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Fe-implantierten und mittels Blitzlampe getemperten GaN-Proben. Spektren wurden bei einer Energie von 10 keV ($\lambda=0.124 \text{ nm}$) aufgenommen.

Phasen aufweist, ist im Spektrum der 3 ms Probe bei ca. 35.25° ein Reflex detektierbar ($\text{FWHM} = 0.34^\circ$). Aus der Lage des Reflexes ist es schwer zu beurteilen, welcher Phase er zugeordnet werden kann. Die Reflexe von $\alpha\text{-Fe}(110)$, $\gamma\text{-Fe}(111)$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}(200)$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}(111)$ liegen jeweils bei 35.620° , 34.766° , 35.489° und 34.85° . Anhand von Ergebnissen

aus dem ersten Experiment mit der Blitzlampe kann auch $\varepsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{N}$ angenommen werden. In diesem Fall passt der Reflex zum verspannten $\varepsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{N}(\bar{2}\bar{2}1)$. Im Fall einer Verspannung wären wie bereits in früheren Experimenten kleine Unterschiede durchaus anzunehmen. Das CEM-Spektrum der Probe (siehe Anhang, Abb. C.8 b)) sieht deutlich schmaler aus als die restlichen Spektren. Deshalb wurde der Fit mit einem D_{II} -Dublett und einer kleinen Quadrupolaufspaltung angesetzt. Die Ursache für die Reduzierung der Quadrupolaufspaltung kann die Symmetrieänderung der lokalen Umgebung des Fe (Gitterbeitrag) oder die Änderung der Verteilung der Valenzorbitale von Fe (Valenzelektronen-Beitrag) selbst sein [107]. Auf jeden Fall bedeutet das eine Umstrukturierung von Fe und/oder seiner Umgebung. Die Hyperfeinparameter des D_{II} -Dubletts sind vergleichbar mit den Parametern des Fe-II-Gitterplatzes im superparamagnetischen $\varepsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$.

Im Spektrum der 20 ms getemperten Probe ist ein anderes breites Maximum bei ca. 34.6° mit FWHM von ca. 1° vorhanden. In diesem Fall kann nicht eindeutig zwischen $\gamma\text{-Fe}(111)$ und $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}(200)$ unterschieden werden. Möglicherweise liegen beide Phasen vor. Dafür sprechen die Hyperfeinparameter des entsprechenden CEM-Spektrums. Nach der 2×20 ms Temperung taucht ein weiterer Reflex bei ca. 33.9° auf. In der PDF-Datenbank [130] lässt sich ein Reflex von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}(102)$ bei 33.92° finden, ist aber aus Symmetriegründen eher unwahrscheinlich. Im bei 4.2 K aufgenommenem Mößbauer-Spektrum ist eine deutliche magnetische Aufspaltung zu sehen. Die Maxima in der magnetischen Hyperfeinfeldaufspaltung weisen Felder auf, die nach [126] für $\varepsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ typisch sind, jedoch keine, die auf die Präsenz von $\alpha\text{-Fe}$ schließen lassen können.

Die anschließenden Messungen aller Proben im streifenden Einfall zeigten keine Reflexe von Sekundärphasen. Das bedeutet, dass die Cluster nicht pulverartig orientiert sind, sondern epitaktisch am Wirtsgitter ausgerichtet sind.

Im Gesamtspektrum der mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe sind ebenfalls keine fremden Reflexe zu sehen (Abb. 4.15 b zeigt einen Ausschnitt). Das gleiche gilt für die Probe nach der 3ms Temperung. Nach der 20 ms Temperung ist im Spektrum ein Reflex bei $\theta = 35.47^\circ$ mit $\text{FWHM} = 0.36^\circ$ detektierbar und kann entweder $\alpha\text{-Fe}(110)$ oder $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}(200)$ zugeordnet werden. Die Hyperfeinfeldverteilung mit dem Maximum bei 32.7 T und einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.02 \text{ mm/s}$ im entsprechenden CEM-Spektrum beweisen eindeutig die Präsenz von $\alpha\text{-Fe}$. Nach der 2×20 ms Temperung ist ein breites, schwaches Maximum bei ca. 34.8° mit $\text{FWHM} \approx 0.5^\circ$ zu sehen. Da die Probe etwa bis zur Mitte des Implantationsprofils oxidiert war, kann keine genaue Aussage über die Phasenzusammensetzung getroffen werden. Eine relativ breite Quadrupolverteilung deutet auf eine Vielzahl möglicher Umgebungen, einschließlich der Sauerstoffumgebung hin, d.h. auf die Oxidation der $\alpha\text{-Fe}$ -Cluster (Anhang, Abb. C.8 d)).

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Phasenbildung entscheidend von der Dauer der thermischen Behandlung abhängig ist. Gleichzeitig unterschied sich auch der N_2 -Partialdruck von den Temperungen bei 1.1 bar N_2 . Deshalb wurde ein Versuch unternommen, die Phasenbildung mittels in-situ-Röntgendiffraktion an einer mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe zu verfolgen. Dabei wurde der N_2 -Partialdruck soweit reduziert, dass keine Gefahr der Zerstörung des Beryllium-Fensters bestand.

Für die Auswertung der Aufnahmen des 2D-Detektors wurden Ausschnitte aus den Bereichen 2θ von 32.3° bis 36.5° und $\chi = \pm 0.2^\circ$ (Winkel senkrecht zur Streuebene) zu Linienprofilen integriert und in Abhängigkeit von der Temperungszeit aufgetragen (Abb. 4.16a). Rechts daneben ist eines dieser Profile dargestellt.

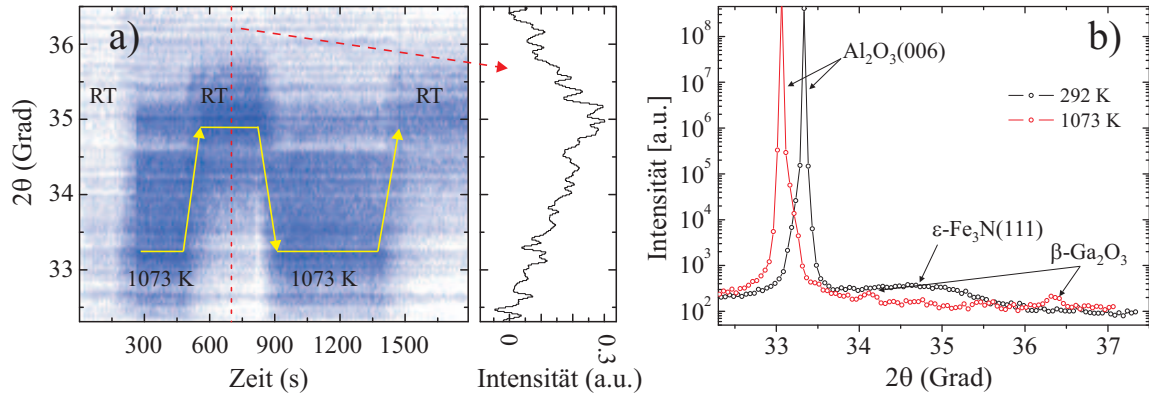


Abbildung 4.16: a) Eine zeitabhängige Darstellung des 2θ -Winkelbereichs von 32.3° bis 36.5° bei $\omega=17.7^\circ$. Die Darstellung basiert auf linienförmigen Profilen von Detektor-Aufnahmen nach einer Aufnahmezeit von je 10 s. Die Intensität ist farbkodiert mit der Tiefe des blauen Tons als Maß für höhere Intensität. Rechts ist ein Profil bei RT beispielsweise dargestellt. b) ω - 2θ -Scans bei Raumtemperatur und 1073 K.

Im ungetemperten Zustand (Zeit $t=0$ bei RT) sind keine Reflexe von sekundären Phasen detektierbar. Nach ca. 200 s Temperungszeit, bei 1073 K, entwickelt sich im Bereich von 33° und 35° ein breiter Reflex mit einem Maximum bei ca. 33.3° . Die Peak-Verschiebung aufgrund der Gitterausdehnung von RT bis 1073 K liegt in der Größenordnung von 0.1° und kann vernachlässigt werden. Die Position des Maximums passt gut zu dem Wert von $\text{FeN}(200)$ (33.46° bei RT). Wegen der Breite des Reflexes können auch andere Nitride, wie ungeordnetes $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}(002)$ oder $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}(102)$, in Betracht kommen. Ungeordnet in diesem Sinne bedeutet die Umverteilung von N-Atomen innerhalb der Struktur und kann durch einen Transfer von N von der 2b- zur 2c-Wyckoff-Gitterposition in der $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ -Phase beschrieben werden [131]. Aus Gründen der Symmetrie ist die Bildung von $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ wahrscheinlicher, da es die gleiche Struktur wie GaN aufweist. Die Spannung durch die Gitterfehlanspannung wird durch die Bildung von Versetzungen relaxiert, wie anschaulich in Ref. [73] gezeigt ist.

Während der Abkühlphase ($t=500\text{s}$) von 1073 K auf RT bewegt sich der Reflex konsequent in Richtung größerer Winkel (durch Pfeile dargestellt). Bei RT kann das Maximum bei ca. 34.9° abgelesen und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}(111)$ zugeordnet werden. Eine ω - 2θ -Messung, aufgenommen mit einem Punktdetektor (Scintillationszähler), zeigt diesen Sachverhalt (Abb. 4.16b) nach dem ersten Temperungszyklus. Die Präsenz von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ stimmt mit den Resultaten aus den MO-CVD-gewachsenen (Ga,Fe)N-Schichten überein [132, 73]. Allerdings kann die Änderung der Orientierung noch nicht erklärt werden. Möglicherweise spielt Spannung aus der Gitterfehlanspannung eine entscheidende Rolle. Die mittlere Größe der Cluster, berechnet nach der Scherrer-Formel, beträgt 5 nm. Die große FWHM kann sich auch

auf Mosaizität oder Mikro-Spannung beziehen. Leider kann das wegen der schwachen Streuintensität nicht überprüft werden.

Die anschließende Temperung, gestartet von bereits vorhandenem ε -Fe₃N(111) führt zu einer Peak-Verschiebung von 34.9° bei RT zu 33.3° bei 1073 K; die Abkühlung auf RT kehrt die Transformation um. Folglich ist die Phasentransformation von einem teilweise ungeordneten ε -Fe_{3-x}N zu einem geordneten ε -Fe₃N reproduzierbar.

An diesem Punkt muss erwähnt werden, dass die Reversibilität durch die Ausdiffusion und graduelle Oxidation von Fe und Ga limitiert ist. Während der Temperung nehmen die Intensitäten der Sekundärphasen ab und verschwinden nach einigen Wiederholungen ganz. Dies wurde nach drei Temperungszyklen mit einem ω -2 θ -Scan überprüft (Abb. 4.16b). Die Verschiebung des Al₂O₃(006)-Peaks ist konsistent mit der thermischen Gitterausdehnung [133]. Die zusätzlichen Reflexe im Spektrum bei 1073 K sind von β -Ga₂O₃. In einer Messung am Laborgerät wurde der komplette Satz von β -Ga₂O₃-Reflexen gefunden (nicht gezeigt), was bedeutet, dass die Schicht polykristallin ist. Die Bildung von β -Ga₂O₃ kann während der Temperung durch den H₂-Zusatz im Prozessgas verhindert werden, dadurch wird der Sauerstoff in der Kammer gebunden [134].

Die Auswertungen von CEM-Spektren (Anhang, Abb. C.11) nach der ersten Temperung zeigen eine Änderung in der spektralen Zusammensetzung der Spektren. Ausgehend von XRD-Resultaten wurde das Spektrum mit einem Singulett und einem Dublett (Fe³⁺) mit $\delta=0.36$ mm·s⁻¹ und $\Delta=0.61$ mm·s⁻¹ anstatt von zwei Dubletts für Fe³⁺ in der unbehandelten Probe angepasst. Zusätzlich wurde ein Dublett mit $\delta=0.89$ mm·s⁻¹ und $\Delta=2.55$ mm·s⁻¹ hinzugefügt, um Fe²⁺ in einer Sauerstoffumgebung zu beschreiben. Die Hyperfeinparameter des ersten Dubletts passen sehr gut zu den Werten von ε -Fe₃N, das von 923 K abgeschreckt wurde, mit zwei N-Nachbaratomen um Fe [135]. Leider konnte in unseren Proben kein magnetisches Hyperfeinfeld beobachtet werden, was zum einen auf die superparamagnetische Natur der Cluster und zum anderen auf einen geringen Anteil von ε -Fe₃N zurückgeführt wird. Die Isomerieverschiebung des Singuletts $\delta=-0.02$ mm·s⁻¹ ist nah am Wert von α -Fe. Dennoch wurde kein kristallines α -Fe bei den Röntgenuntersuchungen gefunden. Auf der anderen Seite könnte die Größe der Cluster außerhalb des Detektionslimits der XRD-Methode liegen (typischerweise < 3nm). Bei 3 nm kleinen Clustern würde T_B bei ca. 2 K nach Gl. 4.1 liegen und wäre demnach schwer detektierbar. Die großen Quadrupolaufspaltungen der Fe³⁺-Dubletts im CEM-Spektrum einer drei Zyklen lang getemperten Probe deuten auf eine stärkere Oxidation des Fe hin.

4.4 Magnetismus

Unter Berücksichtigung der strukturellen Probeneigenschaften werden nun die magnetischen Eigenschaften betrachtet und deren Ursprung, insbesondere im Hinblick auf DMS, kritisch diskutiert.

4.4.1 Antiferromagnetische Kopplung separierter Fe^{3+} -Ionen

Im Laufe dieser Studie konnte nur ein Hinweis auf die magnetische Kopplung separierter Fe^{3+} -Ionen gefunden werden und wird im Folgenden diskutiert.

Die CEM-Spektren von mit $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT und 623 K implantierten Proben erscheinen im Vergleich zu Spektren anderer Proben verbreitert. Deshalb wurden sie zusätzlich zu den bekannten Komponenten (S, D_{III} , D_{IV}) mit einem Sextett M1 gefittet, um die Verbreiterung des Spektrums zu erfassen. Die Hyperfeinparameter sind in der Tabelle C.2 (Anhang) angegeben. Die Größe des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} beträgt 6.8 T, sein relativer Anteil ca. 17%. Das Sextett hat eine Isomeriewerschiebung $\delta = 0.42 \text{ mm/s}$ und kann deshalb Fe^{3+} zugeschrieben werden. Dieses Hyperfeinfeld kann keiner bekannten Phase direkt zugewiesen werden. In [126] wurden bei $\epsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$ größere magnetische Hyperfeinfelder beobachtet, z.B. 7.8 T für die Fe-Umgebung von 3 N-Atomen und 17.9 T für die Fe-Umgebung von 2 N-Atomen. Da die Hyperfeinfeldaufspaltung auch von der Größe der Cluster abhängt und deshalb kleiner sein kann (Größen- bzw. Relaxationseffekt [112]), könnte die Präsenz von $\epsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$ vermutet werden. Allerdings zeigen SQUID-Messungen, dass die Proben bis zu einer Fluenz von $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ auch bei tiefen Temperaturen paramagnetisch sind. Deshalb scheiden die Nitride aus und es wird eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den separierten Fe^{3+} -Ionen vermutet.

4.4.2 Ferromagnetismus

4.4.2.1 Verunreinigungen

Die SQUID-Messungen erfolgten anfangs im DC-Modus und später im RSO-Modus. Um magnetische Eigenschaften des Substrats (Saphir) mit der darauf befindlichen GaN-Schicht zu ermitteln, wurde eine Moment-Kurve einer unbehandelte Probe bei 10 K mit bis zu $\pm 3 \text{ kOe}$ aufgenommen. Sowohl Saphir als auch GaN sollen diamagnetisch sein, d.h. dass in der Moment-Kurve eine Gerade mit einer negativen Steigung auftreten müsste. In der Abbildung 4.17 sind Messungen einer frisch gelieferten, sowie einer gereinigten Probe, dargestellt. Die Messkurve der ungereinigten Probe ist eine Überlagerung des

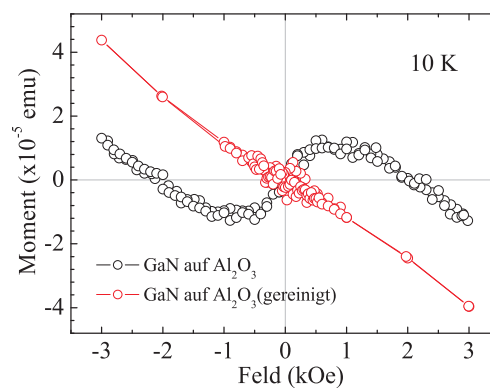


Abbildung 4.17: Moment-Kurve einer p-dotierten GaN/Saphir-Probe bei 10 K vor und nach der Reinigung im Ultraschallbad.

diamagnetischen Untergrunds mit einer Hysterisis. Es ist bekannt, dass bei der Herstellung von Saphir solche Verunreinigungen wie Mn vorkommen. Eine Untersuchung des Saphir-Substrats vom Hersteller der Proben zeigte ein diamagnetisches Verhalten. Nach der Ultraschallbad-Reinigung der GaN/Saphir-Probe im Azeton und Isopropanol ist die Hysterisis verschwunden. Demzufolge sind die magnetischen Verunreinigungen an der GaN-Oberfläche für das superparamagnetische Signal verantwortlich.

4.4.2.2 Preisach- vs. Néel-Modell

Die Magnetisierung kann mit Hilfe von mindestens zweier Modelle beschrieben werden, die im Folgenden an einem Beispiel verglichen werden.

Im Preisach-Modell kann das Verhalten des totalen magnetischen Moments eines gegebenen Materials in einem von aussen angelegten Feld und bei einer bestimmten Temperatur mittels Integration der Preisach-Verteilungsfunktion über die gesamte sog. Preisach-Fläche beschrieben werden. Die Größenverteilung der Cluster ist im Modell nicht direkt sondern über die Verteilung von Koerzitivfeldern (Gauß- oder Lorentz-Funktion) berücksichtigt. Das Modell wurde kurz in Kap. 3.3.2.2 und ausführlich in Refs. [116, 136] beschrieben.

Die Relaxation der Magnetisierung eines einzelnen Clusters in einer festen Matrix folgt dem Néel-Prozess. Die Relaxationszeit der Magnetisierung in diesem Prozess ist gegeben durch

$$\tau^{-1} = f_0 \times \exp\left(-\frac{E_A V}{k_B T_B}\right) \quad (4.1)$$

Mit $T_B=40\pm 10$ K (siehe Abb. 4.22 im nächsten Abschnitt), dem Clustervolumen V , der Boltzmann Konstante k_B , der magneto-kristallinen Anisotropie-Energiedichte $E_A=5\times 10^4$ Jm^{-3} für Fe [114], der Versuchsfrequenz $f_0 \sim 10^9$ s^{-1} [137] und der Messzeit pro Messpunkt von $\tau \sim 100$ s ergibt sich der Durchmesser der Cluster zu 8 ± 1 nm. Dieser Wert weicht etwas von dem mittels Preisach-Modell simulierten Wert von 5.7 nm ab. Für die ferromagnetischen Fe-Cluster mit $T_B=300$ K ergibt sich nach dem Néel-Modell ein Durchmesser von ca. 15.9 nm.

Das Preisach-Modell soll anhand einiger Fits von Moment-Messungen einer mit $\Phi = 4\times 10^{16}$ cm^{-2} bei RT implantierten und in 0.5 bar N_2 -Fluss getemperten Probe diskutiert werden, die in Abbildung 4.18 dargestellt sind. In diesen Proben wurde $\varepsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ mittels XRD detektiert. Das breite Maximum in der ZFC-Kurve deutet auf eine breite Größenverteilung der Nanocluster mit T_B von ca. 130 K hin. Die Berechnung mittels Gl. 4.1 und einer Anisotropie-Energiedichte von 2×10^4 J/m^3 für $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ nach [138] ergibt für die Größe der Cluster 16 nm, unter Voraussetzung einer sphärischen Form. Allerdings kann die Blocking-Temperatur durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Clustern beeinflusst werden [43]. Das kann zur Überschätzung der Clustergröße führen. Im Preisach-Modell kann die magnetische Wechselwirkung über die Koerzitiv- und Asymmetrie-Feldverteilungen zum Teil beschreiben werden. Die besten Fits für die Koerzitiv- und Asymmetrie-Feldverteilungen wurden unter Verwendung von Lorentz- anstatt von Gauß-Kurven erhalten. Dies deutet auf eine breite Größenverteilung der Cluster

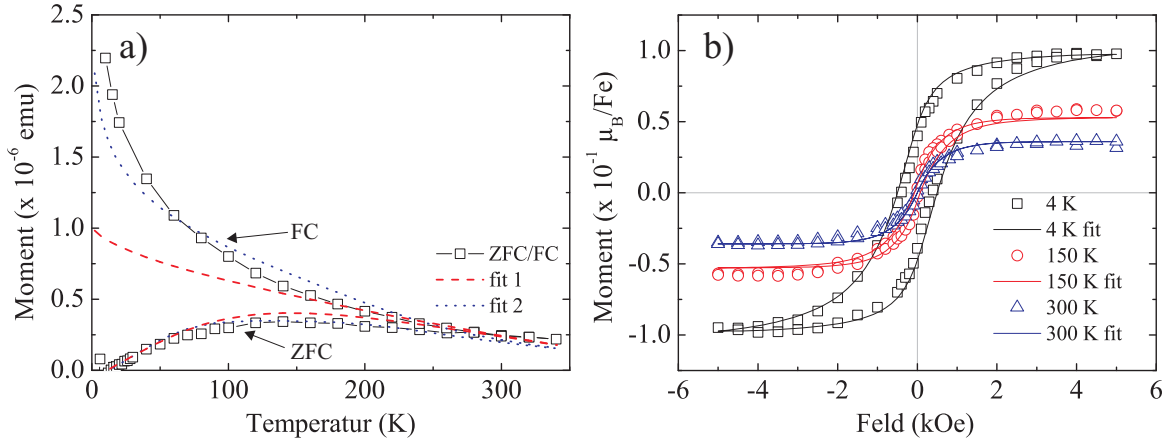


Abbildung 4.18: a) ZFC-FC-Messungen einer Fe-implantierten GaN-Probe nach der Temperatur bei 1073 K in 0.5 bar N_2 zusammen mit den Fits nach Preisach-Modell. b) Moment-Messungen, aufgenommen bei 4 K, 150 K und 300 K und gefittet mittels Preisach-Modell.

hin. Das durchschnittliche spontane Moment der Cluster μ_0 bei 0 K, die mittlere Koerzitivfeldstärke h_{c0} , die Exponenten für die Temperaturabhängigkeit σ_c und σ_i sowie die kritische Temperatur T_c wurden am besten mit $\mu_0=7.7 \times 10^{-16}$ emu ($\cong 8.3 \times 10^4 \mu_B$), $h_{c0}=150$ Oe, $\sigma_c=800$ Oe, $\sigma_i=900$ Oe und $T_c=480$ K gefittet (Fit 1). Mit $1.9 \mu_B$ /Fe für das magnetische Moment von Fe in ϵ - Fe_3N [139] und 3 Fe-Atomen in einer Einheitszelle können die Anzahl der Einheitszellen und daraus das Volumen der Cluster berechnet werden. Unter der Annahme sphärischer Form beträgt der Durchmesser der Cluster 9 nm. Dieses Modell beschreibt sowohl die ZFC-Kurve als auch die Moment-Kurven recht präzise. Das Charakteristikum für das superparamagnetische Verhalten ist das Zusammenbrechen des Koerzitivfeldes mit steigender Temperatur (siehe Abb. 4.18b). Es muss erwähnt werden, dass in der Messung der Wert für μ_B /Fe-Atom um ca. 20 Mal geringer ist als vom reinen ϵ - Fe_3N [131]. D.h., dass nicht das gesamte Fe an der Bildung von ϵ - Fe_3N beteiligt ist. Das wurde bei dem Fit berücksichtigt. Leider ist es mit dem Modell einer mittleren Clustergröße nicht möglich, das größere Moment in der FC-Kurve bei tiefen Temperaturen zu beschreiben. Wenn man jedoch zwei mittlere Momente $\mu_0=7 \times 10^{-16}$ emu und $\mu_0=14 \times 10^{-16}$ emu (\cong mittlere Größen 9 and 11 nm) und unterschiedliche Cluster-Konzentrationen annimmt, nähert sich der Fit der experimentellen FC-Kurve an (Fit 2). Diese bimodale Verteilung deutet auf ein koaleszentes Regime hin, da das Volumen der 11 nm großen Cluster etwa dem Volumen zweier verschmolzener 9 nm großen Cluster entspricht. Diese Resultate wurden mit einem Formalismus nach [140] mit einer Log-Normalverteilung der Cluster und dem Maximum der Verteilung bei 10.5 nm verifiziert und stimmen recht gut überein.

4.4.2.3 Spinodale Entmischung und Phasenbildung

Die Moment-Messungen von Proben, die mit $\Phi=8 \times 10^{16}$ cm^{-2} und $\Phi=1.6 \times 10^{17}$ cm^{-2} implantiert wurden, weisen bereits nach der Implantation Hysteresen auf (Abb. 4.19 a). Allerdings sind die magnetischen Momente um bis zu 2 Größenordnungen kleiner als die Momente von α -Fe oder Eisennitriden. Abbildung 4.19 b zeigt die entsprechenden ZFC-

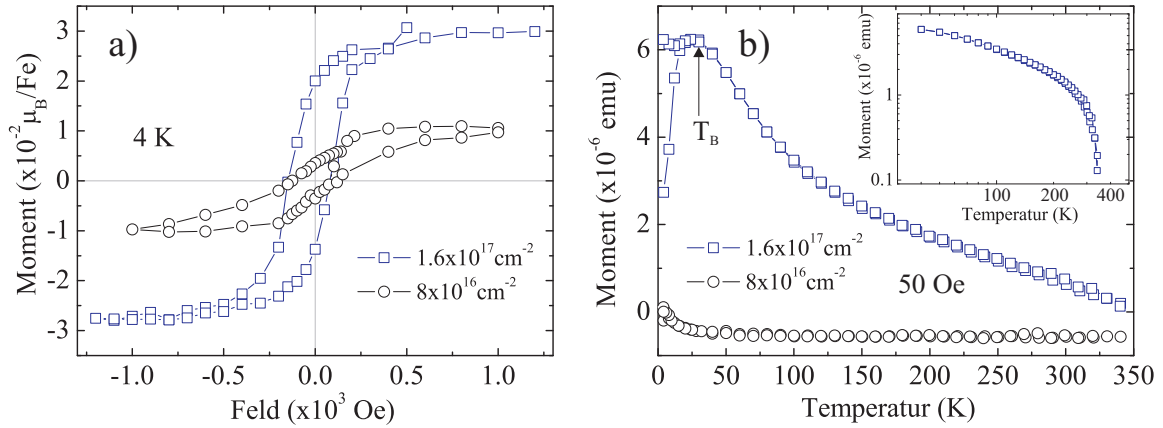


Abbildung 4.19: a) Moment-Kurven der mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten GaN-Proben. b) ZFC-FC-Kurven, aufgenommen bei 50 Oe . Einfügung: doppellogarithmische Darstellung (ab 40 K) der FC-Kurve der mit $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe

FC-Messungen. Die Aufspaltung zwischen den ZFC- und FC-Kurven der mit $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe geht bis maximal 8 K . Die Größe der Aufspaltung liegt in der Größenordnung der Messunsicherheit des Geräts (10^{-7} - 10^{-8} emu). Dagegen hat die ZFC-Kurve der mit $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 25 K . Interessanterweise ist das auch die maximale Temperatur, bei der die Kurven aufspalten. Unterhalb T_B durchläuft die FC-Kurve ein Minimum. Ähnliches Verhalten wurde bei Co-dotierten Zinkferrit-Clustern beobachtet und deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den ferromagnetischen Clustern hin [141]. Oberhalb T_B fallen die Kurven nach dem Curie-Weiss-Gesetz ab. Ab ca. 200 K ändert sich jedoch der Verlauf der Kurven. In der doppellogarithmischen Darstellung (Einfügung Abb. 4.19b)) wird dieser Sachverhalt noch einmal veranschaulicht und zeigt eine rapide Abnahme des Moments. Interessanterweise ist das Mößbauer-Spektrum der Hochfluenz-Probe ($\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) bei 4 K identisch (nach der Korrektur des quadratischen Doppler-Effekts) mit der Messung bei RT und enthält keine sichtbare magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung (Anhang, Abb. C.8, Tab. C.6). D.h. dass der Ferromagnetismus möglicherweise nicht von den kristallinen Sekundärphasen stammt, sondern eine Folge von spinodaler Entmischung ist.

Nach der Kurzzeittemperung mittels FLA ändern sich die magnetischen Eigenschaften der Proben. Abbildung 4.20 a stellt im direkten Vergleich die Moment-Messungen von den bei RT mit $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe -implantierten Proben bei 4 K vor und nach der Blitzlampentemperung von 3 , 20 und $2 \times 20 \text{ ms}$ Dauer (nach Abzug aller dia- und paramagnetischen Anteile) dar. So nimmt z.B. das Moment nach der 3 ms Temperung gegenüber der ungetemperten Probe etwas zu, bleibt jedoch noch weit unter dem für metallisches Fe angegebenen Moment von $2.2 \mu_B$. Nach der 20 ms Temperung erhöht sich das Moment stark (Faktor 17 gegenüber der unbehandelten Probe). Auch die Koerzitivfeldstärke nimmt um einen Faktor 5 zu. Unter Berücksichtigung der relativen Fläche der ferromagnetischen Komponente M1 aus dem entsprechenden CEM-Spektrum ($\sim 24\%$) stimmt das Moment mit dem Wert des metallischen bcc-Fe gut überein. Moment-Messungen paral-

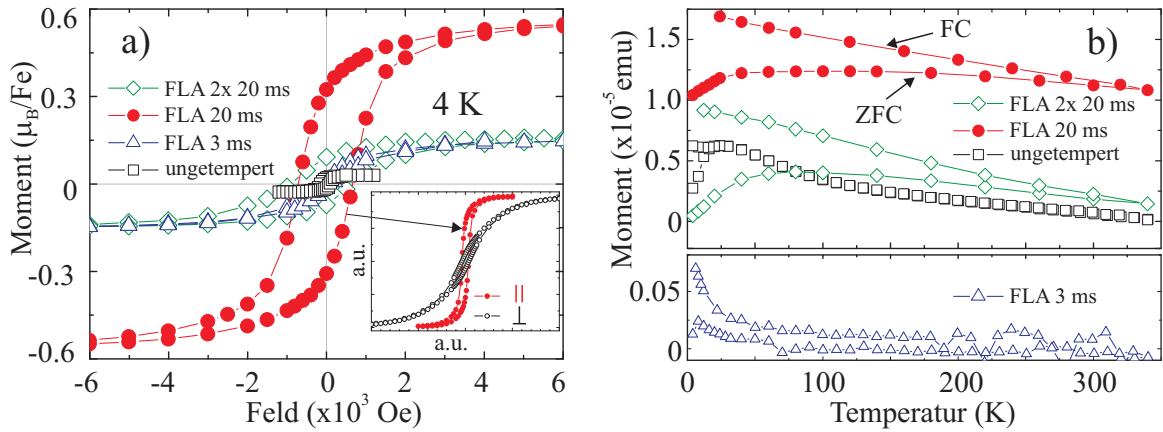


Abbildung 4.20: a) Moment-Kurven von mit $\Phi=1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe implantierten GaN-Proben, aufgenommen bei 4 K, vor und nach der Blitzlampentemperung von 3, 20 und 2×20 ms Dauer. b) ZFC-FC-Kurven aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe vor und nach den Temperaturen.

parallel und senkrecht zur Probenoberfläche zeigen, dass die einfache Magnetisierungsachse (*easy-axis*) parallel zur Probenoberfläche liegt (Einfügung in Abb. 4.20 a). Senkrecht dazu liegen entweder die harte (*hard-axis*) oder die mittlere (*medium*) Magnetisierungsachse. Diese magneto-kristalline Anisotropie ist typisch für kubisch-raumzentrierte Kristalle wie bcc-Fe mit leichten Magnetisierungsrichtungen entlang den $\{001\}$ -, den harten entlang den $\{111\}$ - und den mittleren entlang den $\{001\}$ -Kristallorientierungen [142].

Nach der 2×20 ms Temperung sinkt das Moment auf den Wert der 3 ms lang getemperten Probe bei etwa gleichbleibender Koerzitivfeldstärke. Die Abnahme des Moments ist mit der Oxidation der Probe verbunden.

In den ZFC-FC-Kurven der Probe nach der 3 ms Temperung liegt das Moment im Bereich der Messunsicherheit, dennoch scheinen die ZFC-FC-Kurven eine Trennung aufzuweisen. Die ZFC-Kurve weist ein schwaches Maximum bei ca. 8 K auf. Nach der 20 ms Temperung nehmen die mittlere Größe und die Breite der Größenverteilung der Cluster zu, wie es an Lage und Breite des Maximums der ZFC-Kurve erkennbar ist. Das Preisach-Modell liefert den gleichen Zusammenhang. Die Curie-Temperatur ist viel höher als RT. Nach einer weiteren Temperung (2×20 ms) nimmt das Gesamtmoment ab. Der Schnittpunkt der Kurven liegt zwar immer noch über RT, T_B ist jedoch in Richtung geringerer Temperatur verschoben. Das bedeutet, dass das mittlere Moment und damit die Größe der Cluster abgenommen haben.

Auch bei den mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Proben erhöht sich das magnetische Moment nach der Blitzlampentemperung enorm (Abb. 4.21 a) und nimmt mit längerer Temperungsdauer weiter zu. Da bei diesen Proben das Fe-Konzentrationsprofil etwas tiefer liegt wird Fe nicht so stark oxidiert wie bei der höher implantierten Probe. Die Koerzitivfeldstärke beträgt bereits nach der 3 ms Temperung ca. 630 Oe, nimmt aber mit längerer Temperungszeit leicht ab. Nach der 2×20 ms Temperung kann die Form der Hysterese als eine Zusammensetzung aus superparamagnetischen und ferromagnetischen Anteilen verstanden werden. In der ZFC-Kurve der ungetemperten Probe ist ein schwach

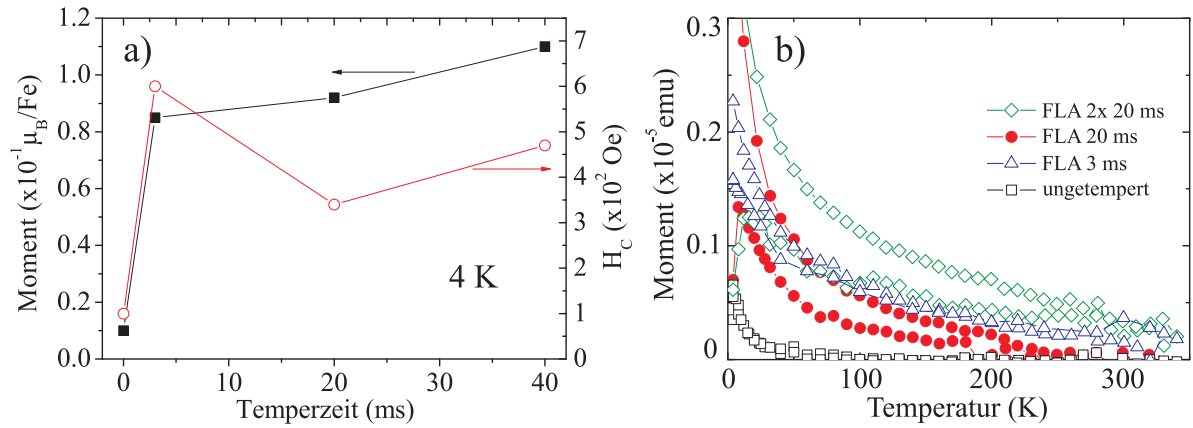


Abbildung 4.21: a) Momente und Koerzitivfeldstärken H_c von mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT implantierten GaN-Proben, aufgenommen bei 4 K, vor und nach der Blitzlampentemperperung von 3, 20 und 2×20 ms Dauer. b) ZFC-FC-Kurven aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe vor und nach der Blitzlampentemperperung.

ausgeprägtes Maximum bei ca. 7 K zu erkennen (Abb. 4.21 b). Die ZFC-Kurve der 3 ms getemperten Probe weist kein für superparamagnetische Cluster typisches Maximum auf, bei einer Aufspaltung zwischen der ZFC- und der FC-Kurve bis etwa 100 K. Mit längerer Temperungszeit bewegt sich das Maximum (T_B) der ZFC-Kurven in Richtung größerer Temperaturen, d.h. dass sich das Wachstum von Clustern verstärkt.

4.4.2.4 Sekundärphasen

Proben, die bei 623 K mit Fluenzen bis einschließlich $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurden, sind nicht ferromagnetisch. Das gleiche gilt für die bei 240 K und bei RT implantierten Proben bis $\Phi=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (es wurden keine Proben mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ präpariert). Bei höheren Fluenzen werden alle Proben auch ohne thermische Nachbehandlung ferromagnetisch. Nach einer Temperung bei 1023 K und darüber werden alle Proben ebenfalls ferromagnetisch. Der Ursprung von Ferromagnetismus wird im Folgenden analysiert. Abbildung 4.22a zeigt exemplarisch die Moment-Kurven einer mit $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend bei 1123 K getemperten Probe, aufgenommen bei 10 K, 150 K und 300 K im DC-Modus. Die Moment-Kurven bei 150 K und 300 K zeigen einen schwachen Ferromagnetismus und haben die gleiche Koerzitivfeldstärke (H_c) von etwa 50 Oe und Sättigungsfeldstärke von ca. 500 Oe. Der para- und der diamagnetische Anteil aus dem Substrat und GaN-Schicht wurden abgezogen. Die Originalmesskurven der 150 K und der 300 K Messung enthalten einen paramagnetischen Anteil, welcher auf die nicht wechselwirkenden Fe^+ -Ionen zurückgeführt wird. Die Moment-Kurve bei 10 K besteht aus einer breiten Hysterese mit einer Koerzitivfeldstärke von ca. 350 Oe und ist überlagert von einem paramagnetischen Anteil. Die Form der Hysterese deutet auf eine komplexe magnetische Wechselwirkung. Das totale magnetische Moment nimmt mit steigenden Temperaturen auf Grund der erhöhten thermischen Fluktuation von Momenten ab.

Da der Ferromagnetismus in der Probe sowohl von den in der Probe gelösten Fe-Atomen aber auch von den Fe-Clustern kommen kann, kann allein an Hand der Moment-Kurven

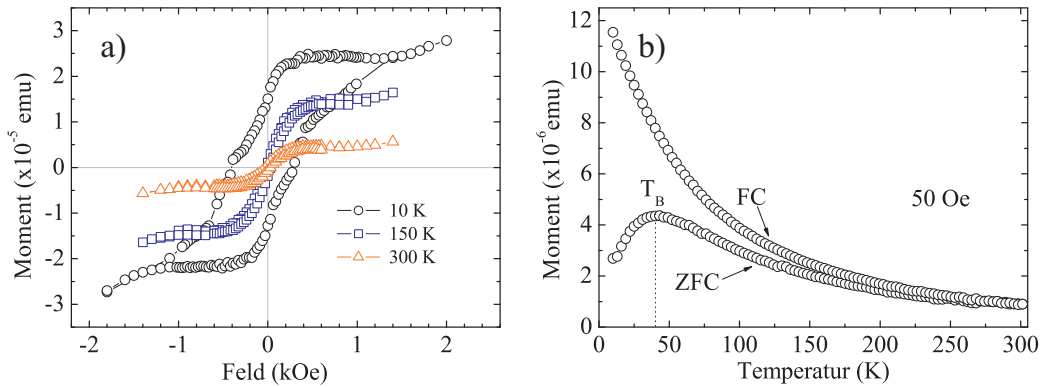


Abbildung 4.22: a) Moment-Kurven einer mit $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend bei 1123 K getemperten GaN-Probe bei 10 K, 150 K und 300 K ohne dia- und paramagnetischen Anteilen, b) ZFC/FC-Kurve, aufgenommen bei 50 Oe

keine Aussage bezüglich des Ursprungs der Hysteresen getroffen werden. Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen können aber einen Aufschluss über den Ursprung des magnetischen Zustandes geben. Eine Aufspaltung zwischen den beiden Messkurven ist typischerweise ein Indiz für das DMS-Verhalten, solange in der ZFC-Kurve kein lokales Maximum auftritt. Eine ZFC-FC-Messung wurde an der gleichen Probe von 10 K bis 300 K und mit einer Feldstärke von 50 Oe durchgeführt, um diesen Sachverhalt aufzuklären. Die Messkurven sind in Abb. 4.22 gezeigt. Die ZFC-Kurve steigt zunächst von 10 K bis zu einem Maximum bei ca. 40 K und fällt dann wieder bis 270 K, wo sie sich mit der FC-Kurve schneidet. Das lokale Maximum bei 40 ± 10 K wird als Blocking-Temperatur T_B bezeichnet. Unterhalb dieser Temperatur werden die magnetischen Momente der Cluster geordnet eingefroren. Die Curie-Temperatur liegt oberhalb des Schnittpunktes der beiden Kurven und ist demzufolge höher als 270 K.

Wie im Abschnitt 4.4.1 beschrieben enthielt das CEM-Spektrum der implantierten Probe ein Sextett, das auf die antiferromagnetische Kopplung separierter Fe^{3+} -Ionen zurückgeführt wurde (Abb. 4.23a). Nach der Temperung der Probe bei 1123 K wurde das Spektrum wegen der breiten Verteilung mit einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung, statt des Sextetts, gefittet. Die Hyperfeinfeldverteilung weist ein Maximum bei ca. 7 T auf, was annähernd dem Feld der ungetemperten Probe entspricht, dazu kommt eine breite Verteilung bis 35 T (Abb. 4.23b).

Eine Untersuchung bei tiefen Temperaturen kann manchmal einen tieferen Einblick in die Art magnetischer Kopplung erlauben. Das CEM-Spektrum der getemperten Probe wurde bei 4.2 K in einem Cryostat mit Hilfe eines Channeltrons aufgenommen. Das Spektrum wurde mit einem Singulett, einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung (mit $\delta = 0.29$ mm/s von Fe^{3+}) und einem asymmetrischen Dublett vom Channeltron (gerätespezifisch) (D_C) angepasst. Der Fit des Dubletts erfolgte mit den Hyperfeinparametern aus dem Eichspektrum für das Channeltron. Nach Abzug dieser Komponente beträgt der relative Anteil der magnetischen Hyperfeinfeldverteilung über 80%, d.h. dass Fe bei tiefen Temperaturen größtenteils ferromagnetisch gekoppelt ist. Die Verteilung enthält drei Maxima bei ca. 6 T, 26 T und 33 T, wobei 26 T definitiv $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ zugeschrieben werden kann. Da

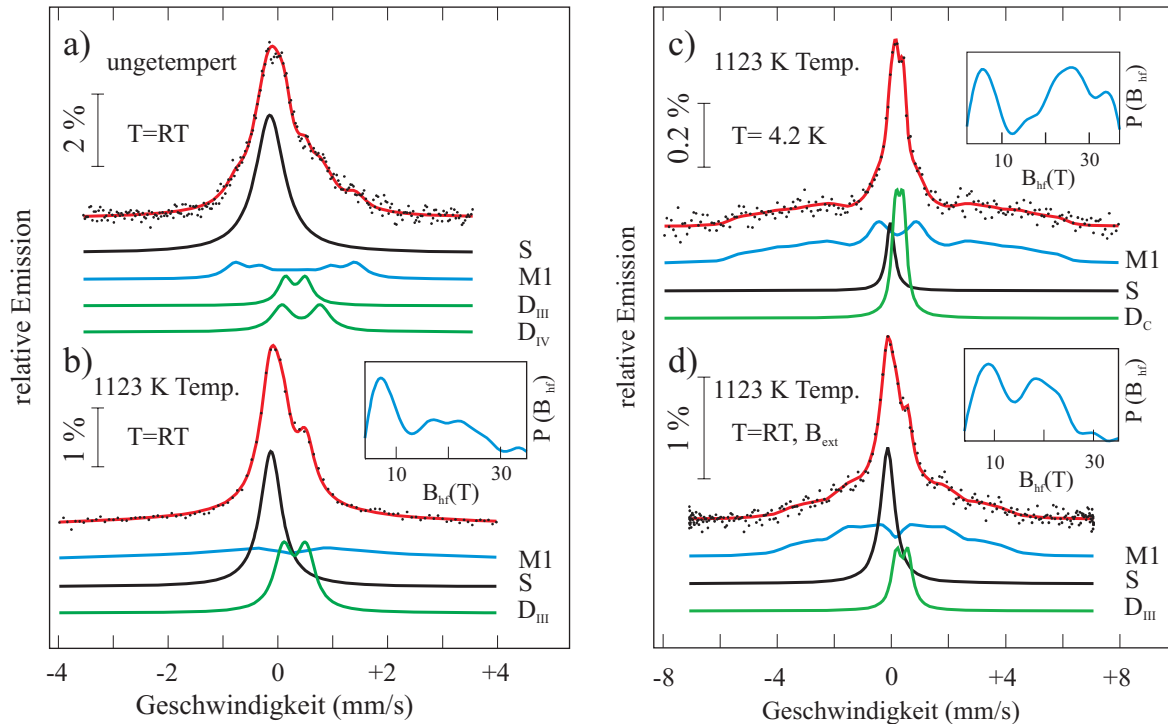


Abbildung 4.23: Oben: CEM-Spektren einer mit $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1123 K getemperten GaN-Probe. Unten: CEM-Spektren der getemperten GaN-Probe gemessen bei 4.2 K und im externen Magnetfeld von 1.25 T.

die Curie-Temperaturen der $\varepsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ -Phasen (mit $x=0, \dots, 1$) über Raumtemperatur liegen, müssen diese Felder von kleinen Clustern stammen, die bei RT superparamagnetisch werden. Das superparamagnetische Verhalten der Cluster wird durch das Auftreten des Dubletts D_{III} bei der RT-Messung und gleichzeitiger Abnahme des relativen Anteils der Hyperfeinfeldverteilung (Größen- oder Relaxationseffekt) charakterisiert.

Eine weitere Methode, den Ursprung des Hyperfeinfeldes zu untersuchen, besteht darin, die Probe im externen Magnetfeld zu messen. Die gleiche Probe wurde in einem Feld von 1.25 T gemessen. In der Abb. 4.23(unten) ist das Spektrum dieser Messung gezeigt. Eine beachtliche induzierte magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung ist zu erkennen, die fast 50% der spektralen Fläche ausmacht. Gleichzeitig nehmen die Anteile des Singulett sowie des Dubletts ab. Das ist ein Hinweis darauf, dass Ferromagnetismus teilweise von Clustern resultiert, deren Momente im äußeren Magnetfeld ausgerichtet werden. Die magnetische Hyperfeinfeldverteilung hat breite Maxima bei 9 T und 19 T. Diese Verteilung könnte $\varepsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{N}$, mit den Werten von 7.8 T und 17.9 T ($+ B_{ext}$) nach [126], zugewiesen werden. Nach der Temperung einer bei 623 K mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe bei 1023 K waren im TEM-Mikrograph im Mittel 6 nm große Cluster zu sehen (siehe Abb. 4.13) im Abschnitt 4.3.3.1. Die Moment-Kurven zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur (Kollaps der Koerzitivfeldstärke - die Hysterese nimmt eine S-Form an) wie die der mit $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe. Das stellt das typische Verhalten für superparamagnetische Cluster dar als eine Folge der erhöhten thermischen Fluktuation von Momenten. (Abb. 4.24a). Das totale magnetische Moment sinkt mit steigender Temperatur. Die ZFC-Messung der unbehandelten Probe hat die Form eines Curie-Paramagneten

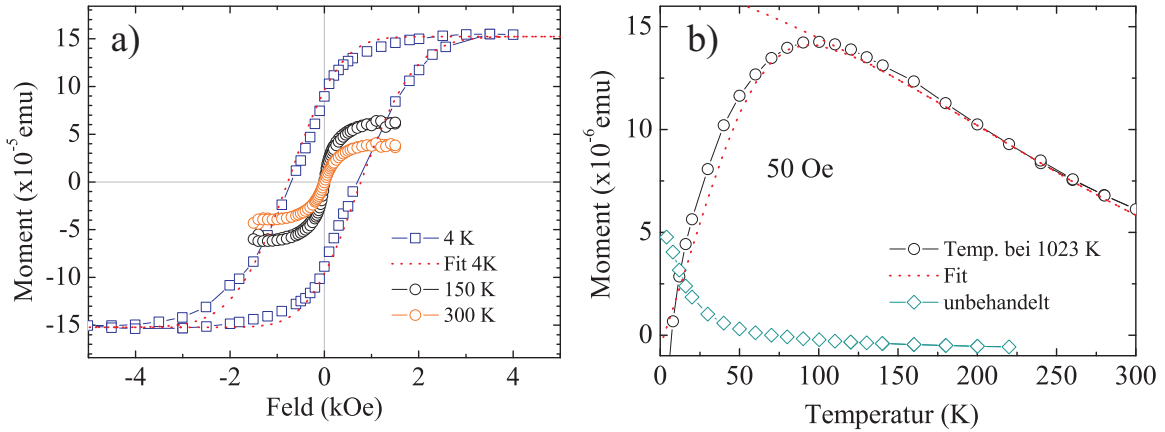


Abbildung 4.24: a) Moment-Kurven einer mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K implantierten und anschließend bei 1023 K getemperten GaN-Probe, aufgenommen bei 4 K, 150 K und 300 K. b) ZFC-Messungen einer implantierten (thermisch unbehandelten) und einer bei 1023 K getemperten Probe, aufgenommen bei 50 Oe.

(Abb. 4.24b). Nach der Temperung der Probe ist $T_B = 100 \text{ K}$.

Abbildung 4.25 zeigt die Änderungen der magnetischen Eigenschaften einer mit $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Probe nach einer Temperung bei 1023 K und 1123 K. Mit steigender Tempertemperatur nimmt das Moment zu, bleibt jedoch kleiner als die typischen Momente von $\alpha\text{-Fe}$ ($2.2 \mu_B$) oder Eisennitriden ($1.9 \mu_B$) [43]. Die Koerzitivfeldstärke nimmt ebenfalls zu. ZFC-FC-Kurven von getemperten Proben haben eine Form, die typisch für superparamagnetische Cluster ist. Das Maximum in der FC-Kurve verlagert sich mit steigenden Tempertemperaturen zu größeren Werten und wird breiter. Das weist auf das Wachstum von magnetischen Clustern hin, sowie auf ihre breite Größenverteilung. Diese Aussage wird durch die Fits mittels Preisach-Modell gestützt. Die Größe der Cluster nimmt von ca. 6.6 nm auf ca. 8.5 nm (gleich ob $\alpha\text{-Fe}$ oder $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$), h_{c0} von 120 Oe auf 300 Oe und T_c von 370 K auf 700 K zu. Der Ferromagnetismus ist also auch in diesem Fall definitiv nanoskaligen, superparamagnetischen Clustern zuzuordnen. In den CEM-Spektren erscheint erst nach einer Temperung bei 1123 K ein magnetisches Hyperfeinfeld, das $\alpha\text{-Fe}$ zugeordnet werden kann. Unterhalb dieser Tempertemperatur sind in den Spektren nur superparamagnetische Singulettts und Dublettts zu finden.

Preisach-Modell-Fitparameter einiger ausgewählter Proben nach der Implantation bei RT mit unterschiedlichen Fluenzen und thermischer Behandlung sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet. Das Moment, die Koerzitivfeldstärke h_{c0} und die kritische Temperatur T_c nehmen mit steigender Fluenz und Tempertemperatur zu. Die sinkende Anzahl der Cluster nach den Temperungen ist mit dem Wachstum der Cluster (und Koaleszenz) verbunden, das Moment nimmt gleichzeitig zu.

4.4.2.5 Oxidation

Bei einer Temperung der Proben in 0.5 bar N_2 konnte eine starke Oxidation der Proben beobachtet werden. Nach der dreifachen Temperung (3-Zyklen) wurde kein Ferromagnetismus mehr festgestellt. Dies wird auf die Oxidation von Ga zu Ga_2O_3 und Fe zurück-

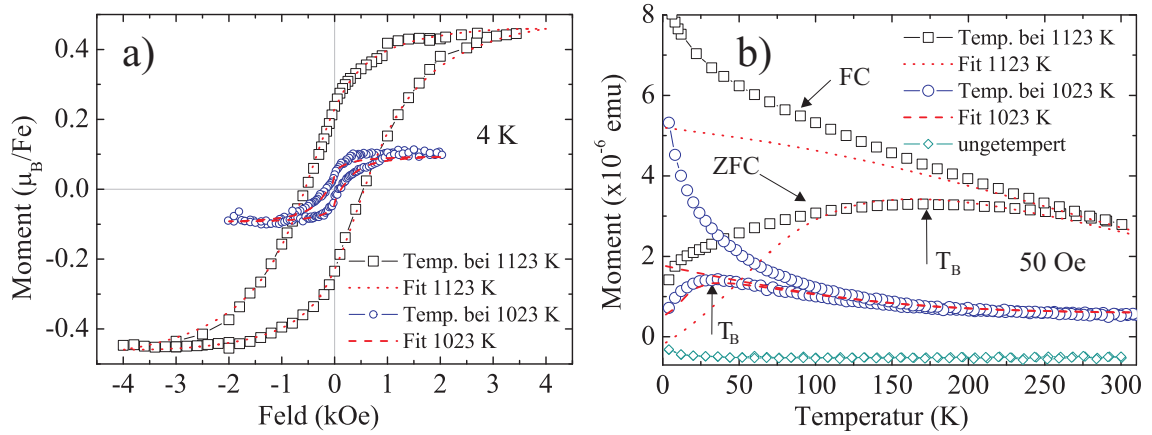


Abbildung 4.25: a) Moment-Kurven einer mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten GaN-Probe nach einer Temperung bei 1023 K und 1123 K. b) ZFC-FC-Kurven von den gleichen Proben, zusammen mit der ungetemperten, aufgenommen bei 50 Oe

Probe (Fluenz, Behandlung)	μ_0 [$\times 10^{-16} \text{ emu}$]	N $\times 10^{11}$	d [nm]	h_{c0} [Oe]	T_c [K]
$\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Temp. bei 1123 K	1.5	8	5.6	300	410
$\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Temp. bei 1073 K	7.0	1.5	9.2	300	550
$\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Temp. bei 1023 K	1.7	9	5.7	400	550
$\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	1.7	16	5.7	350	700
$\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Temp. bei 1023 K	13.0	8	11.3	500	>700
$\Phi = 16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	4.0	18	7.6	400	800
$\Phi = 16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Temp. bei 1023 K	>13	-	>12	>500	>700

Tabelle 4.1: Preisach-Modell-Fitparameter ausgewählter Proben mit dem mittleren spontanen Moment μ_0 , Anzahl der Cluster N , deren Durchmesser d , mittleren Koerzitivfeldstärke h_{c0} und der kritischen Temperatur T_c .

geführt. Es konnten keine kristalline Fe-Oxide mittels XRD nachgewiesen werden. Nach Lee *et al.* [143] soll Fe dotiertes $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ferromagnetisch sein. Das steht im Widerspruch zu unserem Ergebnis.

4.5 Ko-Implantation von Fe und Mn in GaN

Nach theoretischen Berechnungen soll die Austauschwechselwirkung in einem gemischten Valenzzustand (z.B. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$) einer Zener-Doppel-Austauschwechselwirkung mit möglicherweise hohen Curie-Temperaturen ähnlich sein [144]. In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, dass Fe in den Zuständen Fe^{3+} und Fe^0 (metallisch) vorliegt. Es stellt sich die Frage: Was passiert, wenn man die Proben mit Mn ko-dotiert. Auch wenn sich ein gleicher Valenzzustand beim Mn einstellt, besitzt Mn (d^4) eine andere Spinkonfiguration als Fe (d^5). Darüberhinaus ist Mn im GaN ein Akzeptor.

Die Probenpräparation wurde im Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben.

Die Proben wurden vor und nach der Temperung selektiv mit Synchrotron-XRD, CEMS und SQUID charakterisiert.

CEM-Spektren wurden nach dem gleichen Model gefittet wie die bei RT mit ^{57}Fe implantierten Proben. Prinzipiell ist kein großer Unterschied zu den nur mit ^{57}Fe implantierten Proben sowohl vor als auch nach der Temperung zu sehen. Die Isomerieverschiebung des Singulettts im Spektrum der unbehandelten Probe beträgt $\delta = -0.16$ mm/s und ist sogar für das γ -Fe ($\delta = -0.10$ mm/s) ungewöhnlich klein. Die Isomerieverschiebung des Singulettts im Spektrum der getemperten Probe beträgt $\delta = -0.03$ mm/s und liegt zwischen den Werten für γ - und α -Fe. Im Spektrum der getemperten Probe beträgt der metallische Anteil ca. 45%. Während der Temperung wird Fe offensichtlich aus der γ - in die α -Fe Phase umgewandelt. Die Reduzierung der Anzahl der nächsten N-Nachbarn ($D_{III} \rightarrow D_{II}$) ist ein weiterer Hinweis für die Präzipitatbildung.

Magnetisierungsmessungen an der unbehandelten Probe zeigten bei Temperaturen zwischen 4 K und 300 K ein rein paramagnetisches Verhalten und werden deshalb nicht gezeigt. Auch in den ZFC-FC-Kurven ist kein Anzeichen von Ferro- bzw. Superparamagnetismus zu sehen (Abb. 4.26a). Nach der Temperung der Probe sind in den Ma-

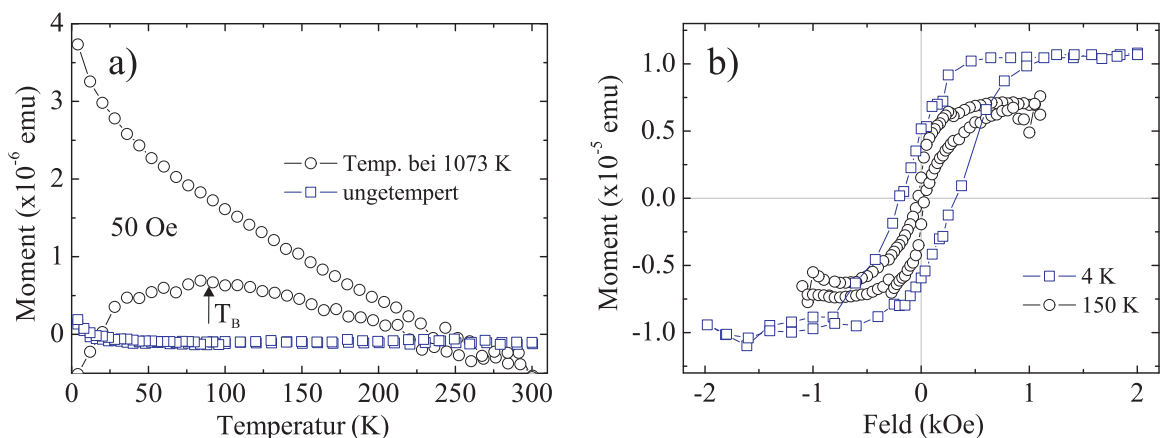


Abbildung 4.26: a) FC/ZFC-Messung einer mit je $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe und Mn implantierten GaN-Probe vor und nach einer Temperung bei 1073 K, aufgenommen bei 50 Oe. b) Magnetisierungsmessungen der getemperten Probe.

gnetisierungsmessungen bei 4 K und 150 K Hysteresen detektierbar (Abb. 4.26b). Die Koerzitivfeldstärke nimmt mit der Temperatur stark ab und beträgt bei 150 K nur etwa

30 Oe. Bei 300 K wurde nur ein diamagnetischer Hintergrund gemessen. In der ZFC-Kurve der Probe ist ein breites Maximum mit T_B bei ca. 90 K zu sehen (Abb. 4.26b). Die Aufspaltung zwischen den Kurven reicht bis ca. 250 K.

Metallisches Mn ist paramagnetisch. Alle möglichen FeMn-Legierungen (γ - oder ϵ -Phase) sind antiferromagnetisch. Die Néel-Temperatur liegt je nach Zusammensetzung zwischen wenigen K und ca. 250 K [145]. Anhand von ZFC-FC-Messungen lässt sich kein Übergang aus dem antiferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand ermitteln.

Mittels Synchrotron-XRD konnten keine Sekundärphasen in den implantierten Proben bis zur maximalen Fluenz von je $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Mn und ^{57}Fe detektiert werden. Nach der Temperung bei 1073 K erscheint im XRD-Spektrum eine breite Verteilung zwischen 39.5° und 45.1° (Abb. 4.27). Eine Analyse mittels ω -Scans (Einfügungen in der Abb. 4.27) ergab, dass diese Verteilung im Wesentlichen aus zwei überlagerten Reflexen besteht, einem bei 40.5° von α -Mn(400), und einem bei 44.3° von α -Fe(110). Die Größe der Cluster,

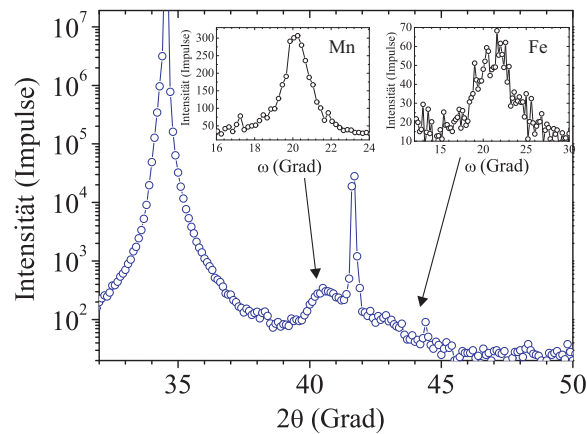


Abbildung 4.27: Synchrotron-XRD-Spektren einer mit je $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe und Mn implantierten und anschließend bei 1073 K getemperten GaN-Probe. Einfügungen zeigen ω -Scans der Mn und Fe-Reflexe.

bestimmt aus der Halbwertsbreite der Reflexe nach Gl. 3.9, beträgt ca. 2.5 nm für Fe-Cluster und ca. 6 nm für Mn-Cluster. Damit lässt sich das relativ große T_B nicht allein auf ferromagnetische Fe-Cluster zurückführen. Möglicherweise erhöht sich T_B aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Clustern.

4.6 Diskussion

4.6.1 Ionenstrahlinduzierte Defekte

Eine erfolgreiche Nutzung der Ionenimplantation bedingt eine gute Kenntnis der Erzeugung, der Art und der Ausheilung von Defekten. Eine gute Zusammenfassung der Ionenimplantation in GaN unter Berücksichtigung vieler Implantationsparameter ist in einem Review-Artikel von Kucheyev *et al.* dargestellt [46]. GaN erweist sich als ziemlich strahlungsresistent. Gleichzeitig wird aber auch auf die Stabilität der erzeugten Defekte hingewiesen. Die Anzahl der Punktdefekte nimmt im Volumen mit steigender Ionenflussdichte zu und an der Oberfläche ab. Dies wird mit der Mobilität und dem Einfang der Defekte erklärt. Azarov *et al.* [146] untersuchten als einzige Fe-implantiertes GaN im Fluenzbereich 10^{15} - 10^{17} cm^{-2} in Bezug auf die Defekt- sowie Dopantverteilung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stimmen mit den vorliegenden Ergebnissen weitestgehend überein. Im einzelnen konnte z. B. beobachtet werden, dass der Implantationsprozess von der dynamischen Ausheilung begleitet wird. Das stimmt auch mit den Ergebnissen von Kucheyev *et al.* überein. Die Defekterzeugung und Ausheilung sind im Gleichgewicht, und auch nach der Implantation mit der höchsten Fluenz wird keine vollständige Amorphisierung des GaN im Volumenbereich erreicht. An der Oberfläche dagegen werden Defekte akkumuliert. Mit steigender Fluenz schreitet die Amorphisierung in Richtung des Volumens fort. Implantation bei 240 K führte zu einer völligen Amorphisierung sowohl der Oberfläche als auch des Implantationsgebiets. Bei dem Vergleich verschiedener Implantationstemperaturen zeigte sich, dass mit höherer Temperatur die Intensität der Oberflächendefekte abnimmt.

Die Arten der Defekte werden meistens mittels Röntgenbeugung oder TEM charakterisiert. Eine Reihe experimenteller Arbeiten befasst sich mit der Untersuchung der Defekte (siehe Verweise in [46] S. 58). Bei geringen Fluenzen (bis 10^{14} cm^{-2}) wird die Defektstruktur durch Punktdefekte und Punktdefektcluster dominiert. Mit höherer Fluenz entstehen Planardefekte, deren Konzentration mit steigender Fluenz zunimmt [46]. Die Planardefekte liegen parallel zur Basalebene von GaN. Im Gegensatz zu [46] wurden in dieser Arbeit solche Planardefekte nur bei relativ hohen Fluenzen ($> \Phi=8 \times 10^{16}$ cm^{-2}) oder nach der Temperung ab $\Phi=8 \times 10^{16}$ cm^{-2} beobachtet (z.B. Abb. C.10a im Anhang).

Die Implantation mit hohen Fluenzen resultiert im Anschwellen des Implantationsbereiches, das amorphe GaN wird porös. Mit steigender Fluenz nimmt auch die Rauigkeit der Oberfläche zu. Ab etwa $\sim 3.5 \times 10^{16}$ cm^{-2} [46] bilden sich an der Oberfläche Krater (siehe Abb. C.10 b). Dieser Prozess ist begleitet von einem fluenzabhängigen signifikanten Verlust von N an der Probenoberfläche. Der Verlust von N sowie die Akkumulation von Ga an der Oberfläche werden in der Literatur bestätigt [146].

Temperung von GaN in einer N_2 -Atmosphäre brachte nicht den gewünschten Erfolg. Es bildeten sich Sekundärphasen, bei immer noch hoher Defektdichte.

Liu *et al.* [147] berichten über eine merkliche Schädigung des GaN während der Implantation. Danach werden Temperaturen von über 1000°C benötigt, um die bei der Implanta-

tion entstandenen Schäden am GaN auszuheilen. Nach einer Faustregel werden $\sim 2/3$ der Schmelztemperatur, also ca. 1650°C benötigt, um Defekte in GaN auszuheilen. Nach [148] werden für die Aktivierung von Dopanten sowie Defektausheilung Temperaturen über $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ benötigt. In der Literatur wurde über viele Temperungstechniken berichtet (siehe Verweise in [46] S. 76). Zwei Techniken haben sich als geeignet erwiesen: Temperung bei Stickstoff-Überdruck (bis zu 15 bar) und die Bedeckung der GaN-Oberfläche mit AlN-Substrat. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kompromiß zwischen Temperatur, Druck und Temperungszeit gesucht. Leider hängen diese Faktoren voneinander in der Weise ab, dass eine gleichzeitige Defektausheilung und Verhinderung der Clusterbildung nicht möglich erscheint.

Eine Abschätzung der Diffusion kann helfen, die Vorgänge während der Implantation und Temperung zu verstehen. Azarov *et al.* führten ähnliche Experimente durch (gleiche Flussdichte, unterschiedliche Energien und Fluenzen) und bekamen Konzentrationsprofile, die mit dieser Arbeit vergleichbar sind [146]. Sie simulierten die Umverteilung des Fe-Konzentrationsprofils für implantierte und für bei 800° getemperte Proben unter Berücksichtigung der thermischen und der strahlungsverstärkten Diffusion. Die Fits ergaben für die jeweiligen Diffusionskonstanten Werte von $D^{800}=1\times 10^{-15}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ und $D^{RED}=5\times 10^{-16}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wurde unter der Voraussetzung erhalten, dass die Diffusion in der oberflächennahen Region $5\times$ größer war als im Volumen. Diese Ergebnisse zeigen, dass Fe thermisch relativ stabil im Volumen von GaN ist, jedoch nicht im oberflächennahen Gebiet. Diese Differenz ist höchstwahrscheinlich auf die Zersetzung von GaN zurückzuführen. Nach Wilson *et al.* sind die thermischen Diffusionskonstanten von Li bis Se in GaN vergleichbar [149]. Die Diffusionskonstante von Fe in GaN ist vergleichbar mit der Diffusionskonstante von V in GaN mit $D=3.4\times 10^{-16}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ bei gleicher Temperatur nach Bchetnia *et al.* [150]. Die Autoren geben für die Aktivierungsenergie einen Wert von 2.9 eV. Die Diffusionskonstante kann dann als

$$D = 1.5 \times 10^{-2}\text{cm}^2\text{s}^{-1}\exp\left\{\frac{(-2.9 \pm 0.4)\text{eV}}{kT}\right\} \quad (4.2)$$

angegeben werden. Daraus kann die Diffusionslänge abgeschätzt werden, die angibt welche Strecke x ein Element in einem Material mit einer Diffusionskonstante D in einer bestimmten Zeit t zurücklegen kann:

$$L = 2\sqrt{D \cdot t} \quad (4.3)$$

Aus der Gl. 4.2 ist zu entnehmen, dass der Exponent bzw. die Temperatur den größten Einfluss auf die Diffusionslänge hat. Bei 300 s Temperung bei 1073 K und 1173 K ist $L_{1073\text{K}} \approx 6.4\times 10^{-9}\text{m}$ und $L_{1173\text{K}} \approx 2.4\times 10^{-8}\text{m}$. Andererseits kann sie sich bei dem Übergang zu FLA-Technik von 20 ms Dauer und gleicher Temperatur auch stark verringern ($L_{20\text{ms}} \approx 5.2\times 10^{-11}\text{m}$). Bei FLA entsprachen die Temperaturen jedoch etwa 1273 K für 3 ms und 1473 K für 20 ms, daraus ergeben sich für die Diffusionslängen Werte von $L_{1273\text{K},3\text{ms}} \approx 2.4\times 10^{-10}\text{m}$ und $L_{1473\text{K},20\text{ms}} \approx 3.8\times 10^{-9}\text{m}$. Damit könnte die Sekundärphasenbildung im Prinzip in verschiedenen Stadien „eingefroren“ werden.

Beim Übergang zu Blitzlampentemperaturen wurde deutlich, dass die kurze Temperungszeit nicht ausreicht, um Volumendefekte auszuheilen. Die Zeit ist zu kurz für die Rekristallisation aus dem Volumen heraus. Diffusionsvorgänge finden nur lokal statt. Das reicht aus, um Sekundärphasen zu bilden, jedoch nicht um große Defektstrukturen auszuheilen.

4.6.2 Sekundärphasenbildung

Die Präsenz von Fe^{3+} -Zuständen ist ein Hinweis auf die Ga-Substitution durch Fe.

Wahl et al. [151] berichteten, dass nach der Implantation von bis zu $\Phi = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Fe-Ionen das implantierte Eisen sich zu bis zu 90 % auf Kationen-Plätzen (Ga) im GaN befindet. Da die resultierende Fe-Konzentration gegenüber den Konzentrationen in dieser Arbeit um über 3 Größenordnungen kleiner ist, ist zu erwarten, dass die Defektdichten entsprechend anders sind. Dazu kommt noch die geringe Löslichkeit, so dass sich ein großer Anteil des Eisens auf den Zwischengitterplätzen bzw. in den Präzipitaten befindet. Bchetnia *et al.* deuteten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen am V dotierten GaN so, dass die Oberfläche von GaN der Ursprung von Ga-Vakanzen darstellt, die während der Temperung graduell in das Volumen eindringen [150]. Die Diffusion von Dopanten erfolgt dann über einen Zwischengitterplatz-Mechanismus. Dabei nehmen die Fe-Atome substitutionelle oder interstitielle Plätze ein. Nach Sato *et al.* findet beim Unterschreiten einer Distanz, die in etwa einer Gitterkonstanten entspricht, eine stark anziehende chemische Paar-Wechselwirkung zwischen den Dopanten statt [41]. Das führt tendenziell zur spinodalen Entmischung.

Während der Nutzen bzw. der Störfaktor der Cluster oder Präzipitate für die Funktion der DMS nach wie vor nicht geklärt ist, können zumindest einige Aussagen bzgl. der Clusterbildung getroffen werden. Die Bildung von Keimen kann in jeder Probe bereits im ungetemperten Zustand anhand der Singulets in CEM-Spektren beobachtet werden. Demzufolge kann sich Eisen schon während der Implantation an den Defektstellen sammeln und Präzipitate bilden. Tatsächlich wurden bei allen Proben in den CEM-Spektren γ - bzw. α -Fe typische Einzellinien beobachtet. Dies ist offenbar die Folge der Übersättigung bei der Hochfluenz-Implantation. Die Implantationstemperatur von 623 K ist für die Ausheilung des GaN nicht ausreichend, sorgt jedoch bereits während der Implantation für die Bildung kleiner Fe-Präzipitate. Die Aktivierung der Fe-Atome, d.h. deren Einordnung in das Wirtsgitter, aber auch die Ausheilung anderer Defekte erfordern relativ hohe Temperaturen. Dadurch werden jedoch die Probeneigenschaften nachhaltig geändert. Hohe Defektdichte und hohe Tempertemperatur erhöhen die Mobilität der Fe-Atome, so dass bei einer Übersättigung von GaN mit Fe die Bildung von sekundären Phasen thermodynamisch günstiger ist.

Es findet auch eine Umwandlung von γ - in α -Fe statt. Experimentell ist dabei eine Änderung der Isomerieverschiebung zu positiven Werten zu beobachten. Gleichzeitig verringern sich Anteile der Dubletts. Die Anzahl der nächsten N-Nachbarn der Fe-Atome sinkt, entsprechend erhöht sich die Anzahl der nächsten Fe-Nachbarn - experimentell an den kleiner indizierten Dubletts zu sehen. Dieses Verhalten wird durch den höheren Implantations-

schaden bei tieferen Temperaturen begünstigt.

Der Prozess der Sekundärphasenbildung kann folgendermaßen geschehen: Die Gibbs-Energie der Konstituenten nimmt mit der Temperatur schneller ab als die von GaN und das System wird thermodynamisch instabil [152]. Hohe Defektdichte und niedriger N_2 -Partialdruck führen dazu, dass GaN anfängt, sich unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur zu zersetzen. Die Zersetzung der Oberfläche beginnt bei unter 800°C . Nach der Ionenimplantation liegt ein geschädigtes GaN mit gebrochenen Ga-N-Bindungen vor. Fe liegt in Form von Fe^{3+} und γ -Fe bei der Implantation bei 240 K und RT oder bereits als α -Fe bei der Implantation bei 623 K vor. Im Verlauf der Temperung in reduzierter N-Atmosphäre kann atomares N aus dem oberflächennahen Gebiet entweichen, was zu einer weiteren Zersetzung von GaN führt. Die Bildung von Fe-Nitriden ist energetisch günstiger als die von α -Fe [153]. Sobald ε - $Fe_{3-x}N$ gebildet wurde, findet die Transformation zwischen ε - $Fe_{3-x}N$ und ε - Fe_3N über N-Austausch und Gitterplatzwechsel statt. Bei der Bildung von Eisennitriden wird Ga frei und wandert in Richtung Oberfläche. Nach Wriedt *et al.* [154] erfolgt (bei N-Gehalt von weniger als 19.5 At.%) der Phasenübergang von der ε - in die γ -Fe + Fe_4N -Phasen beim Unterschreiten von 650°C . γ -Fe wird seinerseits in α -Fe umgewandelt. So kann die α -Fe-Phase auf Kosten anderer Phasen (sofern die stickstoffhaltige Fe-Umgebung als geordnete Phase (z.B. ε - $Fe_{3-x}N$) bezeichnet werden kann) wachsen. Bei mehr als 19.5 At.% N in Fe können ε - $Fe_{3-x}N$ und Fe_4N koexistieren. Der Stickstoff-Partialdruck bei der Temperung kann also bei der Bildung von sekundären Phasen eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz zu Temperungen bei geringem Stickstoff-Partialdruck führt die Temperung bei hohem N-Drücken (1.1 bar) dazu, dass die Ausdiffusion von N aus dem geschädigten Gebiet verhindert wird. Dadurch wird die Zersetzung von GaN reduziert. In diesem Fall bildet sich neben ε - $Fe_{3-x}N$ auch α -Fe. Die Koexistenz von ε - $Fe_{3-x}N$ und α -Fe wurde in der Literatur berichtet und wird auch mit dem Stickstoffmangel in Verbindung gebracht [73].

Die Lage des Fe(110)-Reflexes in den XRD-Spektren ist um 0.37° kleiner als der tabellarisierte Wert ($2\theta = 44.67^\circ$), d.h. dass der (110)-Netzebenenabstand d_{110} senkrecht zur Probenoberfläche um 0.79 % größer als der tabellierte Wert ist. Demnach ist das Gitter der Fe-Partikel in der GaN-Matrix etwas gedehnt. Aus dem Vergleich der Gitterkonstante c (0.5166 nm) des GaN mit dem Abstand d_{110} (0.2043 nm) des α -Fe folgt für die epitaktische Relation, dass pro zwei GaN-Ebenen fünf Fe-Ebenen eingebaut werden. Umgekehrt ist zu vermuten, dass Fe-Partikel in lateraler Richtung bzw. in der Schichtebene einer anderen Relation unterliegen. Das liegt daran, dass GaN in Richtung der c -Achse mehr Platz als in Richtung der a -Achse hat, wie der Vergleich der Gitterkonstanten zeigt ($a = 0.318\text{ nm}$ und $c = 0.5166\text{ nm}$). Die Dichte von Nachbaratomen in der Schichtebene (Basalebene) ist höher als senkrecht zur Schichtebene.

Die α -Fe-Cluster haben eine bevorzugte Orientierung in der GaN-Matrix, wie durch die Abbildung 4.14 verdeutlicht wurde. Bei den ε - $Fe_{3-x}N$ -Clustern konnte keine Vorzugsorientierung lateral zur Oberfläche von GaN bestimmt werden. Zur Detektion sowie Analyse von Sekundärphasen im Bereich weniger Nanometer ist der Einsatz der Synchrotronstrahlung absolut notwendig, wie unter anderem in Ref. [155] gezeigt wurde.

In der einzigen bisher vorliegenden Mößbauer-Untersuchung berichteten Alves *et al.* über eine 100 %-ige Besetzung von Ga-Plätzen durch Fe [62] nach Fe-Implantation mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dabei nahmen sie an, dass sich Fe bei einer vollständigen Ersetzung von Ga durch Fe in einer tetragonalen Umgebung von N-Atomen befindet. Die Isomerieverschiebung sowie die Quadrupolaufspaltung betragen jeweils $\delta = 0.12 \text{ mm/s}$ und $\Delta = 0.52 \text{ mm/s}$. Dies würde auf eine verzerrte kubische FeN-Phase zutreffen. Eigene Untersuchungen wurden an mittels MOCVD hergestellten (Ga,Fe)N-Schichten, mit einer Fe-Konzentration von 0.5 At.% und 1 At.% dotiert wurden, vorgenommen². Es wurden Proben untersucht, die ε -Fe₃N und spinodale Fe-Entmischung enthielten, und eine mit Fe verdünnte Probe. Die CEM-Spektren zeigten keine großen Unterschiede untereinander (siehe Abb. C.3 im Anhang). Die Hyperfeinparameter unterscheiden sich jedoch stark von den aus der Arbeit von Alves *et al.*, und waren den Werten von ε -Fe_{3-x}N-Phasen nach Ref. [126] ähnlicher. Das Wachstum von Fe-Clustern hängt von der Menge des implantierten Materials, der Tempertemperatur und von der Temperzeit ab. Da beides, die Ausheilung der Kristallstruktur und die Clusterbildung, thermisch stimulierte Prozesse sind, ist es schwer, die Clusterbildung zu unterdrücken. Wie hier zu sehen ist, sind hohe Temperaturen wegen der Clusterbildung von Nachteil.

Die Präzipitatbildung lässt sich relativ erfolgreich mittels Implantation bei reduzierten Temperaturen (240 K) verringern, kann jedoch nicht komplett unterdrückt werden. Außerdem zeigen XRD- sowie RBS-Messungen eine starke Schädigung der Kristallstruktur. Die Bildung eisenhaltiger Sekundärphasen GaN ist also ein komplexer Prozess, der in erster Linie von Fe-Konzentration (Fluenz), Implantationstemperatur und Temperbedingungen (Temperatur, Atmosphäre, Druck) abhängt. Die Ionenimplantation ist die Ursache einer starken Schädigung des GaN-Gitters. Bei anschließendem Transport der Proben an der Luft kommt es offenbar zur ersten Sauerstoffkontamination und Oxidation. Diese amorphe und oxidierte Schicht ist für die DMS-Herstellung nicht verwendbar. Bei Temperung im N₂-Überdruck kann die Zersetzung von GaN teilweise verhindert werden.

4.6.3 Magnetismus

Bei den verdünnten magnetischen Halbleitern sollten die beiden Kurvenverläufe (ZFC-FC) idealerweise getrennt und ohne das Maximum der Blocking-Temperatur bis zur Curie-Temperatur verlaufen. Bei den hier untersuchten Proben jedoch weisen alle ZFC-Messkurven ein Maximum auf. Die Curie-Temperaturen liegen zwar alle höher, als die von Theodoropoulou *et al.* in Fe-implantiertem GaN gemessene (250 K) [17], sind aber auf ferromagnetische Sekundärphasen zurückzuführen. Beim typischen Ansprechverhalten von superparamagnetischen Clustern auf das externe Magnetfeld richten sich die Momente so lange im Feld aus, so lange es anliegt. Beim Zurückfahren des Feldes gibt es keine Remanenz. Die ZFC-Kurve zeigt dann ein für superparamagnetische Cluster typisches Maximum.

CEMS-Messungen von implantierten Proben zeigen, dass mit steigender Tempertempe-

²Freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Bonanni zur Verfügung gestellt

ratur paramagnetische Anteile (Singulett, Dubletts) des Spektrums zugunsten des Sextetts abgebaut werden. Bis einschließlich einer Fluenz von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ konnten bei den Proben magnetische Hyperfeinfelder nachgewiesen werden, die nicht nur von α -Fe oder ε -Fe_{3-x}N stammen. Die reduzierten magnetischen Hyperfeinfelder im Vergleich zu tabellierten Werten können folgende Ursachen haben: Relaxation, Größeneffekt, eine gestörte Fe-Umgebung, d.h. das Vorhandensein anderer Elemente (Ga, N) in der Fe-Nachbarschaft reduziert die magnetische Kopplung, oder der Stress, dem die Cluster im GaN ausgesetzt sind.

CEMS-Messungen bei 4.2 K oder im externen Magnetfeld zeigen, dass bei getemperten Proben ein Teil des Singulett und der Dubletts von superparamagnetischen Clustern stammt und bei tiefer Temperatur oder im externen Magnetfeld aufspaltet.

Der Vergleich von Néel-Modell mit dem Preisach-Modell im Abschnitt 4.4.2.2 hat gezeigt, dass bei dem Néel-Modell die berechnete Größe der Cluster größer ist als die tatsächliche. Der einzige Parameter in der Gl. 4.1, der nicht konstant ist, ist die Anisotropie-Energiedichte E_A . In der Tat wurden von um bis zu einem Faktor 4-5 größere Werte berichtet [43, 156], diese sind jedoch ziemlich unwahrscheinlich. Die Form-Anisotropie kann dazu wenig beitragen, da die Cluster mehrheitlich radial-symmetrisch geformt sind. Es ist wahrscheinlich, dass T_B aufgrund magnetischer Wechselwirkungen zwischen den Clustern erhöht ist und die Momente bei höheren Temperaturen blockiert werden [43]. Dafür liefert das Preisach-Modell realistischere Ergebnisse (5.7 nm), die mit den Resultaten aus TEM-Untersuchungen gut übereinstimmen. Aus den Fits geht hervor, dass die Größe der Cluster im unteren Fluenzbereich im Wesentlichen von der thermischen Nachbehandlung abhängt. Bei höheren Fluenzen ($>4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) ist die Größe auch von der Fluenz abhängig. Die Anzahl der Cluster steigt mit steigender Fluenz und sinkt in Folge der Temperung auf Grund der Koaleszenz ab. Die kritische Temperatur ist nicht nur von der Größe der Cluster sondern auch von deren Anzahl abhängig, was auf die Wechselwirkung zwischen den Clustern hindeutet. Bonanni *et al.* kamen bei ihren Untersuchungen bei gewachsenen (Ga,Fe)N-Schichten zum Schluss, dass die kritische Größe der Präzipitate durch den Nukleationsmechanismus begrenzt wird [132]. Mit steigender Konzentration ändert sich die Zahl der Cluster im GaN. Die Größe der ε -Fe₃N-Präzipitate wurde mit $15 \pm 5 \text{ nm}$ angegeben. Wenn sich die Zahl weiterhin erhöht, kommt es zu Koaleszenz. In dieser Arbeit sind die Cluster (ε -Fe_{3-x}N oder α -Fe) jedoch viel kleiner (3-9 nm), bevor es zur Koaleszenz kommt. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der höheren Fe-Konzentration und Defektdichte in unseren Proben.

Das Preisach-Modell ist derzeit auf eine relativ schmale Größenverteilung limitiert. Die Ergebnisse der Fits zeigen, dass die Annahme einer mittleren Clustergröße (definiert durch μ_0) bei einer breiten Größenverteilung nicht ausreichend ist. Unter Verwendung mehrerer Clustergrößen ließen sich die Messkurven besser anpassen.

4.6.4 DMS

Im Bezug auf DMS lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. Die meisten Hinweise deuten darauf hin, dass Ferromagnetismus von metallischen Clustern herrührt. Es gibt zwei Fälle, wo der Ursprung von Ferromagnetismus ungeklärt bleibt. Zum einen ist es das 6.8-7 T Hyperfeinfeld. Die einzige Phase, die dafür in Frage kommt, ist ϵ -Fe_{2.4}N mit B_{hf} =7.8 T. Da aber mittels SQUID kein Ferromagnetismus nachgewiesen werden konnte, deutet das auf die antiferromagnetische Kopplung isolierter Fe³⁺-Ionen. Zum anderen waren in den CEM-Spektren der mit $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Proben keine magnetischen Hyperfeinfelder bei 4 K zu sehen, obwohl ein Fünftel des Fe-Gesamtgehalts im metallischen Zustand war. SQUID-Messungen wiesen jedoch klare Hysteresen auf. Das totale Moment der Probe wurde in Bohrmagneton pro Fe-Atom (μ_B/Fe) dargestellt und betrug nur 1% des Bulk-Fe ($2.2 \mu_B$). Das kann auch heißen, dass nur 1% Fe in metallischer Form ist. Dieser Anteil ließe sich kaum aus dem CEM-Spektrum separieren. Auf der anderen Seite ergeben die Fits nach Preisach-Modell Cluster eine relativ großen Anzahl von Clustern mit einer mittleren Größe von 7.6 nm, die sehr wohl mittels XRD und CEMS detektiert werden könnten. Das deutet auf das Vorliegen einer spinodalen Entmischung hin. Tatsächlich sehen die Moment-Messungen den *ab initio* -Berechnungen für spinodale Entmischung von *Sato et al.* sehr ähnlich [157]. Bei den TEM-Untersuchungen konnten bei den ungetemperten Proben keine Sekundärphasen nachgewiesen werden. Erst nach der Temperung waren für Nanocluster charakteristische Moire-Strukturen sichtbar.

Die Methode der Ko-Dotierung (mit z.B. Sauerstoff), um die Löslichkeit zu erhöhen und dadurch die Cluster-Bildung zu dezimieren, wurde von *Sato et al.* [158] theoretisch vorgeschlagen, erscheint jedoch bei den vorgeschlagenen Ko-Dopant-Konzentrationen von 5-15% neben den eigentlichen Dopanten als nicht realisierbar wegen der massiven Modifizierung des Materials.

Ein sicherer Nachweis vom DMS-Verhalten der (Ga,Fe)N-Proben konnte nicht erbracht werden. Ferner wird angezweifelt, nach Abwägen aller Untersuchungsergebnisse, dass es möglich ist, mittels Ionenimplantation und anschließender thermischen Behandlung, einen DMS auf GaN-Basis herzustellen.

Kapitel 5

TiO₂

5.1 Zusammensetzung

Die Implantationsprofile für Fe wurden bis zu einer Fluenz von $\Phi=8\cdot 10^{16}$ cm⁻² mittels *TRIDYN* simuliert (*TRIDYN*-Parameter in Tab. D.1) und sind in Abb. 5.1a,b dargestellt. Bedingt durch die Zerstäubung soll sich das Maximum des Fe-Profiles mit steigender Fluenz in Richtung Oberfläche bewegen. Die AES-Tiefenprofile zeigen ebenfalls Veränderungen mit steigender Fluenz (Abb. 5.1c,d). Die berechneten Zerstäubungsraten sind also etwas überbetont. Die mittlere projizierte Reichweite der Fe-Ionen R_p von ca. 50 nm, berechnet mittels *TRIM* und *TRIDYN*, stimmt für geringe Fluenzen (ca. $\Phi=2\cdot 10^{16}$ cm⁻²) mit den Messungen überein. Die maximale Fe-Konzentration bei R_p weicht von der mittels *TRIDYN* simulierten (18 At. % bei $\Phi=8\cdot 10^{16}$ cm⁻²) deutlich ab. Die Konzentration von O im Vergleich zu Ti nimmt an der Oberfläche etwas ab (siehe Abb. 5.1b,d).

Die Fe-Implantationsprofile haben bei Implantationen bei hoher Temperatur von der Gauß-Kurve abweichende Formen. Profile nach der Implantation bei RT, 623 K und 773 K sind für mit $\Phi=4\cdot 10^{16}$ cm⁻² implantierte Proben zum Vergleich in der Abb. 5.2a dargestellt. Das Implantationsprofil der bei 623 K hat eine breitere Ausdehnung, die auf die Diffusion von Fe bei hohen Implantationstemperaturen zurückgeführt wird. Nach der Implantation bei 773 K ist eine starke Abdiffusion von Fe in Richtung TiO₂-Oberfläche und eine fast homogene Fe-Verteilung im Bereich bis zu 50 nm zu beobachten. Bei geringeren Implantationstemperaturen konnte während der Implantation keine Abdiffusion beobachtet werden.

Da bei den bei 623 K implantierten Proben bereits nach der Implantation metallisches Fe detektiert wurde, wurden sie an Luft getempert, um das weitere Wachstum der Cluster zu unterdrücken. Nach der Temperung an Luft verbreitert sich das Fe-Profil weiter. Mit höheren Temperungstemperaturen nimmt die Tendenz zur Abdiffusion von Fe in Richtung TiO₂-Oberfläche zu und führt zur Anreicherung von Fe an der Oberfläche. Bei den HV-Temperungen der bei RT implantierten Proben dagegen ändert sich die Form des Implantationsprofils auch bei hohen Temperungstemperaturen kaum. Nach Temperungen bei hohen Temperaturen in beiden Atmosphären (HV und Luft) nimmt der totale Eisengehalt, möglicherweise durch Abdampfen, ab (Abb. 5.2b).

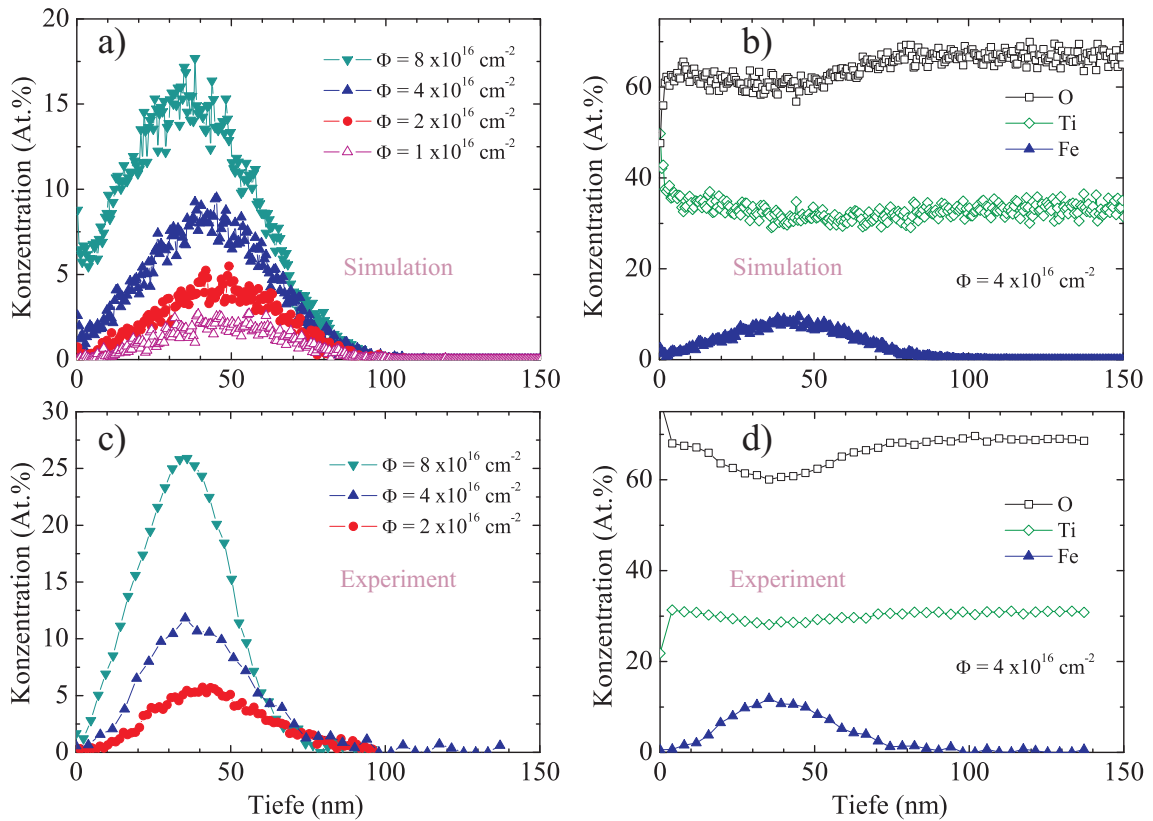


Abbildung 5.1: a) Mittels *TRIDYN* simulierte Fe-Konzentrationsprofile und c) AES-Fe-Tiefenprofile vom Fe-implantierten TiO_2 . Exemplarisch die simulierten b) sowie experimentell bestimmten d) Element-Profile für die Fe-Implantation mit $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

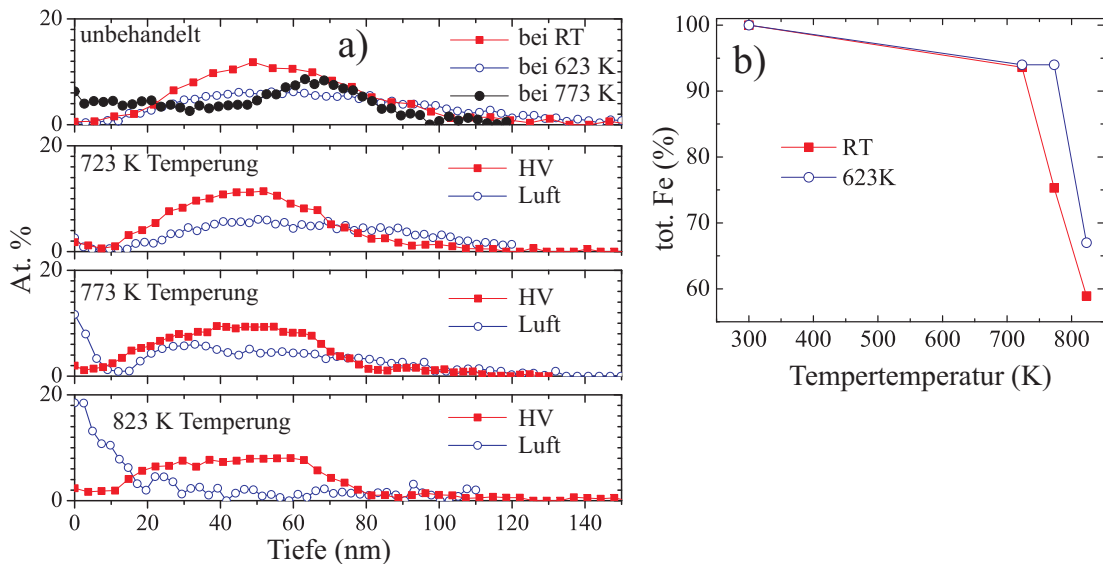


Abbildung 5.2: a) AES-Fe-Tiefenprofile in TiO_2 nach der Implantation bei RT, 623 K und 773 K mit $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und anschließender Temperung der bei RT implantierten Proben an Luft und der bei 623 K implantierten Proben in HV. b) Totale Fe-Konzentration in den gleichen Proben in Bezug auf den Zustand nach der Implantation.

5.2 Strahlenschäden

Die Charakterisierung von Strahlenschäden erfolgte wie im Fall von GaN im Wesentlichen durch RBS/C und wurde zum Teil durch TEM-Untersuchungen untermauert.

5.2.1 Einfluss der Fluenz und Implantationstemperatur auf die Defektverteilung

Abbildung 5.3a zeigt anhand von RBS/C-Spektren die Fluenz-Abhängigkeit der Defektprofile in implantierten TiO_2 -Proben. Die Tiefenskala wurde aus dem Fit des Spektrums mittels *SIMNRA* unter Annahme einer konstanten TiO_2 -Dichte berechnet. Es zeigt sich,

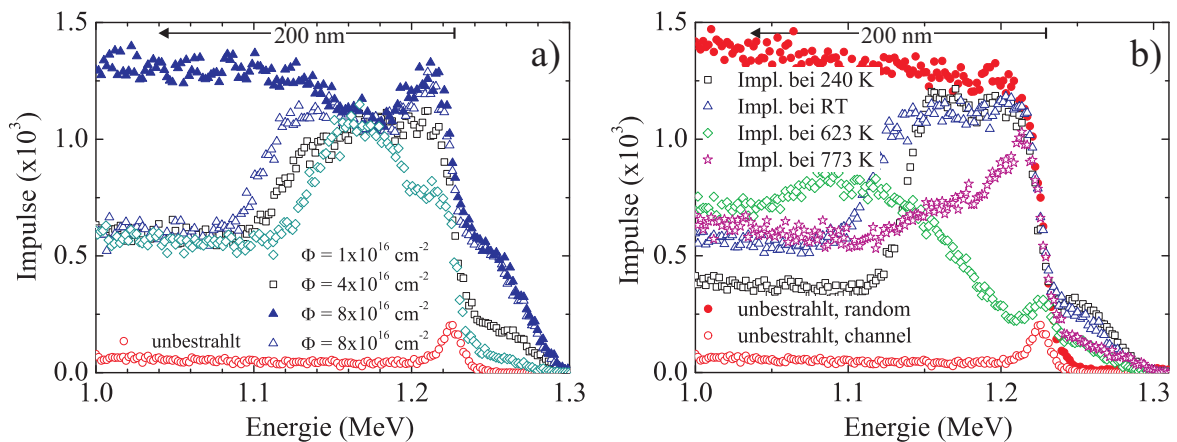


Abbildung 5.3: a) RBS/C-Spektren von TiO_2 -Proben, die mit verschiedenen Fe-Fluenzen bei Raumtemperatur implantiert wurden. b) Spektren von Proben, nach der Fe-Implantation mit $\Phi=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei verschiedenen Temperaturen. Die vollen Symbole stellen die random-Spektren, die offenen die channeling-Spektren dar.

dass bereits während einer Implantation mit $\Phi=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ eine starke Amorphisierung sowohl im Oberflächenbereich als auch im Implantationsgebiet der Probe stattfindet. Mit steigender Fluenz nimmt die Tiefe des Defektbereiches zu. Bei hohen Energien (bis 1.3 MeV, Streuung an Fe-Atomen) ist kein Unterschied zwischen dem random- und channeling-Spektrum zu sehen. Das bedeutet, dass Fe keine substitutionellen Plätze besetzt.

Die Defektprofile zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur während der Implantation. Diese Abhängigkeit ist exemplarisch für eine Fluenz ($\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 5.3b dargestellt.

Alle Channeling-Spektren zeigen untereinander und im Vergleich zum Spektrum der unbehandelten Probe deutliche Unterschiede. Nach der Implantation bei 240 K und RT ist das Gebiet der Oberflächendefekte (bei ca. 1.22 MeV) mit dem Gebiet der Volumendefekte verbunden. Die Intensität erreicht nahezu das random-Spektrum. Das bedeutet eine starke Schädigung des TiO_2 -Kristalls. Bei der bei 623 K implantierten Probe sind die Bereiche getrennt, χ im Maximum des Volumendefektprofils beträgt 0.63. Der Oberflächenpeak ist vergleichbar mit dem der unbehandelten Probe. Eine bessere Ausheilung der Volumen-

defekte findet während der Implantation bei 773 K statt, ist aber für eine vollständige Ausheilung nicht ausreichend. Die Defektstruktur wird durch die oberflächennahen Defekte dominiert. Das geschieht vermutlich durch die Anreicherung des Oberflächengebiets mit Fe.

Es ist ein Zusammenhang zwischen der Tiefe der Volumendefektgebiete und der Implantationstemperatur zu erkennen. Das Gebiet der Volumendefekte endet bei der bei 240 K implantierten Probe bei ca. 100 nm, bei der bei RT implantierten bei ca. 130 nm und bei der bei 623 K-implantierten bei ca. 200 nm. Das kann auf die schnellere Diffusion der Defekte bei erhöhten Implantationstemperaturen zurückgeführt werden.

5.2.2 Temperung: Umgebungsatmosphäre und Temperatur

Während einer Hochvakuum-Temperung der bei RT mit $\Phi=4\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben nimmt die Intensität der Defektprofile erst an der niederenergetischen Seite bei 823 K (Volumen) und dann an der rechten Seite (Oberfläche) des Implantationsgebiets etwas ab (Abb. 5.4a). Das ist ein Indiz für die beginnende Ausheilung des Substrats. In

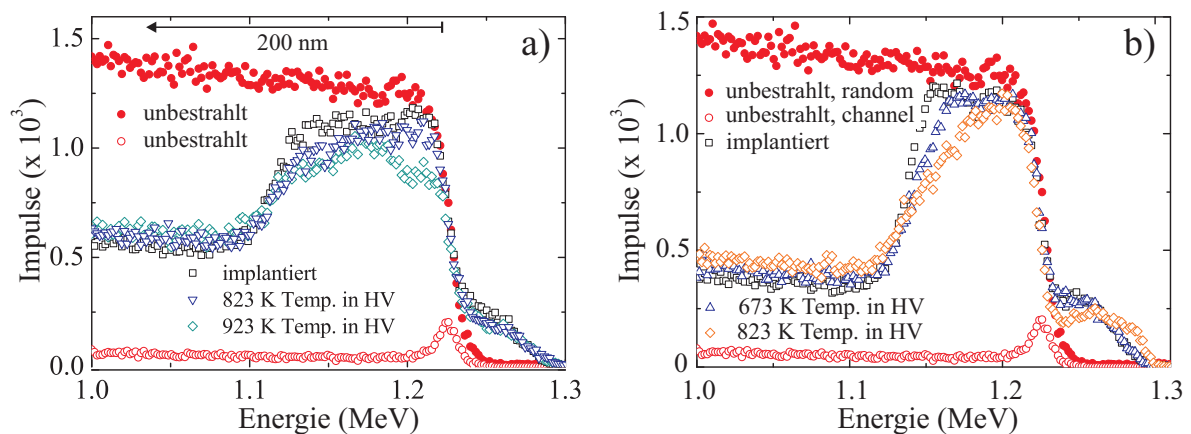


Abbildung 5.4: a) RBS-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert mit $\Phi=4\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei Raumtemperatur und anschließend 15 min bei 823 K und 923 K im Hochvakuum getempert. b) RBS-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert mit $\Phi=4\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 240 K und anschließend 15 min bei 673 K und 823 K im Hochvakuum getempert.

den Spektren der bei 240 K implantierten Proben ist deutlich zu sehen, wie die Ausheilung der Volumendefekte, nach einer Temperung mit steigenden Temperaturen, aus dem Volumen voranschreitet (Abb. 5.4b). Dabei ist auch zu erkennen, dass sich mit steigenden Temperungstemperaturen das Fe-Profil langsam in Richtung Oberfläche verschiebt (bei ca. 1.24-1.3 MeV).

Nach der Luft-Temperung der bei 623 K implantierten Proben konnte bis zu einer Temperatortemperatur von 723 K keine Ausheilung beobachtet werden (Abb. 5.5a). Nach einer Temperung bei 823 K nimmt die Intensität des Spektrums merklich sowohl im Bereich der Volumen- als auch der Oberflächendefekte ab. Gleichzeitig ist zu sehen, dass Fe sich an der Probenoberfläche sammelt (Maximum bei ca. 1.28 MeV).

Nach der Luft-Temperung der bei RT mit $\Phi=8\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben beginnt

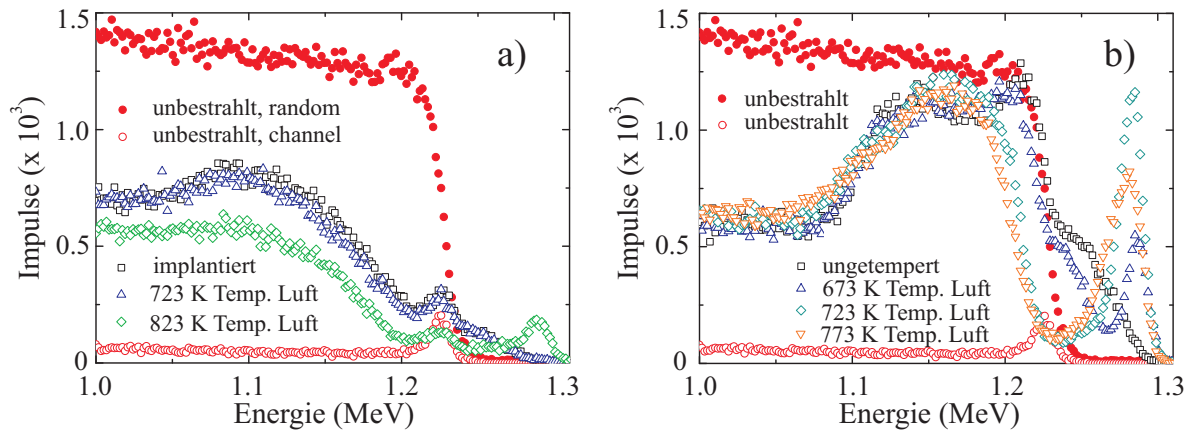


Abbildung 5.5: a) RBS-Spektren von TiO_2 -Proben implantiert mit $\Phi=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 623 und anschließend 15 min bei 723 K und 823 an Luft getempert. b) RBS-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert mit $\Phi=8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT und anschließend 15 min bei 673 K, 723 und 773 K an Luft getempert.

die Ausdiffusion von Fe bei einer Tempertemperatur von weniger als 673 K (Abb. 5.5b). Die Intensität des Fe-Peaks steigt zunächst an und fällt dann wieder ab mit steigender Temperatur. Gleichzeitig nimmt die Breite des Peaks zu. Das deutet auf die Bildung einer eisenhaltigen Schicht mit geringerer Dichte als der vom metallischen Fe. In den CEM-Spektren wurde Hämatit detektiert.

5.3 Struktur

5.3.1 Ladungszustand und Umgebung von Fe

Bei dem Einbau von Fe in das Kristallgitter von Rutil kann Fe^{2+} entweder die oktaedrischen Ti-Plätze oder oktaedrische und tetraedrische Zwischengitterplätze besetzen. Da die Abstände zu den apikalen und in der Basalebene liegenden O-Ionen unterschiedlich sind, sind in den Mößbauer-Spektren zwei Quadrupoldoublets mit unterschiedlicher Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung zu erwarten. Beim Vorliegen von O-Vakanzen wird Fe^{3+} beobachtet, das wird auf die notwendige Ladungsneutralität zurückgeführt. Das Phasendiagramm von Ti-Fe-O ist recht komplex (siehe Abb. 2.4 im Abschnitt 2.2.3), was dazu führt, dass Fe in Abhängigkeit von der Probenpräparation eine Vielzahl von Plätzen einnehmen kann, mit entweder dem Fe^{2+} -, Fe^{3+} -Zustand oder dem metallischen Fe^0 . Die Quadrupoldoublets werden auf folgende Weise definiert: D_I und D_{II} für Fe^{2+} mit einer Isomerieverschiebung um 1 mm/s und unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen, und D_{III} mit $\delta = 0.27\text{-}0.35 \text{ mm/s}$ und $\Delta = 0.46\text{-}0.73 \text{ mm/s}$ und D_{IV} mit $\delta = 0.42 \text{ mm/s}$ und $\Delta = 0.31\text{-}0.56 \text{ mm/s}$ für Fe^{3+} . Ein CEM-Spektrum ist exemplarisch in Abb. 5.6a für eine mit $\Phi=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierte Probe gezeigt. Bei den bei RT und bei 240 K implantierten monokristallinen Proben sehen die CEM-Spektren bei Implantationen mit bis zu $\Phi=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ähnlich aus und bestehen nur aus Doublets D_I und D_{II} . Erst nach der Implantation mit $\Phi=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ erscheint eine metallische Fe^0 Komponente (Singulett).

Bei den TiO_2 -Schicht-Proben ist das Singulett bereits nach der Implantation bei $\Phi=2\cdot 10^{16}$ cm^{-2} vorhanden. Bei den bei 623 K implantierten Proben liegt Fe in Form vom Fe^{2+} (D_I und D_{II}) und metallischem Fe^0 , das zum einen Teil ferromagnetisch und zum anderen superparamagnetisch ist, vor. Der Anteil des metallischen Fe^0 nimmt mit steigender Fluenz auf Kosten anderer Komponenten zu und beträgt beispielsweise bei der mit $\Phi=4\cdot 10^{16}$ cm^{-2} implantierten Probe ca. 95%. Die Abhängigkeit des metallischen Fe-Gehalts in Bezug auf den totalen Fe-Gehalt von der Temperatur und Umgebungsatmosphäre ist in Abb. 5.6b dargestellt. Der Gehalt wurde aus den relativen Spektralflächen der ionischen und metallischen Komponenten aus den CEM-Spektren ermittelt. Der Ladungszustand von Fe in Sekundärphasen wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

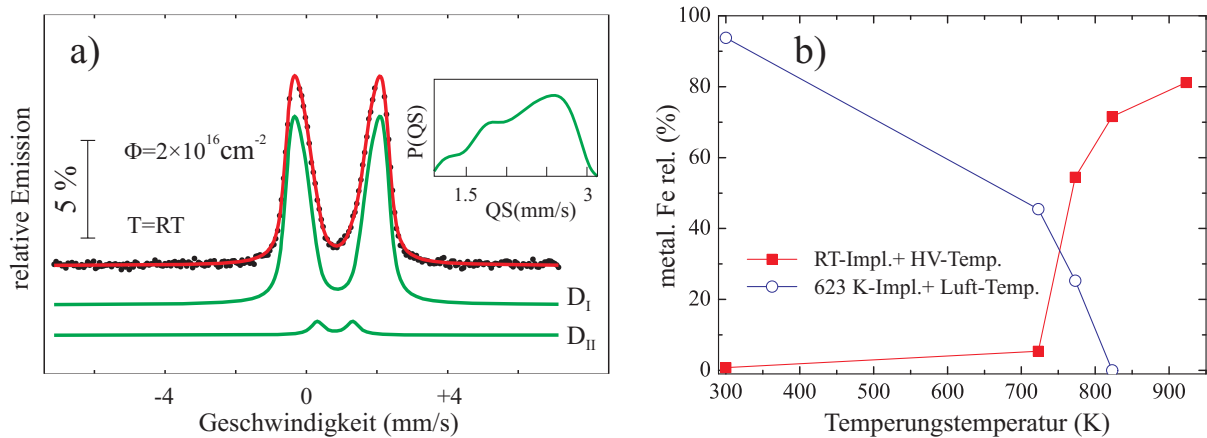


Abbildung 5.6: a) CEM-Spektrum einer mit $\Phi=4\cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei RT implantierten TiO_2 -Probe. b) metallischer Fe-Gehalt nach Temperungen bezogen auf den totalen Eisengehalt am Beispiel von mit $\Phi=4\cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei RT und 623 K implantierten und getemperten TiO_2 -Proben.

5.3.2 Sekundärphasenbildung und Phasentransformation

5.3.2.1 Phasenbildung bei Implantation

Labor-XRD-Messungen mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung zeigten keine Anzeichen für das Vorhandensein von Sekundärphasen. CEMS- und SQUID-Untersuchungen deuteten jedoch auf die Präsenz von Sekundärphasen hin. Deshalb wurden weitere Messungen an der ROBL-beamline an der ESRF mit einer monochromatischen 10 keV-Strahlung durchgeführt.

Im XRD-Spektrum einer bei RT implantierten TiO_2 -Probe weisen die Substratreflexe ab einer Fluenz von $\Phi=4\cdot 10^{16}$ cm^{-2} ^{57}Fe Schultern auf den linken Seite auf (z.B. deutlich an der Asymmetrie des $\text{TiO}_2(110)$ -Reflexes zu sehen), die auf die verspannte Schicht zurückzuführen sind (siehe Abb. 5.8). Zum anderen ist bei ca. 42.7° ein Reflex zu sehen. Dieser lässt sich keiner bekannten Phase eindeutig zuweisen, ist aber nicht weit vom (006)-Reflex des Ferropseudobrookits ($\text{FeTi}_2\text{O}_5(006)$) entfernt. Möglicherweise ist das stöchiometrische Verhältnis im Ferropseudobrookit gestört oder das Gitter ist verzerrt. Guermazi *et al.* bestimmte Ferropseudobrookit als eine der möglichen Sekundärphasen nach der Probenpräparation bei gleichen Bedingungen. Die Hyperfeinparameter des Dubletts D_{II} aus der

Auswertung des entsprechenden CEM-Spektrums (Abb. 5.6a) passen am besten zu den Parametern von Ilmenit [159] und die von D_I zu Ferropseudobrookit [160] oder Ulvöspinel [161]. Die bei 240 K implantierten Proben weisen ähnliche Eigenschaften auf.

Nach der Implantation von TiO_2 -Schicht-Proben können die CEM-Spektren mit den gleichen Komponenten wie die Spektren der bei RT implantierten Proben gefittet werden, mit der einzigen Ausnahme, dass bereits bei einer mit $\Phi=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe der Fit des CEM-Spektrums um ein Singulett vom metallischen Fe^0 ergänzt werden musste. XRD-Spektren bringen keinen Aufschluss, da die kristalline Qualität der Proben schon vor der Implantation schlecht war.

Proben, die bei 623 K implantiert wurden, weisen in den XRD-Spektren breite Reflexe bei ca. 50.9° auf, die α -Fe zugeordnet werden können (Abb. 5.11a weiter im Text). Die FWHM von 1.76° entspricht einem Clusterdurchmesser von 4 nm. In CEM-Spektren findet man neben den Fe^{2+} -Dubletts ein Singulett vom superparamagnetischen α -Fe und eine breite magnetische Hyperfeinfeldverteilung vom metallischen Fe^0 , deren Maximum sich mit steigender Fluenz in Richtung des α -Fe mit $B_{hf}=33 \text{ T}$ bewegt. Abb. 5.7a zeigt die TEM-Aufnahmen (mittels Titan 80-300 der Fa. FEI) des Implantationsgebiets einer bei 623 K mit $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe implantierten TiO_2 -Probe. Innerhalb des gesamten Profils ist eine Verteilung von Fe-Clustern (Moiré-Muster) erkennbar. Eine Vorzugsorientierung der Cluster lässt sich leider nicht eindeutig bestimmen. Es finden sich kleine Gebiete mit Zwillingen. Zusätzlich zu den normalen Hellfeld-Aufnahmen gibt es einen anderen

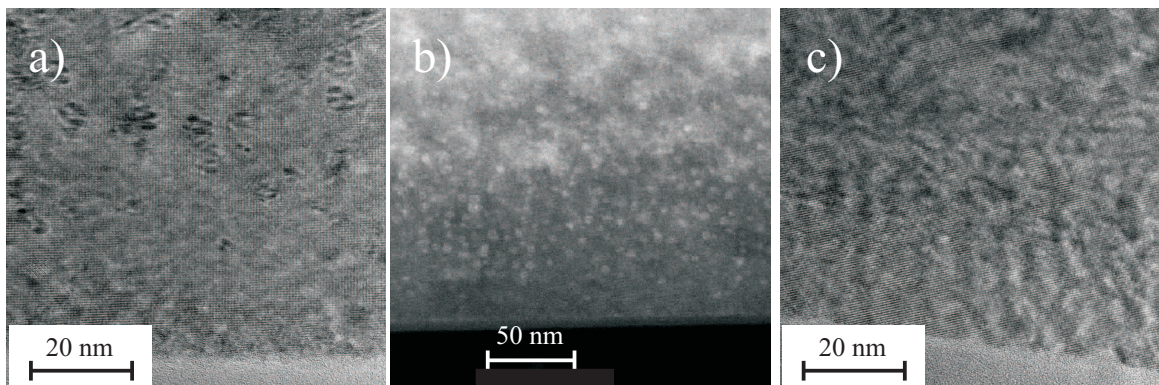


Abbildung 5.7: a) Cluster (Moiré-Muster) innerhalb des Implantationsgebiets einer bei 623 K mit $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten TiO_2 -Probe, b) HAADF-Aufnahme aus dem gleichen Gebiet, c) Implantationsgebiet der gleichen Probe nach einer Temperung bei 773 K an Luft.

Abbildungsmechanismus, der die Möglichkeit bietet, einen elementspezifischen Kontrast (Z-Kontrast) zu nutzen. Dabei ist die Intensität ungefähr proportional zu Z^2 . Abb. 5.7b zeigt so eine Hochwinkel-winkelabhängige-Dunkelfeld-Aufnahme (high angle annular dark field (HAADF)) von der gleichen Probe. Darin sind Fe-Cluster aufgrund ihrer größeren Atommasse als helle Punkte zu erkennen. Die Größe der Cluster beträgt ca. 5 nm bei einer relativ schmalen Größenverteilung von ca. $\pm 1 \text{ nm}$.

Nach einer Implantation bei 773 K kann das CEM-Spektrum mit 4 Komponenten gefittet werden: einem Singulett mit $\delta=-0.09 \text{ mm/s}$, das auf γ -Fe zurückgeführt werden kann, einem Dublett D_{II} mit den Hyperfeinparametern, die denen von Ilmenit am nächsten sind,

einer Quadrupolverteilung D_{II} mit Hyperfeinparametern, die entweder denen von Ferropseudobrookit oder von Ulvöspinel entsprechen und schließlich einer Hyperfeinfeldverteilung. Die Präsenz von γ -Fe ist bei dieser Implantationstemperatur etwas überraschend, wenn man bedenkt, dass nach der Implantation bei 623 K kein γ -Fe nachgewiesen werden konnte. Die schmale Linienbreite deutet auf eine gute kristalline Qualität hin und schließt gleichzeitig Spin-Flip-Prozesse aus, die bei superparamagnetischen Clustern zu erwarten sind und zu einer Linienverbreiterung führen. Die magnetische Hyperfeinfeldverteilung hingegen hat eine Isomerieverschiebung und das Maximum in der Hyperfeinfeldverteilung, die definitiv α -Fe zuzuordnen sind. Jedoch ist der Anteil am ferromagnetischen Fe im Vergleich zur bei 623 K implantierten Probe weitaus geringer, andererseits ist der Anteil an ionischem Eisen wesentlich höher.

5.3.2.2 Hochvakuumtemperatur

Für die Temperungen im HV wurden Proben ausgewählt, die mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantiert wurden, da in ihren Spektren kein metallisches Fe, bei vergleichsweise hoher Fe-Konzentration, detektiert wurde. Ab einer Tempertemperatur von 673 K beginnt sich metallisches Fe zu bilden, zu erkennen an einem Singulett im CEM-Spektrum. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 773 K enthielt das Spektrum zusätzlich eine magnetische Hyperfeinfeldverteilung, deren größtes Maximum α -Fe zugeordnet werden konnte. Die anderen Maxima bei 9 T und 24 T konnten keiner bekannten Phase zugewiesen werden, können aber als Folge von Größen- bzw. Relaxationseffekten auftreten. Anstatt der Quadrupolverteilung konnte das Spektrum mit zwei diskreten Dubletts angepasst werden, deren Hyperfeinparameter nahe an den Werten von Ulvöspinel oder Ferropseudobrookit liegen. Nach Temperungen bei 823 K nimmt der relative Anteil des Singuletts erst zu und bei 923 K wieder ab, bei gleichzeitiger Verbreiterung der Einzellinie (Relaxationseffekte). Der relative Anteil der Hyperfeinfeldverteilung erhöht sich stetig auf Kosten anderer Komponenten.

Zum Vergleich wurde eine mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K implantierte Probe bei 823 K im HV getempert. Die CEM-Spektren konnten mit den gleichen Komponenten gefittet werden wie bei der Probe, die bei RT implantiert und anschließend ebenfalls bei 823 K getempert wurde (siehe Abb. 5.9b). Allerdings unterscheiden sich die relativen Anteile der Spektralflächen wesentlich von denen der bei RT implantierten Probe. Die Anteile der Dubletts sind um ein Mehrfaches größer (64.8 % im Vergleich zu 18.7 %) als bei der Vergleichsprobe. In den XRD-Spektren konnten keine auswertbaren Reflexe von Sekundärphasen detektiert werden (beispielsweise Abb. 5.9).

Bei der Temperung der TiO_2 -Schicht-Probe bei 723 K im HV kann im CEM-Spektrum zunächst eine leichte Zunahme der relativen Anteile des Ulvöspinels und des metallischen Fe beobachtet werden. Bei einer Erhöhung der Tempertemperatur auf 873 K besteht das CEM-Spektrum zu über 93 % aus dem ferromagnetischen α -Fe, weitere 3 % können auf das superparamagnetische α -Fe zurückgeführt werden. Die relativen Linienintensitäten des Sextetts entsprechen weitestgehend denen eines polykristallinen Pulvers. Den Rest

bilden Ferropseudobrookit oder Ulvöspinel.

5.3.2.3 Lufttemperung

Bei einer Temperung der bei RT mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe bei 673 K an Luft verschwindet der Reflex vom Ferropseudobrookit, der im XRD-Spektrum detektiert wurde (Abb. 5.8a), vollständig. Dafür bildet sich ein Reflex bei 51.1° . Dieser kann

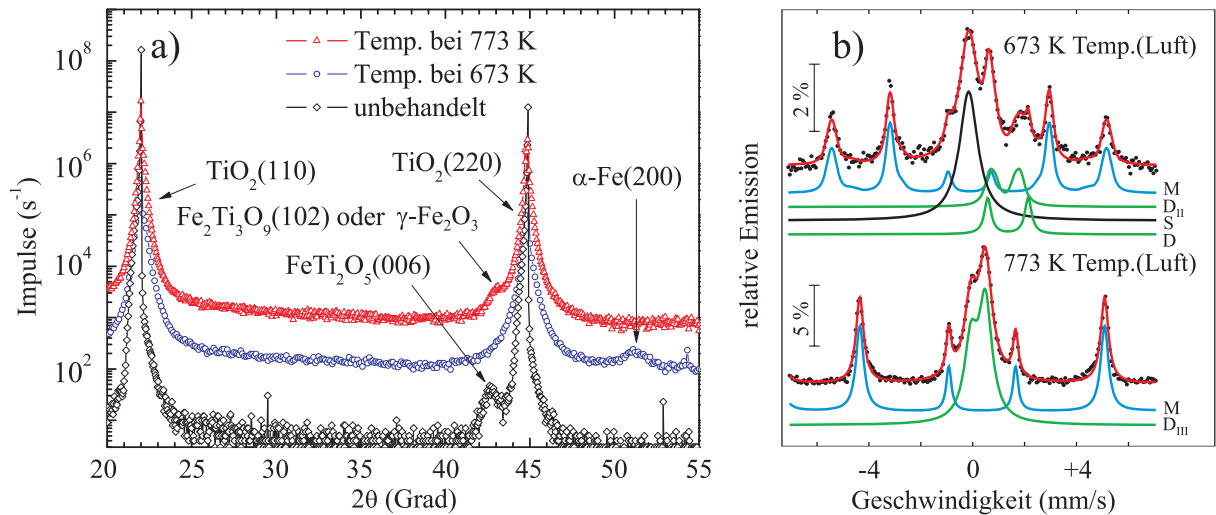


Abbildung 5.8: a) ω - 2θ -Scans von mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT implantierten und 15 min bei 673 K und 773 K an Luft getemperten TiO_2 -Proben. b) CEM-Spektren von den gleichen Proben.

im Zusammenhang mit Ergebnissen aus CEMS-Untersuchungen eindeutig auf α -Fe (bcc-Fe(002)) zurückgeführt werden (Abb. 5.8b). Die Berechnung der Größe von Clustern aus der Halbwertsbreite mittels Scherrer-Formel ergibt eine mittlere Größe von 5.5 nm. Nach einer Erhöhung der Tempertemperatur um 50 K verschwinden in den CEM-Spektren die Komponenten von Fe^0 und Fe^{2+} . Stattdessen besteht das Spektrum aus einem asymmetrischen Dublett D_{III} von Fe^{3+} mit $\delta=0.35 \text{ mm/s}$ und $\Delta=0.73 \text{ mm/s}$ und einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung mit dem Maximum bei ca. 50 T, einer Isomerieverschiebung von $\delta=0.38 \text{ mm/s}$, die Fe^{3+} entspricht, und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta=-0.21 \text{ mm/s}$. Anhand von Hyperfeinparametern können das Dublett nach [162] Pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) und die Hyperfeinfeldverteilung nach [163] Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zugeordnet werden.

Nach einer Temperung bei 773 K erscheint im XRD-Spektrum ein Reflex bei ca. 43° . Mögliche Phasen, die einen Reflex bei diesem Winkel aufweisen, sind $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(116)$ bei $2\theta=42.94^\circ$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(22\ 12)$ bei $2\theta=42.75^\circ$ oder Pseudorutil $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9(102)$ bei $2\theta=43.15^\circ$. Nach Teufer *et al.* [164] entsteht Pseudorutil zusammen mit Hämatit aus Ilmenit. Die relativen Linienanteile des Dubletts im CEM-Spektrum zeigen nun eine deutliche Asymmetrie von 1 zu 1.55 (Abb. 5.8b), was auf eine Textur hindeutet. Die Hyperfeinparameter haben große Ähnlichkeit mit denen von Pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) oder Pseudobrookit (siehe Anhang B.1) [162]. Die Quadrupolaufspaltung bei dem magnetischen Hyperfeinfeld hat einen positiven Wert. Daraus kann man auf Maghemit schließen, denn die Quadrupolaufspaltung des Hämatit hat einen negativen Wert (siehe Anhang Tab. D.8 und Tab. B.1

im Anhang). Die Linienbreite des Hyperfeinfeldes nimmt ab, was als Verbesserung der kristallinen Ordnung und ferner als Clusterwachstum zu verstehen ist. Aus der Analyse von CEM-Spektren wird also angenommen, dass es sich um ein Gemisch von Pseudorutil und Maghemit handelt.

Nach einer Temperung von mit $\Phi=4\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K implantierten und bei 823 K an Luft getemperten Probe wurde das CEM-Spektrum mit zwei Dubletts angefitet, einem symmetrischen D_{III} und einem asymmetrischen D_{IV} (Abb. 5.9b). Die Isomeriever-schiebungen von $\delta = 0.27 \text{ mm/s}$ und $\delta = 0.44 \text{ mm/s}$ entsprechen Fe^{3+} . Daraus wird auf Pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) geschlossen, die Werte weichen jedoch von den in der Literatur angegebenen etwas ab (siehe Ref. [162] und Tab. B.1). Eine weitere Möglichkeit ist superparamagnetisches Maghemit. Im entsprechenden XRD-Spektrum taucht bei ca. 43.2° ein separater Reflex auf (Abb. 5.9). Dieser kann mit Hilfe der PDF-Datenbank (PDF = Powder Diffraction File) $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (Pseudorutil) mit einem (102)-Reflex bei 43.15° zugewiesen werden. Abb. 5.10a zeigt eine TEM-Aufnahme des Querschnitts der Probe nahe

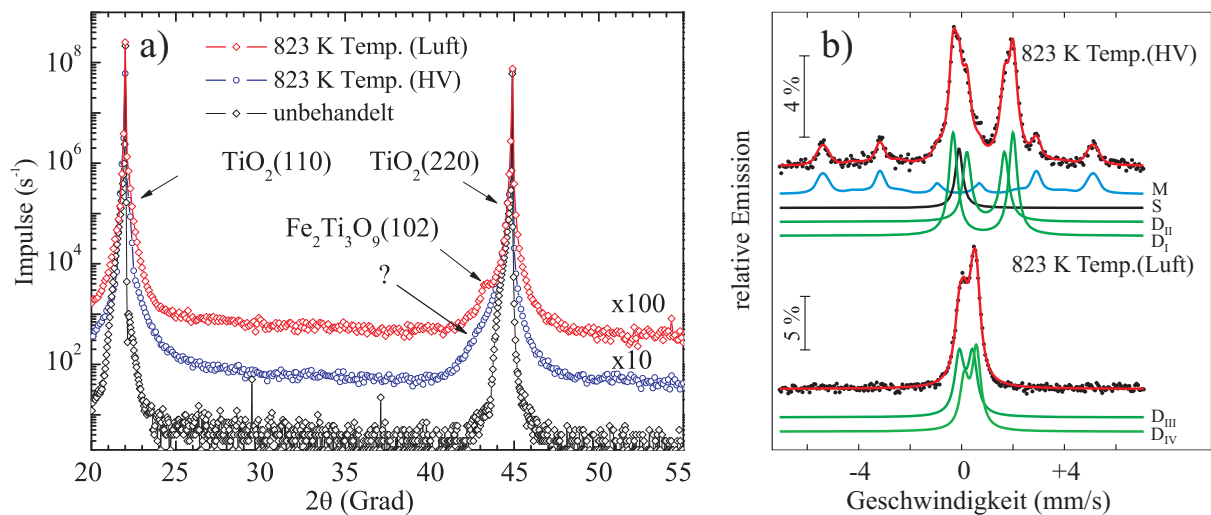


Abbildung 5.9: ω - 2θ -Scans von mit $\Phi=4\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 240 K implantierten und 15 min in Hochvakuum (HV) und an Luft getemperten TiO_2 -Proben. b) CEM-Spektren von den gleichen Proben.

der Oberfläche. Neben den Netzebenen von TiO_2 wurden weitere Netzebenen bestimmt. Die FFT dieser Aufnahme (in der $\text{TiO}_2(110)$ -Zonenachse) zeigt deutlich, dass neben den Beugungsreflexen von TiO_2 zwei weitere Reflexe präsent sind, die mit A (0.209 nm) und B (0.175 nm) gekennzeichnet wurden (Abb. 5.10b)). Der selektive Einsatz der inversen FFT erlaubt die Rücktransformation der reziproken Gitterpunkte in die normale Gitterstruktur und ermöglicht so eine Aufschlüsselung der Verteilung von einzelnen Phasen. In den Abbildungen 5.10d-f sind jeweils die inversen FFT von $\text{TiO}_2(110)$ und den Reflexen A und B dargestellt. Man erkennt, dass die Bereiche wohl separiert sind. Die Reflexe A stammen von der Schicht, die sich auf dem TiO_2 befindet und von diesem durch eine Übergangsschicht (Reflexe B) getrennt ist. Der Gitterparameter von B passt gut zum Netzebenenabstand des Pseudorutil $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9(102)$. Eine Recherche in der PDF-Datenbank im Zusammenhang mit einer möglichen Fe^{3+} Verbindung aus CEMS ergab für A die beste

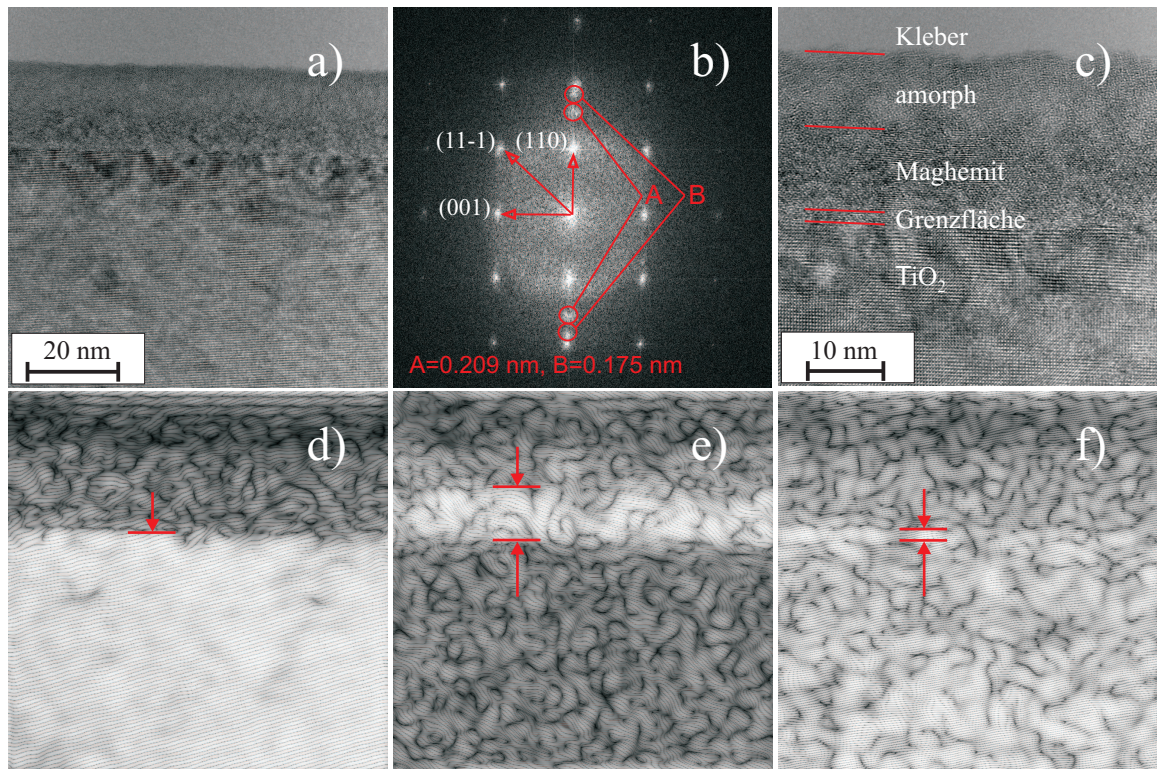


Abbildung 5.10: a) Querschnitts-TEM-Aufnahme innerhalb des Implantationsgebiets einer bei 240 K mit $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend bei 823 K an Luft getemperten TiO_2 -Probe, b) FFT von a), c) HR-TEM-Aufnahme mit dem Schichtaufbau, d)-f) die inversen FFT von jeweils $\text{TiO}_2(110)$ und den Reflexen A und B aus b).

Übereinstimmung mit Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(400)$). Der gesamte Schichtaufbau ist an einer hochauflösenden TEM-Aufnahme in der Abb. 5.10c) dargestellt. Die Dicke der Maghemit-Schicht beträgt ca. 10 nm.

Bei der Implantation der TiO_2 -Proben bei 623 K bildete sich bevorzugt metallisches Fe. Bei einer mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe waren es z.B. über 93 %. Im ω -2 θ -Spektrum dieser Probe ist ein breiter Reflex bei 50.9° von $\alpha\text{-Fe}(020)$ zu sehen (Abb. 5.11a). Bisherige Experimente haben gezeigt, dass sich bei einer Temperung im HV bevorzugt metallisches Fe bildet. Es ist interessant zu wissen, was passiert, wenn eine Probe, die bereits metallische ferromagnetische Cluster hat, an Luft getempert wird.

Nach der Temperung bei 723 K an Luft nehmen die relativen Anteile der magnetischen Hyperfeinfeldverteilung und des Singulets zugunsten der Anteile der Dubletts ab. Bei dem Dublett mit der größeren Quadrupolaufspaltung ($\Delta=1.34 \text{ mm/s}$) handelt es sich um Ulvöspinel, wobei die Quadrupolaufspaltung deutlich kleiner ist als in der Literatur angegeben [161]. Das Dublett mit der kleineren Quadrupolaufspaltung ($\Delta = 0.76 \text{ mm/s}$) passt am besten zu Ilmenit. Interessanterweise ist die Einzellinie des Singulets im Vergleich zur ungetemperten Probe zum negativen Wert ($\delta = -0.07 \text{ mm/s}$) verschoben. Dieser Wert liegt nahe bei dem Wert für $\gamma\text{-Fe}$.

Bei der Erhöhung der Temperatur auf 773 K ist im XRD-Spektrum nur noch ein schwaches Maximum an der Stelle von $\alpha\text{-Fe}(020)$ zu sehen. Zusätzlich dazu können zwei weitere

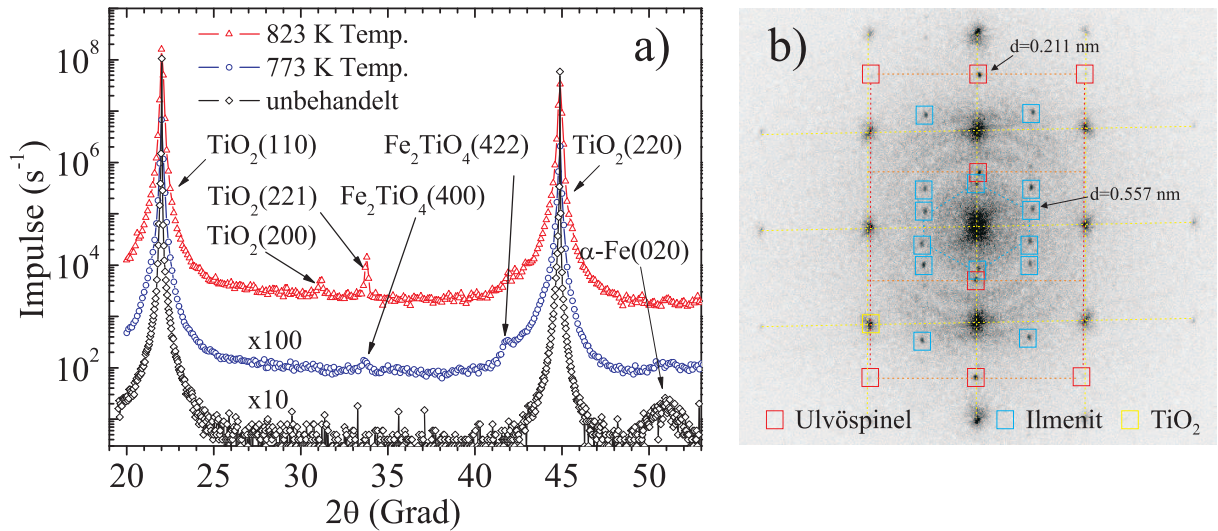


Abbildung 5.11: ω - 2θ -Scans von mit $\Phi=4\times 10^{16}$ cm^{-2} ^{57}Fe bei 623 K implantierten und an Luft bei 773 K und 823 K 15 min getemperten TiO_2 -Proben. b) FFT eines Ausschnitts aus dem Oberflächengebiet einer bei 773 K getemperten Probe.

Reflexe bei 33.6° und 41.9° detektiert werden. Diese passen am besten jeweils zu Ulvöspinel $\text{Fe}_2\text{TiO}_4(400)$ und $\text{Fe}_2\text{TiO}_4(422)$. Im entsprechenden CEM-Spektrum verschwindet die Hyperfeinfeldverteilung vollständig. Der relative Anteil des Dubletts mit der kleineren Quadrupolaufspaltung nimmt auf Kosten der Hyperfeinfeldverteilung und des Singulets zu. TEM-Aufnahmen von der Probenoberfläche zeigen Gebiete mit Netzebenen, die sich im Abstand und Orientierung von TiO_2 unterscheiden. Eine FFT eines Ausschnitts aus dem Oberflächengebiet einer bei 773 K getemperten Probe zeigt Beugungsreflexe, die dem kubischen Ulvöspinel und dem hexagonalen Ilmenit zugeordnet werden können. Beide sind epitaktisch an TiO_2 ausgerichtet. Man erkennt aber auch Beugungsringe vom pulverartigen Material.

Nach der Temperung bei 823 K ist kein Fe-Peak mehr zu sehen, die Intensität des Peaks bei ca. 41.9° geht zurück, so dass die genaue Lage nicht mehr bestimmt werden kann. Es können zwei zusätzliche Reflexe bei 31.2° und 33.8° detektiert werden. Diese entsprechen den Reflexen (200) von Rutil und (221) von Brookit. Es ist anzumerken, dass die Intensität der Substratreflexe (110) und (220) nach den Temperungen abgenommen hat. Gleichzeitig wurde die Halbwertsbreite der Reflexe breiter. Das wird auf die Zersetzung des Kristalls zurückgeführt. Das CEM-Spektrum der Probe kann mit nur einem Dublett gefittet werden. Aus der Isomerieverschiebung von $\delta=0.47$ mm/s und der Quadrupolaufspaltung von $\Delta=0.31$ mm/s kann auf das Maghemit (Fe_2O_3) geschlossen werden. Das Maghemit soll aber eine magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung von 51.5 T aufweisen [165]. Die Diskrepanz könnte dadurch erklärt werden, dass Maghemit möglicherweise in Form von nanometerkleinen Clustern vorliegt, und es deshalb größenbedingt zu keiner Hyperfeinfeldaufspaltung kommt.

5.3.2.4 Temperung in einer reduzierten Atmosphäre

Um einen tieferen Einblick in die Abhängigkeit der Phasenbildung vom Atmosphärendruck bei einer Temperung zu erhalten, wurden mit ^{57}Fe bei RT mit $\Phi=4\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierte TiO_2 -Proben bei einer Temperatur von 773 K und Drücken $p_T = 1\times 10^{-3}$, 1×10^{-2} , 1×10^{-1} und 1×10^0 mbar 15 min getempert. Wie in Abb. 5.12 zu sehen ist, nimmt der Anteil des metallischen Fe mit steigendem Druck zunächst zu und ab einem Druck von $p_T = 1\times 10^{-2}$ wieder ab. Die CEM-Spektren der mit $p_T = 1\times 10^{-3}$ mbar und mit 1×10^{-2}

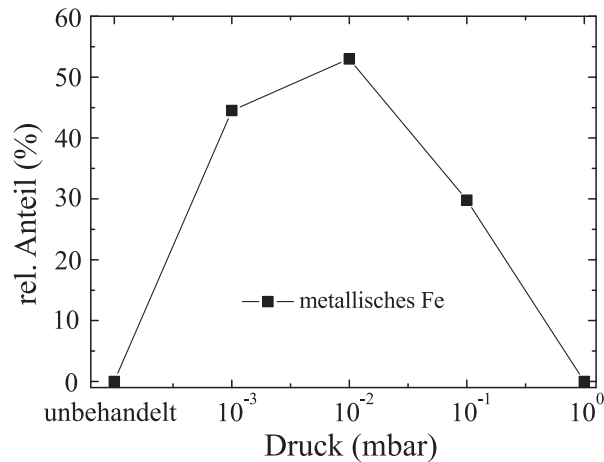


Abbildung 5.12: Relative Anteile an metallischem Fe nach Temperungen bei 823 K bei verschiedenen Atmosphärendrücken.

mbar getemperten Proben können mit den gleichen Komponenten gefittet werden wie die der Proben nach eine HV-Temperung (siehe Abschnitt 5.3.2.2). Ab $p_T = 1\times 10^{-2}$ taucht im Spektrum zusätzlich eine Fe^{3+} -Komponente auf. Die Hyperfeinparameter sind mit den Werten von den bei RT implantierten und an Luft getemperten Proben vergleichbar. Deshalb handelt es sich bei dieser Phase wahrscheinlich um Pseudorutil. Nach der Temperung bei $p_T = 1\times 10^0$ ist das Dublett stark asymmetrisch, der Asymmetrieparameter ist 1.87. Der relative Anteil beträgt mehr als 92 %.

5.4 Magnetismus

Deutlicher Ferromagnetismus in TiO_2 konnte nur in Proben detektiert werden, die einer hohen Temperatur ausgesetzt waren, entweder bereits während der Implantation oder nach einer Temperung. Nach den Implantationen bei RT und 240 K konnten schwache, verrauschte Hysteresen gemessen werden.

5.4.1 Ferromagnetismus nach Fe-Implantation

Moment-Kurven von TiO_2 -Proben, aufgenommen nach der Implantation mit $\Phi=4\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K und 773 K, sind bei 4 K Hysteresen (Abbildung 5.13a). Beide weisen aber eine unterschiedliche Form auf. Der Unterschied kann durch die unterschiedliche Größenverteilung der Koerzitiv- und der Wechselwirkungsfelder erklärt werden [116]. Das

magnetische Moment der bei 773 K implantierten Probe weist einen geringeren Wert als bei der bei 623 K implantierten Probe auf. Das ist auf den höheren Anteil an ionischem Fe zurückzuführen (möglicherweise Ilmenit), wie in den CEM-Spektren zu sehen war. Dafür beträgt bei dieser Probe die Koerzitivfeldstärke $H_c = 1.6$ kOe und die Hysterese ist noch bei Raumtemperatur voll ausgebildet, wohingegen die Kurve der bei 623 K implantierten Probe eine superparamagnetische Form hat (nicht gezeigt). Die magnetischen Momente in $\mu_B/\text{Fe-Atom}$ reichen bei beiden Proben an den Wert vom $\alpha\text{-Fe}$ heran, wenn man die relativen Anteile der ferro- bzw. superparamagnetischen Komponenten aus den jeweiligen CEM-Spektren berücksichtigt. Temperaturabhängige Moment-Messungen zeigen auch ein unterschiedliches Verhalten (Abb. 5.13b)). Die Kurve der bei 623 K implantierten Probe hat ein höheres Moment und eine schmalere Verteilung. Die breite Verteilung der bei 773 K implantierten Probe, die bis zu Raumtemperatur reicht, erklärt die Präsenz der Hysterese bei Raumtemperatur.

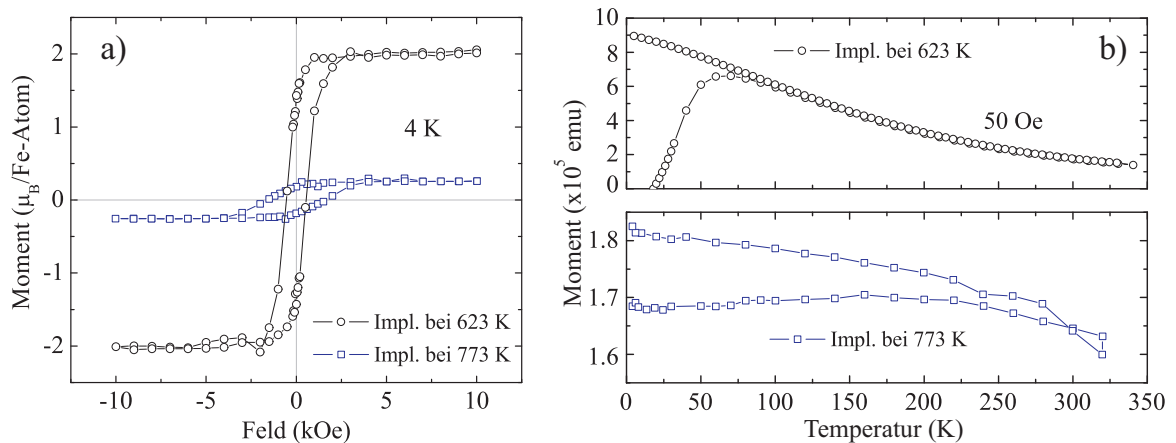


Abbildung 5.13: a) Moment-Kurven von TiO_2 -Proben nach der Implantation mit $\Phi=4 \times 10^{16}$ cm^{-2} bei 623 K und 773 K, aufgenommen bei 4 K. b) ZFC-FC-Kurven von gleichen Proben, aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe

Bei den bei 623 K implantierten Proben steigt das Moment kontinuierlich mit steigender Fluenz und erreicht $2 \mu_B$ bei der mit $\Phi=4 \times 10^{16}$ cm^{-2} implantierten Probe. Dieser Wert ist nahe an dem vom $\alpha\text{-Fe}$ ($2.2 \mu_B/\text{Fe}$). Die Koerzitivfeldstärke steigt ebenfalls mit steigender Fluenz, insbesondere bei der Probe mit der höchsten Fluenz, wo sie einen Wert von 540 Oe erreicht. Die ZFC-FC-Kurven weisen ein Cluster-typisches Verhalten mit T_B von ca. 7 K für die Proben mit $\Phi=1 \times 10^{16}$ cm^{-2} und $\Phi=2 \times 10^{16}$ cm^{-2} ^{57}Fe und ca. 68 K für die Probe mit $\Phi=4 \times 10^{16}$ cm^{-2} auf. Die schmale Form der Maxima in den ZFC-Kurven deutet auf eine relativ schmale Größenverteilung der Cluster hin.

5.4.2 Ferromagnetische $\alpha\text{-Fe}$ -Cluster nach HV-Temperung

In Übereinstimmung mit den Resultaten aus CEMS zeigen die Moment-Messungen der Proben, die mit $\Phi=4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei RT implantiert wurden, bis zu einer Temperatur von 723 K keine Veränderungen in Bezug auf magnetische Eigenschaften. Es konnten nur schwache Hysteresen detektiert werden (Abb. 5.14a). Die quantitative Auswertung

ist jedoch wegen des relativ hohen Rauschmaßes nicht sinnvoll. Erst nach der Temperung

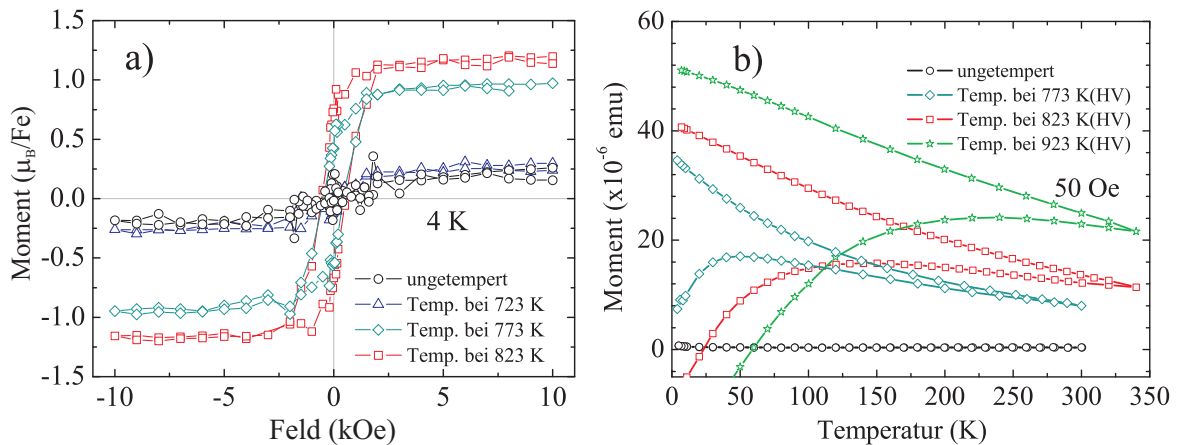


Abbildung 5.14: a) Moment-Kurven von mit $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, ^{57}Fe bei RT implantierten und anschließend bei 723 K, 773 K und 823 K im Hochvakuum getemperten TiO_2 -Proben, b) ZFC-FC-Kurven von gleichen Proben, aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe

bei 773 K ist eine Erhöhung des Moments zu sehen, und es liegt eine klare Hysterese vor. Das Gesamtmoment wird nach der Temperung bei 823 K noch größer, erhöht sich aber nicht weiter nach einer Temperung bei 923 K (nicht gezeigt). Die Koerzitivfeldstärke H_c beträgt in allen drei Fällen etwa 500 Oe. Messungen bei 150 K und 300 K zeigen S-förmige Moment-Kurven - deutliche Anzeichen vom Superparamagnetismus.

Auch bei temperaturabhängigen Moment-Messungen (Abb. 5.14b) ist bis zu einer Temperungstemperatur von 723 K kein Unterschied zur ungetemperten Probe festzustellen (nicht gezeigt, weil sich die Kurven überlagern) - alle Proben sind paramagnetisch. Erst ab 773 K ist das typische Verhalten von superparamagnetischen Clustern zu erkennen. Die breiten Maxima bei dem ZFC-Teil der Kurven deuten auf eine breite Größenverteilung der nanometerkleinen Cluster hin. Mit steigender Temperungstemperatur bewegen sich die Maxima in Richtung höherer Temperaturwerte, deren Breiten nehmen ebenfalls zu, d.h. dass die Größe der Cluster sowie deren Größenverteilung zunehmen. Da aber das Gesamtmoment der Proben nach der Temperung bei 823 K und 923 K konstant bleibt (\rightarrow gleiche Anzahl von Fe-Atomen in Clustern gebunden), bedeutet das ein Wachstum der größeren Cluster auf Kosten der kleineren (Koaleszenz).

Die absoluten Moment-Werte in den ZFC-FC-Kurven sind mit Vorsicht zu betrachten. Man erkennt, dass bei geringen Temperaturen das Moment einen negativen Wert aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Cluster vor der Messung eine Restmagnetisierung haben. Das angelegte Feld von 50 Oe ist im Vergleich zu Koerzitivfeldstärke viel zu gering, um die Restmagnetisierung aufzuheben.

Das Moment einer bei 240 K mit der gleichen Fluenz implantierten und bei 823 K im HV getemperten Probe ist um mehr als Faktor 2 geringer als bei der bei RT implantierten. Die Berücksichtigung der relativen Fläche der magnetischen Komponente im CEM-Spektrum ergibt jedoch einen Wert von $1.95 \mu_B$, was wiederum mit großer Wahrscheinlichkeit α -Fe zugeordnet werden kann.

5.4.3 Magnetische Eigenschaften nach Lufttemperung

Wie im Abschnitt 5.4.1 berichtet, wiesen die mit $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K implantierten Proben bereits nach der Implantation Hysterese bei 4 K auf. Bei höheren Temperaturen zeigten die Moment-Messkurven (S-förmig) typisches superparamagnetische Verhalten von nanometerkleinen Clustern. Nach Temperung der Proben an Luft änderte sich die Phasenzusammensetzung (siehe Abschnitt 5.3.2.3). Abb. 5.15a zeigt wie nach Temperungen bei 723 K, 773 K und 823 K der Betrag des Moments mit steigender Temperungstemperatur abnimmt, bis letztlich nach der Temperung bei 823 K eine paramagnetische Gerade vorliegt. Die temperaturabhängigen Moment-Messungen (Abb. 5.15b) zeigen

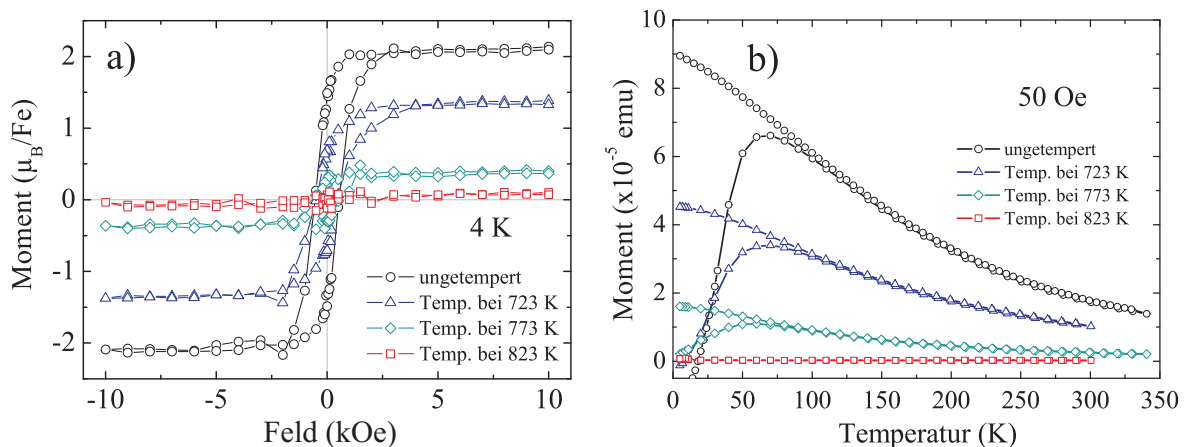


Abbildung 5.15: (a) Moment-Kurven von mit $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, ^{57}Fe bei 623 K implantierten und anschließend bei 723 K, 773 K und 823 K an Luft getemperten TiO_2 -Proben, (b) ZFC-FC-Kurven von gleichen Proben, aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe

ebenso eine kontinuierliche Abnahme des Moments mit steigender Temperatur. Die Lage der Maxima in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur bewegt sich geringfügig in Richtung niedrigerer Temperatur, die Breiten der Maxima werden etwas größer. Das deutet auf eine breitere Größenverteilung hin, bei gleichbleibender mittleren Größe. Das könnte bedeuten, dass zwei konkurrierende Prozesse parallel ablaufen: Das Wachstum von Clustern sowie deren Oxidation/Phasenumwandlung.

Abb. 5.16a zeigt bei 4 K aufgenommene Moment-Messungen von Proben, die mit einer Fluenz $\Phi = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantiert und anschließend bei 673 K und 773 K an Luft getempert wurden. Bereits nach der Implantation ist eine Hysterese zu sehen. Das entsprechende CEM-Spektrum wurde mit Hilfe eines Singulett angepasst, dessen Isomerieverschiebung nahe der von $\alpha\text{-Fe}$ liegt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist also der Ursprung der Hysterese bei $\alpha\text{-Fe}$ anzunehmen. Nach der Temperung bei 673 K an Luft wurde das entsprechende CEM-Spektrum mit spektralen Komponenten von $\alpha\text{-Fe}$ (Singulett, Sextett) angepasst. Die Moment-Messung zeigt eine starke Erhöhung des Moments gegenüber der unbehandelten Probe. Wenn man annimmt, dass nur bcc-Fe ($2.2 \mu_B/\text{Fe}$) dafür in Frage kommt, liegen 45 % Fe als bcc-Fe vor. Richtungsabhängige Messungen entlang der (in plane) und senkrecht (out of plane) zur Probenoberfläche zeigen eine uniaxiale magnetische Anisotropie entlang der $\text{Fe}[001](\text{TiO}_2[001])$ Richtung, also entlang der c-Achsen. Das

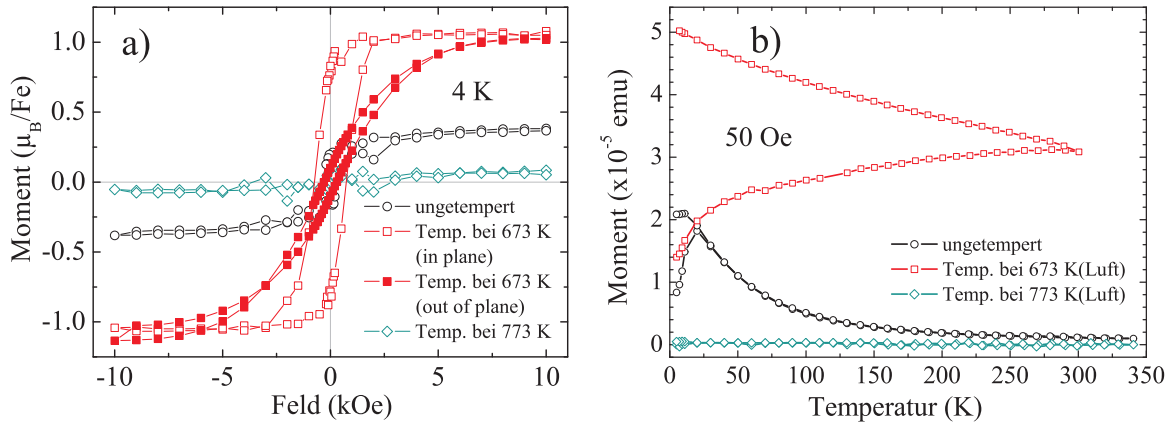


Abbildung 5.16: (a) Moment-Kurven von mit $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, ^{57}Fe bei RT implantierten und anschließend bei 673 K und 773 K an Luft getemperten TiO_2 -Proben, (b) ZFC-FC-Kurven von gleichen Proben, aufgenommen 50 Oe

hat zur Folge, dass die Fe[001]-Achse zur Achse leichter Magnetisierungsrichtung, und die Fe[100]- und die Fe[010]-Achse zu Achsen harter Magnetisierungsrichtung werden. Die effektive Anisotropieenergie K_{eff} kann mit Hilfe einer Gleichung $K_{eff} = \mu_0 M_S H_A / 2$ mit der Sättigungsmagnetisierung M_S und dem effektiven Anisotropiefeld H_A berechnet werden [166]. Nach Stoner *et al.* [167] kann H_A aus der Koerzitivfeldstärke für nicht wechselwirkende sphärische Cluster mit $H_c = 0.47 \times H_A$ abgeschätzt werden. Das Gesamtvolumen V der bcc-Cluster wird aus dem bcc-Fe-Anteil in der Probe (45 %) und der Fe-Konzentration in der Probe (Fluenz \times Fläche) berechnet und beträgt $1.06 \times 10^{-13} \text{ m}^3$. Die Sättigungsmagnetisierung wird aus dem magnetischen Moment ($\mu = 19.8 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$) pro Gesamtvolumen der bcc-Cluster ($1.06 \times 10^{-13} \text{ m}^3$) zu $18.6 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ berechnet. Zusammen mit H_c von 740 Oe ($\approx 5.9 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$) ergibt sich für die effektive Anisotropieenergie K_{eff} ein Wert von $1.46 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$. Dieser Wert ist um Faktor 3 höher als die magneto-kristalline Anisotropie von bcc-Fe.

Nach der Temperung bei 723 K und 773 K kann bei der Moment-Messung nur eine leichte Abweichung von der paramagnetischen Gerade detektiert werden. Bei der Auswertung von CEM-Spektren wurde die Hyperfeinfeldverteilung der bei 723 K getemperten Probe anhand von Hyperfeinparametern eindeutig Hämatit zugeordnet und der bei 773 K getemperten Probe Maghemit. Bei Synchrotron-Röntgenuntersuchungen wurden allerdings keine entsprechenden Reflexe gefunden.

Die temperaturabhängigen Moment-Messungen sind in der Abbildung 5.16b dargestellt. Im implantierten Zustand liegen nanometergroße superparamagnetische Cluster mit einer relativ schmalen Größenverteilung vor und $T_B \approx 20 \text{ K}$. Nach der Temperung bei 673 K nehmen sowohl die Größe als auch die Breite der Größenverteilung der Cluster zu. Die Übergangstemperatur T_B wird bei etwa RT erreicht. Nach der Erhöhung der Temperungstemperatur um 50 K ist kein superparamagnetisches Verhalten von Clustern mehr detektierbar, bis nach einer Temperung bei 773 K nur noch ein paramagnetisches Verhalten vorliegt.

5.4.4 Temperung in einer reduzierten Atmosphäre

Nach der Temperung der Proben in einer reduzierten Atmosphäre bis einschließlich $p_T = 1 \times 10^{-1}$ zeigen die feldabhängigen Moment-Messungen ferromagnetische Hysteresen. Sie alle weisen die gleiche Koerzitivfeldstärke von 500 Oe auf, jedoch unterschiedliche Momente (Abb. 5.17a). Die Abhängigkeit des Moments vom Druck ist ähnlich der Abhängigkeit des metallischen Fe-Anteils vom Druck (siehe Abb. 5.12). Abbildung 5.17b zeigt ZFC-FC-Kurven von den entsprechenden Proben. Das Maximum in der ZFC-Kurve (T_B) der mit $p_T = 1 \times 10^{-2}$ und 1×10^{-2} getemperten Proben ist in Richtung höherer Temperatur verschoben, was bedeutet, dass die mittlere Größe der Cluster zugenommen hat. Die Breite der ZFC-Kurve deutet auf eine breite Größenverteilung hin.

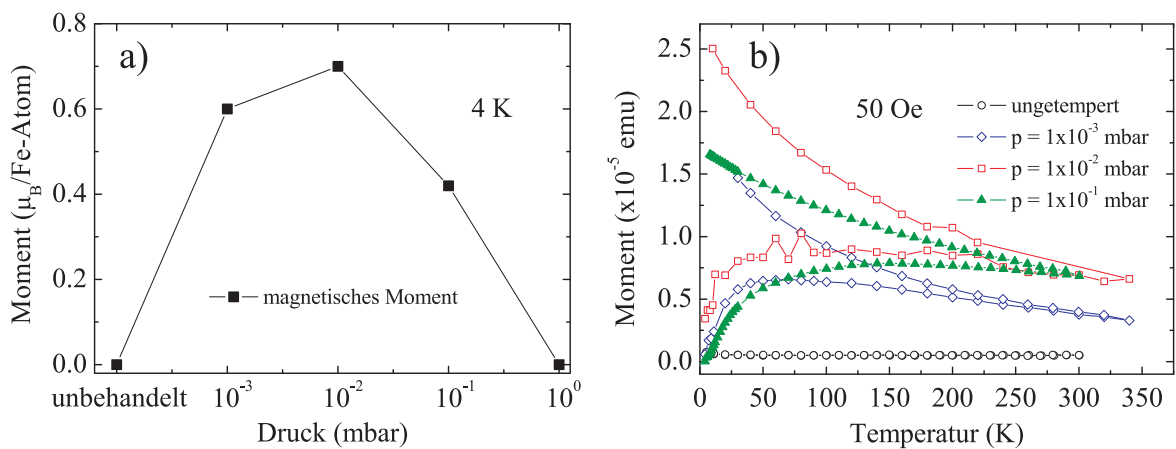


Abbildung 5.17: a) Magnetische Momente von TiO_2 -Proben nach der Implantation mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur im ungetemperten Zustand und nach einer Temperung bei $p_T = 1 \times 10^{-3}$ mbar, $p_T = 1 \times 10^{-2}$ mbar und $p_T = 1 \times 10^{-1}$ mbar, aufgenommen bei 4 K. b) ZFC-FC-Kurven von gleichen Proben, aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe.

5.4.5 TiO_2 -Schicht-Proben

Moment-Messungen an ungetemperten Proben zeigen rein paramagnetisches Verhalten. In der Abb. 5.18a sind Moment-Messungen bei 4 K von gleichen Proben nach einer 15 minütigen Temperung bei 723 K und 873 K im Hochvakuum gezeigt. Die Kurven wurden jeweils um die linearen (paramagnetischen) Anteile korrigiert.

Nach der Temperung bei 723 K wird ein magnetisches Moment pro Fe-Atom gemessen, welches sich mit der Temperungstemperatur erhöht, jedoch nicht an die Werte vom metallischen Fe heranreicht (Abb. 5.18a). Nach der Temperung bei 873 K weisen die Magnetisierungsmessungen noch bis zur Raumtemperatur Hysteresen auf (nicht gezeigt). Die Koerzitivfeldstärke bei 4 K beträgt ca. 450 Oe. Die Erhöhung des magnetischen Moments wird auf die zunehmende Metallisierung bzw. das Wachstum von Fe-Clustern zurückgeführt. Das Wachstum sowie die Größenverteilung von Clustern sind indirekt über die Verschiebung und die Breite des Maximums in der ZFC-Kurve in Richtung höherer Temperatur zu beobachten (Abb. 5.18 b).

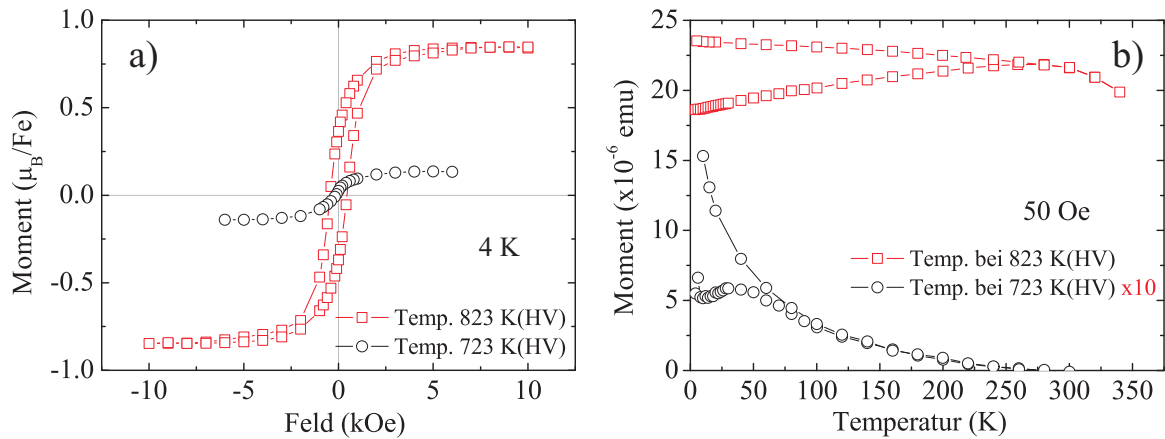


Abbildung 5.18: a) Magnetisierungsmessungen von TiO_2 (Schicht auf Si-Wafer) bei 4 K nach einer Implantation mit $\Phi=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT und Temperung im Hochvakuum bei 723 K und 873 K. b) ZFC-FC-Kurven, aufgenommen bei einem Feld von 50 Oe.

5.5 Kein Ferromagnetismus ohne Fe

5.5.1 Hochvakuum-Hochtemperatur-Temperung von TiO_2

Um eine Defekterzeugung (Sauerstoff-Vakanzen) im TiO_2 durch thermische Reduktion bei hohen Temperaturen (knapp unterhalb der Schmelztemperatur) zu erreichen wurde eine monokristalline TiO_2 -Probe bei 1500°C im Hochvakuum 15 min lang getempert. In der Literatur wurde Defekterzeugung mittels Tempern [168] oder mit der Neutronenbestrahlung [169] versucht. Nach einigen Quellen soll es einen defektinduzierten Ferromagnetismus in TiO_2 geben [170, 171, 172]. Dieser Fragestellung sollte hier nachgegangen werden. Die SQUID-Messungen zeigten aber keine Anzeichen vom Ferromagnetismus und AES-Messungen zeigten keinen Unterschied in der Zusammensetzung des TiO_2 nach der Temperung.

5.5.2 V und Ti Implantation in TiO_2

Einige experimentelle und theoretischen Arbeiten berichteten über eine ferromagnetische Kopplung zwischen den nichtferromagnetischen Dopanten im TiO_2 [171, 173, 174, 175]. Deshalb wurde ein Versuch unternommen diesen Verweisen nachzugehen. Zu diesem Zweck wurde TiO_2 mit V- und Ti-Ionen implantiert. Dahinter stehen zwei Ideen. Zum einen soll nach der Ti Implantation das stöchiometrische Verhältnis von Ti zu O verändert werden, und zwar in Richtung Ti-Überschuss. Dadurch sollen gezielt O-Vakanzen erzeugt werden und der Magnetismus in Abwesenheit von ferromagnetischen Atome untersucht werden. Zum zweiten sollen durch V-Implantation einerseits die O-Vakanzen erzeugt werden und andererseits eine ferromagnetische Kopplung zwischen den V-Ionen untersucht werden. Dabei ist V an sich nicht ferromagnetisch, soll aber in einer TiO_2 -Matrix ferromagnetisch koppeln [173].

Magnetische Messungen zeigen ein rein paramagnetisches Verhalten (Abb. 5.19). Das steht im Gegensatz zu Literaturangaben [38, 175, 176]. Der Grund könnte in der Preparation

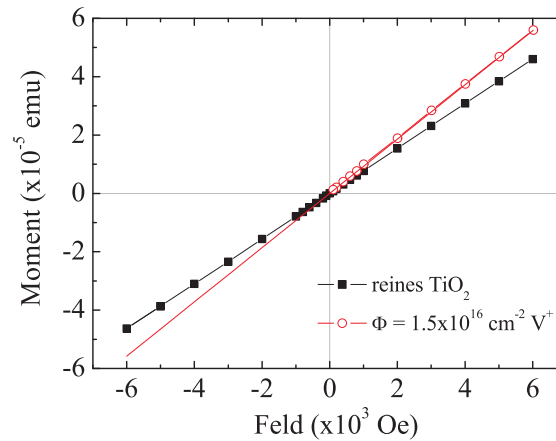


Abbildung 5.19: a) Moment-Kurven von TiO_2 -Proben vor und nach der Implantation mit V-Ionen $\Phi=1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 4 K.

von Proben liegen. Zum einen lagen in der Literatur beschriebene Proben oft in Form von gewachsenen Schichten oder Clustern vor und weisen viele Grenzflächen auf. Zum anderen waren viele dieser Proben einer Sauerstoff-armen Atmosphäre ausgesetzt [9].

Die molare Suszeptibilität χ_m der nicht implantierten Probe beträgt bei 4 K $6 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und entspricht dem Literaturwert [177]; nach der V-Implantation beträgt sie $9.16 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Anstieg kann nicht durch die alleinige Präsenz von V erklärt werden, sondern wird auf die geringe Reduktion [177] von Ti in TiO_2 während der Implantation zurückgeführt.

5.6 Diskussion

5.6.1 Defekte

TiO_2 erweist sich bei tiefen Temperaturen ($\leq \text{RT}$) als weniger strahlungsresistent im Vergleich zu GaN. Bei 623 K ist die Defektakkumulation der beiden Materialien vergleichbar. Hartmann *et al.* haben gezeigt, dass die Empfindlichkeit von TiO_2 mit steigender Projektilmasse abnimmt. Demnach soll es weniger anfällig für Defektkaskaden von schweren Elementen (Kr, Xe) als für Punktdefekterzeugung von leichten Elementen (He, Ne) sein. Die Defektakkumulation in TiO_2 zeigt eine starke Abhängigkeit von der Implantationstemperatur. Das wird mit einer hohen Beweglichkeit der Punktdefekte assoziiert [178]. Die starke Verringerung der Defekte im Oberflächenbereich der bei 623 K implantierten Proben weist darauf hin, dass die Beweglichkeit der Defekte in diesem Bereich höher ist als im Volumen. Die Erhöhung der Implantationstemperatur auf 773 K sorgt für eine bessere Defektausheilung im Volumen, führt aber gleichzeitig dazu, dass sich Fe an der Oberfläche der Probe sammelt. Das führt zur Erhöhung des Defektprofils von der Oberfläche bis hin zum Implantationsgebiet. Die Temperung der Proben bei bis zu 923 K reicht aus, um einen Teil der Defekte auszuheilen. Dennoch scheint ein Großteil der Defekte stabil zu sein. Nach Cruz *et al.* ist eine 1h-Temperung in Ar bei 1073 K nicht ausreichend für eine signifikante Abnahme der Defektdichte [170].

In den TEM-Aufnahmen kann eine Reihe von Defekten beobachtet werden. Die Größenverteilung der Defekte reicht von Punktdefekten bis hin zu großen (einige 10 nm) Defektclustern. Die oberste Schicht ist meist amorph, aber auch im Volumen finden sich amorphe Bereiche. Li *et al.* beschrieb die Entwicklung der Schädigung beim mit Xe^+ implantierten TiO_2 und berichtete über von bis zu 35 nm große Defektcluster. Die channeling-Ausbeute $\chi=1$ wird bei $\Phi \approx 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ erreicht, was mit unseren Beobachtungen übereinstimmt.

5.6.2 Kein DMO

Die Untersuchungen vom Ionen-implantierten TiO_2 zeigen keine Hinweise auf DMO-Verhalten. In allen Fällen, wo sich keine ferromagnetischen Phasen formiert haben, wurde kein Ferromagnetismus detektiert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Rodríguez-Torres *et al.*, allerdings bei Fe-dotierten Anatas-Nanopartikeln [179]. Balcells *et al.* [180] berichteten über das Ausbleiben von Ferromagnetismus im Fe-dotierten TiO_2 . Dem gegenüber stehen theoretische und experimentelle Arbeiten, welche über Ferromagnetismus in $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ berichten [92, 181, 182]. Einige Autoren behaupten, ein DMO-Verhalten beobachtet zu haben, und übersehen dabei die Möglichkeit der Bildung von Sekundärphasen [87, 183, 184, 185]. Andere wiederum verweisen explizit auf die mögliche Präsenz von ferromagnetischen Sekundärphasen (beispielsweise $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ od. Fe_3O_4) [84, 93, 186, 187].

5.6.3 Sekundärphasen

Nach der Implantation bei RT und 240 K zeigen die meisten CEM-Spektren eine Quadrupolverteilung, die einen Fe^{2+} -Zustand repräsentiert. Fe^{2+} wird bei einem meist interstitiellen Einbau von Fe beobachtet [90]. Dabei ist die Besetzung von Oktaeder- oder Tetraeder-koodinierten Plätzen möglich [188]. Die Notwendigkeit der Verwendung einer Quadrupolverteilung weist auf eine Vielzahl der Koordinationen der Fe-Umgebung. Das wird auch durch die relativ große Linienbreiten einiger Subspektren deutlich.

In der Literatur gibt es nur wenige Verweise darauf, dass Fe Ti-Plätze besetzt [186, 189, 190]. Ein Versuch, isovalente Substitution zu erzielen, führte zu keinem Erfolg [180]. Da Ti^{4+} durch Fe^{3+} ersetzt wird, wird in der Umgebung eine O-Vakanz erzeugt, um die Ladungsneutralität zu bewahren. Bei unseren Untersuchungen konnte kein Nachweis über die Ti-Substitution durch Fe erbracht werden. In den meisten Fällen sind Sekundärphasen anzunehmen.

Der Fe^{2+} -Zustand wird in der Literatur mit dem Vorhandensein von Defekten in Verbindung gebracht, unter Bildung von unterschiedlichen Komplexen [90]. Bei ausreichender Anzahl von Defekten kann sogar der Fe^{3+} -Zustand in den Fe^{2+} -Zustand konvertiert werden. Dieses Verhalten wird durch die Reduktion von TiO_2 begünstigt. Während der Ionenimplantation werden diese Voraussetzungen erfüllt, so dass die Präsenz von nur Fe^{2+} wahrscheinlich ist. Das Spektrum der mit $\Phi=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Probe wurde noch mit Hilfe einer kleinen D_{III} -Komponente (Fe^{3+}) gefittet, die bei höheren Fluenzen nicht mehr vorhanden ist. Die Affinität zur Defektakkumulation wurde bei den RBS/C-Untersuchungen nachgewiesen.

Nach der Implantation bei 240 K und RT weisen sowohl die Isomerieverschiebung als auch der Bereich der Quadrupolaufspaltung große Ähnlichkeiten mit den Werten von Ferropseudobrookit (FeTi_2O_5) auf. Bei dem Ferropseudobrookit sind die Oktaeder verzerrt. Deshalb werden relativ hohe Quadrupolaufspaltungen von bis zu 3.00 mm/s beobachtet. In den Beugungsspektren wurde auch ein entsprechender Reflex gefunden. Ferropseudobrookit hat eine orthorhombische Struktur und gehört der Raumgruppe 63 an. Fe^{2+} besetzt dabei die 8f- und die 4c-Gitterpositionen im Verhältnis 4:1 [160]. Daraus resultiert, dass die Mößbauer-Spektren idealerweise aus zwei Quadrupoldoublets mit einem Flächenverhältnis von 4:1 bestehen sollen. Die Quadrupoldoublets haben etwa die gleiche Isomerieverschiebung von 1.00-1.10 mm/s, jedoch unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen für die beiden Gitterpositionen (ca. 2.1 mm/s für 8f und 3.1 mm/s für 4c)[191]. Die Quadrupolverteilung in unseren CEM-Spektren umfasst einen Bereich von 1-3 mm/s mit unterschiedlichen Verhältnissen der Maxima. Es ist schwer zu beurteilen, bei welcher Fluenz der Übergang zu einer geordneten Phase stattfindet, denn unterhalb von $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ konnten keine Beugungsreflexe von FeTi_2O_5 detektiert werden. Es ist auch nicht geklärt, wieviel Fe in FeTi_2O_5 gebunden ist und wieviel auf den interstitiellen Plätzen in TiO_2 sitzt. Guermazi *et al.* konnten in den TEM-Aufnahmen Beugungsmuster von FeTi_2O_5 bei den mit $\Phi=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben feststellen. Die Komponente D_{II} wurde auf Ilmenit (FeTiO_3) zurückgeführt. In der Literatur wird auf geringe Spuren

von Ilmenit in Ferropseudobrookit verwiesen [191].

Bei höheren Implantationstemperaturen (623 K, 773 K) wurde anhand der magnetischen Hyperfeinfeldverteilung beobachtet, dass bereits während der Implantation metallisches Fe gebildet wird. Mit steigender Fluenz nimmt der Anteil der ferromagnetischen Komponente im CEM-Spektrum bei den bei 623 K implantierten Proben zu. Das ist ein Indiz für das Clusterwachstum. Bei der Implantation bei 773 K wurde nur eine Fluenz verwendet. Offenbar führt die hohe Diffusion von Fe zur Formierung von metallischen Fe-Clustern. In einer früheren Arbeit wurden ähnliche Spektren, allerdings nach einer HV-Temperung, ausführlich behandelt [192]. Der geringere Anteil, dafür aber bessere Ordnung von α -Fe in der früheren Arbeit (schmale Linienbreite, sowie Verteilung), kann dadurch erklärt werden, dass Fe in Richtung Oberfläche von TiO_2 ausdiffundiert und auf der Oberfläche kristalline Cluster bildet [192]. Die Implantation bei 773 K führt ebenfalls zu einer besseren kristallinen Ordnung (schmale Linienbreite) sowie Textur von α -Fe-Clustern. Die Cluster sind größer (schmale Hyperfeinfeldverteilung), jedoch ist deren relativer Anteil im Spektrum geringer als bei der bei 623 K implantierten Probe. Große Anteile des Spektrums nehmen ein Dublett und eine Quadrupolverteilung ein. Die Hyperfeinparameter der Dubletts und der Hyperfeinfeldverteilung haben eine große Ähnlichkeit mit denen des Ilmenits, dessen Reflexe auch bei XRD gefunden wurden. Interessanterweise wird im CEM-Spektrum außerdem ein Singulett von γ -Fe beobachtet. Ein sicherer Nachweis (XRD, TEM) liegt zur Zeit leider nicht vor. Es wird angenommen, dass beide Phasen, γ -Fe sowie α -Fe gleichzeitig auftreten können. Die Ursache für das parallele Auftreten liegt möglicherweise in den Spannungsverhältnissen im TiO_2 . Daraus folgt, dass es eine kritische Größe der Cluster geben muss, ab welcher die Umwandlung von γ - in die α -Fe-Phase stattfindet. Ein ähnliches Verhalten wurde auch nach der Fe-Implantation in MgO bei 1073 K beobachtet [136]. Es bilden sich also in der bei 773 K implantierten Probe parallel mindestens drei Sekundärphasen: α - und γ -Fe und Ilmenit. Die Höhe der Implantationstemperatur ist also für die Mobilität und chemische Aktivität der Defekte entscheidend.

Stamfl *et al.* [189] verwiesen auf die hohe Diffusion von Fe^{2+} und die noch höhere von Fe^{3+} entlang von Diffusionskanälen bei Fe-dotierten TiO_2 -Monokristallen. Außerdem verwiesen die Autoren auf eine starke Richtungsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit (an höchsten entlang der c-Achse) und auf die besondere Rolle der Sauerstoffvakanz in der unmittelbaren Umgebung von Dopantionen. Griffin *et al.* [193] nutzte eine simple Schätzung für die thermische Aktivierungsenergie für die Diffusion von O-Vakanzen und gab dafür einen Wert von 0.06 eV an, was nach der Formel $E_a = k_B \cdot T$ etwa 700 K entspricht. Das ergibt eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Nach einer Luft-Temperung der bei 623 K implantierten Proben bei 773 K nahm der Anteil des α -Fe stark ab, und es wurde die Bildung von Ulvöspinel (Fe_2TiO_4) mittels CEMS und XRD beobachtet. TEM-Aufnahmen zeigten zusätzlich Beugungsreflexe von Ilmenit (FeTiO_3). AES-Untersuchungen zeigten eine starke Ausdiffusion von Fe in Richtung Oberfläche. Das bedeutet, dass Fe-Cluster sich bei diesen Bedingungen auflösen und nicht direkt oxidieren. Als nächstes bilden sich die Sekundärphasen. Warum sich Fe-Cluster

auffösen, ist nicht klar. Während der Temperung an Luft setzt eine Drift der Vakanzen ein. Deshalb wird die Diffusion von Fe anisotrop mit der Vorzugsrichtung, die durch die Diffusion von O-Vakanzen bestimmt wird. Die Triebkraft muss groß genug sein, um die vorhandenen metallischen Cluster aufzulösen. Schließlich oxidiert Fe an der Oberfläche bei ausreichender Sauerstoffzufuhr, die durch die Temperung an Luft gegeben ist.

Die Koexistenz beider Phasen (Ulvöspinel und Ilmenit) kann auf folgende Weise erklärt werden. Ulvöspinel hat zwar eine höhere Konzentration an Fe als Ilmenit, ist aber sensitiv zum Sauerstoff und oxidiert schnell unter Ausscheidung von Ilmenit [194]. Auf der anderen Seite kommt Ulvöspinel oft in Verbindung mit Magnetit vor, als Folge einer spinodalen Entmischung aus einem Mischkristall eines Titanomagnetits [195]. Magnetit wird in unseren Proben jedoch nicht beobachtet.

Nach einer Erhöhung der Temperatur auf 823 K erfolgt eine Umwandlung von Fe^{2+} in Fe^{3+} . Dabei bildet sich höchstwahrscheinlich Maghemit. Eine Substitution von Ti durch Fe ist unwahrscheinlich, da Fe in Richtung Oberfläche diffundiert (Exodiffusion) und dort akkumuliert. Guermazi *et al.* berichtete über die Auflösung von Fe-Präzipitaten und korrelierte das mit der Exodiffusion von Fe bei einer Temperung bei 773 K an Luft. Wie in den TEM-Aufnahmen zu sehen war, bildeten die Strukturen von Sekundärphasen tatsächlich die Oberfläche der Probe. Die Bildung von Maghemit ist deshalb wahrscheinlich, weil Ilmenit auf der gleichen Isobaren wie Maghemit und Hämatit liegt. Dann kann der Prozess so beschrieben werden: Das vorhandene Ulvöspinel wird in Folge einer Oxidation zu Ilmenit umgewandelt, Bei höherer Tempertemperatur und höheren Sauerstoffpartialdruck wird Ti aus Ilmenit verdrängt und es bildet sich Maghemit. Dabei stellt sich der höchste Oxidationszustand für Fe ein (Fe^{3+}) ein. Die Bildung von Maghemit steht jedoch im Widerspruch zu den Experimenten von Putnis, wonach sich bei vergleichbarer thermischer Behandlung anstatt von Maghemit Hämatit bildete [196]. Die Autoren beobachteten die Bildung von Oblaten-förmigen Hämatit-Strukturen, eingebettet in der Rutil-Matrix. In der Tat wird bei einer Temperung von einer mit $\Phi=8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 723 K an Luft getemperten Probe die Bildung von Hämatit beobachtet, jedoch wandelt sich Hämatit nach einer Erhöhung der Temperatur um 50 K in Maghemit um. Normalerweise stellt Hämatit die stabilere Phase dar, es wurde aber schon eine Rücktransformation bei Stress- oder Druckeinwirkung beobachtet [197]. Die Präsenz von Hämatit konnte in unseren Proben nur mittels CEMS nachgewiesen werden. Die CEM-Spektren wiesen eine magnetische Hyperfeinfeldverteilung auf. Zhu *et al.* verweisen darauf hin, dass die XRD-Techniken nicht sensitiv genug sind, um kleine Hämatit-Präzipitate zu detektieren. Mittels SQUID wurde nur ein schwaches Moment von ca. $6 \times 10^{-2} \mu_B$ in den beiden Hämatit und Maghemit enthaltenden Proben gesehen, das relativ gut zu Hämatit, aber nicht zu Maghemit (mit $\mu > 3\mu_B$) passt. Maghemit ist ein Spinell und soll ferromagnetisch sein [198]. Bei der Temperung einer bei 240 K implantierten Probe bei 823 K an Luft konnte außer Maghemit Pseudorutil beobachtet werden. Nach Teufer *et al.* [164] entsteht Pseudorutil zusammen mit Hämatit aus Ilmenit. In den TEM-Aufnahmen (FFT) wurde ebenfalls Pseudorutil, aber anstatt des Hämatit eindeutig Maghemit detektiert. Die Frage ist, warum bildet sich denn bei der Luft-Temperung der bei 623 K implantierten

Probe Ilmenit oder Ulvöspinel und bei der bei 240 K implantierten Probe Pseudorutil? Das kann wahrscheinlich so erklärt werden, dass Fe bei der bei 240 K implantierten Probe in einer Ti-reichen Phase (Ferropseudobrookit) einordnet, dass es bei der bei 623 K implantierten Probe aber in Form von metallischen Fe-Clustern vorliegt. Eigentlich müsste das Ternär-Diagramm (Abb. 2.4) um Fe erweitert werden. Wenn man jedoch annimmt, dass Fe oxidiert, kann man von FeO ausgehen. Infolge der Anreicherung des FeO mit Ti bewegt man sich im Ternär-Diagramm nach oben in Richtung des TiO_2 . Auf der anderen Seite bewegt man sich bei den bei 240 K implantierten Proben vom Ti-reichen Ferropseudobrookit in entgegengesetzter Richtung. Dabei kann sich Pseudorutil bilden. Bei der Temperung der Proben im HV erfolgt ein umgekehrter Prozess: Der Anteil an Ferropseudobrookit geht zurück. Dafür bilden sich Ulvöspinel und metallische Fe-Cluster. Folgender Prozess kann angenommen werden: Während der Temperung im Hochvakuum kann Fe aufgrund der Präsenz von O-Vakanzen Präzipitate bilden. Die Bildung von Präzipitaten wurde für Temperaturen höher als 723 K beobachtet (siehe Kap. 5.3.2.2). Sie entspricht wahrscheinlich der Aktivierungstemperatur für die Vakanzen. Die Bildung von metallischen Clustern wurde jedoch auch während der Implantation bei 623 K beobachtet. Die Bildung von Clustern bei geringerer Temperatur könnte durch thermische Diffusion während des langen Implantationsprozesses (über 4 h) bei 623 K oder durch strahlungsinduzierte Diffusion erklärt werden.

Die Spektren der bei 240 K und bei RT implantierten Probe unterscheiden sich nur bei der Verteilung der Maxima in der Quadrupolverteilung und um zwei kleine Komponenten, dem Singulett und dem Dublett vom Fe^{2+} . Nach der Temperung der Proben im HV stellte sich heraus, dass der Anteil des metallischen Fe gegenüber Ulvöspinel bei der bei 240 K implantierten Probe viel geringer war als bei der bei RT implantierten Probe. Während der Temperung der Proben wurde darauf geachtet, dass die Bedingungen gleich sind. Es fand der gleiche Energieeintrag bei gleichen Druckverhältnissen in der gleichen Zeit statt. Die Abweichungen in der Phasenzusammensetzung können also nicht darauf zurückgeführt werden. Offensichtlich ist die Ursache im Zustand der Proben nach der Implantation zu suchen, z.B. in der unterschiedlichen Defektstruktur.

Mit steigender Temperatur bei der Temperung im HV nimmt die magnetische Hyperfeinfeldverteilung auf Kosten anderer Komponenten zu, wobei ein großer Teil ferromagnetischen α -Fe (bei B_{hf} knapp über 30 T) zugewiesen werden kann. Nach der Temperung bei 923 K dominiert das Maximum bei 32 T. Das beweist, dass während der Temperung im HV Fe segregiert und ferromagnetische Cluster bildet. Mit höherer Temperatur nehmen sowohl die Größe als auch der relative Anteil an α -Fe zu.

Nach einer Temperung der Dünnschicht- TiO_2 -Probe im HV bei 1023 K im HV konnte ebenfalls die Bildung von α -Fe-Clustern beobachtet werden. Im Unterschied zu den monokristallinen Proben, wo eine gewisse Textur anhand der relativen Intensitäten der Einzellinien des magnetischen Hyperfeinfeldes zueinander zu erkennen war, ist bei dieser Probe keine Textur vorhanden.

Bei den untersuchten Proben werden die magnetischen Eigenschaften von epitaktisch eingebauten α -Fe-Nanoclustern dominiert. Diese bilden sich bei der Implantation bei hohen

Temperaturen (623 K, 773 K), hohen Fluenzen ($\Phi=8\times 10^{16}$ cm^{-2} bei 240 K und RT) oder nach einer Temperung im Hochvakuum. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei einer mittels PLD im HV abgeschiedenen $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ -Schicht erzielt [199] oder nach einer Fe-Implantation mit $\Phi>5\times 10^{16}$ cm^{-2} [188]. Nach einer Temperung an Luft bei 673 K beobachten Nomura *et al.* eine vollständige Oxidation von α -Fe-Clustern und die Bildung von Hämatit [199]. Leider werden einige Ergebnisse unzureichend diskutiert. So wird z.B. ein Sextett mit einem magnetischen Hyperfeinfeld von 29.3 T auf Fe^{4+} zurückgeführt, und nicht auf die Größen- oder Relaxationseffekte kleiner α -Fe-Cluster. Eine Reduktion des Hyperfeinfeldes wegen der Größenverteilung der Cluster ist wahrscheinlicher.

Die α -Fe-Cluster zeigen interessante Eigenschaften. Zum einen sind sie epitaktisch ausgerichtet, und zum anderen weisen sie eine enorme magneto-kristalline Anisotropie auf, die um den Faktor 3 größer ist als die magneto-kristalline Anisotropie von bcc-Fe und in der Größenordnung der uniaxialen Anisotropieenergie von dünnen Fe-Schichten unter einer anisotropischen Verspannung liegt [200]. Der Einfluss der Formanisotropie kommt wegen der kugelsymmetrischen Form der Cluster nicht in Betracht. Eine Ursache kann eine tetragonale Verzerrung des bcc-Gitters sein, ähnliches wurde bei γ - Fe_2O_3 -Nanoclustern beobachtet [201]. Jedoch müsste sich eine Verzerrung des Gitters in der Änderung der Ladungsdichteverteilung (Abweichung von der Kugelsymmetrie) und daraus in einer Quadrupolaufspaltung äußern. Eine solche wurde jedoch nicht beobachtet oder ist möglicherweise zu klein, um aufgelöst werden zu können.

Das Singulett stellt eine Unsicherheit bei der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften dar und kann in einigen Fällen nicht definitiv γ - oder α -Fe zugeordnet werden. Die Berechnung des magnetischen Moments konnte meist ohne die Berücksichtigung des relativen Anteils des Singulett relativ gut mit α -Fe in Verbindung gebracht werden.

Im Verlauf der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse weitestgehend reproduzierbar waren. Dabei waren nur geringe Unterschiede bei SQUID-Messungen festzustellen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, aus zwei Halbleitermaterialien, GaN und TiO₂, durch Implantation mit Fe einen verdünnten magnetischen Halbleiter (Ga,Fe)N bzw. Oxid (Ti,Fe)O₂ herzustellen. Es wurde angestrebt, den Ferromagnetismus bei und über Raumtemperatur durch die Optimierung der Herstellungsbedingungen einzustellen. Mit diesem Ziel wurde GaN mit 195 keV Fe-Ionen und bis zu 18 At.%-Fe-Anteil bei 240 K, RT und 623 K implantiert. Um die Bildung von Präzipitaten zu reduzieren und dadurch deren Beitrag am Magnetismus auszuschließen oder herabzusetzen, wurden Temperungsexperimente mit kurzen Temperungszeiten durchgeführt. Desweiteren wurde der Einfluss der p- und n-Dotierung, sowie der Ko-Dotierung von Fe und Mn auf die magnetischen Eigenschaften getestet. Damit konnten jedoch keine Verbesserungen der Probeneigenschaften erzielt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde polykristallines und monokristallines TiO₂ mit 100 keV Fe-Ionen und bis zu 25 At%-Fe-Anteil bei 240 K, RT, 623 K und 773 K implantiert. Anschließend wurden die Proben im Hochvakuum, an Luft und bei unterschiedlichen Drücken getempert. Es konnte jedoch keine Substitution von Ti durch Fe, trotz der Variation der Präparationsbedingungen, nachgewiesen werden.

Die Charakterisierung der Probeneigenschaften erfolgte durch Einsatz ausgewählter Analytik, wie XRD, AES, SQUID, TEM, CEMS und RBS.

Die Studien an Ionen-implantierten GaN und TiO₂ zeigen keine eindeutigen Hinweise auf DMS- bzw. DMO-Verhalten. Dort auftretender Ferromagnetismus ist in den meisten Fällen auf die Präsenz von Sekundärphasen zurückzuführen. So konnten beim Fe-implantierten GaN γ -Fe, α -Fe und ε -Fe_{3-x}N nachgewiesen werden. Davon sind α -Fe und ε -Fe_{3-x}N für den Ferromagnetismus der Proben verantwortlich. Die Art der Sekundärphase ist in hohem Maße von den Implantationsbedingungen (Fluenz, Temperatur) sowie von den Temperbedingungen (Temperatur, N₂-Druck, Zeit) abhängig.

In einem einzigen Fall wurde Ferromagnetismus bei Abwesenheit kristalliner Ausscheidungen detektiert. Dabei hat es sich dennoch nicht um DMS, sondern um spinodale Entmischung gehandelt. Bei einigen Proben kann eine antiferromagnetische Kopplung von einander separierten Fe³⁺-Ionen vermutet werden, die sich dadurch äußert, dass das CEM-Spektrum zwar stark verbreitert ist, in den SQUID-Messungen aber nur ein para-

magnetisches Signal detektierbar ist.

Beim Fe-implantierten TiO_2 konnte ebenfalls eine Reihe von Sekundärphasen detektiert werden (z. B. Ferropseudobrookit, α -Fe, Maghemit, Hämatit, Ulvöspinel, Ilmenit und Pseudorutil), von denen α -Fe für Ferromagnetismus in den Proben verantwortlich gemacht werden kann.

Aufgrund der hier präsentierten Ergebnisse wird die Anwendung der Ionenimplantation bei den hier untersuchten Materialien für die Herstellung von DMS/DMO wegen (methodenspezifisch) hoher Defekterzeugung als kritisch und wenig vielversprechend angesehen. Eine deshalb notwendige thermische Nachbehandlung ist nicht in der Lage, die Strahlenschäden ausreichend zu reduzieren und führt in den meisten Fällen zur Änderung der Phasenzusammensetzung. Leider ist aber Ionenimplantation die einzige Methode, um die Proben fern vom thermodynamischen Gleichgewicht mit Dopanten zu übersättigen. Andere Methoden, wie die gepulste Laserabscheidung, leiden genauso unter dem Problem mit Ausscheidungen.

Literaturrecherchen zeigen, dass die Messergebnisse in vielen experimentellen Arbeiten mangels Sorgfalt oder Objektivität missinterpretiert werden, möglicherweise nicht zuletzt, um den Wunsch nach DMS/DMO zu erfüllen. Teilweise wird auf Methoden zurückgegriffen, die keine Auskunft über die Volumeneigenschaften einer Probe geben können.

An dieser Stelle soll die Notwendigkeit des Einsatzes einer Reihe von sich ergänzenden analytischen Methoden betont werden, um das Zusammenspiel von strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften interpretieren zu können.

Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Anwendung von Methoden mit einer Sensitivität auf atomarer Ebene, wie CEMS oder EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Mößbauer-Spektroskopie hat sich als besonders hilfreich bei der Bestimmung des Fe-Ladungszustands und Koordination erwiesen und gibt Aufschluss über Ladungsdichte, Magnetfeld usw. am Ort des Sondenatoms. Im Zusammenspiel mit XRD, TEM und SQUID hat diese Methode ermöglicht, sowohl die Präsenz als auch die Art zahlreicher Sekundärphasen zu bestimmen. Insbesondere bei nanometergroßen Clustern oder spinodaler Entmischung, deren Charakterisierung mittels anderer Methoden teilweise äußerst schwierig ist, bietet der Einsatz der atomaren Sonde (^{57}Fe) einen entscheidenden Vorteil. Bei den Röntgenbeugungs-Untersuchungen werden kollektive Eigenschaften von Atomen untersucht, deshalb wird die Verwendung der Synchrotronstrahlung wegen der hohen Intensität als zwingend notwendig angesehen, um nanometergroße Cluster charakterisieren zu können. Gleichzeitig kann Synchrotron-XRD dazu genutzt werden, die Phasenbildung in-situ zu untersuchen, wie dies am Beispiel von $\varepsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ gezeigt wurde.

SQUID stellt eine weitere unerlässliche Methode für die Untersuchungen an potentiellen DMS/DMO-Materialien wegen ihrer hohen Sensitivität dar, erfordert aber eine sorgfältige Probenpräparation und kritische Beurteilung der Messergebnisse (Artefakte sind möglich).

AES-Untersuchungen haben sich als hilfreich bei der Bestimmung von Konzentrationsprofilen von Elementen (auch Verunreinigungen wie mit Sauerstoff) erwiesen.

RBS-Messungen dienen dazu, die Defektverteilung in Abhängigkeit von Implantations-

sowie Temperbedingungen zu charakterisieren.

Die Zahl der Veröffentlichungen aus dem DMS/DMO-Gebiet geht stetig zurück, was nicht zuletzt daran liegt, dass zunehmend größerer Wert auf eine genaue Charakterisierung der Materialien gelegt wird und in den meisten Fällen der Ferromagnetismus auf Sekundärphasen zurückgeführt werden kann. Die früheren Berichte über den DMS/DMO-Zustand werden kritisch revidiert, denn seit deren Erscheinen ist es nicht gelungen, ein funktionierendes Bauteil auf Basis von DMS/DMO bei Raumtemperatur zu präsentieren. In den letzten Jahren hat es einige Berichte über Defekt-induzierten (Sauerstoff-Vakanzen) Ferromagnetismus oder Ferromagnetismus durch an sich nicht-magnetische Dopanten (wie V oder Cu) gegeben, eine Zusammenfassung findet sich in [202]. Eigene Untersuchungen an V und Ti implantiertem TiO_2 , mit dem Ziel diese Effekte zu verfolgen, konnten aber keinen Ferromagnetismus bestätigen.

In der vorliegenden Arbeit haben die meisten Temperungsexperimente bei relativ moderaten Temperaturen und kurzen Temperungszeiten stattgefunden. Eine Ausdehnung der Experimente auf höhere Temperaturen sowie unterschiedliche Temperungszeiten wäre sinnvoll, jedoch nicht mit Hinblick auf DMS-Herstellung, sondern zum besseren Verständnis der Art und der Kinetik der Sekundärphasenbildung. Insbesondere ist die Rolle des Gas-Partialdrucks für die gezielte Herstellung von in eine Host-Struktur eingebetteten Kristalliten einer bestimmten Art interessant. Bei der Temperung von Fe-implantierten TiO_2 -Schichten ist der Schritt zur Blitzlampentemperung denkbar. Voruntersuchungen zeigten eine Verbesserung der kristallinen Qualität der TiO_2 -Schicht. Weitere Untersuchungen in Richtung der Art und Dynamik der Bildung von Sekundärphasen sind von Interesse. Es wurde gezeigt, dass über die Variation der Prozessparameter (Temperatur, Gas) die Art der Phase eingestellt werden kann.

Das Vorliegen einer uniaxialen magneto-kristallinen Anisotropie bietet in Hinblick auf sowohl Grundlagenforschung als auch potentielle Anwendungen auf dem Gebiet der magnetischen Speicher ebenfalls ein weiteres breites Untersuchungsfeld. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von eingebetteten Cluster, insbesondere des Magnetismus, von Struktur und Spannungen, aber auch deren Wechselwirkung untereinander, ist noch nicht ausführlich erforscht. Einige Hinweise deuten zum Beispiel darauf, dass die Curie-Temperatur aufgrund der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Clustern erhöht wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Wolf, S. A. , Awschalom, D. D. , Buhrman, R. A. , Daughton, J. M. , von Molnár, S. , Roukes, M. L. , Chtchelkanova, A. Y. , Treger, D. M.: Science 294 (2001)
- [2] Datta, S. , Das, B.: Appl. Phys. Lett. 56 (1990)
- [3] Hanbicki, A. T. , Jonker, B. T. , Itskos, G. , Kioseoglou, G. , Petrou, A.: Appl. Phys. Lett. 80 (2002)
- [4] Jiang, X. , Wang, R. , Shelby, R. M. , Macfarlane, R. M. , Bank, S. R. , Harris, J. S. , Parkin, S. S. P.: Phys. Rev. Lett. 94 (2005)
- [5] Coey, J.M.D. , Venkatesan, M.: J. Appl. Phys. 91 (2002)
- [6] Coey, J. M. D. , Sanvito, S.: J. Phys. D: Appl. Phys. (2004)
- [7] Fiederling, R. , Keim, M. , Reuscher, G. , Ossau, W. , Schmidt, G. , Waag, A. , Molenkamp, L. W.: Nature 402 (1999)
- [8] MacDonald, A. H. , Schiffer, P. , Samarth, N.: Nature Mat. 4 (2005)
- [9] Coey, J. M. D.: Current Opinion in Solid State and Materials Science 10 (2006)
- [10] Dietl, T.: Acta Physica Polonica A 100 (2001)
- [11] Dietl, T. , Ohno, H.: Physica E 9 (2001)
- [12] Dietl, T. , Ohno, H. , Matsukura, F.: Phys. Rev. B 63 (2001)
- [13] Sato, K. , Dederichs, P.H. , Katayama-Yoshida, H. , Kudrnovský, Y.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276 (2004)
- [14] Sato, K. , Katayama-Yoshida, H.: Jap. J. Appl. Phys. 40 (2001)
- [15] Sato, K. , Katayama-Yoshida, H.: Semicond. Sci. Technol. 17 (2002)
- [16] Sonoda, S. , Shimizu, S. , Sasaki, T. , Yamamoto, Y. , Hori, H.: Journal of Crystal Growth 237 (2002)
- [17] Theodoropoulou, N. , Overberg, M.E. , Chu, S.N.G. , Hebard, A.F. , Abernathy, C.R. , Wilson, R.G. , Zavada, J.M. , Lee, K.P. , Pearton, S.J.: physica status solidi (b) 228 (2001)

- [18] Ferrand, D. , Cibert, J. , Wasiela, A. , Bourgognon, C. , Tatarenko, S. , Fishman, G. , Andrearczyk, T. , J. Jaroszyński, S. K. , Dietl, T. , Barbara, B. , Dufeu, D.: Phys. Rev. B 63 (2001)
- [19] Jungwirth, T. , Wang, K. Y. , Mašek, J. , W.Edmonds, K. , König, J. , Sinova, J. , Polini, M. , Goncharuk, N. A. , MacDonald, A. H. , Sawicki, M. , Rushforth, A. W. , Champion, R. P. , Zhao, L. X. , Foxon, C. T. , Gallagher, B. L.: Phys. Rev. B 72 (2005)
- [20] Ohya, S. , Ohno, K. , Tanaka, M.: Appl. Phys. Lett. 90 (2007)
- [21] Ohno, Y. , Young, D. K. , Beschoten, B. , Matsukura, F. , Ohno, H. , Awschalom, D.D.: Nature 402 (1999)
- [22] M.Jamet , Barski, A. , Devillers, T. , Poydenot, V. , Dujardin, R. , Bayle-Guillemaud, P. , Rothman, J. , Bellet-Amalric, E. , Marty, A. , Cibert, J. , Mattana, R. , , Tatarenko, S.: Nature Materials 5 (2006)
- [23] Han, S-J. , Song, J.W. , Yang, C.-H. , Park, S.H. , Park, J.-H. , Jeong, Y.H. , Rhie, K.W.: Appl. Phys. Lett. 81 (2002)
- [24] Shim, J.H. , Hwang, T. , Lee, S. , Park, J.H. , Han, S.-J. , Jeong, Y.H.: Appl. Phys. Lett. 86 (2005)
- [25] Liu, C. , Yun, F. , Morkoç, H.: Journal of Materials Science: Materials in Electronics 16 (2005)
- [26] Zhou, Shengqiang: *Transition metal implanted ZnO: a correlation between structure and magnetism*. Dresden, Technische Universität Dresden, Diss., 2008
- [27] Ohno, H. , Munekata, H. , Penney, T. , von Molnar, S. , Chang, L.L.: Phys. Rev. Lett. 68 (1992)
- [28] Ohno, H. , Shen, A. , Matsukura, F. , Oiwa, A. , Endo, A. , Katsumoto, S. , Iye, Y.: Appl. Phys. Lett. 69 (1996)
- [29] Zener, C.: Phys. Rev. 81 (1951)
- [30] Dietl, T. , Haury, A. , d'Aubigné, Y. M.: Phys. Rev. B 55 (1997)
- [31] Dietl, T. , Ohno, H. , Matsukura, F. , Cibert, J. , Ferrand, D.: Science 287 (2000)
- [32] Schliemann, J. , König, J. , Lin, H.-H. , MacDonald, A.H.: Appl. Phys. Lett. 78 (2001)
- [33] Sato, K. , Dederichs, P.H. , Katayama-Yoshida, H.: Hyperfine Interact. 160 (2005)
- [34] Sato, K. , Fukushima, T. , Katayama-Yoshida, H.: J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007)

- [35] Coey, J.M.D. , Chambers, S.A.: MRS Bulletin 33 (2008)
- [36] Coey, J.M.D. , Venkatesan, M. , Fitzgerald, C.B.: Nature Mat. 4 (2005)
- [37] Hong, N. H. , Sakai, J. , Poirot, N. , Brizé, V.: Phys. Rev. B 73 (2006)
- [38] Yoon, S. D. , Chen, Y. , Yang, A. , Goodrich, T. L. , Zuo, X. , Ziemer, K. , Vittoria, K. , Harris, V. G.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309 (2007)
- [39] Dev, P. , Xue, Y. , Zhang, P.: Phys. Rev. Lett. 100 (2008)
- [40] van Schilfhaarde, M. , Mryasov, O. N.: Phys. Rev. B 63 (2001)
- [41] Sato, K. , Katayama-Yoshida, H. , Dederichs, P.: Jap. J. Appl. Phys. 44 (2005)
- [42] Martínez-Criado, G. , Somogyi, A. , Ramos, S. , Campo, J. , Tucoulou, R. , Salome, M. , Susini, J. , Hermann, M. , Eickhoff, M. , Stutzmann, M.: Appl. Phys. Lett. 86 (2005)
- [43] Bonanni, A. , Kiecana, M. , Simbunner, C. , Li, T. , Sawicki, M. , Wegscheider, M. , Quast, M. , Przybylinska, H. , Navarro-Quezada, A. , Jakiela, R. , Wolos, A. , Jantsch, W. , Dietl, T.: Phys. Rev. B 75 (2007)
- [44] Dietl, T.: J. Appl. Phys. 103 (2008)
- [45] Kuroda, S. , Nishizawa, N. , Takita, K. , Mitome, M. , Bando, Y. , Osuch, K. , Dietl, T.: Nature Mat. 6 (2007)
- [46] Kucheyev, S.O. , Williams, J.S. , Pearton, S.J.: Materials Science and Engineering 33 (2001)
- [47] Reshnikov, M.A. , Morkoç, H.: J. Appl. Phys. 97 (2005)
- [48] Katayama-Yoshida, H. , Sato, K.: Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003)
- [49] Katayama-Yoshida, H. , Sato, K.: Physica B 327 (2003)
- [50] Zajęc, M. , Gosk, J. , Grzanka, E. , Kaminská, M. , Twardowski, A. , Strojek, B. , Szyszko, T. , Podsiadlo, S.: J. Appl. Phys. 93 (2003)
- [51] Baik, J.M. , Shon, Y. , Kang, T.W. , J.-L.Lee: Appl. Phys. Lett. 84 (2004)
- [52] Shi, Y. , Lin, L. , Jiang, C.Z. , Fan, X.J. , Fu, D.J. , Kang, T.W.: Journal of the Korean Physical Society 46 (2005)
- [53] Sasaki, T. , Sonoda, S. , Yamamoto, Y. , i. Suga, K. , Shimizu, S. , Kindo, K. , Hori, H.: J. Appl. Phys. 91 (2002)
- [54] Sarigiannidou, E. , Wilhelm, F. , Monroy, E. , Galera, R.M. , Bellet-Amalric, E. , Rogalev, A. , Goulon, J. , Cibert, J. , Mariette, H.: Phys. Rev. B 74 (2006)

- [55] Huang, R.-T. , Hsu, C.-F. , Kai, J.-J. , Chen, F.-R. , Chin, T.-S.: Appl. Phys. Lett. 87 (2005)
- [56] Park, S. E. , Lee, H.-J. , Cho, Y.C. , Jeong, S.-Y. , Cho, C.R. , Cho, S.: Appl. Phys. Lett. 80 (2002)
- [57] Kim, W. , Kang, H.J. , Oh, S.K. , Shin, S. , Lee, J.H. , Song, J. , Noh, S.K. , Oh, S.J. , Kim, C.S.: IEEE Trans. Magn. 5 (2006)
- [58] Pearton, S.J. , Park, Y.D. , Abernathy, C.R. , Overberg, M.E. , Thaler, G.T. , Kim, J. , Ren, F. , Zavada, J.M. , Wilson, R.G.: Thin Solid Films 447-448 (2004)
- [59] Pearton, S.J. , Abernathy, C.R. , Thaler, G.T. , Frazier, R.M. , Norton, D.P. , Ren, F. , Park, Y.D. , Zavada, J.M. , Buyanova, I.A. , Chen, W.M. , Hebard, A.F.: J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004)
- [60] Bonanni, A.: Semicond. Sci. Technol. 22 (2007)
- [61] Cui, X.Y. , Delley, B. , Freeman, A.J. , Stampfl, C.: Phys. Rev. Lett. 97 (2006)
- [62] Alves, E. , Liu, C. , Waerenborgh, J.C. , da Silva, M.F. , Soares, J.C.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 175-177 (2001)
- [63] Gehlhoff, W. , Azamat, D. , Hoffmann, A.: phys. stat. sol. (b) 243 (2006)
- [64] Bonanni, A. , Simbrunner, C. , Wegscheider, M. , Przybylinska, H. , Wolos, A. , Sitter, H. , Jantsch, W.: phys. stat. sol. (b) 243 (2006)
- [65] Przybylińska, H. , Bonanni, A. , Wolos, A. , Kiecana, M. , Sawicki, M. , Dietl, T. , Malissa, H. , Simbrunner, C. , Wegscheider, M. , Sitter, H. , Rumpf, K. , Granitzer, P. , Krenn, H. , Jantsch, W.: Materials Science and Engineering: B 126 (2006)
- [66] Theodoropoulou, N. , Hebard, A.F. , Chu, S.N.G. , Overberg, M.E. , Abernathy, C.R. , Pearton, S.J. , Wilson, R.G. , Zavada, J.M.: J. Appl. Phys. 91 (2002)
- [67] Kim, W. , Kang, H. J. , Noh, S. K. , Song, J. , Kim, C. S.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007)
- [68] Tao, Z.-K. , Zhang, R. , Cui, X.-G. , Xiu, X.-Q. , Zhang, G.-Y. , Xie, Z.-L. , Gu, S.-L. , Shi, Y. , Zheng, Y.-D.: Tao, Z.-K. , Zhang, R. , Cui, X.-G. , Xiu, X.-Q. , Zhang, G.-Y. , Xie, Z.-L. , Gu, S.-L. , Shi, Y. , Zheng, Y.-D.
- [69] Kane, M.H. , Gupta, S. , Fenwick, W. E. , Li, N. , Park, E.-H. , Strassburg, M. , Ferguson, I. T.: phys. stat. sol. (a) 204 (2007)
- [70] Shon, Y. , Kwon, Y.H. , Park, Y.S. , Yuldashev, Sh.U. , Lee, S.J. , Park, C.S. , Chung, K.J. , Yoon, S.J. , Kim, H.J. , Lee, W.C. , Fu, D.J. , Kang, T.W. , Fan, X.J. , Park, Y.J. , Oh, H.T.: J. Appl. Phys. 95 (2004)

- [71] Shon, Y. , Lee, S. , Jeon, H.C. , Park, Y.S. , Kim, D.Y. , Kang, T.W. , Kim, J.S. , Kim, E.K. , Fu, D.J. , Fan, X.J. , Park, Y.J. , Baik, J.M. , Lee, J.L.: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006)
- [72] Pacuski, W. , Kossacki, P. , Ferrand, D. , Golnik, A. , Cibert, J. , Wegscheider, M. , Navarro-Quezada, A. , Bonanni, A. , Kiecana, M. , Sawicki, M. , , Dietl, T.: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008)
- [73] Li, T. , Simbrunner, C. , Navarro-Quezada, A. , Wegscheider, M. , Quast, M. , Litvinov, D. , Gerthsen, D. , Bonanni, A.: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008)
- [74] Dhar, S. , Pérez, L. , Brandt, O. , Trampert, A. , Ploog, K.H. , Keller, J. , Beschoten, B.: *Phys. Rev. B* 72 (2005)
- [75] Dhar, S. , Kammermeier, T. , Ney, A. , Pérez, L. , Ploog, K.H. , Melnikov, A. , Wieck, A.D.: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006)
- [76] Özdemir, Ö.: *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 65 (1990)
- [77] Bursill, L.A.: *J. Solid State Chem.* 10 (1974)
- [78] Dietl, T. , Andrearczyk, T. , Lipińska, A. , Kiecana, M. , Tay, M. , Wu, Y.: *Phys. Rev. B* 76 (2007)
- [79] Kim, D.H. , Woo, S.I. , Moon, S.H. , Kim, H.D. , Kim, B.Y. , Cho, J.H. , Yoh, Y.G. , Kim, E.C.: *Solid State Communications* 136 (2005)
- [80] Seong, N.-J. , Lee, W.-S. , Jung, M.-H. , Yoon, S.-G.: *J. Appl. Phys.* 97 (2005)
- [81] Yan, L. , Ong, C. K. , Rao, X. S.: *J. Appl. Phys.* 96 (2004)
- [82] Kim, J.-Y. , Park, J.-H. , Park, B.-G. , Noh, H.-J. , Oh, S.-J. , Yang, J.S. , Kim, D.-H. , Bu, S.D. , Noh, T.-W. , Lin, H.-J. , Hsieh, H.-H. , Chen, C.T.: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003)
- [83] Shinde, S.R. , Ogale, S.B. , Sarma, S. D. , Simpson, J.R. , Drew, H.D. , Lofland, S.E. , Lanci, C. , Buban, J.P. , Browning, N.D. , Kulkarni, V.N. , Higgins, J. , Sharma, R.P. , Greene, R.L. , Venkatesan, T.: *Phys. Rev. B* 67 (2003)
- [84] Torres, C.E. R. , Cabrera, A.F. , van Raap, M.B. F. , Sánchez, F.H.: *Physica B* 354 (2004)
- [85] Carbera, A.F. , Torres, C.E. R. , L. Errico, F.H. S.: *Physica B* 384 (2006)
- [86] Zhu, S. , Li, Y. , Fan, C. , Zhang, D. , Liu, W. , Sun, Z. , Wei, S.: *Physica B* 364 (2005)
- [87] Lee, H.M. , Kim, S.J. , Shim, I.-B. , Kim, C.S.: *IEEE Transactions Magnetics* 39 (2003)

- [88] Kim, K.J. , Park, Y.R. , Park, J.Y.: J. Korean Phys. Soc. 48 (2006)
- [89] Matsumoto, Y. , Murakami, M. , Shono, T. , Hasegawa, T. , Fukumura, T. , Kawasaki, M. , Ahmet, P. , Chikyow, T. , Koshihara, S.-Y. , Koinuma, H.: Science 291 (2001)
- [90] Sandin, T.R. , Schroerer, D. , Spencer, C.D.: Phys. Rev. B 13 (1976)
- [91] Shinde, S.R. , Ogale, S.B. , Higgins, J.S. , Zheng, H. , Millis, A.J. , Kulkarni, V.N. , Ramesh, R. , Greene, R.L. , Venkatesan, T.: Phys. Rev. Lett. 92 (2004)
- [92] Wang, Z. , Tang, J. , Tung, L.D. , Zhou, W. , Spinu, L.: J. Appl. Phys. 93 (2003)
- [93] Zhu, S. , Wang, L.M. , Zu, X.T. , Xiang, X.: Appl. Phys. Lett. 88 (2006)
- [94] Kim, E.C. , Moon, S.H. , Woo, S.I. , Cho, J.H. , Joh, Y.G. , Kim, D.H.: Solid State Communications 132 (2004)
- [95] Osterwalder, J. , Droubay, T. , Kaspar, T. , Williams, J. , Wang, C.M. , Chambers, S.A.: Thin Solid Films 484 (2005)
- [96] Chambers, S.A.: Surface Science Reports 61 (2006)
- [97] Wang, Z. , Tang, J. , Zhang, H. , Golub, V. , Spinu, L. , Tung, L.D.: J. Appl. Phys. 95 (2004)
- [98] Nastasi, M. , Mayer, J. W. , Hirvonen, J. K. , Clarke, D. R. (Hrsg.) , Suresh, S. (Hrsg.) , FRS, I. M. W. (Hrsg.): *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge : Cambridge univeristy press, 2004 (Cambridge Solid State Science Series)
- [99] Lindhard, J. , Nielsen, V. , Scharff, M.: Mat.-Phys. Medd. K. Dan. Vid. Selsk 36 (1968)
- [100] Kinchin, G. H. , Pease, R. S.: Rep. Progr. Phys. 18 (1955)
- [101] Teil des SRIM Program-Pakets von J. F. Ziegler auf <http://www.srim.org/>
- [102] Möller, W. , Eckstein, W.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2 (1984)
- [103] Strobel, M., Technische Universität Dresden, Diss., 1999
- [104] Lifshitz, I. M. , Slyozov, V. V.: J. Phys. Chem. Solids 19 (1961)
- [105] Wagner, C.: Z. Elektrochem. 65 (1961)
- [106] Tsyganov, I. , Maitz, M.F. , Wieser, E.: Appl. Surf. Science 235 (2004)

- [107] Guetlich, P. , Link, Richard F. , Trautwein, A.: *Moessbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag New York, 1978 (Inorganic Chemistry Concepts Ser.)
- [108] Gonser, U. , Gütlich, P. , Grant, R.W. , Johnson, C.E. , Hafner, S.S. , Fujita, F.E.: *Topics in Applied Physics*. Bd. 5: *Mössbauer Spectroscopy*. Berlin : Springer-Verlag, 1975
- [109] Walterfang, M.: *Tiefenselektive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie an ionenimplantierten Oberflächen und Heteroschichtstrukturen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2003
- [110] Sauer, C. , Zinn, W. , L.H. Bennet, R.E. W. (Hrsg.): *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy of Magnetic Multilayers*. Singapore : World Scientific, 1994 (Magnetic Multilayers)
- [111] Afanasiev, A.M. , Chuev, M.A.: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003)
- [112] Stromberg, F.: *Mössbauerspektroskopische Untersuchung von Struktur und Magnetismus der austauschgekoppelten Schichtsysteme Fe/FeSn₂ und Fe/FeSi/Si und des ionenimplantierten verdünnten magnetischen Halbleiters SiC(Fe)*. Duisburg, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2009
- [113] Blundell, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford : Oxford University Press, 2006 (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)
- [114] Chikazumi, S.: *Physics of Ferromagnetism*. Oxford University Press, 1997
- [115] Abraham, D.W. , Frank, M.M. , Guha, S.: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005)
- [116] Song, T. , Roshko, R.M. , Dahlberg, E. D.: *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001)
- [117] Tesmer, J. R. (Hrsg.) , Nastasi, M. (Hrsg.): *Handbook of modern ion beam material analysis*. Pittsburgh, Pennsylvania : Materials Research Society, 1995
- [118] Mayer, M.: SIMNRA User's Guide 6.04 / Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany. 2008. – Forschungsbericht
- [119] Warren, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York, 1990
- [120] Cullity, B. D.: *Elements of X-ray Diffraction*. 3. Prentice Hall, New Jersey, 2001
- [121] Moreno, M. , Jenichen, B. , Kaganer, V. , Braun, W. , Trampert, A. , Däweritz, L. , Ploog, K. H.: *Phys. Rev. B* 67 (2003)
- [122] Lin, L.M. , und P.T. Lai und Kei May Lau, Yi L.: *Thin Solid Films* 515 (2006)
- [123] Groh, B.: *phys. stat. sol.(a)* 26 (1974)

- [124] Wahl, U. , Vantomme, A. , Langouche, G. , Correia, J.G. , Peralta, L. , Collaboration, The I.: Appl. Phys. Lett. 78 (2001)
- [125] Newkirk, L.R. , Tsuei, C.C.: Phys. Rev. B 4 (1971)
- [126] Schaaf, P.: Hyperfine Interactions 11 (1998)
- [127] Borowski, M. , Traverse, A. , Eymery, J.-P.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 122 (1997)
- [128] Meijers, R. , Calarco, R. , Kaluza, N. , Hardtdegen, H. , Ahe, M.v.d. , Bay, H.L. , Lüth, H. , Buchmeier, M. , Bürgler, D.E.: Journal of Crystal Growth 283 (2005)
- [129] Polyakov, A.Y. , Smirnov, N.B. , Govorkov, A.V. , Shlensky, A.A. , Pearton, S.J.: J. Appl. Phys. 95 (2004)
- [130] ICDD: *Powder Diffraction File (PDF) Database*. 2003. – PDF Maint: Vers. 9.0
- [131] Leineweber, A. , Jacobs, H. , Huning, F. , Lueken, H. , Schilder, H. , Kockelmann, W.: Journal of Alloys and Compounds 208 (1999)
- [132] Bonanni, A. , Navarro-Quezada, A. , Li, Tian , Wegscheider, M. , Matej, Z. , Holý, V. , Lechner, R. T. , Bauer, G. , Rovezzi, M. , D'Acapito, F. , Kiecana, M. , Sawicki, M. , , Dietl, T.: Phys. Rev. Lett. 101 (2008)
- [133] Fiquet, G. , Richet, P. , Montagnac, G.: Phys. Chem. Minerals 27 (1999)
- [134] Johnson, J. L. , Choi, Y. , Ural, A.: J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008)
- [135] Rochegude, P. , Foct, J.: phys. stat. sol. (a) 98 (1986)
- [136] Shalimov, A. , Potzger, K. , Geiger, D. , Lichte, H. , Talut, G. , Misiuk, A. , Stromberg, H. Reuther F. , Zhou, Shengqiang , Baetz, C. , Fassbender, J.: J. Appl. Phys. 105 (2009)
- [137] Waser, R. (Hrsg.): *Nanoelectronics and Information Technology*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003
- [138] Ningthoujam, R.S. , Gajbhiye, N.S.: Materials Research Bulletin 43 (2008)
- [139] Gallego, J.M. , Grachev, S.Yu. , Borsa, D. M. , Boerma, D. O. , Ècija, D. , Miranda, R.: Phys. Rev. B 70 (2004)
- [140] Respaud, M. , Broto, J. M. , Rakoto, H. , Fert, A. R.: Phys. Rev. B 57 (1998)
- [141] Hocheplid, J. F. , Pileni, M. P.: J. Appl. Phys. 87 (2000)
- [142] Spaldin, N.A.: *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge : Cambridge University Press, 2003

- [143] Lee, S.W. , Ryu, Y.G. , Ahn, G.Y. , Park, S.-I. , Kim, C.S.: *phys. stat. sol. (c)* 1 (2004)
- [144] Krstajić, P. M. , Peeters, F. M. , Ivano, V. A. , Fleurov, V. , Kikoin, K.: *Phys. Rev. B* 70 (2004)
- [145] Hinomura, T. , Nasu, S. , Tomota, Y.: *J. Japan Inst. Metals* 62 (1998)
- [146] Azarov, A.Yu. , Jensen, J. , Hallén, A. , Aggerstam, T.: *J. Appl. Phys.* 104 (2008)
- [147] Liu, C. , Alves, E. , Sequeira, A.D. , Franco, N. , da Silva, M.F. , Soares, J.C.: *J. Appl. Phys.* 90 (2001)
- [148] Zolper, J.C.: *J. Crystal Growth* 178 (1997)
- [149] Wilson, R. G. , Vartuli, C. B. , Abernathy, C. R. , Pearton, S. J. , Zavada, J. M.: *Solid State Electronics* 38 (1995), S. 1329–1333
- [150] Bchetnia, A. , Saidi, C. , Souissi, M. , Boufaden, T. , Jani, B. E.: *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009), S. 095020
- [151] Wahl, U. , Correia, J.G. , Rita, E. , Alves, E. , J.C.Souares , Vries, B. D. , Matias, V. , Vantomme, A.: *Hyperfine Interactions* 159 (2004)
- [152] Morkoç, H.: *Handbook of Nitride Semiconductors And Devices*. Bd. 1: Material Properties, Physics and Growth. Weinheim : Wiley-VCH, 2008
- [153] Wohlschlagel, M. , Welzel, U. , Mittemeijer, E. J.: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 141901
- [154] Kap. Fe-N In: Massalski, T.B. (Hrsg.) , Okamoto, H. (Hrsg.) , Subramanian, P.R. (Hrsg.) , Kasprzak, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagramms*. Bd. 2. ASM International, 2001
- [155] Zhou, Shengqiang , Potzger, K. , Talut, G. , von Borany, J. , Skorupa, W. , Helm, M. , Fassbender, J., *J. Appl. Phys.*, 2008
- [156] Binns, C. , Maher, M. J.: *New Journal of Physics* 4 (2002)
- [157] Sato, K. , Fukushima, T. , Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007)
- [158] Sato, K. , Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007)
- [159] Ruby, S. L. , Shirane, G.: *Phys. Rev.* 123 (1961)
- [160] Shirane, G. , Cox, D. E. , Ruby, S. L.: *Phys. Rev.* 125 (1962)
- [161] Long, Gary J. (Hrsg.): *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Bd. 2. Plenum Publishing Corporation, 1987

- [162] Wort, M.J. , Jones, M.P.: *Transact. Instit. Min. & Metallurgy C* 90 (1981)
- [163] Kündig, W. , Bömmel, H.: *Phys. Rev.* 142 (66)
- [164] Teufer, G. , Temple, A. K.: *Nature* 211 (1966)
- [165] Kistner, O. C. , Sunyar, A. W.: *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960)
- [166] Dangt, K. L. , Veillet, P. , Ounadjela, K. , Suran, G.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987)
- [167] Stoner, E. C. , Wohlfarth, F. R. S. , Wohlfarth, E. P.: *IEEE Transactions on Magnetism* 27 (1991)
- [168] Fernández, I. , Cremades, A. , Piqueras, J.: *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005), S. 239243
- [169] Bromiley, G. D. , Shiryaev, A. A.: *Phys. Chem. Minerals* 33 (2006), S. 426434
- [170] Cruz, M. M. , da Silva, R. C. , Franco, N. , Godinho, M.: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), S. 206002
- [171] Hou, Deng L. , Zhao, Rui B. , Meng, Hai J. , Jia, Li Y. , Ye, Xiao J. , Zhou, Hong J. , Li, Xiu L.: *Thin Solid Films* 516 (2008)
- [172] Zhang, Xiao , Wang, Weihua , Li, Luyan , Cheng, Yahui , Luo, Xiaoguang , Liu, Hui: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008)
- [173] Osorio-Guillén, Jorge , Lany, Stephan , , Zunger, Alex: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008)
- [174] Hong, N.H. , Ruyter, A. , Prellier, W. , Sakai, J.: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004)
- [175] Hong, N. H. , Sakai, J. , Hassini, A.: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004)
- [176] Tian, Z.M. , Yuan, S.L. , Yin, S.Y. , Zhang, S.Q. , Xie, H.Y. , Miao, J.H. , Wang, Y.Q. , He, J.H. , Li, J.Q.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008)
- [177] Keys, L. K. , Mulay, L. N.: *Phys. Rev.* 154 (1967)
- [178] Hartmann, T. , Wang, L.M. , Weber, W.J. , Yu, N. , Sickafus, K.E. , Mitchell, J.N. , Wetteland, C.J. , Nastasi, M.A. , Hollander, M.G. , Baker, N.P. , Evans, C.R. , Tesmer, J.R. , Maggiore, C.J.: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 141 (1998), S. 398403
- [179] Rodríguez-Torres, C. E. , Cabrera, A. F. , Errico, L. A. , Adán, C. , Requejo, F. G. , Weissmann, M. , Stewart, S. J.: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008)
- [180] Balcells, Ll. , Frontera, A. C. , Sandiumenge, F. , Roig, A. , Martínez, B. , Kouamb, J. , Monty, C.: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006)

- [181] Chen, J. , Rulis, P. , Ouyang, L. , Satpathy, S. , Ching, W. Y.: Phys. Rev. B 74 (2006)
- [182] Hong, N. H. , Sakai, J. , Prellier, W. , Hassini, A. , Ruyter, A. , Gervais, F.: Phys. Rev. B 70 (2004)
- [183] Kim, K. J. , Park, Y. R. , Ahn, G. Y. , Kim, C. S. , Park, J. Y.: J. Appl. Phys. 99 (2006)
- [184] Lee, Hi M. , Kim, Chul S.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007)
- [185] Suryanarayanan, R. , Naik, V. M. , P.Kharel , Talagala, P. , Naik, R.: J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005)
- [186] Inaba, K. , Hitosugi, T. , Hirose, Y. , Furubayashi, Y. , Kinoda, G. , Yamamoto, Y. , Kim, T. W. , Fujioka, H. , Shimada, T. , Hasegawa, T.: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006)
- [187] Kim, Y.J. , Thevuthasan, S. , Droubay, T. , Lea, A. S. , Wang, C. M. , Shutthanandan, V. , Chambers, S. A. , Sears, R. P. , Taylor, B. , Sinkovic, B.: Appl. Phys. Lett. 84 (2004)
- [188] Guermazi, M. , Marest, G. , Perez, A. , Sawicka, B.D. , Sawicki, J.A. , Thevenard, P. , Tylliszczak, T.: Mat. Res. Bull. 18 (1983)
- [189] Stampel, P. P. , Travis, J. C. , Bielefeld, M. J.: phys. stat. sol. (a) 15 (1973)
- [190] Balcells, Ll. , Frontera, C. , Sandiumenge, F. , Roig, A. , Martínez, B. , Kouam, J. , Monty, C.: Appl. Phys. Lett. 89 (2006)
- [191] Guo, W. Q. , Malus, S. , Ryan, D. H. , Altounian, Z.: J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999)
- [192] Zhou, Shengqiang , Talut, G. , Potzger, K. , Shalimov, A. , Grenzer, J. , Skorupa, W. , Helm, M. , Fassbender, J. , Čižmàr, E. , Zvyagin, S. A. , Wosnitza, J.: J. Appl. Phys. 103 (2008)
- [193] Griffin, K. A. , Pakhomov, A. B. , Wang, C. M. , Heald, S. M. , and, K. M. K.: J. Appl. Phys. 97 (2005)
- [194] Hauptman, Z. , Stephenson, A.: A technique for growing ulvspinel single crystals from the melt. J. Phys. E 1 (1968), S. 1236
- [195] Putnis, A.: *Introduction to material science*. Bd. 1. Cambridge : Cambridge university press, 1992
- [196] Putnis, A.: Phys. Chem. Minerals 3 (1978)

- [197] Petrovský, E. , Kropáček, V. , Dekkers, M. , deBoer, C. , Hoffmann, V. , Ambatiello, A.: Geophys. Research Lett. 23 (1996), Nr. 11, S. 1477–1480
- [198] Svoboda, J.: *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Dordrecht, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2004
- [199] Nomura, K. , Inaba, K. , Iio, S. , Hitosugi, T. , Hasegawa, T. , Hirose, Y. , Homonnay, Z.: Hyperfine Interact. 168 (2006)
- [200] Shaw, J.M. , Lee, S. , Falco, C.M.: Phys. Rev. B 73 (2006)
- [201] Papaefthymiou, G. C.: Mat. Res. Soc. Symp. 635 (2001)
- [202] Coey, J.M.D. , Wongsaprom, K. , Alaria, J. , Venkatesan, M.: J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008)
- [203] Shechter, H. , Hillman, P. , Ron, M.: J. Appl. Phys. 37 (1966)
- [204] Fujii, T. , Takano, M. , Bando, Y. , Isozumi, Y.: J. Appl. Phys. 68 (1990)
- [205] Evans, B.J. , Hafner, S.S.: J. Appl. Phys. 40 (1969)
- [206] Annersten, H. , Hafner, S. S.: Z. Krist. 137 (1973)
- [207] Khramov, D. A. , Glaskova, M. A. , Rusakov, V. S. , Urusov, V. S.: J. of the Institute of Experimental Mineralogy 10 (2001)
- [208] Bonanni, A. , Talut, G.: in Vorbereitung (2009)

Anhang A

Eisen und Eisennitride

Tabelle A.1: Hyperfeinparameter sowie Strukturen von Eisen und ausgewählten Eisennitriden nach Ref [126].

Phase	Gitterplatz	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [T]	Struktur
α -Fe	Fe	0.00	0.00	33.0	krz
γ' -Fe ₄ N	Fe-I	0.20	0.01	34.0	kubisch
	Fe-IIa	0.27	-0.21	21.9	
	Fe-IIb	0.27	0.10	21.6	
ε -Fe ₃ N	Fe-II	0.28	-0.01	24.6	hexagonal
ε -Fe _{2.4} N	Fe-II	0.28	-0.02	17.9	hexagonal
	Fe-III	0.35	0.01	7.8	
ε -Fe _{2.12} N	Fe-II	0.30	0.46	-	hexagonal
	Fe-III	0.41	0.27	-	
ζ -Fe ₂ N	Fe-II	0.44	0.27	-	rhombisch
γ -Fe(N)	Fe-A0	-0.09	-	-	kfz
	Fe-A1	0.16	0.28	-	
	Fe-A2	0.23	0.59	-	

Anhang B

Eisen- und Eisen-Titan-Oxide

Tabelle B.1: Hyperfeinparameter sowie Strukturen von ausgewählten Eisenoxid- und Eisen-Titanoxid-Phasen.

Phase	Formel	Zustand	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [T]	Struktur	Ref.
Wüstit	FeO	Fe ²⁺	1.15	0.90	-	kubisch	[203]
Hämatit	α -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	0.38	-0.21	52.00	hexagonal	[163]
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺	0.27	0.00	49.2	kubisch	[204]
		Fe ^{2.5+}	0.67	0.01	46.2		
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺	0.25	0.00	49.3	kubisch	[205]
		Fe ^{2.5+}	0.65	0.00	46.0		
Maghemit	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	0.22	0.08	50.2	kubisch	[206]
Maghemit		Fe ³⁺	0.47	0.24	51.5		[165]
Ilmenit	FeTiO ₃	Fe ²⁺	1.20	0.62	-	hexagonal	[159]
Ilmenit		Fe ²⁺	1.07	0.68	-	hexagonal	[161]
Landauit	Fe ₂ Ti ₂ O ₇	Fe ³⁺	0.35	0.6	-	trigonal	[207]
Pseudobrookit	Fe ₂ TiO ₅	Fe ³⁺	0.37	0.72	-	monoklin	[84]
Pseudobrookit	Fe ₂ TiO ₅	Fe ³⁺	0.48	0.70	-	monoklin	[160]
Ferropseudobrookit	FeTi ₂ O ₅	Fe ²⁺	1.1	3.00	-	rhombisch	[160]
Ulvöspinel	Fe ₂ TiO ₄	Fe ²⁺	1.07	1.85	-	kubisch	[161]
Pseudorutil	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	Fe ³⁺	0.38	0.63	-	hexagonal	[162]

Anhang C

Ergänzungen zu GaN

```
gan2xxxx.IN
n
500
40000      8000      8000      3      0      0      -1      147483647      0      1      1      1
0.200E+02  1      1      1
0.500E+04  1.0E+04  500      50.0      0      500      0
26.0      57      0.00      17.0      3.00      0.00      0.848E-01  1
195000.    0.      1.      1.      4.34      3.58      9.04
31.0      69.7      0.00      12.0      3.00      0.500      0.510E-01  1
0.      0.      0.      1.      3.58      2.82      7.47
7.00      14.0      0.00      20.0      3.00      0.500      0.348E-01  1
0.      0.      0.      1.      9.04      7.47      0.
```

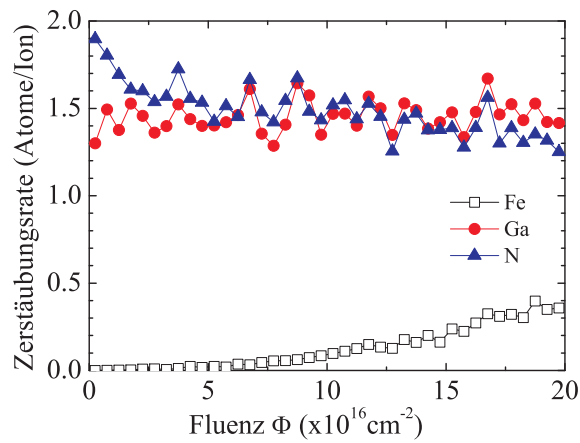


Abbildung C.1: Oben: *TRIDYN*-input-Datei für GaN. Unten: Zerstäubungsraten von Fe, Ga und N während Fe-Implantation in GaN in Abhängigkeit von der Fe-Fluenz berechnet mit *TRIDYN*.

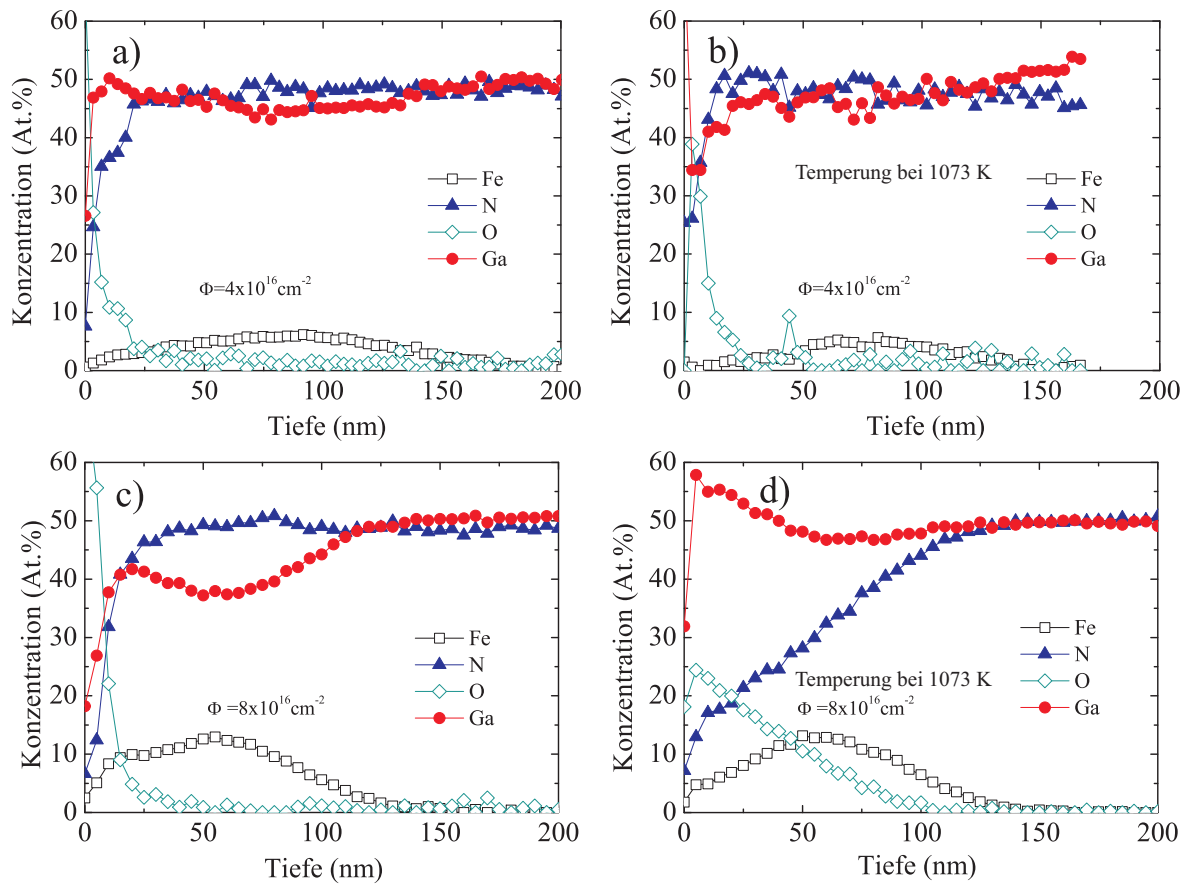
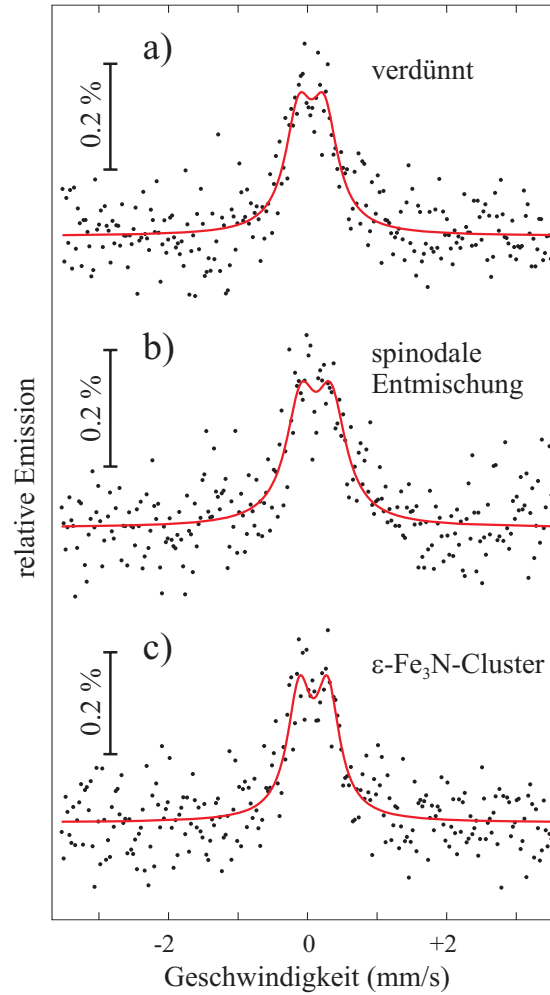


Abbildung C.2: AES-Tiefenprofile von mit a) $\Phi = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und c) $\Phi = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Fe-implantierten und b) und d) anschließend 5 min bei 1073 K unter N₂-Fluss getemperten GaN-Proben.



Probe	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	Ladungszustand
verdünnt	0.16	0.37	0.47	Fe ³⁺
spinodale Entmischung	0.23	0.43	0.53	Fe ³⁺
ϵ -Fe ₃ N	0.19	0.40	0.42	Fe ³⁺

Abbildung C.3: CEM-Spektren, aufgenommen an (Ga,Fe)N-Schichten, die mit a) 0.5 At.% und b), c) 1 At. % Fe unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. In a) wurde keine Entmischung und sekundäre Phasen gefunden, in b) spinodale Entmischung und c) kleine ϵ -Fe₃N-Cluster [208]. Unten: Hyperfeinparameter aus der Auswertung der Spektren.

Probe (Fluenz, Behandlung)	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
$\Phi = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ungetempert	S	-0.05	-	-	0.57	39.7
	D_{III}	0.40	0.43	-	0.30	12.8
	D_{IV}	0.62	0.54	-	0.30	9.3
	M1	0.07	0.00	30.6	0.50	4.4
	M2	0.50	0.00	Vert.	0.30	33.8
1073 K Temperung	S	-0.02	-	-	0.70	6.7
	$D_{III/IV}$	0.51	0.68	-	0.57	3.1
	M1	0.04	0.0	Vert.	0.30	46.5
	M2	0.14	0.0	Vert.	0.30	43.7
1173 K Temperung	S	-0.10	-	-	0.42	2.1
	M	0.08	0.01	Vert.	0.30	97.9
$\Phi = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ungetempert	S	-0.04	-	-	0.61	62.0
	D_{III}	0.44	0.42	-	0.53	29.8
	D_{IV}	0.68	0.74	-	0.38	8.2
1023 K Temperung	S	-0.01	-	-	0.50	44.3
	$D_{II/III}$	0.38	0.34	-	0.29	4.7
	D_{III}	0.45	0.63	-	0.44	7.9
	M1	0.04	0.0	Vert.	0.30	43.1
1073 K Temperung	S	-0.00	-	-	0.60	15.3
	$D_{III/IV}$	0.51	0.5	-	0.30	2.9
	M	0.06	0.00	Vert.	0.30	81.8
$\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ungetempert	S	-0.05	-	-	0.59	62.3
	D_{III}	0.42	0.38	-	0.40	14.1
	D_{IV}	0.59	0.72	-	0.51	23.6
1023 K Temperung	S	0.01	-	-	0.53	56.3
	D_{III}	0.41	0.47	-	0.62	29.3
	M1	0.18	0.0	Vert.	0.30	14.4
1173 K Temperung	S	0.00	-	-	0.60	15.3
	$D_{III/IV}$	0.51	0.5	-	0.30	2.9
	M	0.06	0.00	Vert.	0.30	81.8

Tabelle C.1: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren von mit $\Phi = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $\Phi = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K mit ^{57}Fe -implantierten und bei verschiedenen Temperaturen getemperten GaN-Proben. δ : Isomerieverschiebung, Δ : Quadrupolaufspaltung, B_{hf} : magnetisches Hyperfeinfeld, Γ : Linienbreite, A: relative Fläche einer Komponente, S: Singulett, D: Dublett, M: Sextett, Vert.: magnetische Verteilung. Alle Isomerieverschiebungen sind relativ zu α -Fe angegeben.

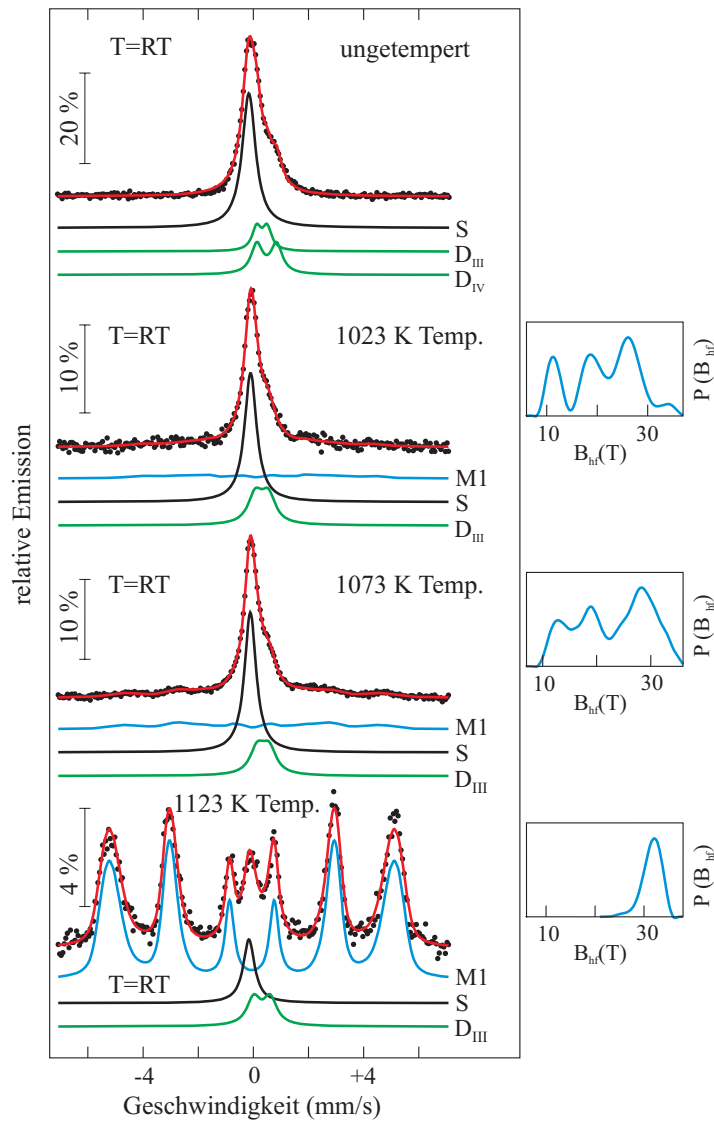


Abbildung C.4: CEM-Spektren einer bei 623 K mit $\Phi=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und bei 1023 K und 1123 K getemperten GaN-Probe. M1 bezeichnet die magnetische Komponente mit einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung B_{hf} und Wahrscheinlichkeit $P(B_{hf})$

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.04	-	-	0.46	58.0
	D_{III}	0.43	0.35	-	0.27	10.5
	D_{IV}	0.53	0.70	-	0.44	14.4
	M	0.42	0.00	6.8	0.45	17.1
1123 K Temperung, RT	S	-0.02	-	-	0.46	41.4
	D_{III}	0.41	0.41	-	0.40	31.5
	M	0.33	0.00	Vert.	0.35	27.1
1123 K Temperung, 4.2 K	S	0.05	-	-	0.40	8.0
	D_C	0.37	0.28	-	0.41	32.8
	M	0.29	0.00	Vert.	0.50	59.2
1123 K Temperung, B_{ext}	S	-0.03	-	-	0.58	32.8
	$D_{III/IV}$	0.48	0.40	-	0.40	17.6
	M	0.29	0.00	Vert.	0.35	49.6

Tabelle C.2: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren einer mit $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei 623 K implantierten und bei 1123 K getemperten GaN-Probe bei Raumtemperatur, bei 4.2 K und im äußeren Magnetfeld von 1.25 T.

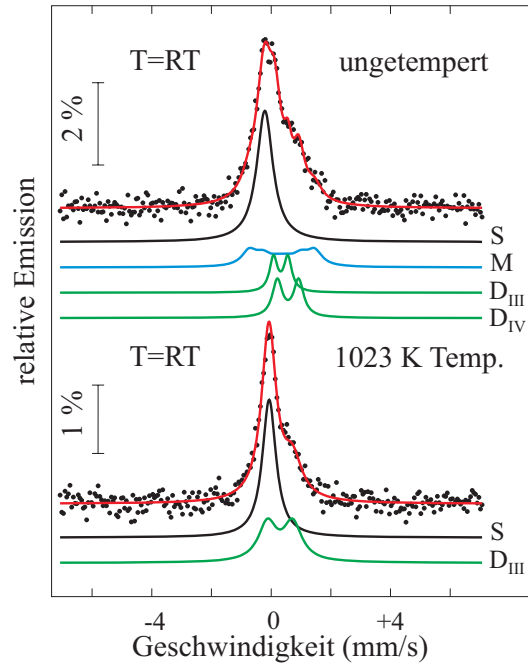


Abbildung C.5: CEM-Spektren einer mit $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei Raumtemperatur implantierten und bei 1023 K getemperten GaN-Probe. Proben, die mit $\Phi = 2$ und $3 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} implantiert und getempert wurden, sehen sehr ähnlich aus und werden deshalb nicht gezeigt.

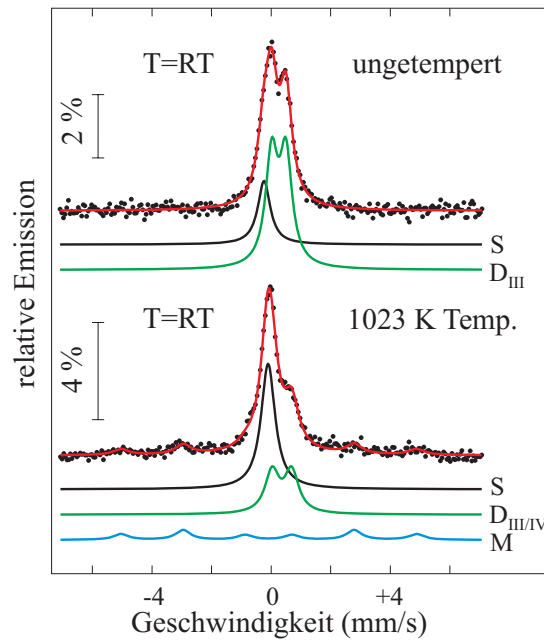


Abbildung C.6: CEM-Spektren einer mit $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K implantierten und bei 1073 K getemperten GaN-Probe.

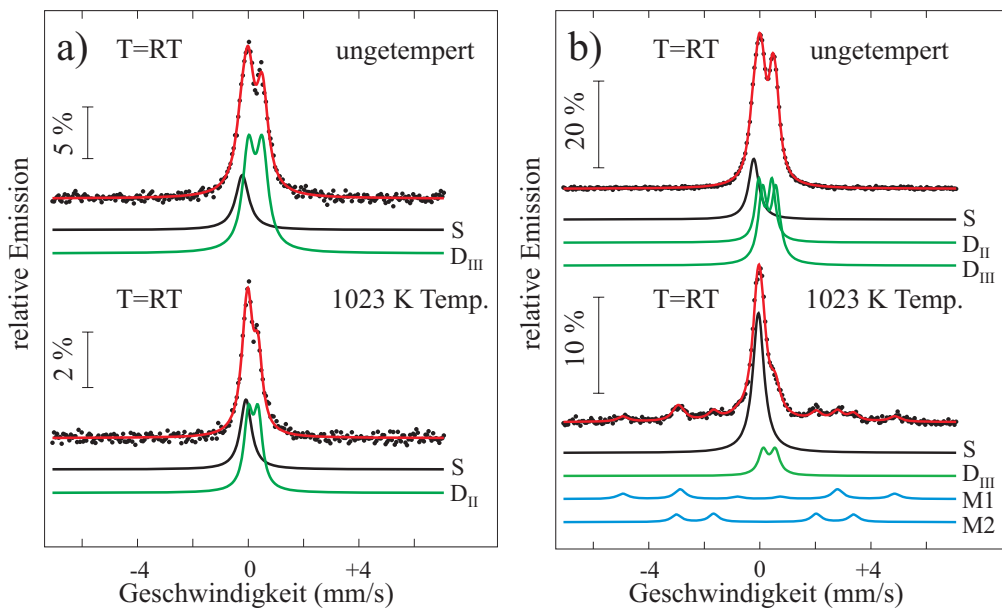


Abbildung C.7: a) CEM-Spektren einer mit $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K implantierten und bei 1023 K getemperten GaN-Probe. b) Spektren einer mit $\Phi = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 1023 K getemperten Probe.

Probe (Fluenz, Behandlung)	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
$\Phi = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (RT), unbehandelt (RT)	S	-0.11	-	-	0.42	21.1
	S	-0.09	-	-	0.39	19.7(1)
	D_{III}	0.38	0.47	-	0.43	80.3(1)
$\Phi = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (RT) 1023 K Temperung	S	0.06	-	-	0.49	58.1
	D_{III}	0.44	0.43	-	0.39	16.2
	M1	0.07	0.0	30.4	0.48	14.0
	M2	0.29	0.0	19.8	0.43	11.7
$\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) ungetempert	S	-0.10	-	-	0.61	50.2
	D_{III}	0.37	0.35	-	0.37	20.7
	D_{IV}	0.58	0.71	-	0.37	21.3
	M	0.52	0.0	6.85	0.33	7.8
$\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) 1023 K Temperung	S	0.02	-	-	0.51	68.2
	D_{III}	0.40	0.60	-	0.56	31.8
$\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) ungetempert	S	-0.10	-	-	0.61	52.4
	D_{III}	0.42	0.38	-	0.37	18.3
	D_{IV}	0.60	0.74	-	0.35	18.5
	M	0.44	0.0	6.90	0.37	10.8
$\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) 1023 K Temperung	S	0.03	-	-	0.51	68.2
	D_{III}	0.41	0.60	-	0.56	31.8
$\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) ungetempert	S	-0.10	-	-	0.66	49.5
	D_{III}	0.42	0.48	-	0.32	12.6
	D_{IV}	0.57	0.71	-	0.41	17.2
	M	0.47	0.0	6.80	0.60	20.7
$\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (RT) 1023 K Temperung	S	0.00	-	-	0.65	62.6
	$D_{III/IV}$	0.46	0.70	-	0.64	37.4
$\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (240 K)	S	-0.11	-	-	0.58	24.2
	D_{III}	0.37	0.50	-	0.51	75.8
$\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (240 K) 1023 K Temperung	S	0.03	-	-	0.49	38.4
	D_{III}	0.29	0.35	-	0.39	61.6
$\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (240 K) 1073 K Temperung	S	0.01	-	-	0.57	49.7
	$D_{III/IV}$	0.47	0.35	-	0.57	33.1
	M	0.02	0.0	30.7	0.6	17.2

Tabelle C.3: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren einiger bei RT und 240 K implantierten in N_2 getemperten Proben.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
unbehandelt	S	-0.16	-	-	0.64	57.0
	D_{III}	0.41	0.33	-	0.30	13.9
	D_{IV}	0.66	0.72	-	0.57	29.1
1073°C Temperung	S	-0.03	-	-	0.74	44.9
	D_{II}	0.26	0.44	-	0.40	34.1
	D_{III}	0.46	0.62	-	0.40	21.0

Tabelle C.4: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren einer mit je $\Phi=1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ mit $^{57}\text{-Fe}$ und Mn bei RT implantierten und anschließend bei 1070 K getemperten GaN_2 -Probe.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
unbehandelt (RT)	S	-0.09	-	-	0.39	19.7(1)
	D_{III}	0.38	0.47	-	0.43	80.3(1)
unbehandelt (4 K)	S	0.07	-	-	0.54	8.3(1)
	D_{III}	0.49	0.57	-	0.45	91.7(1)
723 K Temperung (Luft)	S	0.03	-	-	0.58	41.8(2)
	D_{II}	0.38	0.35	-	0.30	5.4(1)
	D_{III}	0.51	0.58	-	0.30	7.6(1)
	M_I	0.22	-0.01	Vert.	0.40	37.4(2)
	M_{II}	0.00	-0.01	Vert.	0.40	7.8(1)

Tabelle C.5: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi=1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Probe, aufgenommen bei 4 K und RT vor, und bei RT nach einer 20 ms Blitzlampentemperung.

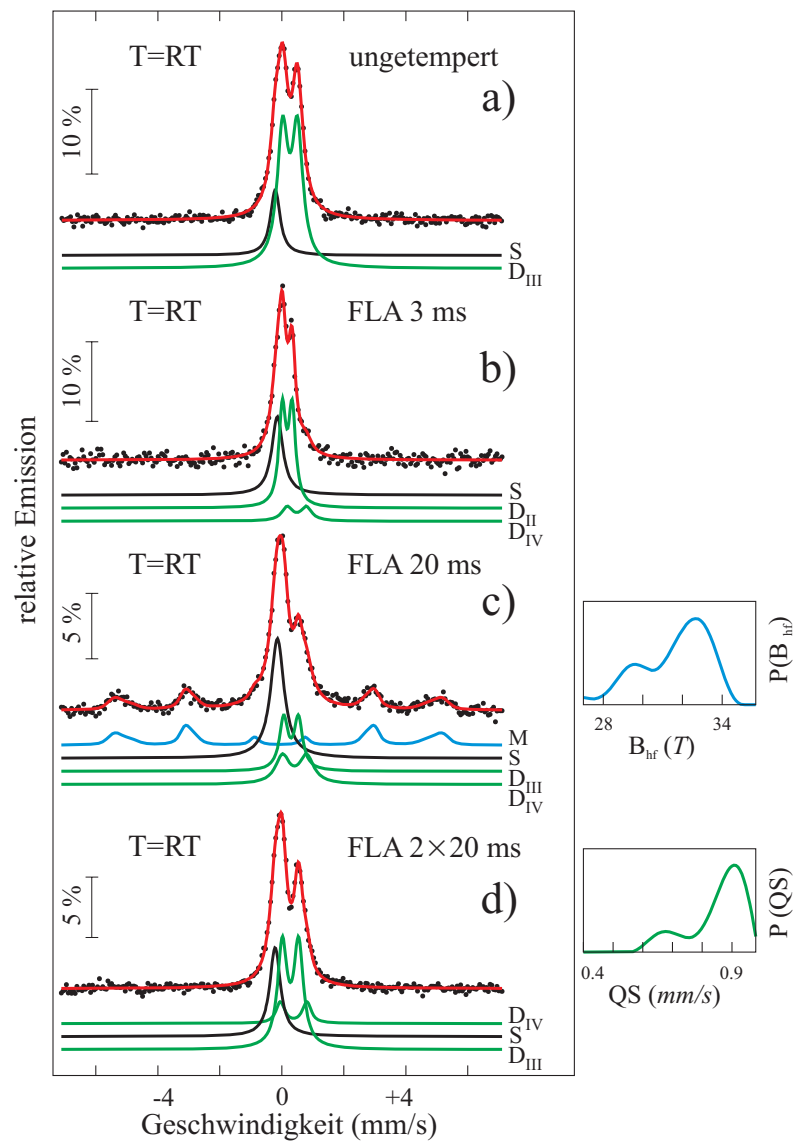


Abbildung C.8: CEM-Spektren von mit $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT implantierten GaN-Proben a) vor b) nach 3ms, c) 20 ms und d) 2×20 ms langen Blitzlampentemperung.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.10	-	-	0.38	18.1(2)
	D_{III}	0.37	0.48	-	0.42	81.9(2)
3 ms Temperung	S	-0.05	-	-	0.44	32.2(5)
	D_{II}	0.29	0.32	-	0.28	56.0(6)
	D_{IV}	0.55	0.70	-	0.42	11.8(3)
20 ms Temperung	S	-0.03	-	-	0.52	37.6(1)
	D_{III}	0.41	0.47	-	0.33	20.4(1)
	D_{IV}	0.52	0.78	-	0.55	18.4(1)
	M	0.02	-0.05	Vert.	0.30	23.6(1.38)
2×20 ms Temperung	S	-0.10	-	-	0.41	29.2(1)
	D_{III}	0.39	0.52	-	0.37	59.8(1)
	D_{IV}	0.49	Vert.	-	0.30	11.0(1)

Tabelle C.6: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Probe vor und nach den Blitzlampentemperungen von 3 ms, 20 ms und 2×20 ms Dauer.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.10	-	-	0.51	36.7(1)
	D_{III}	0.36	0.34	-	0.35	45.6(2)
	D_{IV}	0.51	0.64	-	0.42	17.7(2)
3 ms Temperung	S	0.0	-	-	0.49	31.3(2)
	D_{III}	0.36	0.26	-	0.31	64.9(2)
	D_{IV}	0.56	0.65	-	0.29	3.8(2)
20 ms Temperung	S	-0.05	-	-	0.56	56.2(1)
	D_{III}	0.39	0.47	-	0.25	12.8(2)
	D_{IV}	0.49	0.72	-	0.43	31.0(2)
2×20 ms Temperung	S	-0.04	-	-	0.51	54.6(1)
	D_{III}	0.42	0.50	-	0.25	16.1(2)
	D_{IV}	0.53	0.78	-	0.50	29.3(2)
2×20 ms Temperung (4.2 K*)	S	0.01	-	-	0.75	34.3(2)
	D_{IV}	0.51	0.72	-	0.68	24.5(2)
	M	0.41	0.00	Vert.	0.40	41.2(2)

Tabelle C.7: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten Probe vor und nach den Blitzlampentemperungen von 3 ms, 20 ms und 2×20 ms Dauer. * Die Isomerieverschiebungen aller Komponenten sind in Richtung positiver Werte, aufgrund der Doppler-Verschiebung zweiter Ordnung bei 4.2 K, verschoben. Die große Linienbreite einiger Spektralkomponenten kann auf Relaxationseffekte zurückgeführt werden.

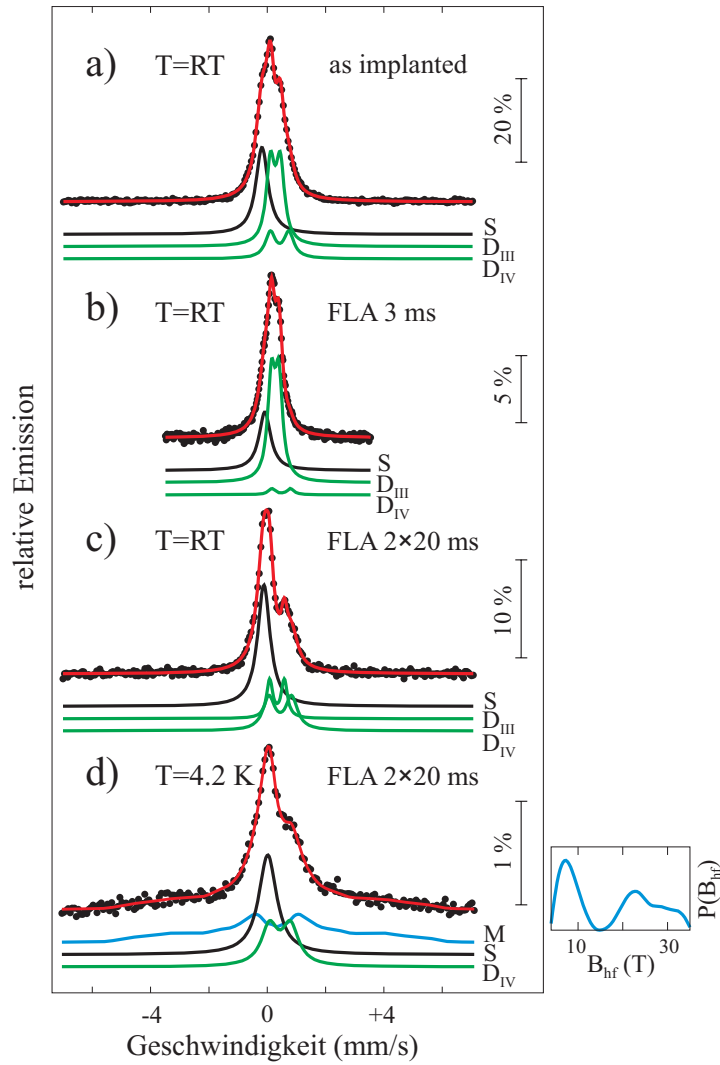


Abbildung C.9: CEM-Spektren von mit $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten GaN-Proben a) vor b) nach 3ms, c) $2 \times 20 \text{ ms}$ langen Blitzlampentemperatur. d) die Messung der Probe aus c) bei 4.2 K.

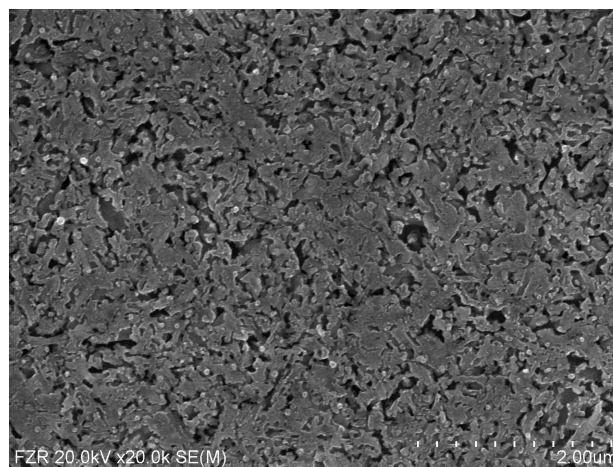


Abbildung C.10: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe -implantierten und bei 1073 K in N_2 getemperten GaN-Probe zeigt eine starke Rauigkeit der Oberfläche aufgrund von Entweichen von Stickstoff aus der Probe.

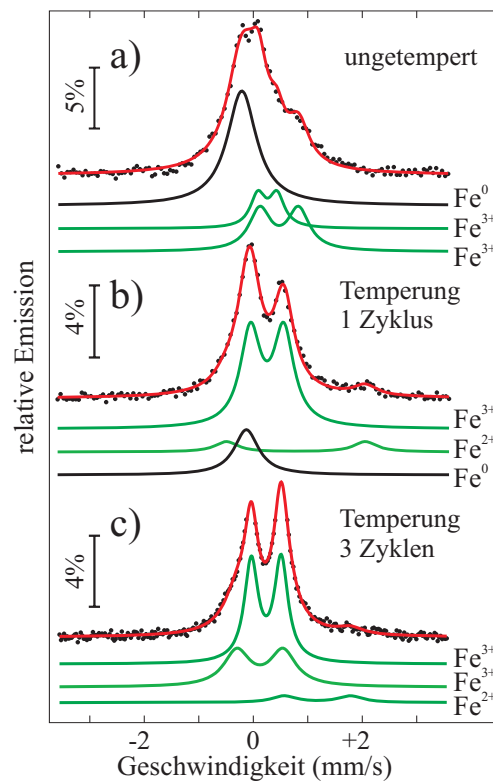


Abbildung C.11: CEM-Spektren von den mit $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT implantierten GaN-Proben a) vor und b) nach der anschließenden Temperung bei 1073 K für 1 Zyklus und b) 3 Zyklen.

Anhang D

Ergänzungen zu TiO₂

```

tiolxxxx.IN
n
1000
40000      1000      1000      3      0      0      -1      147483647      0      1      1      1
0.200E+02  1      1      1
0.2E+04    0.25E+04  500      20.0    0      500      0
26.0      57      0      17.0    3.00    0.00    0.832E-01  1
100000.   7      1      0.6     4.34    4.615   10.0
22.0      47.9    0      19.0    3.00    0.334   0.568E-01  1
0          0      0      1      4.615   4.89    5.0
8.00      16.0    0      0.0     3.00    0.666   1.477E-01  1
0          0      0      1      10.0    5.0     0
    
```

Abbildung D.1: *TRIDYN*-input-Datei für TiO₂

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.05	-	-	0.37	4.2(1)
	D_I	0.98	Vert.	-	0.40	79.4(0.93)
	D_{II}	0.94	1.04	-	0.41	16.4(1)
723 K Temperung	S	-0.02	-	-	0.69	21.4(2)
	D_I	1.05	Vert.	-	0.40	50.4(1.04)
	D_{II}	1.00	0.79	-	0.44	28.2(2)
873 K Temperung	S	-0.03	-	-	0.4	3.3(1)
	D_I	0.89	2.05	-	0.37	3.1(1)
	M	0.01	0.0	33.1	0.39	93.6(1)

Tabelle D.1: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren einer mit $\Phi = 2 \times 10^{16}$ cm⁻² bei RT implantierten und bei 723 K bzw. 873 K im Hochvakuum getemperten TiO₂-Schicht-Probe.

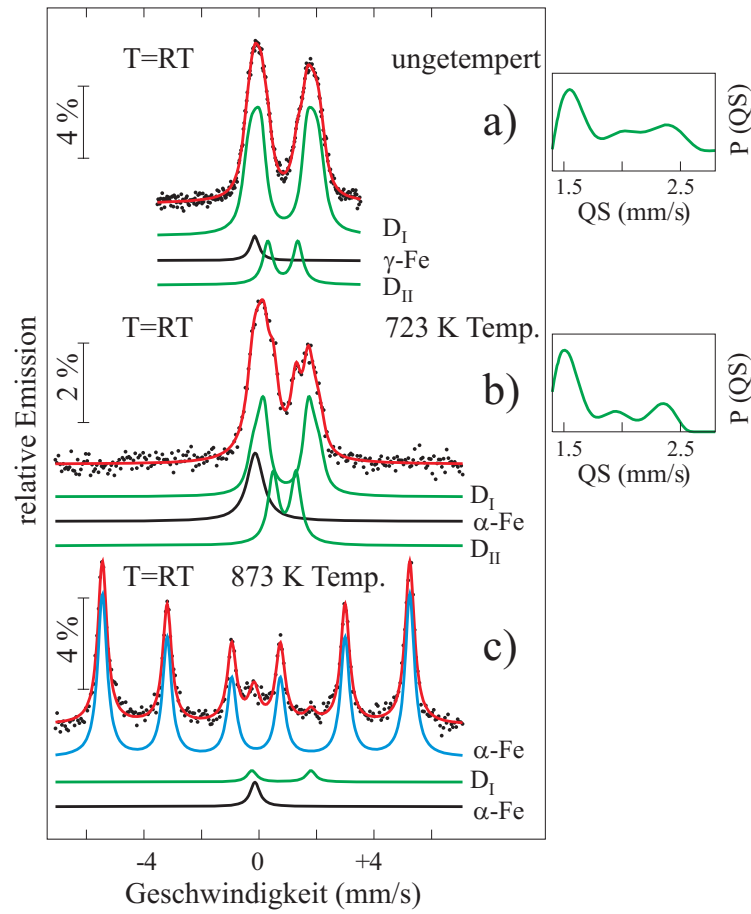


Abbildung D.2: CEM-Spektren einer TiO₂-Probe, implantiert mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ bei RT (a) im ungetemperten Zustand, (b) getempert bei 723 K und (c) getempert bei 873 K im Hochvakuum. D_I bezeichnet die Komponente mit der Quadrupolverteilung QS und der Wahrscheinlichkeit $P(QS)$.

Probe	Komponente	δ	Δ	B_{hf}	Γ	A
		[mm/s]	[mm/s]	[kOe]	[mm/s]	[%]
$\Phi = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	D_I	0.96	Vert.	-	0.30	76.8(0.93)
	D_{II}	1.01	0.58	-	0.30	6.5(1)
	D_{III}	0.21	0.41	-	0.30	16.7(1)
$\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	D_I	0.98	Vert.	-	0.30	95.2(1.29)
	D_{II}	0.92	1.00	-	0.41	4.8(1)
$\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	D_I	0.97	Vert.	-	0.30	94.9(0.95)
	D_{II}	0.91	0.83	-	0.40	5.1(1)
$\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	S	-0.04	-	-	0.64	15.3(1)
	D_I	0.86	Vert.	-	0.40	87.4(1.40)

Tabelle D.2: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren von TiO₂-Proben nach der ^{57}Fe -Implantation mit $\Phi = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und 2, 4, $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT.

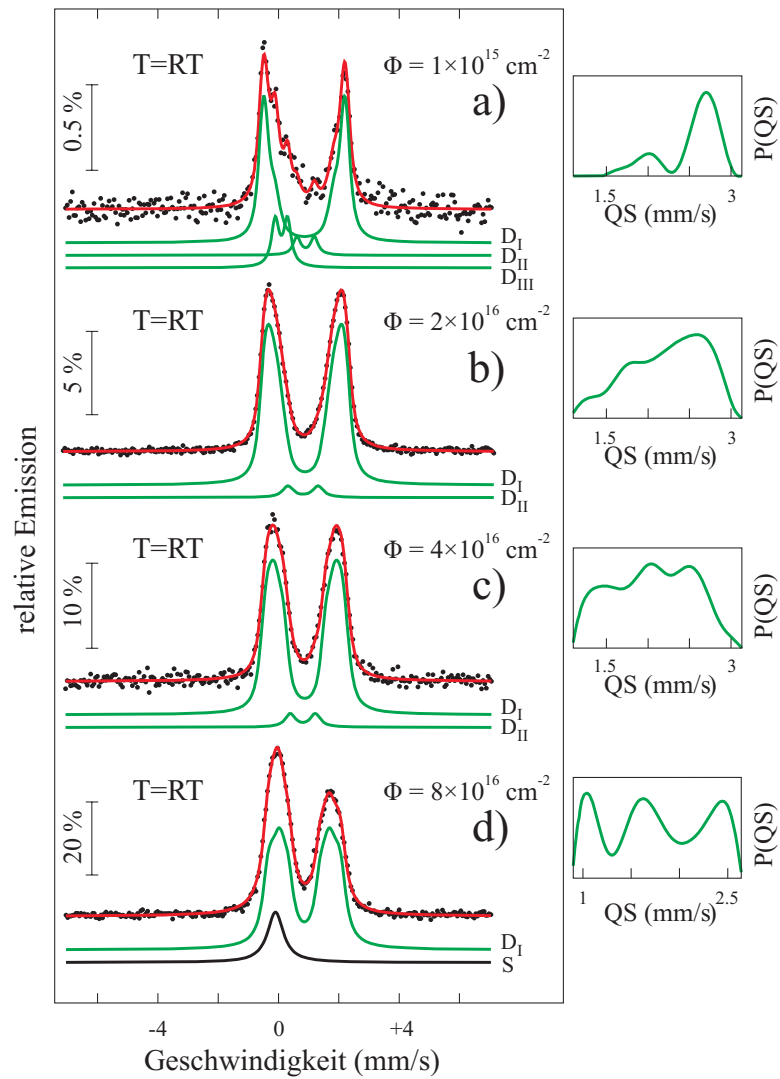


Abbildung D.3: Raumtemperatur CEM-Spektren von TiO_2 -Proben, die bei RT mit a) $\Phi = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, b) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, c) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, d) $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe implantiert wurden.

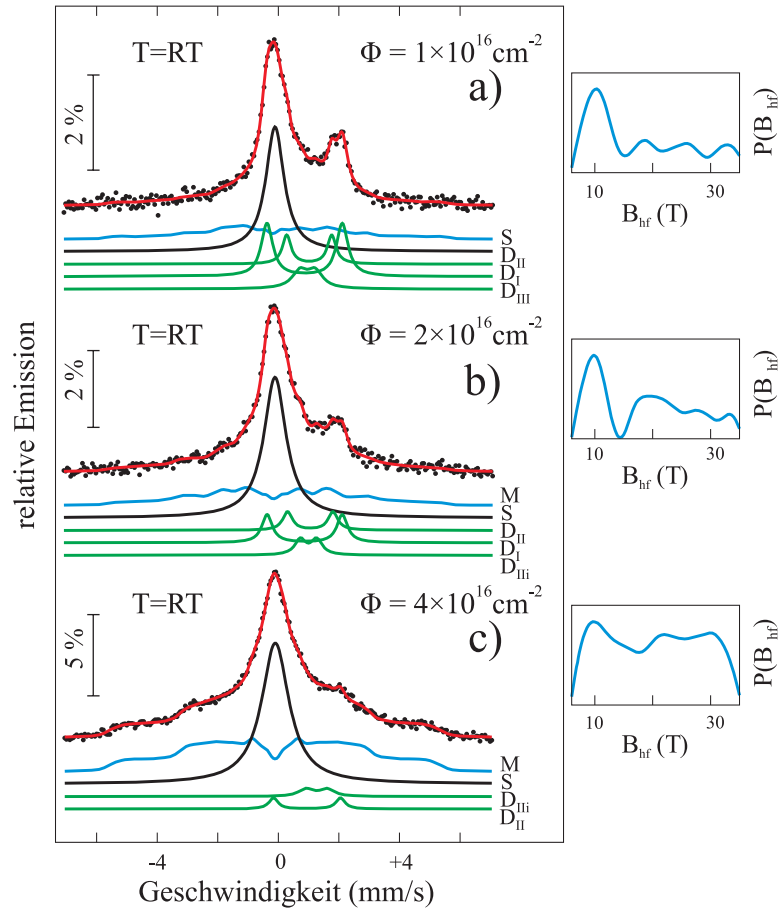


Abbildung D.4: Raumtemperatur CEM-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert bei 623 K mit a) $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, b) $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und c) $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe . M bezeichnet die Komponente mit der magnetischen Hyperfeinfeldverteilung B_{hf} und der Wahrscheinlichkeit $P(B_{hf})$.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	S	0.00	-	-	0.73	39.7(1)
	D_I	0.98	2.48	-	0.46	21.5(1)
	D_{II}	1.13	1.49	-	0.34	8.7(1)
	D_{III}	1.07	0.51	-	0.60	8.9(1)
	M	0.00	0.16	Vert.	0.30	21.2(0.86)
$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	S	0.0	-	-	0.89	51.8(1)
	D_I	0.98	2.48	-	0.43	9.9(1)
	D_{II}	1.16	1.50	-	0.39	5.9(1)
	D_{III}	1.11	0.54	-	0.44	5.5(1)
	M	0.00	0.1	Vert.	0.30	26.9(1.24)
$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	S	0.0	-	-	1.10	47.8(1)
	D_I	1.05	2.21	-	0.37	2.5(1)
	D_{II}	1.36	0.68	-	0.57	2.6(1)
	M	0.00	0.1	Vert.	0.30	47.1(1.14)

Tabelle D.3: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren von TiO_2 -Proben nach der Implantation mit $\Phi = 1, 2$ und $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 623K.

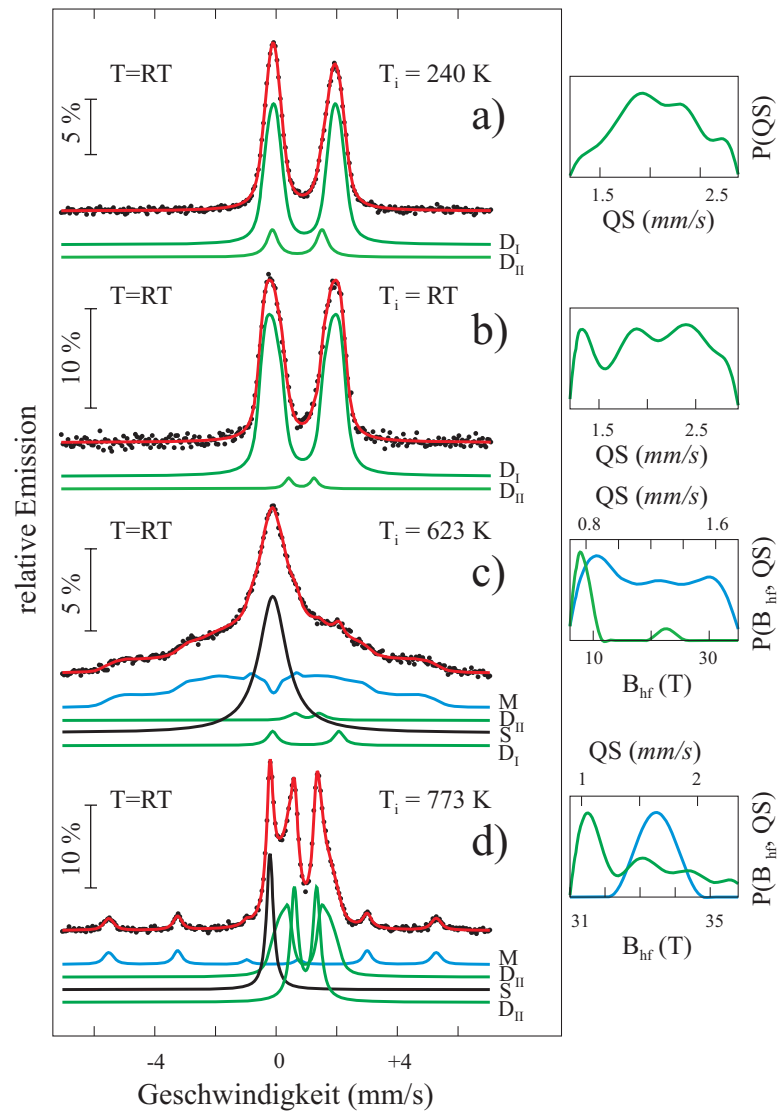


Abbildung D.5: Raumtemperatur CEM-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert bei a) 240 K, b) RT, c) 623 K und d) 773 K mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
240 K	D _I	1.04	Vert.	-	0.40	86.3(1.13)
	D _{II}	0.81	1.64	-	0.44	13.7(1)
RT	D _I	0.97	Vert.	-	0.30	94.5(1.12)
	D _{II}	0.92	0.83	-	0.38	5.5(1)
623 K	S	0.0	-	-	1.10	45.7(1)
	D _I	1.09	2.18	-	0.41	3.5(1)
	D _{II}	1.14	Vert.	-	0.35	1.8(1.41)
	M	0.00	-0.06	Vert.	0.30	49.0(1.41)
773 K	S	-0.09	-	-	0.27	18.1(1)
	D _I	1.05	Vert.	-	0.30	38.4(1)
	D _{II}	1.08	0.74	-	0.30	33.3(2.04)
	M	-0.01	0.00	Vert.	0.30	10.2(2.04)

Tabelle D.4: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren von TiO₂-Proben nach der Implantation mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ⁵⁷Fe bei 240 K, RT, 623 K und 773 K.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	D _I	0.97	Vert.	-	0.30	94.9(0.95)
	D _{II}	0.91	0.83	-	0.40	5.1(1)
773 K Temperung	S	0.0	-	-	0.60	27.7(1)
	D _I	0.90	2.39	-	0.44	15.1(1)
	D _{II}	1.08	1.38	-	0.74	39.4(1)
	M	0.04	0.12	Vert.	0.35	17.8(1.1)
823 K Temperung	S	0.0	-	-	0.61	28.0(1)
	D _I	0.92	2.44	-	0.40	13.3(1)
	D _{II}	1.15	1.32	-	0.40	15.1(1)
	M	-0.04	-0.12	Vert.	0.35	43.6(1.39)
923 K Temperung	S	0.0	-	-	0.82	19.5(1)
	D _I	0.93	2.32	-	0.47	8.7(1)
	D _{II}	1.03	1.32	-	0.84	10.0(1)
	M	0.00	-0.01	Vert.	0.35	61.7(1.40)

Tabelle D.5: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur implantierten und bei 773 K, 823 K und 923 K im Hochvakuum getemperten TiO₂-Proben.

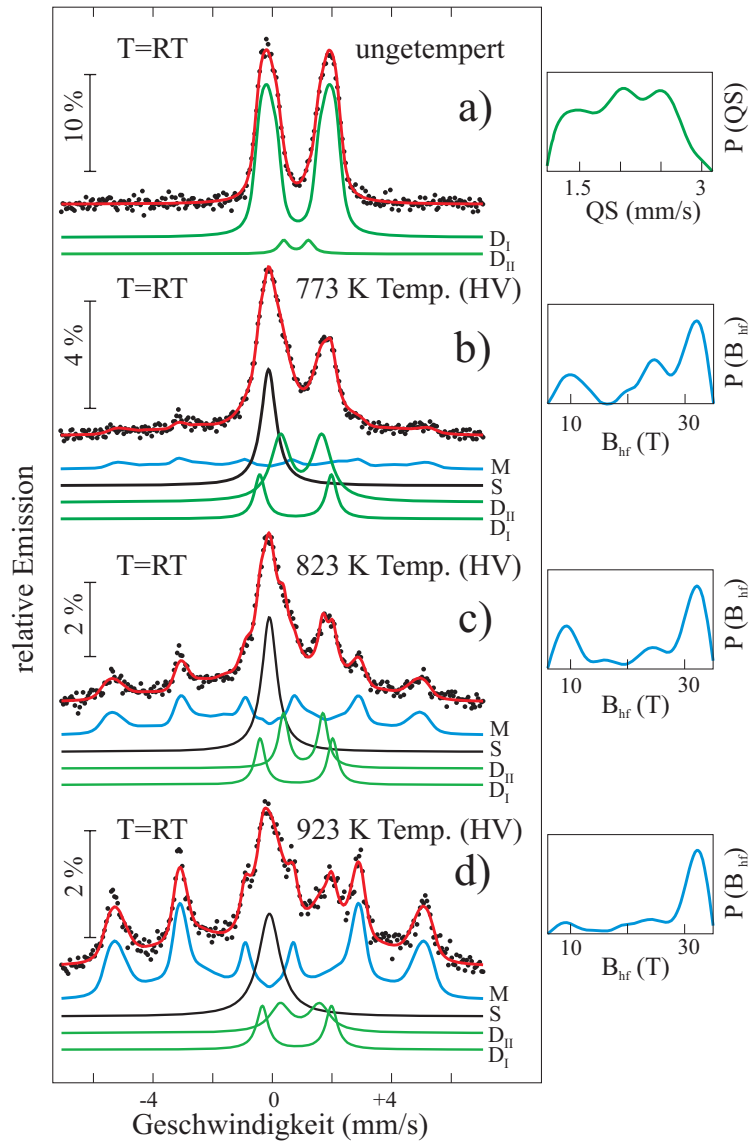


Abbildung D.6: RT-CEM-Spektren von TiO_2 -Proben, die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ bei Raumtemperatur implantiert wurden, a) im ungetemperten Zustand, b) getempert bei 773 K im HV, c) bei 823 K im HV und d) bei 923 K im HV.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	D_I	1.04	Vert.	-	0.40	86.3(1.13)
	D_{II}	0.81	1.64	-	0.44	13.7(1)
823 K Temperung (Luft)	D_{III}	0.27	0.53	-	0.42	49.4(5)
	D_{IV}	0.35	0.47	-	0.42	50.6(5)
823 K Temperung (HV)	S	0.0	-	-	0.34	9.6(1)
	D_I	0.94	2.33	-	0.40	38.8(1)
	D_{II}	1.05	1.46	-	0.40	26.0(1)
	M	-0.02	-0.01	Vert.	0.35	25.6(1.51)

Tabelle D.6: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 240 K implantierten und bei 823 K im Hochvakuum (HV) und an Luft getemperten TiO_2 -Proben.

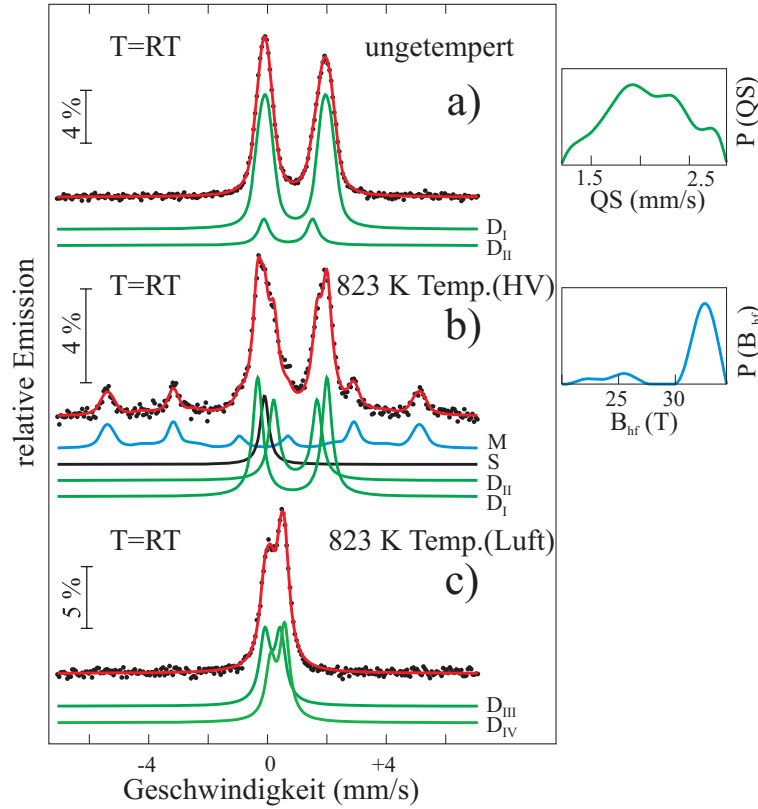


Abbildung D.7: Raumtemperatur CEM-Spektren einer TiO_2 -Probe, implantiert mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 240 K (a) im ungetemperten Zustand, (b) getempert bei 823 K an Luft und (c) getempert bei 823 K im Hochvakuum bei ca. 3×10^{-6} mbar.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.03	-	-	0.85	37.2(1)
	D_I	1.32	Vert.	-	0.40	4.7(1.14)
	D_I	1.40	2.00	-	0.40	1.5(1)
	M	-0.03	-0.02	Vert.	0.4	56.6(1.14)
723 K Temperung (Luft)	S	-0.07	-	-	0.80	30.1(1)
	D_{II}	1.07	0.76	-	0.37	25.1(1)
	D_{II}	1.22	1.34	-	0.75	29.4(1)
	M	-0.05	-0.27	Vert.	0.35	15.4(1.15)
773 K Temperung (Luft)	S	0.0	-	-	0.69	25.3(1)
	D_{II}	1.06	0.79	-	0.43	48.3(1)
	D_{II}	1.10	1.45	-	0.59	26.4(1)
823 K Temperung (Luft)	D_{IV}	0.42	0.31	-	0.51	100

Tabelle D.7: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 623 K implantierten und bei 723 K, 773 K und 823 K an Luft getemperten TiO_2 -Proben.

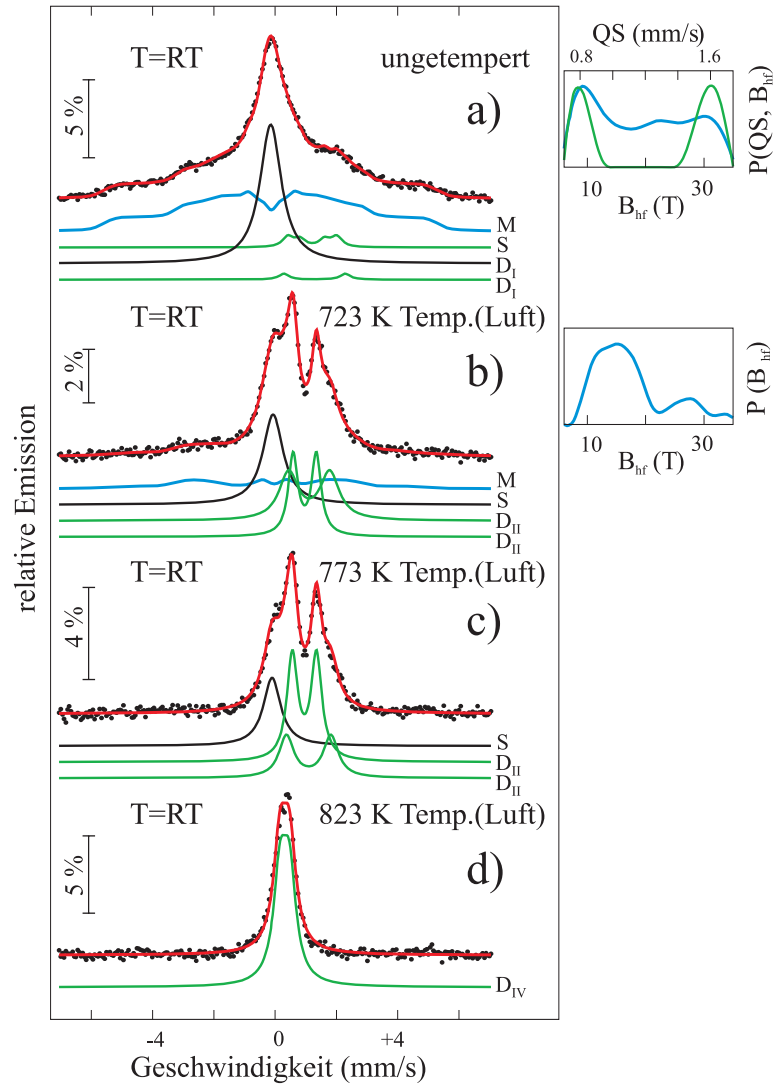


Abbildung D.8: Raumtemperatur CEM-Spektren einer TiO_2 -Probe, implantiert mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei 623 K a) im ungetemperten Zustand, b) getempert bei 723 K, c) getempert bei 773 K und d) getempert bei 823 K an Luft.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	S	-0.04	-	-	0.64	15.3(1)
	D_I	0.86	Vert.	-	0.40	87.4(1.40)
673 K Temperung (Luft)	S	-0.03	-	-	0.86	40.4(1)
	D_I	1.36	Vert.	-	0.40	13.6(1.38)
	D_{II}	1.47	1.55	-	0.32	8.3(1)
	M	0.0	-0.02	Vert.	0.30	37.7(1.38)
723 K Temperung (Luft)	D_{III}	0.35	0.73	-	0.66	51.2(2)
	M	0.38	-0.21	Vert.	0.3	48.8(1.45)
773 K Temperung (Luft)	D_{III}	0.32	0.55	-	0.62	44.5(1)
	M	0.59	0.23	50.49	0.24	55.5(1)

Tabelle D.8: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren der mit $\Phi = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei RT implantierten und bei 673 K, 723 K und 773 K an Luft getemperten TiO_2 -Proben.

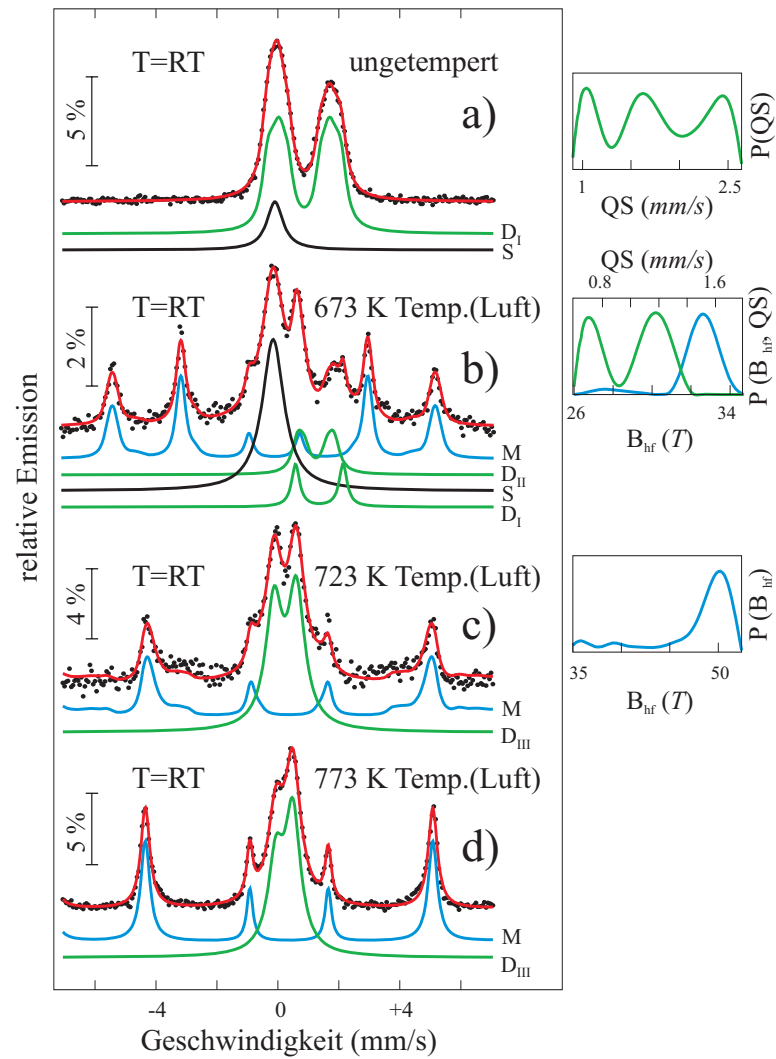


Abbildung D.9: Raumtemperatur CEM-Spektren einer TiO_2 -Probe, implantiert mit $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ bei RT a) im ungetemperten Zustand, b) getempert bei 673 K an Luft, c) getempert bei 723 K an Luft und d) getempert bei 773 K an Luft.

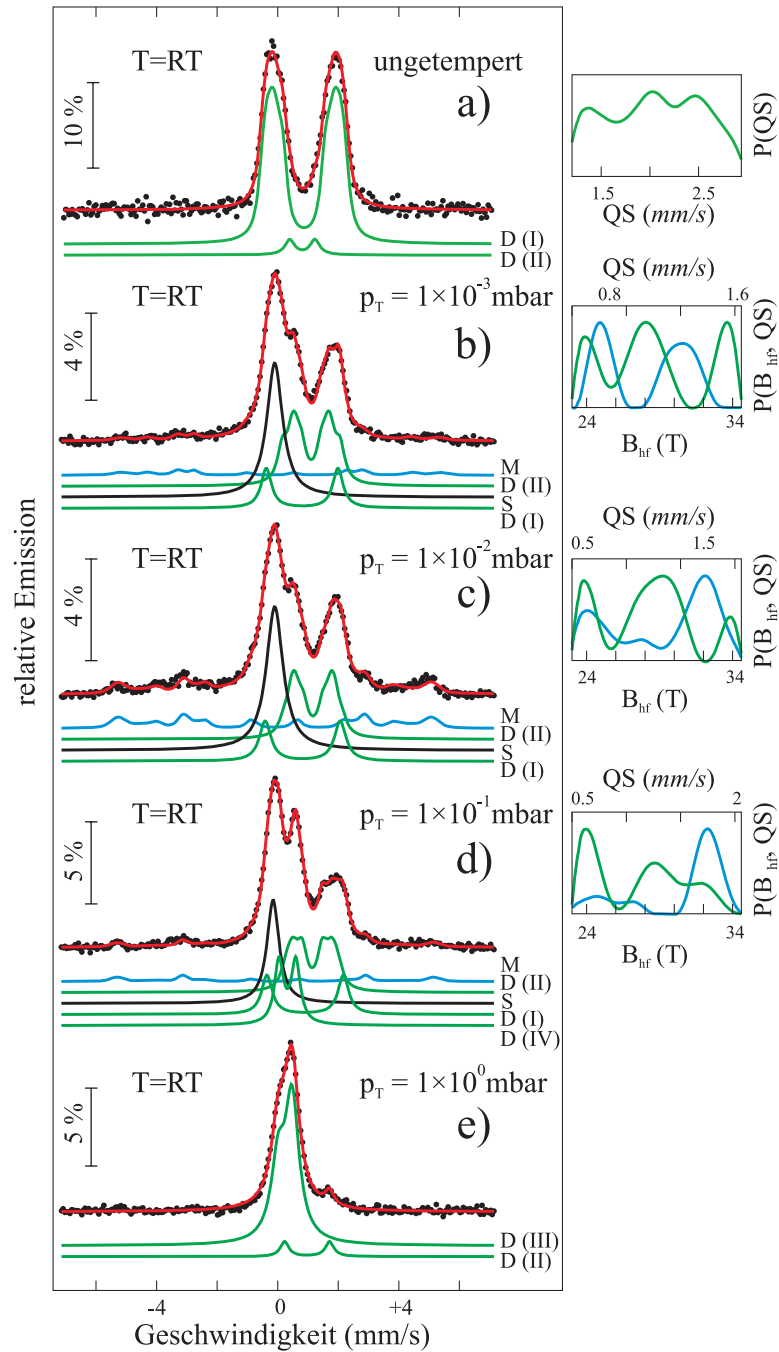


Abbildung D.10: Raumtemperatur CEM-Spektren von TiO_2 -Proben, implantiert bei RT mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^{57}\text{Fe}$ a) im unbehandelten Zustand und nach der Temperung bei b) $p_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, c) $p_T = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, d) $p_T = 1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ und e) $p_T = 1 \times 10^0 \text{ mbar}$.

Probe	Komponente	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [kOe]	Γ [mm/s]	A [%]
ungetempert	D_I	0.97	Vert.	-	0.30	94.5(1.12)
	D_{II}	0.92	0.83	-	0.38	5.5(1)
$p_T = 1 \times 10^{-3}$ mbar	S	0.0	-	-	0.63	38.1(1)
	D_I	0.91	2.37	-	0.42	14.9(1)
	D_{II}	1.21	Vert.	-	0.35	40.6(1.97)
	M	0.00	0.3	Vert.	0.30	6.4(1.97)
$p_T = 1 \times 10^{-2}$ mbar	S	0.0	-	-	0.67	38.0(1)
	D_I	0.93	2.48	-	0.47	17.0(1)
	D_{II}	1.27	Vert.	-	0.35	30.0(2.19)
	M	0.00	0.1	Vert.	0.30	17.0(2.19)
$p_T = 1 \times 10^{-1}$ mbar	S	-0.04	-	-	0.48	23.7(1)
	D_I	1.01	2.52	-	0.43	15.9(1)
	D_{II}	1.24	Vert.	-	0.35	32.8(2.46)
	D_{IV}	0.42	0.56	-	0.36	21.5(2.19)
	M	0.00	0.03	Vert.	0.30	6.1(2.46)
$p_T = 1 \times 10^0$ mbar	D_{II}	1.08	1.48	-	0.34	7.9(1)
	D_{III}	0.35	0.46	-	0.56	92.1(1)

Tabelle D.9: Hyperfeinparameter aus der Auswertung von CEM-Spektren einer TiO_2 -Probe nach der Implantation mit $\Phi = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe bei RT im a) ungetemperten Zustand und nach der Temperung bei verschiedenen Atmosphärendrücken p_T .

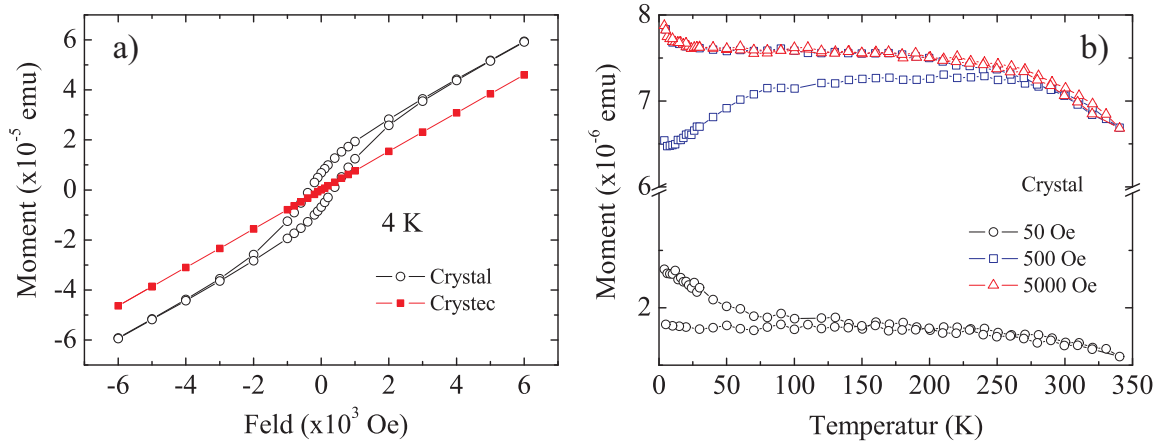


Abbildung D.11: a) Feldabhängige Moment-Messungen an TiO_2 -Substraten bezogen von Crystal GmgH & CrysTec GmbH, b) ZFC-FC-Messungen an der Crystal-Probe aufgenommen bei verschiedenen Felderstärken.

Anhang E

Publikationsliste

Publikationen

1. **G. Talut**, H. Reuther, A. Mücklich, F. Eichhorn, K. Potzger, *Nanocluster formation in Fe implanted GaN*, Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 161909
2. S. Zhou, K. Potzger, H. Reuther, **G. Talut**, F. Eichhorn, J. von Borany, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, *Crystallographically oriented magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by Fe implantation into ZnO*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007), 964-969
3. K. Potzger, W. Anwand, H. Reuther, S. Zhou, **G. Talut**, J. Fassbender, G. Brauer, W. Skorupa, *The effect of flash lamp annealing on Fe implanted ZnO single crystals*, J. Appl. Phys. **101** (2007), 033906
4. **G. Talut**, H. Reuther, F. Stromberg, S. Zhou, K. Potzger, F. Eichhorn, *Ferromagnetism in GaN induced by Fe ion implantation*, J. Appl. Phys. **102** (2007), 083909
5. K. Potzger, S. Zhou, H. Reuther, K. Kuepper, **G. Talut**, M. Helm, J. Fassbender, J. D. Denlinger, *Suppression of secondary phase formation in Fe implanted ZnO single crystals*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 062107
6. **G. Talut**, K. Potzger, A. Mücklich, S. Zhou, *Formation of metallic clusters in oxide insulators by means of ion beam mixing*, J. Appl. Phys. **103** (2008), 07D505
7. S. Zhou, K. Potzger, **G. Talut**, J. von Borany, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, *Using X-ray diffraction to identify precipitates in transition metal doped semiconductors*, Journal of Applied Physics **103** (2008), 07D530
8. S. Zhou, K. Potzger, **G. Talut**, H. Reuther, J. von Borany, R. Grötzschel, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, N. Volbers, M. Lorenz, T. Herrmannsdörfer, *Fe implanted ZnO: magnetic precipitates versus dilution*, J. Appl. Phys. **103** (2008), 023902

9. S. Zhou, K. Potzger, **G. Talut**, A. Shalimov, J. Grenzer, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, E. Cizmar, S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, *Crystallographically oriented Fe nanocrystals formed in Fe-implanted TiO₂*, J. Appl. Phys. **103** (2008), 083907
10. S. Zhou, K. Potzger, **G. Talut**, H. Reuther, K. Kuepper, J. Grenzer, Q. Xu, M. Helm, J. Fassbender, E. Arenholz, *Ferromagnetism of Fe implanted ZnO a phenomenon related to defects?*, J. Phys. D **41** (2008), 105011
11. S. Zhou, Q. Xu, K. Potzger, **G. Talut**, J. Fassbender, M. Vinnichenko, J. Grenzer, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, H. Schmidt, *Room temperature ferromagnetism in carbon-implanted ZnO*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008), 232507
12. **G. Talut**, H. Reuther, J. Grenzer, S. Zhou, *Origin of ferromagnetism in iron implanted rutile single crystals*, Hyperfine Interact. **191** (2009), 95-102
13. S. Zhou, E. Cizmar, K. Potzger, M. Krause, **G. Talut**, M. Helm, J. Fassbender, S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, H. Schmidt, *Origin of the ferromagnetism in defective TiO₂ single crystals*, Phys. Rev. B **79** (2009), 113201
14. A. Shalimov, K. Potzger, D. Geiger, H. Lichte, **G. Talut**, A. Misiuk, H. Reuther, F. Stromberg, S. Zhou, C. Baetz, J. Fassbender, *Fe nanoparticles embedded in MgO crystals*, J. Appl. Phys, **105**(2009), 064906; Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **19** (2009)13
15. S. Zhou, K. Potzger, Q. Xu, K. Kuepper, **G. Talut**, A. Shalimov, A. Mücklich, M. Helm, J. Fassbender, E. Arenholz, H. Schmidt, *Spinel ferrite nanocrystals embedded inside ZnO: magnetic, electronic and magneto-transport properties*, Physical Review B **80** (2009), 094409
16. **G. Talut** and J. Grenzer and H. Reuther and A. Shalimov and C. Baetz and D. Novikov and B. Walz, *In-situ observation of secondary phase formation in Fe implanted GaN annealed in low pressure N₂-atmosphere*, Appl. Phys. Lett., accepted
17. **G. Talut** and H. Reuther and J. Grenzer and A. Mücklich and A. Shalimov and W. Skorupa and F. Stromberg, *Spinodal decomposition and secondary phase formation in Fe-oversaturated GaN*, Phys. Rev. B, eingereicht
18. A. Shalimov, Shengqiang Zhou, Olga Roshchupkina, N. Jeutter, C. Bächtz, **G. Talut**, H. Reuther, and K. Potzger, *Multiple ferromagnetic secondary phases in Fe implanted yttria stabilized zirconia*, in Vorbereitung

Konferenzbeiträge

1. K. Potzger, S. Zhou, H. Reuther, F. Mücklich, **G. Talut**, J. Fassbender, T. Herrmannsdörfer, A. Bianchi, *Doping ZnO with Fe far from thermal equilibrium*, Vortrag, Magnetism and Magnetic Materials Conference, 30.10.-03.11.2005, San Jose, USA

2. K. Potzger, S. Zhou, H. Reuther, F. Mücklich, F. Eichhorn, **G. Talut**, T. Herrmannsdörfer, A. Bianchi, J. Fassbender, *Fe doped ZnO - a diluted magnetic semiconductor?*, Vortrag, 364. Heraeus Workshop on Nanoscale Magnets - Top-Down meets Bottom-Up, 04.-06.01.2006, Bad Honnef, Deutschland
3. K. Potzger, S. Zhou, G.Zhang, **G. Talut**, H. Reuther, F. Mücklich, A. F. Eichhorn, N. Schell, R. Grötzschel, W. Skorupa, M. Helm, W. Anwand, G. Brauer, J. Fassbender, *Diluted magnetic semiconductors created by non-equilibrium processing - new challenges for ion beams*,
 - Vortrag, IBMM 2006, 18.-22.9.2006, Taormina, Italy
 - Vortrag, EMRS Fall Meeting 2006, 04.-8.9.2006, Warschau, Poland
 - Fachbereichsseminar der AG W. D. Brewer, Freie Universität Berlin, 8.11.2006, Berlin, Deutschland
 - Eingeladener Vortrag, Fachbereichsseminar der AG B. K. Meyer, Universität Giessen, 2.2.2007, Giessen, Deutschland
 - Eingeladener Vortrag, Institutseminar des Physikalischen Instituts der Universität Karlsruhe, 6.11.2006, Karlsruhe, Deutschland
4. **G. Talut**, H. Reuther, F. Eichhorn, A. Mücklich, K. Potzger, *Magnetic, structural and electronic properties of Fe implanted GaN*, Vortrag, DPG-spring meeting of the Division Condensed Matter, EPS - 21st General Conference of the Condensed Matter Division, 26.-31.03.2006, Dresden, Deutschland
5. **G. Talut**, H. Reuther, F. Eichhorn, A. Mücklich, K. Potzger, F. Stromberg, S. Zhou, *Magnetic and structural properties of Fe implanted GaN*, Poster, Sixth Workshop on Mössbauer Spectroscopy, 07.-11.06.2006, Seeheim, Deutschland
6. K. Potzger, W. Anwand, H. Reuther, S. Zhou, **G. Talut**, J. Fassbender, G. Brauer, W. Skorupa, *The effect of flash lamp annealing on Fe implanted ZnO single crystals*, Vortrag, 71. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, 26.-30.3.2007, Regensburg, Germany
7. **G. Talut**, H. Reuther, F. Stromberg, S. Zhou, K. Potzger, F. Eichhorn, *Ferromagnetism in GaN induced by Fe ion implantation*,
 - Poster, Nanospintronic Design and Realization 2007, 21.-25.05.2007, Dresden, Germany
 - Poster, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 14.-19.10.2007, Kanpur, India
8. **G. Talut**, *Ionen in der Materialforschung und verdünnte magnetische Halbleiter*, Vortrag im Rahmen der Vorlesung zur Oberflächentechnik, 04.05.2007, Wildau, Deutschland

9. S. Zhou, K. Potzger, **G. Talut**, J. von Borany, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, *Using X-ray diffraction to identify precipitates in transition metal doped semiconductors*,
 - Vortrag, 52nd Conference on Magnetism and Magnetic Materials and InterMag Conference, 05.-09.11.2007, Tampa, United States
 - Vortrag, DPG Spring Meeting 2008, 24.-29.02.2008, Berlin, Germany
10. **G. Talut**, H. Reuther, S. Zhou, K. Potzger, *Phase change in Fe implanted rutile TiO₂ after thermal treatment*, Poster, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 14.-19.10.2007, Kanpur, India
11. **G. Talut**, H. Reuther, S. Zhou, K. Potzger, *Correlation between magnetic properties and lattice site location of Fe implanted TiO₂ at different temperatures*, Vortrag, 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, 05.-09.11.2007, Tampa, Florida, USA
12. K. Potzger, S. Zhou, **G. Talut**, K. Kuepper, H. Reuther, A. Mücklich, J. Grenzer, M. Helm, J. Fassbender, H. Schmidt, Q. Xu, Lorenz, M., *The truth about ferromagnetic ZnO*, eingeladener Vortrag, 72. Jahrestagung der DPG und DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, 25.-29.2.2008, Berlin, Germany
13. **G. Talut**, H. Reuther, F. Stromberg, S. Zhou, K. Potzger, J. Grenzer, A. Mücklich, F. Eichhorn, *Search of the origin of ferromagnetism in DMS*, eingeladener Vortrag, Condensed Matter Seminar, University of Central Florida, 12.11.2007, Orlando, Florida, USA
14. **G. Talut**, H. Reuther, J. Grenzer, S. Zhou, *Origin of ferromagnetism in iron implanted rutile single crystals*, Poster, International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, 17.-22.08.2008, Budapest, Hungary
15. **G. Talut**, H. Reuther, J. Grenzer, C. Baetz, D. Novikov, B. Walz, *On the formation of secondary phases in Fe implanted GaN*, Vortrag, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) 2009, 22.-27.03.2009, Dresden, Deutschland
16. S. Zhou, Q. Xu, K. Potzger, **G. Talut**, J. Fassbender, M. Vinnichenko, J. Grenzer, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, H. Schmidt, *Room temperature ferromagnetism in carbon-implanted ZnO*, Vortrag, DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) 2009, 22.-27.03.2009, Dresden, Germany
17. A. Shalimov, K. Potzger, D. Geiger, H. Lichte, **G. Talut**, A. Misiuk, H. Reuther, F. Stromberg, S. Zhou, C. Baetz, *Fe nanoparticles embedded in MgO crystals*, Vortrag, DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) 2009, 22.-27.03.2009, Dresden, Germany

18. **G. Talut**, H. Reuther, J. Grenzer, C. Baetz, D. Novikov, B. Walz, *Repeatable phase change in Fe implanted GaN Induced by multi-annealing in reduced atmosphere*, Poster, International Conference on the Applications of the Mössbauer effect ICAME 09, 19.-24.07.2009, Wien, Austria
19. S. Zhou, E. Cizmar, K. Potzger, M. Krause, **G. Talut**, M. Helm, J. Fassbender, S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, H. Schmidt, *Origin of the ferromagnetism in defective TiO₂ single crystals*, Poster, International Conference on Magnetism, 26.-31.07.2009, Karlsruhe, Germany

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich bei allen, deren Mitarbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch wenn nicht alle auf dieser Seite aufgeführt sind, weiß ich ihre Hilfestellung zu schätzen und bedanke mich recht herzlich.

- Herrn Prof. Dr. W. Möller danke ich unter anderem dafür, dass er es ermöglicht hat, diese Arbeit in seinem Institut fertigzustellen, wertvolle Diskussion der Ergebnisse und für seine stets freundliche Unterstützung während dieser Zeit
- Frau Prof. Dr. Richter für die freundliche Unterstützung der Promotion
- Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Reuther, der mich mit gutem Rat und Tat, auf eine offene, geduldige, und freundschaftliche Weise betreut hat und für die wertvollen Diskussionen. Danke für die Einführung in die Mößbauer- und Auger-Elektronen-Spektroskopie und die zahlreichen Messungen
- Besten Dank Herrn Dr. Grenzer, für die Ausbildung und die tatkräftige Unterstützung in Sachen Röntgenbeugung, kritische Diskussionen und vieles andere. Ein Dankeschön an Herrn Dr. F. Eichhorn, Herrn Dr. D. Novikov und Frau A. Scholz für die XRD-Messungen und nette Diskussionen
- Herrn Dr. J. von Borany für die freundliche Unterstützung und die Schaffung eines angenehmen Arbeitsklimas
- Einen herzlichen Dank an Herrn Dr. A. Mücklich für die TEM-Untersuchungen und für seine Hilfsbereitschaft. Danke an Frau M. Missbach und Frau A. Kunz für die schwierige Probenpräparation
- Ich bedanke mich bei Herrn Dr. R. Grötzschel für die Hilfe bei RBS, Herrn R. Weidauer für die technische Unterstützung, Frau E. Quaritsch und S. Probst für die AES-Messungen und bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die schnelle Integration in das Kollektiv und die Toleranz, die ich sehr schätze. Ich danke auch den anderen Mitarbeitern der Instituts für die Ionenimplantation, Blitzlampentemperatur usw.
- Ich danke Herrn F. Stromberg für die Mößbauer-Untersuchungen und für die wertvollen Diskussionen
- Prof. Dr. W. Keune bin ich für seine hilfreichen Hinweise und Korrekturen sehr dankbar. Außerdem danke ich ihm und seiner lieben Gattin für die außergewöhnliche Gastfreundschaft
- Danke an Herrn Dr. K. Potzger, Herrn Dr. S. Zhou und Herrn Dr. A. Shalimov für die Hilfe und Diskussionen bei Fragestellungen zu DMS und Magnetismus
- Danke an Frau Prof. Dr. A. Bonanni & Co für GaN-Proben und die Zusammenarbeit
- Zuletzt, aber auch am meisten will ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meiner lieben Ehefrau bedanken, die in allen Zeiten zu mir gestanden haben

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Postfach 510119, 01314 Dresden, angefertigt.

Die wissenschaftlicher Betreuung erfolgte durch Prof. Dr. Wolfhard Möller.

Ich versichere, an keiner Institution, auch nicht im Ausland, jemals den Antrag auf Eröffnung eines Promotionsverfahrens gestellt zu haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden an.

Dresden, den 02.03.2009 Unterschrift:

