

Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
Institut für Physik
Experimentalphysik IV



Einfluss von Versetzungen und Punktdefekten auf die elektronischen Eigenschaften von heteroepitaktischem Diamant

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.
eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Theodor Grünwald

Augsburg, Oktober 2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Manfred Albrecht
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ferdinand Haider

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Diamant und weitere Kohlenstoffallotrope	5
2.1.1	Eigenschaften von Diamant	5
2.1.2	Anwendungsmöglichkeiten	6
2.1.3	Weitere Kohlenstoffmodifikationen	7
2.2	Synthese von Diamant	9
2.2.1	Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT)	10
2.2.2	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	11
2.3	Defekte in Diamant	15
2.3.1	Chemische Punktdefekte und Defektcluster	16
2.3.2	Versetzungen	19
2.4	Strahlungsdetektoren	22
2.4.1	Ionisationskammern	22
2.4.2	Halbleiterdetektoren	24
2.5	Diamantelektronik	26
2.5.1	Elektronische Eigenschaften von Diamant	27
2.5.2	Dotierung und surface transfer doping	32
2.5.3	Elektronikbauteile aus Diamant	33
3	Probenherstellung	35
3.1	Synthese der heteroepitaktischen Diamantkristalle auf Ir/YSZ/Si(001) .	35
3.2	Probenpräparation für elektrische Messungen	37
4	Methoden	45
4.1	Spektroskopische Methoden	46
4.1.1	Photolumineszenz (PL)	47
4.1.2	Kathodolumineszenz (CL)	48
4.1.3	Elektronenspinresonanz (ESR)	50
4.2	Optische Pump-Probe Experimente	52
4.2.1	Induzierte Absorption	52

4.2.2	Laser induzierte transiente Gitterspektroskopie	52
4.3	Elektrische Messungen an Diamant	54
4.3.1	Dunkelstrommessung	54
4.3.2	Röntgen-induzierte Photoströme	55
4.3.3	Thermisch stimulierte Ströme (TSC)	60
4.3.4	Persistente Photoströme (PPC)	63
4.4	Leitfähigkeitsmessung mit Surface Acoustic Wave (SAW) Bauteilen . . .	63
5	Ergebnisse	67
5.1	Defekt-Charakterisierung	67
5.1.1	Versetzungsdichte und Kristallqualität	68
5.1.2	Punktdefekt-Konzentrationen von Silizium, Bor und Stickstoff .	69
5.2	Pump-Probe Experimente	74
5.2.1	Messung der Rekombinationslebensdauer mittels Induzierte Ab- sorption (IA)	75
5.2.2	Messung der Diffusivität mittels LITG Technik	75
5.3	Elektrische Transportmessungen	80
5.3.1	TCT Messungen	80
5.3.2	CCE Messungen	82
5.3.3	Homogenität der Proben	87
5.4	Experimentell bestimmte Einfangquerschnitte	90
5.4.1	Einfangquerschnitt für Elektronen an Versetzungen aus Diffusi- onsmessungen	91
5.4.2	Einfangquerschnitt für Ladungsträger an Versetzungen aus Trans- portmessungen	93
5.4.3	Einfangquerschnitt von B^- (σ_{B^-})	95
5.5	Modellierung des Photoconductive Gain	96
5.5.1	Literaturwerte und Erklärungen	97
5.5.2	Vorherrschende Prozesse und Modell	98
5.5.3	Ratengleichungen und Neutralitätsbedingung	100
5.5.4	Modellierung des Gains als Funktion der Konzentrationen von Stickstoff und Bor	105
5.5.5	Gain als Funktion weiterer Parameter	107
5.5.6	Grenzen und Unsicherheiten des Modells	111
5.6	Dunkel- und Photostrommessungen	115
5.6.1	Strom-Spannungs-Charakteristik	115
5.6.2	Dosisabhängigkeit des Detektorsignals	122
5.6.3	Anstiegs- und Abklingverhalten der Photoströme	124

5.7	Messungen mit SAW Verzögerungsstrecken	130
5.7.1	Änderung der SAW Ausbreitungsgeschwindigkeit	131
5.7.2	Photoleitfähigkeit als Funktion des Kompensationsverhältnisses	132
5.8	Thermisch stimulierte Ströme (TSC)	135
5.8.1	TSC Spektren	135
5.8.2	Aktivierungsenergie	142
6	Zusammenfassung	147
A	Anhang	151
A.1	Liste der Abkürzungen	151
A.2	Materialgrößen von Diamant	152
A.3	Dosisleistung - Tabellen und Datenblätter	153
A.4	Driftgeschwindigkeit	157
A.5	Reproduzierbarkeit der TSC Untersuchungen	158
A.6	UV-VIS induzierte Photoströme	160
	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Schon seit Jahrtausenden ist Diamant ein begehrter Schmuckstein. Heute kommt ihm wegen seiner bemerkenswerten physikalischen, chemischen und mechanischen Materialeigenschaften eine herausragende Bedeutung in der Spitzentechnik zu. Durch die Möglichkeit Diamant auch synthetisch herzustellen konnten sich verschiedenste Anwendungsfelder in Forschung und Industrie etablieren.

Allem voran ist die Anwendung als Schneid- und Beschichtungsmaterial zu nennen. Die extreme Härte und chemische Beständigkeit des Diamant ermöglichen die Herstellung verschleißarmer Schneidwerkzeuge, die zudem gegen chemische Einflüsse wie Säuren oder Laugen unempfindlich sind. Skalpellklingen für den medizinischen Bereich können aus einkristallinem Diamant hergestellt werden. Ihre Schneidkanten besitzen minimale Radien unter zehn Nanometer [1, 2]. Neben der ultimativen Schärfe kommen in diesem Anwendungsbereich die Vorteile der chemischen und thermischen Beständigkeit hinzu. Sie ermöglichen eine unproblematische Sterilisierung chirurgischer Instrumente. Aufgrund seines nicht magnetischen Charakters eignen sich solche Werkzeuge auch zum Einsatz in Magnetfeldbereichen wie zum Beispiel bei Magnetresonanztomographie unterstützten Operationen.

Ein im weiteren Sinn der Medizin zuzuordnender Bereich ist die klinische Dosimetrie. Die Gewebeäquivalenz und Strahlungshärte machen Diamant zu einem hervorragenden Detektormaterial. Die Strahlungsdetektoren werden zur Überprüfung und Kalibrierung von medizinischen Untersuchungsgeräten (z.B. Computertomographen) oder Bestrahlungsgeräten aus der Krebstherapie genutzt. Kommerziell erhältlich ist dazu der microDiamond Detektor der Firma PTW.

Ein weiteres Anwendungsgebiet könnte in Zukunft der Bereich der Leistungselektronik sein. Hier kann Diamant aufgrund seiner großen Bandlücke in Kombination mit seiner außergewöhnlichen Wärmeleitfähigkeit andere moderne Materialien wie SiC oder GaN ersetzen. Damit kommt Diamant als Basis für zukünftige Anwendungen im Bereich der Energieübertragung oder Elektromobilität in Frage, wo Silizium aufgrund seiner geringeren Bandlücke und damit geringeren Durchbruchfeldstärke bereits an seine Grenzen stößt.

Für die Nutzung von synthetischem Diamant in Elektronikanwendungen sind prinzipiell zwei Faktoren entscheidend. Einerseits werden Substratgrößen von mindestens vier Zoll benötigt, um gängige Prozesse der Halbleiterindustrie zu adaptieren. Hier

hat sich die heteroepitaktische MWPCVD-Synthese (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) als erfolgversprechendster Weg bereits herauskristallisiert. Der zweite entscheidende Faktor ist die Materialqualität. Neben einer kontrollierten p und n-Dotierung spielt die Unterdrückung verschiedener Defekte wie unerwünschter Fremdatome oder Versetzungen eine wichtige Rolle. Zur Herstellung geeigneter Diamantsubstrate für elektronische Anwendungen ist dafür zunächst zu klären inwiefern die verschiedenen Defekte, respektive unerwünschte Fremdatome wie Stickstoff und Silizium sowie Versetzungen die Leistungsfähigkeit etwaiger Elektronikbauteile limitieren.

An diesem Punkt setzen die Untersuchungen diese Arbeit an. Aufbauend auf ersten Ergebnissen aus der Arbeit meines Vorgängers Michael Mayer [3], wurden Punktdefektkonzentrationen teils auf sub-ppb-Niveau bestimmt und mit den Daten verschiedener Ladungsträger-Transportmessungen korreliert. Gleiches gilt für die Korrelation mit der Versetzungsdichte. Übergeordnetes Ziel ist es dabei, den Zusammenhang zwischen den in Diamant enthaltenen Defekten und der Limitierung elektrischer Transportgrößen, zu klären.

Alle wesentlichen Untersuchungen finden dabei an den Probenserien MFAIX394, MFAIX438 sowie einer weiteren Einzelprobe MFAIX484 statt. Die Probenserien bieten den Vorteil, Kristalle mit definierter Versetzungsdichte über einen großen Wertebereich untersuchen zu können, die aus jeweils einem einzigen CVD Prozess stammen. Der direkte Vergleich der verschiedenen Proben erlaubt es zum einen den drastischen Einfluss chemischer Verunreinigungen, selbst in sup-ppb Konzentrationen, auf die elektronischen Eigenschaften der Diamantkristalle zu bestimmen. Zum anderen können damit erstmals Querschnitte für den Einfang von freien Ladungsträgern durch Versetzungen experimentell ermittelt werden.

Die Arbeit ist dabei folgendermaßen gegliedert: Nach einer kurzen Einführung in verschiedene Grundlagen werden die Probenpräparation und die wichtigsten Messmethoden zur Defektcharakterisierung und Bestimmung der elektrischen Eigenschaften beschrieben. Die Auswertung der Ergebnisse beginnt mit der Analyse der Punktdefektkonzentrationen und der Versetzungsdichte. Anschließend wird der Einfluss dieser Defekte auf den Transport und die Lebensdauer von Elektronen bzw. Löchern untersucht (vgl. Kap 5.1 ff.).

Kapitel 5.5 widmet sich der Thematik Photostrommessungen an Diamant. Eine Vielzahl von Berichten in der Literatur hat das Phänomen des Photoconductive Gain G und seine Variation über viele Größenordnung beschrieben ohne seine Ursachen klar benennen zu können. In diesem Teil der Arbeit wird zunächst ein einfaches Modell vorgestellt, das die Konzentrationsverhältnisse zwischen Bor und Stickstoff als entscheidende Parameter für eine umfangreiche Simulation definiert und damit den kompletten

Wertebereich von publizierten Gain Werten nachbilden kann. Experimentelle Photostrommessungen an den Probenserien belegen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie bei hohen Gain Werten. Die signifikanten Abweichungen bei niedrigen Gain Werten können schlüssig auf den zunehmenden Einfluss weiterer Defekte zurückgeführt werden. Messungen zur Dynamik der Photostromänderungen bei Schaltvorgängen können in analoger Weise erklärt werden. Hier zeigt sich auch der Einfluss der Versetzungen, für dessen Mechanismus wiederum ein Modell vorgeschlagen wird.

Bei der Messung der Leitfähigkeitsänderung mit Oberflächenwellenbauelementen konnte eine ähnliche Dynamik festgestellt werden [4]. Zur Beschreibung der Leitfähigkeit wird das Simulationsmodell entsprechend angepasst.

Kapitel 5.8 beschreibt die Messung thermisch stimulierter Ströme (TSC) zur Ermittlung von Fallenzuständen in denen die Ladungsträger eingefangen werden können. Dazu werden alle Proben erneut mit alternativen Elektroden (Kammstrukturen für Messungen in der Probenebene) ausgestattet. Nach Bestrahlung mit hochenergetischem UV Licht über der Bandlücke des Diamant zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und dem Füllen von Fallenzuständen werden lineare Temperaturrampen zwischen 100 und 750 K gefahren und die Änderung der Leitfähigkeit aufgezeichnet. Die Analyse der TSC Spektren zeigt ein dominierendes Niveau mit einer Aktivierungsenergie von 0,85 eV sowie Hinweise auf weitere Zustände mit niedrigerer Energie. Die Resultate der TSC Spektren runden die Ergebnisse aus den anderen Charakterisierungsmethoden ab.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Eigenschaften und einige Anwendungsmöglichkeiten von Diamant und seinen Allotropen. Neben der Synthese von Diamant und der Diskussion möglicher Defekte liegt der Schwerpunkt auf den elektrischen Eigenschaften und dem Anwendungsfeld der Strahlungsdetektoren.

2.1 Diamant und weitere Kohlenstoffallotrope

Trotz der Gemeinsamkeit, dass Diamant und Graphit aus reinem Kohlenstoff bestehen, unterscheiden sich ihre physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften fundamental.

Graphit ist beispielsweise sehr weich, während Diamant extreme Härte zeigt. Graphit ist elektrisch leitend, Diamant hingegen ein hervorragender Isolator. Der optisch transparente Diamant ist sozusagen das Gegenstück des schwarzen und intransparenten Festkörper Graphit.

2.1.1 Eigenschaften von Diamant

Diamant hat zahlreiche herausragende Materialeigenschaften, in denen er zum Teil alle anderen Festkörper übertrifft. Dies gilt für materialwissenschaftliche Größen wie zum Beispiel die Härte oder das E-Modul ebenso wie für optische, chemische und elektrische Eigenschaften. Zu nennen sind hier die extreme Härte, die große elektrische Durchschlagfestigkeit und der breite Wellenlängenbereich hoher optischer Transparenz. Letzterer reicht vom mittleren UV-C Bereich bis in den Infrarotbereich. Von technischem Interesse ist auch die hervorragende Wärmeleitfähigkeit phononischen Ursprungs, die selbst die hohe Wärmeleitung gängiger Metalle wie Kupfer deutlich übertrifft [5]. Eine Übersicht über die relevantesten Größen findet sich in Anhang A.2.

Strukturell ist Diamant durch seine tetraedrische Koordination der Atome mit einem Bindungswinkel von $109,47^\circ$ geprägt. Alle Kohlenstoffatome liegen sp^3 -hybridisiert vor [6]. Der Kohlenstoff kristallisiert in der kubischen Diamantstruktur mit Raumgruppe No. 227; $Fd\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter von $a = 3,5668 \text{ \AA}$, wobei die Einheitszelle acht Atome enthält. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt $154,45 \text{ pm}$ [7, 8]. Die Existenz einer sp^3 gebundenen hexagonalen Struktur (Lonsdaleit) ist nach wie vor

umstritten. Sie beruht nach neueren Untersuchungen möglicherweise auf fehlgeordnetem kubischen Diamant [9].

2.1.2 Anwendungsmöglichkeiten

Aus den besonderen Eigenschaften von Diamant ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten.

Die chemische Beständigkeit und optische Durchlässigkeit ermöglicht die Nutzung als Fenstermaterial in aggressiven Umgebungen [10]. Insbesondere bei hohen Leistungsdichten (z.B. Laser), kommen Fenster aus Diamant zum Einsatz [11]. Ein prominentes Anwendungsbeispiel ist die Mikrowelleneinkopplung im niedrigen Megawattbereich zum Heizen des Plasmas in Fusionsreaktoren [12]. Im selben Kontext jedoch mit weit geringerer Leistungsdichte ist die Nutzung als CO₂-Laserinterferometriefenster am Tokamak Fusionsreaktor JT60-U zu nennen [13].

Bei kommerziellen Infrarotspektrometern ist typischerweise eine ATR Einheit (attenuated total reflection) aus Diamant ein Standardzusatz. Sein großer Brechungsindex und die Transparenz über einen großen Wellenlängenbereich ermöglicht Messungen vieler flüssiger und fester Proben. Die chemische Beständigkeit und Härte des Diamant sind weitere positive Nebeneffekte und bieten, insbesondere was die Langlebigkeit betrifft, Vorteile gegenüber anderen infrarotdurchlässigen Materialien [14].

Aufgrund seiner Verschleißfestigkeit, Härte und Schleifbarkeit in definierte Kristallrichtungen eignet sich einkristalliner Diamant auch hervorragend für hoch präzise Schneidwerkzeuge. Die Standfestigkeit und Präzision der Schneidklinge übertrifft Werkzeuge aus alternativen Schneidstoffen [15]. Hauptanwendungsbereich ist hier die Bearbeitung besonders harter Werkstoffe wie Keramiken und die Ultra-Präzisionsbearbeitung beispielsweise von Brillen oder Laserspiegeln [16, 17].

Wegen seiner Strahlungshärte und den hohen Werten für die Ladungsträgermobilitäten ist die Verwendung als Detektormaterial für ionisierende Strahlung naheliegend. Dies trifft sowohl für Detektoren in der Elementarteilchenphysik an Großforschungseinrichtungen als auch den medizinischen Bereich zu, wo die Gewebeäquivalenz und die chemische Beständigkeit zusätzliche Vorteile bietet [18]. Der microDiamond Sensor der Firma PTW belegt die kommerzielle Tauglichkeit solcher Detektoren.

Aktuell gibt es starke Bemühungen Diamant auch als aktives Halbleitermaterial für Hochleistungselektronik im Zusammenhang mit der Energiewende (Energieübertragungsnetze sowie Elektromobilität) zu nutzen. Die Ladungsträgermobilitäten sowie die große Durchbruchfeldstärke lassen einen erheblichen Performancegewinn gegenüber Halbleitertechnik auf Siliziumbasis erwarten [19]. Bereits im Einsatz ist Diamant als passives Halbleitermaterial d.h. als Wärmespreizer für die effiziente Kühlung

aktiver Elektronikbauelemente z.B. aus GaN. Ähnliche Bestrebungen gibt es auch für Halbleiter auf Ga_2O_3 Basis [20].

Im Forschungskontext gab es Bestrebungen, Einkristalle von Diamant mit definierter Mosaikbreite als Monochromator für Neutronen zu verwenden. Dabei macht man sich die exzellenten Reflektionseigenschaften von Diamant für thermische und heiße Neutronen zunutze. Die deutliche höhere Reflektivität von Diamantmosaikkrystallen im Vergleich mit etablierten Monochromatormaterialien wie Kupfer oder Germanium hilft dabei die äußerst niedrigen Neutronenflüsse für Messungen besser zu nutzen [21, 22].

2.1.3 Weitere Kohlenstoffmodifikationen

Das leichteste Element der vierten Hauptgruppe ist der Kohlenstoff (C) mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Augenscheinlich würde man von einer Zweibindigkeit ausgehen, die sich jedoch nur sehr selten, beispielsweise in Carbenen, zeigt. Durch unterschiedliche Hybridisierung ist es ihm möglich verschiedenste Moleküle bzw. Kristalle zu bilden. Der tetraedrische Fall (sp^3 -Hybridisierung) von Diamant wurde bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert. Planare bzw. lineare Symmetrie ergibt sich durch sp^2 - und sp -Hybridisierung. Liegen alle Bindungsorbitale sp^3 hybridisiert vor gibt es lediglich Einfachbindungen. Mehrfachbindungen entstehen durch nicht hybridisierte p -Orbitale, die dann π -Bindungen zusätzlich zu den bestehenden σ -Bindungen ausbilden [7]. Die Bindungsenergie im vierbindigen Fall, wie er in Diamant vorkommt, beträgt 7,346 eV/Atom [23] was verglichen mit den anderen Vertretern der vierten Hauptgruppe (Si: 4,64 eV/Atom, Ge: 3,87 eV/Atom) sehr groß ist [6].

Graphit und Graphen

„Normaler“, thermodynamisch stabiler, hexagonaler Graphit kristallisiert in Raumgruppe No. 194; $P6_3/mmc$ mit den Gitterparametern $a = 2.4617(2)$ Å und $c = 6.7106(4)$ Å [24]. Es handelt sich dabei um eine hexagonale Schichtstruktur mit ebenen Schichten aus trigonal koordinierten Kohlenstoffatomen in $ABAB$ Stapelfolge [6, 7].

Die Bindungsenergie in Graphit fällt mit rund 7,374 eV/Atom [23] etwas größer aus als die von Diamant. Zwischen Atomen benachbarter Lagen beträgt sie jedoch lediglich 0,07 eV/Atom [6]. Die im Vergleich leicht größere Bindungsenergie erklärt die thermodynamische Stabilität von Graphit gegenüber Diamant unter Normalbedingungen. Der Vergleich beider Kohlenstoffmodifikationen anhand ihrer Bindungsenergien lässt jedoch kaum Schlüsse auf die Stabilität und Materialeigenschaften zu, da beide Strukturen kristallographisch sowie elektronisch zu verschieden sind. Eine detaillierte Betrachtung zu diesem elementarem Problem findet sich in [25].

Eine weitere thermodynamisch weniger stabile Form des Graphits ist der rhomboedrische Graphit (Bildungsenthalpie etwa 0,6 kJ/mol größer [7]). Er gehört der Raumgruppe No. 166; $R\bar{3}m$, mit Gitterparametern $a = 2,566 \text{ \AA}$ und $c = 10,062 \text{ \AA}$ an [26]. Es handelt sich dabei um eine Stapelreihenfolge von $ABCABC$, die bei erhöhter Temperatur in die $ABAB$ Stapelung übergeht. Die einzelnen Schichten sind identisch zum hexagonalen Graphit aufgebaut.

Betrachtet man lediglich eine solche alleinstehende Schicht, so spricht man von Graphen, einem Material das gerade eine Atomlage dick ist. Von besonderem Interesse sind hier die elektronischen Eigenschaften. Geht man vom üblichen quadratischen Anstieg der Energie mit dem Wellenvektor für freie Elektronen aus, zeigt sich bei Graphen ein linearer Verlauf. Es gilt folglich $E \propto k$ anstelle vom üblichen $E \propto k^2$. Die Elektronen in Graphen verhalten sich demnach wie relativistische Teilchen ohne Masse [27]. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass Graphen eine größere Zugfestigkeit als Diamant besitzt. Dies macht es interessant in der Form von Kohlefasern oder als Kompositmaterial, um die Eigenschaften von Kunststoffen (z.B. PMMA und PVA) zu verbessern [28].

Fullerene und Nanoröhrchen

Rollt man die Graphenebenen auf, so entstehen Röhren, charakterisiert durch Radius und Chiralitätswinkel. Von letzterem hängen auch die elektrischen Eigenschaften ab. Verformt man die Ebenen weiter so können geschlossene dreidimensionale Strukturen entstehen. Dabei sind einige Sechsringe durch Fünfringe zu ersetzen. Das prominenteste dürfte das C_{60} -Fulleren sein, das strukturell identisch mit einem Fußball ist.

Aus Anwendungssicht sind Fullerene für organische Solarzellen von Interesse. Sie stellen eine Art Bindeglied zwischen organischer und anorganischer Chemie dar. Ihre Funktion in Solarzellen ist der Einsatz als Akzeptormaterial, dass sich wegen seiner niedrigen Reorganisationsenergie bei Elektronentransferreaktionen [7] sowie großer Elektronenaffinität und -Leitfähigkeit [29] besonders eignet. Für die Forschung in Medizin und Pharmazie sind Fullerene ebenfalls von großer Bedeutung. Nach Funktionalisierung, um Wasserlöslichkeit zu erreichen, können sie als Basis für anti-virale Medikamente genutzt werden. Beim Andocken des Moleküls an ein Virusprotein können beispielsweise dessen Reproduktionseigenschaften eingeschränkt werden [30]. Ein anderes Konzept ist die photodynamische Therapie, die z.B. zur Bekämpfung von Tumoren genutzt wird. Der Wirkmechanismus zeichnet sich dadurch aus, dass ein C_{60} -Molekül durch Licht in einen Triplett Zustand übergeht. In Anwesenheit von Sauerstoff kann dieses seine Energie wieder abgeben, wodurch sich Singulett Sauerstoff bildet. Dieser wirkt zytotoxisch [7,30].

Bei der Synthese von Nanoröhrchen entstehen sowohl einwandige als auch mehrwandige Röhrchen unterschiedlicher Längen, was eine nachträgliche Selektion für die Untersuchung von definierten Proben nötig macht [7]. Typischerweise liegen die Maße solcher Röhrchen bei einem Durchmesser von 4 – 30 nm, sowie bei Längen von einigen Mikrometern. Aus physikalischer Sicht sind ihre elektronischen Eigenschaften besonders interessant. Abhängig von Durchmesser und Helizität verhalten sich die Röhrchen wie Metalle oder Halbleiter. Ihre Eignung als molekulare Drähte und „molekulare Elektronikbauteile“ sind Gegenstand von Untersuchungen [27]. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Nanoröhrchen als Spitzen für Kraftmikroskope. Ihre Abmessungen ermöglichen hier höhere Auflösungen beim Vermessen tiefer Strukturen als mit herkömmlichen Spitzen erreicht werden [7].

2.2 Synthese von Diamant

Natürlicher Diamant entsteht im Erdinneren, wo hohe Temperaturen und extremer Druck herrschen. Mit der High-Pressure-High-Temperature (HPHT) Methode werden diese Bedingungen nachgeahmt und Diamant künstlich unter Bedingungen hergestellt, in denen er thermodynamisch stabiler als Graphit ist. Die Synthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) erfolgt bei geringen Drücken unter einem Bar und moderaten Temperaturen. Hier ist Diamant nicht die thermodynamisch stabilste Modifikation von Kohlenstoff, sein Wachstum ist folglich kinetisch kontrolliert.

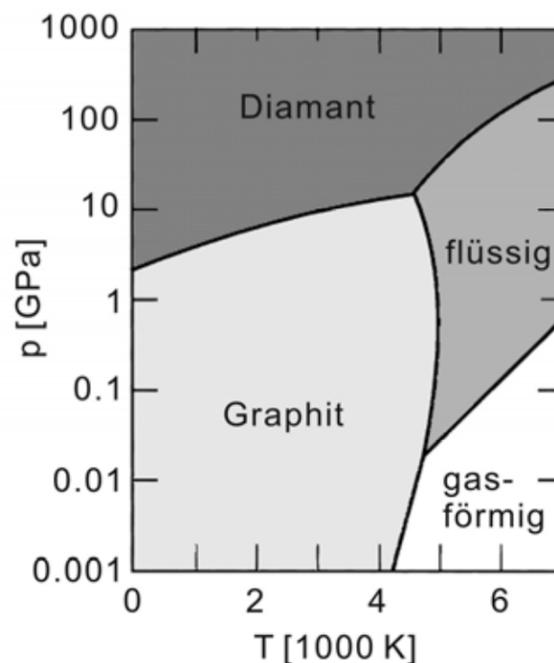


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von Kohlenstoff ohne Berücksichtigung von Kohlenstoffnanostrukturen wie z.B. Fullerenen oder Nanoröhrchen [7].

Abbildung 2.1 zeigt das Phasendiagramm von Kohlenstoff ohne die Allotrope der Fullereene und Nanostrukturen. Obwohl Diamant bei Standardbedingungen (0°C und 1 bar) an der Erdoberfläche nur metastabil ist, d.h. man befindet sich an einer Stelle im Phasendiagramm, an der Graphit die stabilste Kohlenstoffmodifikation ist, finden sich Millionenjahre alte Diamanten auf der Erde. Dies erklärt sich durch die hohe Energiebarriere bei der Transformation von Diamant in Graphit. Die Energie zur Graphitisierung einer $\{110\}$ -Oberfläche beträgt beispielsweise 730 kJ mol^{-1} . Diese hohe Barriere ermöglicht eine Nutzung von Diamantwerkzeug auch bei erhöhten Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius [31].

2.2.1 Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT)

Beim HPHT Verfahren wird Diamant unter hohem Druck und bei großen Temperaturen hergestellt. Betrachtet man das Phasendiagramm (Abb. 2.1) stellt man fest, dass Bedingungen von rund 3 GPa schon bei Raumtemperatur ausreichen sollten, um den Stabilitätsbereich von Diamant zu erreichen. Allerdings findet bei niedrigen Temperaturen aufgrund der langsamen Kinetik keinerlei Umwandlung statt.

Erst bei Druckwerten $> 10\text{ GPa}$ und Temperaturen $> 2000^\circ\text{C}$ werden akzeptable Umwandlungsraten erzielt. Findet die Phasenumwandlung von graphitischem Material in einer Metallschmelze statt, kann die benötigte Temperatur auf $1300 - 1600^\circ\text{C}$ herabgesetzt werden. Auch der notwendige Druck reduziert sich dann auf $5 - 6\text{ GPa}$ [31]. Dies sind Werte, die in aufwendig konstruierten mechanischen Pressen erreicht werden können. Als Stempelmaterial werden hochfeste und temperaturbeständige Spezialwerkstoffe wie Carboloy (in Cobalt gebundenes Wolframcarbid) verwendet [8,32].

Neben den technischen Herausforderungen birgt das Züchten hochwertiger Diamanteinkristalle weitere Herausforderungen. Bringt man die genutzte Metall-Carbon-Schmelze lediglich in den richtigen Druck-Temperatur-Bereich erhält man viele kleine Kristallite durch spontane Nukleation. Diese können in einem weiteren Schritt als Kristallisationskeime genutzt werden, um größere Einkristalle zu erhalten. Der Nukleationskeim befindet sich dabei im kühleren Bereich eines Temperaturgradienten, wobei die Lösung von Kohlenstoff im Metall bevorzugt im heißeren Bereich stattfindet [31].

Beim Wachstum aus der Schmelze handelt es sich um dreidimensionales Wachstum in alle Raumrichtungen und damit auf unterschiedlichen kristallographischen Flächen. Da sich diese in Wachstumsgeschwindigkeit und dem Einbau von Defekten (z.B. Fremdatome) unterscheiden, erhält man am Ende Kristalle, die unterschiedliche Facetten aufweisen. Präpariert man aus diesen planparallele Platten heraus, so weisen diese üblicherweise klar unterscheidbare Bereiche entsprechend den ursprünglichen Wachstumssektoren auf. Die vorherrschenden Wachstumsrichtungen und Facettierungen lassen sich über die Wahl der Wachstumsparameter steuern [31].

Diamanten aus dem HPHT Prozess sind gewöhnlich gelblich gefärbt, was sich durch Stickstoffverunreinigungen erklären lässt. Möchte man farblose Kristalle erhalten werden Stickstoffgetter eingesetzt und hochreine Edukte für die Synthese genutzt [31]. Je nach Konzentration gewählter Dotieratome sind weitere Farben herstellbar. Blau und Schwarz lässt sich beispielsweise durch Bor realisieren. Seltenerer pinke Farbtöne werden durch nachträgliche Bestrahlung und Tempern von stickstoffhaltigen Kristallen erzeugt. Grün wirkende Diamanten können durch kombinierte bläuliche und gelbliche Wachstumssektoren entstehen [33]. Der berühmte Dresdener grüne Naturdiamant erhielt seine Färbung durch radioaktive Bestrahlung in der Erde. Kräftiges Grün ist auch mit einem großen Anteil an Nickel-Defekten erzielbar [34].

Zur Herstellung hochreiner und versetzungsarmer Diamanteinkristalle höchster Güteklasse (IIa) wird ebenfalls das HPHT Verfahren genutzt. Mittels sauberster Edukte, Stickstoffgetter sowie einer guten Kontrolle der Morphologie konnten so praktisch versetzungsfreie Diamantstücke von einigen Millimeter Größe hergestellt werden [35]. Limitierender Faktor ist die Größe der im HPHT Verfahren herstellbaren Diamantkristalle. Große Einkristalle mit mehr als zehn Karat sind die Ausnahme [31]. Bezüglich dieses Engpasses bietet die heteroepitaktische CVD Synthese Lösungsansätze.

2.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei allen CVD Verfahren findet die Diamantsynthese unter Bedingungen statt, unter denen Graphit und nicht Diamant die stabile Kohlenstoffmodifikation darstellt. Die Abscheidung der metastabilen Diamantphase wird dabei durch die Kinetik der Wachstumsprozesse (Anlagerung und Einbau von Kohlenstoffatomen aus der Gasphase) an der Kristalloberfläche kontrolliert. Typische Wachstumsbedingungen sind Drücke von wenigen hundert Millibar und Temperaturen von 500 – 1200 °C. Beim CVD Prozess zur Diamantsynthese wird eine Mischung aus Wasserstoff und Methan (üblicherweise bis zu 10%) im Reaktor, thermisch oder durch Einkopplung von elektrischer Energie zur Erzeugung eines Plasmas, aktiviert. Einen vereinfachten Überblick in die ablaufenden Prozesse beim Wachstum zeigt Abbildung 2.2. Diamant entsteht im Reaktor aus dem Kohlenstoff des Methans, der im Überschuss vorhandene Wasserstoff spielt allerdings eine zentrale Rolle im Wachstumsprozess. Dies betrifft sowohl die Chemie in der Gasphase als auch die Elementarprozesse auf der Wachstumsoberfläche.

Im Reaktor spaltet sich molekularer Wasserstoff in atomaren, der wiederum bei der Reaktion mit Methan radikalische Kohlenwasserstoffe verschiedener Stöchiometrie bilden kann. Diese Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffradikale sind hochreaktive Reaktionspartner und übernehmen entscheidende Aufgaben beim Diamantwachstum. So terminieren Wasserstoffatome die freien Bindungen an der Oberfläche des wachsenden Diamantkristalls und stabilisieren damit die sp^3 Diamantstruktur. Graphitische, sp^2 -

hybridisierte Bestandteile auf der Oberfläche werden selektiv abgetragen und gehen wieder in die Gasphase über. Reagiert ein Wasserstoffradikal mit einem Methanmolekül bildet sich molekularer Wasserstoff und ein CH_3 -Radikal, das am Diamantsubstrat andocken kann sofern es dort eine, ebenfalls durch radikalischen Wasserstoff entstandene, freie Bindung gibt [31].

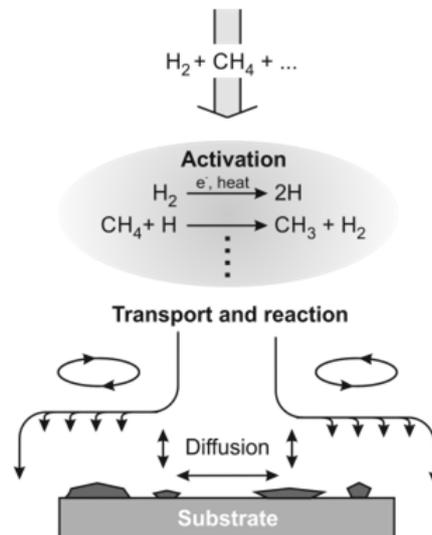


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse beim Diamantwachstum im CVD Prozess [31, 36]

Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass Wasserstoff und Methan im Plasma eine Vielzahl verschiedener Produkte bilden, die mehr oder weniger am Wachstum teilnehmen. Letztlich konnten experimentell ermittelte Wachstumsraten jedoch mit atomarem Wasserstoff sowie dem CH_3 -Radikal plausibel beschrieben werden. Diesen Spezies scheint also die größte Bedeutung beim Diamantwachstum im CVD Prozess zuzukommen [37].

Homo- und Heteroepitaxie

Unter Homoepitaxie versteht man das Diamantwachstum auf bereits bestehendem Diamant. Für das homoepitaktische Wachstum eignen sich HPHT-Substrate aufgrund ihrer strukturellen Qualität recht gut. Die Substrate werden poliert und anschließend im CVD-Reaktor überwachsen. Dies ist für verschiedene kristallographische Richtungen möglich. Die besten Ergebnisse im Bezug auf Wachstumsgeschwindigkeit und Kristallqualität werden aber auf (001)-Flächen erzielt. Der Einbau von Dotieratomen ist in andere Richtungen einfacher. Phosphor für n-Dotierung findet auf (111)-Flächen bevorzugt statt, gleiches gilt für den selektiven Einbau von NV-Zentren mit kristallographischer Vorzugsorientierung [31, 38]. Nach dem Wachstum können die gewachsenen

Schichten abgelöst und die Substrate mittels Laserschneiden oder komplizierterer lift-off Verfahren wieder aufbereitet werden, um sie erneut als Saatkristalle zu nutzen.

Aufgrund der beschränkten Größe von HPHT Substraten haben sich verschiedene Methoden etabliert, um größere Flächen durch Überwachsen zu erzeugen. Das Wachstum auf Seitenflächen oder das Mosaik-Verfahren, bei dem mehrere Kristalle gleicher Orientierung nebeneinander gelegt und gemeinsam überwachsen werden, ist hier zu nennen. Die Kristallqualität an den meisten Stellen eines solchen „zusammengesetzten“ Kristalls unterscheidet sich nicht von herkömmlich gewachsenen homoepitaktischem Material. An den ehemaligen Stoßstellen der Substrate treten jedoch größere Defektdichten und Stress auf [38]. Abbildung 2.3 zeigt den Prozess der Oberflächenvergrößerung ausgehend von einem einzelnen Saatkristall.

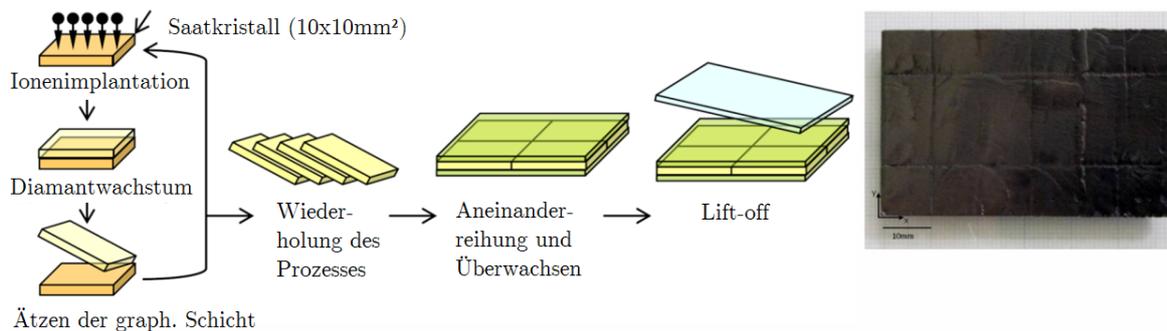


Abbildung 2.3: Erzeugung großflächiger Diamantsubstrate durch Überwachsen von aneinandergereihten identischen Saatkristallen. Ausgangspunkt ist ein typischerweise $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Saatkristall. Abbildung nach [31].

Durch Ionenimplantation wird dazu im ersten Schritt eine graphitisierte Schicht im Saatkristall erzeugt. Nach dem anschließenden Überwachsen lässt sich der neu aufgewachsene Diamant durch Ätzen der graphitischen Schicht entfernen. Auf diese Weise lassen sich identische Saatkristalle erzeugen, die aneinandergereiht schließlich überwachsen werden können.

Heteroepitaktischer Diamant wird hingegen auf Fremdsubstraten abgeschieden. In den 90er Jahren konzentrierte sich die Forschung zunächst auf die Suche nach geeigneten Substratmaterialien. Eine Reihe unterschiedlicher kristalliner Festkörper wurde dabei identifiziert, auf denen Diamant grundsätzlich orientiert abgeschieden werden kann. Entscheidend für die Qualität des Films ist vor allem die Nukleationsdichte und die Güte der Ausrichtung der erzeugten Kristallite relativ zum Kristallgitter der Unterlage [38]. Versuche auf Halbleiteroberflächen sowie metallischen und keramischen Werkstoffen zeigten, dass diese Kriterien am besten auf Iridium erfüllt werden. Ein mögliches und kommerziell genutztes Schichtsystem für bis zu vier Zoll große Wafer ist Ir/YSZ/Si(001). Abbildung 2.4 zeigt das Schichtsystem mit der prozentualen Gitterfehlpassung im linken Teil der Abbildung. Das Schichtsystem bietet die Vorteile der Nukleation auf

Iridium, die kommerzielle Verfügbarkeit von Siliziumwafern sowie geringen thermischen Stress verglichen mit keramischen, typischerweise oxidischen, Einkristallen.

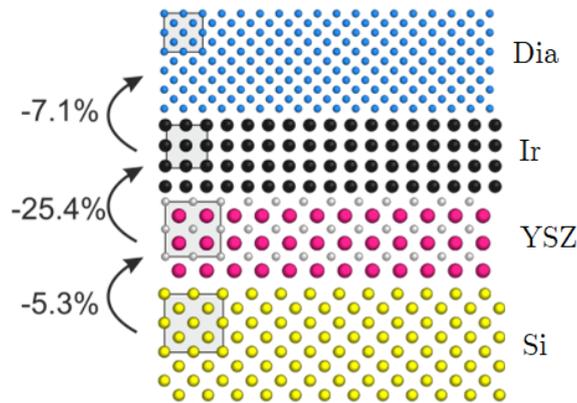


Abbildung 2.4: Heteroepitaktisches Schichtsystem bestehend aus Silizium (Si), Yttriumoxid stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) und Iridium (Ir). Auf dem Iridium wird schließlich Diamant nukleiert. Im linken Teil ist die prozentuale Gitterfehlpassung angegeben. Abbildung nach [31].

Die Nukleation findet mittels sogenannter „Bias Enhanced Nucleation“ (BEN) statt. Dabei wird eine negative Gleichspannung an das Substrat angelegt. Es kommt zu einer Beschleunigung positiver Ionen aus dem Plasma auf die Substratoberfläche. Durch das Bombardement bildet sich schnell amorpher Kohlenstoff auf der Iridiumoberfläche. Ein dynamisches Gleichgewicht stellt sich ein zwischen Deposition und Ätzen. In der harten amorphen und wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht finden spontane Nukleationereignisse von Diamant statt. Sie werden getrieben durch die Verdichtung der Schicht unter dem Ionenbeschuss wobei lokal die hohe Volumendichte von kristallinem Diamant erreicht wird. Des Weiteren sind diese Primärkeime an der Grenzfläche zu Iridium lokalisiert was die Keimbildung begünstigt und gleichzeitig eine epitaktische Ausrichtung ermöglicht. Durch Ionenbeschuss induziertes Lateralwachstum des Diamantkristalls unter der Oberfläche der Kohlenstoffschicht gefolgt von einem Abspalten entstehen sogenannte Sekundärkeime. Ihre Entstehung stellt streng genommen keinen eigentlichen Keimbildungsprozess dar. Nach Ende des BEN Prozesses (Abschaltung der Biasspannung) verschwindet die amorphe Kohlenstoffschicht innerhalb weniger Sekunden, während die Diamantkristallite im Plasma zu wachsen beginnen [31].

Der Prozess wird als „Ion Bombardment Induced - Buried Lateral Growth“ (IBL-G) bezeichnet und in Abbildung 2.5 zusammenfassend dargestellt. Die Erzeugung von sekundären Keimen durch das vergrabene Lateralwachstum führt zu einer charakteristischen Musterbildung, die für Iridium einzigartig ist und bislang auf keiner anderen Unterlage beobachtet werden konnte [39].

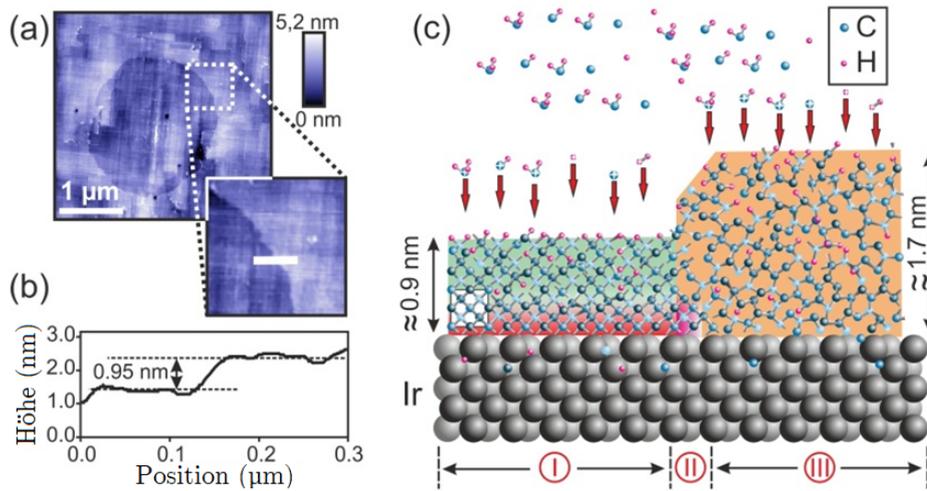


Abbildung 2.5: (a) AFM Aufnahme der Substratoberfläche mit (b) Höhenprofil. (c) Iridiumoberfläche mit defektfreier Diamantnukleationsschicht [I], Interfacebereich [II] und amorpher Kohlenstoffschicht [III]. Abbildung nach [31].

Gase und Reaktoren

Abweichend von einer reinen Mischung aus Methan und Wasserstoff können auch weitere Gase beim Wachstum von Diamant entscheidend sein. Stickstoff erhöht beispielsweise die Wachstumsrate drastisch [40, 41], führt jedoch auch zur Ausbildung verschiedener Defekte. Der Einbau und Einfluss von Stickstoff in Diamant wird in Kapitel 2.3.1 genauer beleuchtet. Durch Zugabe von borhaltigen bzw. phosphorhaltigen Gasen kann eine p- bzw. n-Dotierung erreicht werden [42].

Neben variablen Gaszusammensetzungen und Wachstumsparametern gibt es ebenso eine Vielzahl von Reaktortypen. Zu nennen sind hier beispielsweise Heizdraht-, Plasmajet-, DC-Plasma- sowie Mikrowellenplasma CVD-Anlagen. Bei der MWPCVD unterscheiden sich die verschiedenen kommerziell erhältlichen Reaktortypen hinsichtlich der Einkopplung der Mikrowellen sowie der im Reaktor angeregten Moden des Mikrowellenfeldes. Für detailliertere Ausführungen zum Diamantwachstum sei auf [31] verwiesen.

2.3 Defekte in Diamant

Das Kristallgitter von Diamant kann eine Vielzahl von Defekten enthalten. Es handelt sich zum einen um strukturelle Defekte wie Leerstellen, Stapelfehler und Versetzungen und zum anderen um chemische Defekte, bei denen Fremdatome ins Gitter eingebaut sind. Abhängig vom Herstellungsverfahren unterscheidet sich die Art und typische Konzentration der vorherrschenden Defekte erheblich. Während der Einbau von Metallatomen aus der Schmelze sowie von Stickstoff beim HPHT Verfahren von zentraler

Bedeutung sind, dominieren beim CVD Wachstum nichtepitaktische kristalline Einschlüsse aufgrund von sekundärer Nukleation bzw. Zwillingsbildung, Stapelfehlern und Versetzungen. Die chemische Reinheit wird durch den Einbau von Fremdelementen aus dem Prozessgas limitiert. Dies ist insbesondere von Bedeutung, weil Fremdelemente in geringsten Konzentrationen die mechanischen, optischen sowie elektrischen Eigenschaften des Diamant stark verändern können.

Neben der Vermeidung von chemischen Verunreinigung gibt es auch den erwünschten und gezielten Einbau von Fremdelementen z.B. um den intrinsischen Isolator Diamant mit seiner enorm großen Bandlücke von 5,45 eV elektrisch leitfähig zu machen. Geeignete Atome mit Donator- bzw. Akzeptor-Eigenschaften sollten zusätzlich eine niedrige Aktivierungsenergie besitzen, um Elektronen- bzw. Löcherleitung bei Raumtemperatur als Grundlage für elektronische Bauelemente zu ermöglichen.

2.3.1 Chemische Punktdefekte und Defektcluster

Die Reinheit von HPHT Kristallen ist zum einen durch die Elemente der Metallschmelze wie z.B. Nickel, Kobalt und Eisen beschränkt, die zwar eine sehr geringe aber doch endliche Löslichkeit in Diamant besitzen. Zum anderen gibt es Elemente, die sehr leicht ins Diamantgitter eingebaut werden. Dazu zählen Stickstoff und Bor. Unternimmt man keine besonderen Maßnahmen, wie die Zugabe von Al, Ti oder Zr als Stickstoffgetter in die Schmelze, so wird aus der in den Ausgangsmaterialien eingeschlossenen Luft Stickstoff substitutionell in das Diamantgitter eingebaut. Typische Stickstoffkonzentrationen in diesen, für technische Anwendungen weit verbreiteten, gelben Ib Kristallen liegen bei 100 ppm. Auch Bor ist sehr schwer komplett zu vermeiden. Selbst geringe Verunreinigungen im Kohlenstoffausgangsmaterial führen dazu, dass in der Regel etwas Bor (im ppb Bereich) zu finden ist. Bringt man Bor gezielt ein so werden maximale Konzentrationen im Prozentbereich erreicht.

Bei den CVD Prozessen sind die Elemente im Prozessgas sowie relevanten Konstruktionsmaterialien im Reaktor entscheidend für die Reinheit der Kristalle. Der im Überschuss vorhandene Wasserstoff baut sich typischerweise an Defektstellen im Kristall ein. So kann er freie Bindungen an Korngrenzen, an Leerstellen und oder an Leerstellen-Fremdelement-Komplexen absättigen. Stickstoff und Bor sind auch bei CVD Prozessen Gasverunreinigungen, die starke kovalente Bindungen an der wachsenden Diamantoberfläche ausbilden und in der Folge leicht ins Gitter eingebaut werden. Die Vermeidung dieses Fremdatomeinbaus stellt die größte Herausforderung bei der Synthese möglichst reiner Einkristalle dar. Während bei Stickstoff Gasreiner und Anlagendichtheit die Stellgrößen sind, um seine Konzentration zu minimieren, ist bei Bor die Quelle für ca. 1 ppb Restkonzentration im Gitter bisher nicht bekannt. Auch Silizium kann durch Ätzen von Quarzfenstern oder von Si-Substraten leicht in die

Gasphase gebracht und dann eingebaut werden. Da B, N und Si in der vorliegenden Arbeit von besonderer Relevanz sind werden die Struktur dieser Defekte im Gitter und die resultierenden Eigenschaften in den folgenden Absätzen detaillierter beschrieben.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Elemente, die beim Wachstum ins Diamantgitter eingebracht wurden [43]. Dazu zählen auch Refraktärmetalle wie W, Ta, Mo [44,45]. Die ersten beiden sind typische Filamentmaterialien beim Heizdrahtverfahren. Die schweren Elemente verdampfen in geringer Konzentration, lagern sich auf der Oberfläche der wachsenden Schicht ab und werden mutmaßlich einfach überwachsen, bevor sie wieder in die Gasphase übergehen können. Abschließend sei noch Phosphor erwähnt, der als n-Dotand für die Realisierung bipolarer Bauelemente, von Interesse ist. Bei ihm liegt eine geringe Löslichkeit vor, die auf den großen Atomradius im Vergleich zu Bor zurückgeführt wird. Um ihn ins Diamantgitter einzubauen sind extrem hohe Konzentrationen in der Gasphase erforderlich [46,47].

Im Naturdiamant treten vor allem mit Stickstoff zusammenhängende Defekte auf. Die Defekcluster können weiter mit Wasserstoff kombiniert werden. Dies gilt ebenso für borhaltige Defekte. In CVD Diamant wird Stickstoff überwiegend substitutionell eingebaut. Ein Anteil im Promillebereich kommt in Kombination mit einer Leerstelle vor. Außerdem finden sich auch metallische Defekte wie Nickel und Kobalt in HPHT Kristallen. Das Silizium-Leerstellenzentrum (SiV) ist in der Regel in CVD Diamant zu beobachten. Wasserstoff findet man ebenfalls häufig an Korngrenzen in polykristallinem Diamant, wo er freie Bindungen absättigt [48]. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass neben den genannten auch viele weitere Elemente in Diamant, teils durch die Gasphase (z.B. Schwefel mit H_2S) oder durch Implantation (z.B. Sauerstoff), eingebaut werden können. Zu den Alkalimetallen Beryllium und Magnesium [49] sowie verschiedenen Halogenen [50] gibt es theoretische Rechnungen. Technologisch nutzbar für elektronische Anwendungen ist bisher nur Bor dotiertes, p-leitendes Material. Das erfolgversprechendste n-leitende Material ist Phosphor dotierter Diamant [43]. Ein großer Nachteil der Phosphordotierung liegt in der vergleichsweise hohen Aktivierungsenergie von 0,6 eV.

Struktur und Eigenschaften von Defekten mit Stickstoffbeteiligung

Bei Naturdiamant kennt man eine Vielzahl von stickstoffhaltigen Defekten. Es handelt sich um Cluster, bestehend aus einer unterschiedlichen Anzahl von benachbarten Atomen. So spricht man bei einem einzelnen substitutionell eingebauten Stickstoffatom von einem C Defekt, bei zwei benachbarten von einem Typ A Defekt und bei vier Atomen kombiniert mit einer Leerstelle von einem Defekt Typ B [51]. Die verschiedenen Zentren können anhand ihrer charakteristischen Signaturen im IR unterschieden werden.

Standard HPHT Kristalle sind vom Typ Ib und enthalten im wesentlichen isolierten substitutionellen Stickstoff.

Bei der CVD Synthese wird Stickstoff ebenfalls substitutionell ins Gitter eingebaut. Allerdings hat seine Präsenz in der Gasphase bereits in geringen Konzentrationen einen dramatischen Einfluss auf das Kristallwachstum. Er zeigt sich am eindrucksvollsten in einer Erhöhung der Wachstumsrate von bis zu einem Faktor 10. Die Größe des Effekts ist abhängig von der Kristalloberfläche, auf der das Wachstum stattfindet. Er ist am stärksten auf (001)-Flächen und kann somit zur Vermeidung von Zwillingen und zur Stabilisierung des Wachstums auf dieser Oberfläche eingesetzt werden [40, 52]. Aus elektronischer Sicht ist Stickstoff als Donator aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von 1,7 eV für Bauelemente uninteressant.

Neben den reinen Stickstoffzentren gibt es Komplexe mit anderen Atomen oder Leerstellen. Prominentestes Beispiel ist das NV Zentrum, bei dem in der direkten Nachbarschaft eine Leerstelle sitzt. Bei NV handelt sich um ein optisch aktives Farbzentrum mit den beiden Ladungszuständen NV^0 und NV^- und zugehörigen Nullphononlinien bei 575 nm bzw. 637 nm in der Photolumineszenz.

Als komplexere Defekte des Typs N_nV ($n = 2 - 4$) sind die, hauptsächlich aus natürlichem Diamant bekannten, H3- (N_2V , Lumineszenzpeak bei 503 nm) und N3-Zentren (N_3V , Lumineszenzpeak bei 415 nm) zu nennen. Die Leerstellen in diesen Zentren enthalten freie Bindungen an denen Wasserstoff stabil angelagert werden kann was zur Klasse der N_nVH Zentren führt.

Während das NV Zentrum beim CVD Prozess typischerweise mit einer Häufigkeit im Promillebereich relativ zum substitutionellen Stickstoff eingebaut wird, erfordert die Realisierung von wesentlich höheren Konzentrationen die künstliche Erzeugung von Frenkelpaaren durch Teilchenbestrahlung gefolgt von Temperprozessen bei typischerweise 800 °C [53]. Die oberhalb von 500 °C mobilen Leerstellen wandern dabei zu den substitutionellen Stickstoffatomen. Tempern von CVD Proben bei noch deutlich höheren Temperaturen erlaubt auch die Mobilität von Stickstoffatomen und ermöglicht so die Bildung weiterer komplexer Cluster. Die genaue Entstehung einzelner Cluster hängt von der Mobilität der Clusterteilnehmer in Diamant bei bestimmten Bedingungen ab. Gleiches gilt für die Bildung von Nickel-Stickstoff Clustern [54].

Aus technologischer Sicht kommt dem NV Zentrum aktuell eine große Bedeutung zu. Im Kontext der zunehmend populären „Quantum Technologien“ macht man sich die bereits bei Raumtemperatur sehr lange Kohärenzzeit des mit dem negativ geladenen Zentrum (NV^-) verbundenen Elektronenspins zu nutze. Kombiniert mit der Möglichkeit den Spinzustand optisch auszulesen (optisch detektierte magnetische Resonanz ODMR) bildet dies zum einen die Grundlage für extrem empfindliche Magnetfeldmessungen. Zum anderen bildet die Tatsache, dass diese Experimente

an einem einzigen NV Zentrums durchgeführt werden können, die Grundlage für Magnetfeldmessungen mit ultimativer Ortsauflösung. Dazu wird das NV Zentrum in die Spitze eines Rasterkraftmikroskops einbaut [55].

Struktur und Eigenschaften von Defekten mit Borbeteiligung

Defekte in Verbindung mit Bor spielen besonders aus elektronischer Sicht eine wichtige Rolle. Bor kann in Diamant während des CVD Wachstums über borhaltige Gase (z.B. Trimethylboran) eingebaut werden. Die mögliche Einbaukonzentration in Diamant ist dabei gut kontrollierbar und groß genug um als p-Dotierung mit einem Akzeptorniveau von 0,37 eV zu fungieren [56]. Die Materialeigenschaften von Bor dotiertem Material hängen stark von der eingebauten Menge ab. Sie reichen von halbleitendem Charakter mit Löcherleitung bei niedrigen Borgehalten ($\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) über Leitung mittels nächster Nachbarn bzw. Hopping-prozessen bei etwas höheren Borkonzentrationen bis hin zu metallischen Charakter im Bereich von Dotierkonzentrationen um $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [56, 57]. Dabei nimmt die Aktivierungsenergie kontinuierlich bis auf Null ab. Auch supraleitender Charakter bei etwa 4 K und Borgehalten von $4 - 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wurde beobachtet [58].

Über die Bildung von Clustern aus mehreren Boratomen oder die Kombination mit Leerstellen sowie Wasserstoff ist weitaus weniger bekannt als für Stickstoff, was auch daran liegen mag, dass hier keine besonderen Anwendungen für solche Defekte bekannt sind. Überlegungen und Simulationen zu den Energieniveaus von Defektclustern analog zu den bei Stickstoff bekannten, finden sich in [57].

2.3.2 Versetzungen

Während polykristallines Material unter dem Einfluss von Korngrenzen leidet, spielen in heteroepitaktischem, einkristallinem Diamant Versetzungen eine entscheidende Rolle. Grundsätzlich ist zwischen zwei Typen von Versetzungen zu unterscheiden. Die Einordnung in die Klassen, Stufen- oder Schraubenversetzungen, findet mit dem sog. Burgers-Umlauf statt. Abbildung 2.6 zeigt beide Versetzungstypen und den dazugehörigen Burgers-Umlauf. Der Burgers-Vektor ist ein geschlossener Pfad entlang der Atome im Kristall. Überträgt man diesem Umlauf anschließend auf einen defektfreien Kristall ergibt sich möglicherweise kein geschlossener Pfad. Der benötigte Vektor zum schließen des Pfads ist der Burgers-Vektor der enthaltenen Versetzung, sofern genau eine Versetzung im Umlauf enthalten ist.

Die Richtung des Vektors gibt Aufschluss über den Typ der Versetzung. Ist der Burgers-Vektor parallel zur Versetzungslinie handelt es sich um eine Schraubenversetzung, steht er senkrecht dazu spricht man von einer Stufenversetzung [59]. In Diamant

treten bevorzugt Versetzungen mit dem Burgers-Vektor $\vec{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$ bei einem Linienvektor in Richtung $[001]$ auf $[60]$. Auf das Stressfeld um Versetzungen und die resultierende Bandkantenverschiebung wird im Kontext der Pump-Probe Messungen in Kapitel 5.2.2 eingegangen.

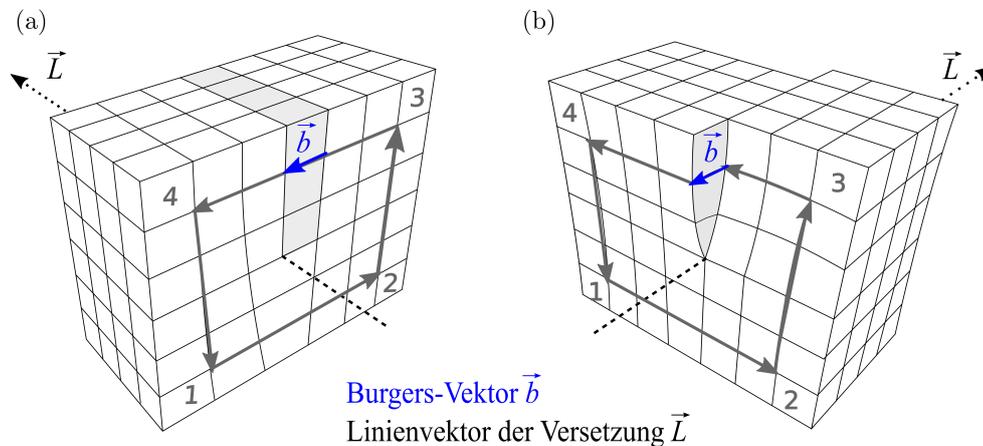


Abbildung 2.6: (a) Stufenversetzung und (b) Schraubenversetzung mit Burgers-Umlauf- und -Vektor.

In heteroepitaktischen Schichten liegen typischerweise zu Beginn des Wachstums Kleinwinkelkorngrenzen vor. Diese lassen sich als einer periodischen Abfolge von Versetzungen darstellen. Sie gleichen damit die Orientierungsunterschiede der Gitter benachbarter Kristallbereiche aus. Bei heteroepitaktischem Diamant auf Iridium sind die Kleinwinkelkorngrenzen eine Folge der Gitterfehlpassung von ca. 7%. Sie führt dazu, dass die Orientierung benachbarter Diamantkeime bzw. der daraus entstehenden Kristallite nicht perfekt identisch zum Iridiumgitter ausgerichtet sind sondern eine Orientierungsverteilung von $1,5^\circ$ aufweisen. Bei der experimentell ermittelten hohen Nukleationsdichte von $1 - 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ führt dies zu Versetzungsdichten der gleichen Größenordnung.

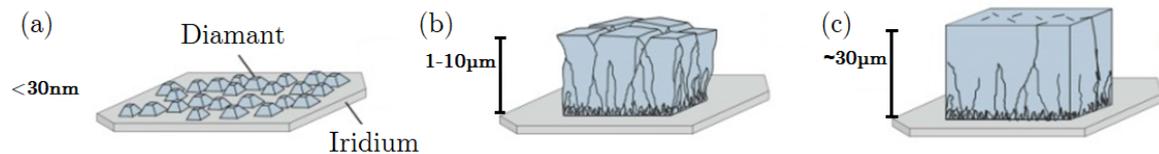


Abbildung 2.7: Die verschiedenen Stufen des Diamantwachstums: (a) Isolierte Diamant-Kristallite, (b) perfekter Mosaikkristall und (c) versetzungsreicher Einkristall. Abbildung nach [31].

In den ersten Mikrometern des Schichtwachstums liegt ein Struktur vor, die als idealer Mosaikkristall beschrieben werden kann. Das polygonisierte Netzwerk aus Kleinwinkelkorngrenzen löst sich typischerweise nach $20 - 30 \mu\text{m}$ Dickenwachstum auf (vgl.

Abb. 2.7) und es bleiben einzelne sowie kurze Bänder von Versetzungen übrig. Bereits in dieser Phase hat sich die Versetzungsdichte auf 10^9 reduziert. Im weiteren Verlauf reduziert sie sich weiter mit der Dicke d gemäß $\propto 1/d$.

Von Lage zu Lage wachsen Versetzungen dann mit dem Diamant weiter, wobei sich benachbarte Versetzungen abstoßen, annihilieren oder verschmelzen. Letztere Prozesse führen zur Reduktion der Versetzungsdichte innerhalb der ersten Mikrometer des Dickenwachstumsprozesses auf ca. $10^9 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Allgemein gilt für die Dickenabhängigkeit ungefähr $\propto 1/d$, was Versetzungsdichten einiger 10^6 cm^{-2} als technologisches Limit für das reine Dickenwachstum nahelegt [60, 61]. Um die Zahl der Versetzungen während des Wachstums zu reduzieren müssen entweder zwei Versetzungen mit entgegengesetztem Burgers-Vektor annihilieren (wobei eine vergrabene Versetzungsschleife in der darunterliegenden Schicht verbleibt) oder unter Vektoraddition der Burgers-Vektoren zu einer einzigen Versetzung verschmelzen. Dieser, räumliche Nähe erfordernde Prozess, ist bei einer geringeren Dichte an Versetzungen offensichtlich wenig effizient und stellt bis heute eine große Herausforderung dar. Alternative Ansätze, die Versetzungen mittels Metallatomen [62] oder lateralem Überwachsen [63, 64] zu „stoppen“, zeigen allerdings vielversprechende Ergebnisse.

Versetzungen sind außerdem ein zentrales Element für die Ausbildung von Stress in Diamantfilmen. Die Ausprägung des Stresses hängt von der Wachstumstemperatur ab und verändert sich über einen großen Druckspannungsbereich bei niedrigen Temperaturen hin zur Zugspannungen bei hohen Temperaturen. Diese Variation lässt sich durch Unterschiede in der Propagationsrichtung von Versetzungen erklären und wurde vor der Entdeckung beim Diamantwachstum schon an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ beobachtet [65]. Während des Wachstums neigen sich die Versetzungen in einer Weise, die formal einem Versetzungsklettern entspricht. Man spricht deshalb von einem „effektive climb of dislocations“. Abhängig von der Neigungsrichtung resultiert daraus ein Anstieg der Flächendichte an Oberflächenatomen und in der Folge dem Aufbau von Druckspannungen. Bei einer Neigung in Gegenrichtung entstehen entsprechend Zugspannungen. Die gezielte Einstellung von definierten Spannungszuständen eines solchen Verhaltens bzw. die Präparation von möglichst spannungsarmen Schichten erfolgt durch die Variation der Wachstumsparameter insbesondere der Abscheidetemperatur [66].

Die Propagationsrichtung von Versetzungen wird nicht nur von den Prozessparametern sondern auch von der kristallographischen Wachstumsoberfläche beeinflusst. Auf vizinalen (001)-Oberflächen mit einem off-axis Winkel von einigen Grad kann Wachstum unter step-flow Bedingungen (Lagenwachstum) dazu führen, dass Versetzungen in Richtung der lateral wachsenden Lagen mitgeführt und damit geneigt werden [67]. Eine weitere Modifizierung ergibt sich, wenn makroskopische Oberflächenstrukturen, sog. V-Strukturen, die Versetzungen nicht nur in eine Richtung mitführen sondern auch

noch senkrecht dazu in ihrer Ausbreitung beeinflussen und dabei zu Bändern erhöhter Flächendichte zusammenführen [68]. Die lokal erhöhte Dichte kann dabei zu einer intensiveren Wechselwirkung und einer effizienteren Reduzierung der Versetzungen führen.

2.4 Strahlungsdetektoren

Strahlungsdetektoren sind bei einer Vielzahl von Anwendungen aus Industrie und Forschung von Bedeutung. Neben dem sich aufdrängenden Einsatz in Großforschungseinrichtungen, wo Diamant unter anderem durch seine Strahlungshärte, dem geringen Rauschlevel und der schnellen Signale punktet, gibt es auch Bestrebungen zur Detektion von UV-Licht beim Offsetdruck und Desinfektionsgeräten, wo der Personenschutz und die Prozessüberwachung im Vordergrund steht. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Medizin. Hier kommen Strahlungsdetektoren für die Kalibrierung von medizinischen Röntengeräten sowie Equipment zur Bestrahlung von Tumorpatienten zum Einsatz. Das Spektrum reicht hier von der Detektion herkömmlicher Röntgenstrahlung aus Röhren bis zur Dosisleistungsbestimmung bei der Nutzung radioaktiver Präparate.

2.4.1 Ionisationskammern

Ionisationskammern sind die am längsten etablierten Detektoren für ionisierende Strahlung. Sie sind mit Gasen (z.B. Argon) gefüllt, die durch eintretende Strahlung oder Teilchen ionisiert werden können. Bei Argon als Füllgas werden zur Ionisation durch minimal ionisierende Teilchen ca. 26 eV (bei Raumtemperatur und Normaldruck) benötigt [69]. Die dabei erzeugten freien Elektronen und Ionen werden im elektrischen Feld der Elektroden beschleunigt und idealerweise vollständig abgesaugt. Bei größerer Beschleunigungsspannung werden durch Stöße weitere Elektron-Loch-Paare erzeugt, was dem Betrieb der Kammer im Proportionalitätsbereich entspricht. Die gesammelten Elektronen erzeugen schließlich einen Spannungspuls (Spannungsänderung in externem Kondensator führt zu einem Entladestrom durch einen Widerstand), der registriert wird [70, 71]. Aufgrund ihrer viel größeren Masse verglichen mit der Elektronenmasse, spielen Ar^+ Ionen keine Rolle für das Messsignal.

Funktion und Einsatzzweck einer Ionisationskammer hängen maßgeblich von der angelegten Elektrodenspannung ab. Abbildung 2.8 verdeutlicht die sechs verschiedenen Spannungsbereiche mit Stromkurven für verschiedene eintretende Strahlungstypen. Die rote Kurve zeigt die Antwort bei eintretender α -Strahlung, die schwarze Kurve, die bei eintretender β -Strahlung. Die Kennlinie ist in 6 Spannungsbereiche zu unterteilen, wobei lediglich die Bereiche (II), (III) und (V) von technologischer Relevanz sind.

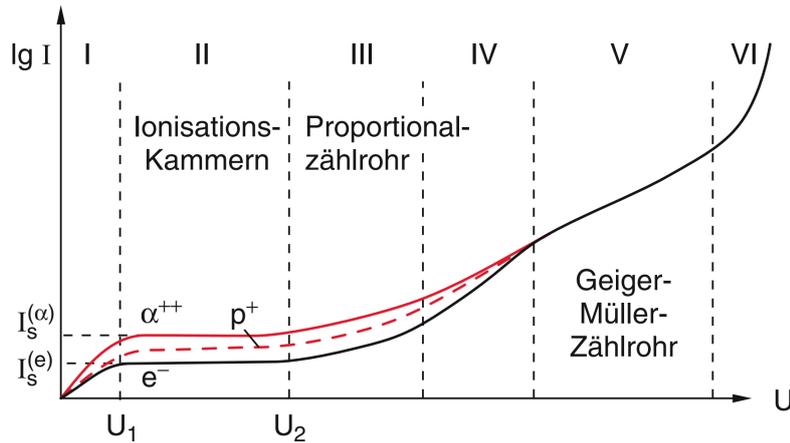


Abbildung 2.8: Betriebsmodi einer gasgefüllten Ionisationskammer in Abhängigkeit von der Elektrodenspannung [70].

Bestrahlt man die Kammer ohne angelegte Spannung rekombinieren erzeugte Elektronen mit ihren Ursprungionen, es gibt folglich kein Signal. Mit Erhöhung der Spannung steigt das Signal bis zu einem Sättigungswert, bei der Spannung U_1 an. Zwischen U_1 und U_2 (Bereich II) bleibt die Signalstärke konstant, was sich für den Betrieb von Ionisationskammern eignet. In diesem Bereich werden Ionen und Elektronen einfach abgesaugt und bis zu den jeweiligen Elektroden transportiert. Erhöht man die Spannung weiter kommt es zur Sekundärionisation. Im Proportionalitätsbereich (III) ist diese jedoch noch proportional zur Zahl der primär erzeugten Ionen. Die Ionisationskaskaden der einzelnen Primärionisationen finden sozusagen unabhängig von einander statt. In diesem Bereich werden Proportionalzählrohre betrieben. Die höhere Signalstärke bei der Detektion von α -Strahlung im Vergleich zur β -Strahlung erklärt sich durch ihre höhere spezifische Ionisation. Bei weiterer Erhöhung der Spannung verringert sich der effektive Spannungswert, da positive, langsame Ionen eine Raumladung aufbauen. Die Unterscheidbarkeit zwischen α - und β -Strahlung ist nicht mehr gegeben und die Proportionalität zwischen Primärionisationszahl und Signalstärke wird schlechter. Die den Proportionalzählrohren identisch aufgebauten Geiger-Müller-Zählrohre werden mit noch größerer Spannung betrieben. Da die Signalstärke dann unabhängig von der Energie der einfallenden Strahlung ist, ermöglicht dieser Betriebsmodus nur das Zählen von Ionisationsereignissen, d.h. der Tatsache, dass ein Quant registriert wurde. Sollen trotzdem Rückschlüsse auf die Art der einfallenden Strahlung gezogen werden kann mit Filtern am Zählrohreingang gearbeitet werden, die bestimmte Strahlungsarten am Eintreten hindern. Der Signalpuls kommt wieder durch Ionisation und sekundäre Ionisation zustande. Dabei fällt die Kapazität des Zählrohres wodurch die Betriebsspannung unter die Brennspannung des Rohrs fällt, was zum Zusammenbruch der Entladung führt. Moderiert wird dieser Prozess durch die Emission von UV Strahlung

beim Auftreffen von Elektronen auf die Anode, die wiederum neue Elektronen aus der Kathode frei werden lässt. Die folgende Ionisationskaskade durch das gesamte Gasvolumen führt zu einer positiven Raumladung der verbleibenden, langsameren Gasatome und lässt somit durch effektives Einfangen weiterer Elektronen die Gasentladung zusammenbrechen. Nach einer Totzeit des Zählrohrs, die zum erneuten Aufbau der Elektrodenspannung benötigt wird, ist das Zählrohr wieder einsatzbereit. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit besetzen eingefangene Elektronen angeregte Zustände der Ionen, was eine erneute UV induzierte Entladung hervorrufen kann. Dem wird mittels organischen „quenching Gasen“ entgegengewirkt. Die hohen Betriebsspannung in diesem Bereich ermöglicht eine Nutzung des Zählrohrs ohne aufwendige Verstärkungstechnik. Eine weitere Steigerung der Betriebsspannung würde allerdings zur dauerhaften Entladung auch ohne einfallende Strahlung führen und ist daher aus technologischer Sicht uninteressant [69, 70].

2.4.2 Halbleiterdetektoren

Verglichen mit herkömmlichen Ionisationskammern, bieten Halbleiterdetektoren verschiedene intrinsische Vorteile. Aufgrund ihrer größeren Dichte ist die Detektion in kleineren Volumina möglich. Die Energieauflösung ist größer, da zur Bildung eines Elektron-Loch-Paars deutlich weniger Energie (bei Silizium $\approx 3,6$ eV) aufgebracht werden muss. Außerdem verbessert sich die Zeitauflösung, da Ladungsträger kürzere Wege zu den Elektroden zurücklegen müssen. Aus technischer Sicht kommen die für Halbleiter, insbesondere Silizium, vorhandenen und etablierten Produktionsprozesse hinzu, die für die Fabrikation von Detektoren genutzt bzw. adaptiert werden können [70, 72].

Halbleiterdetektoren eignen sich für den Nachweis von Teilchen und Photonen. Teilchen ionisieren Atome und erzeugen Elektron-Loch-Paare durch Stöße direkt, während Photonen zuerst mit Elektronen via Compton- oder Photoeffekt (sowie bei sehr hohen Energien durch Paarbildung) wechselwirken müssen. Diese Elektronen verlieren im zweiten Schritt ihre Energie und erzeugen dabei Elektron-Loch-Paare. Stöße, die keine Ionisation zur Folge haben erzeugen Phononen und tragen nicht zum Detektorsignal bei.

Der Energieanteil, der für die Bildung von Elektron-Loch-Paaren aufgewendet wird ist eine charakteristische Größe für jedes Detektormaterial. Grundsätzlich ist das Signal proportional zur deponierten Energie, mit der mittleren Energie ε die zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares benötigt wird als Proportionalitäts- und Materialkonstante [72]. Mit den erwähnten 3,6 eV für Silizium liegt diese Energie deutlich über dem Wert der Bandlücke (1,1 eV), was sich durch die Erzeugung von Phononen, also dem Energieeintrag durch nicht ionisierender Stöße begründet [73].

Silizium als Detektormaterial

Für die intrinsische Ladungsträgerdichte eines undotierten Halbleiters mit der Bandlückenenergie E_G gilt,

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}}, \quad (2.1)$$

wobei die effektiven Zustandsdichten für das Leitungsband N_C und das Valenzband N_V durch Gleichung 2.2 gegeben sind:

$$N_{C/V} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n/p} k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.2)$$

Dabei sind T die Temperatur, $m_{n/p}$ die effektiven Massen von Elektronen bzw. Löchern, k_B die Boltzmann Konstante und h die Planck Konstante. [72].

Wie aus Gleichung 2.2 hervorgeht werden die effektiven Zustandsdichten bei einer gegebenen Temperatur T lediglich von der effektiven Masse der Ladungsträger beeinflusst. Üblicherweise liegen sie im Bereich von etwa 10^{19} cm^{-3} [74, 75], was für Silizium bei Raumtemperatur zu intrinsischen Ladungsträgerdichten im 10^{10} cm^{-3} -Bereich führt. Geht man nun von einem aktiven Detektorvolumen von einem Quadratcentimeter und 100 μm Dicke aus, so enthält dieser etwa 10^8 Ladungsträger. Tritt in dieses Volumen ein α -Teilchen des Americiums (5,486 MeV) [76] ein, so erzeugt dieses nur rund 10^6 Elektron-Loch-Paare. Dies zeigt eindrücklich, dass Silizium als Festkörperionisationskammer bei Raumtemperatur nicht geeignet ist. Aufgrund der geringeren Ladungsträgerkonzentrationen bei tiefen Temperaturen wäre theoretisch der Betrieb im Kryogenbereich denkbar, in der Praxis werden jedoch Dioden verwendet. Diese werden entweder im photoleitenden Modus mit einer äußeren Spannung in Sperrrichtung betrieben, so dass eine breiter hochohmiger Verarmungsbereich entsteht, in dem die von der einfallenden Strahlung erzeugten Elektron-Loch-Paare getrennt werden. Alternativ ist ein Betrieb im photovoltaischen Modus ohne äußere Spannung möglich [72, 73].

Diamant als Detektormaterial

Stellt man die gleichen Überlegungen für Diamant an, so ist offensichtlich, dass aufgrund seiner großen Bandlücke die intrinsische Leitfähigkeit auch bei Raumtemperatur Null sein sollte. Dies äußert sich auch in realen Kristallen in geringen Dunkelströmen und damit der Möglichkeit intrinsischen Diamant einfach mit zwei Metallelektroden zu versehen und als Festkörperionisationskammer zu betreiben.

Die Bandlücke von 5,5 eV entspricht einer Photonenwellenlänge von 225 nm. Licht größerer Wellenlänge kann daher keine Elektron-Loch-Paare auf direktem Weg erzeugen, was den Vorteil bietet, dass Detektoren nicht zwingend vom sichtbaren Licht

abgeschirmt werden müssen. Das Signal zu Rausch Verhältnis ist exzellent, außerdem bietet die niedrige Ordnungszahl Z die Möglichkeit, Messtechnik in Transmission, auch für weiche Röntgenstrahlung, zu betreiben [77, 78]. Weitere Vorteile von Diamant als Detektormaterial für medizinische Zwecke sind die Gewebeäquivalenz, Ungiftigkeit sowie die gute Beständigkeit gegen Korrosion. Auch eine Degradierung des Materials über einen längeren Zeitraum hinweg stellt wegen der hohen Strahlungshärte in vielen Anwendungsfällen kein relevantes Problem dar [18, 79]. Zudem bleibt der Dunkelstrom selbst in stärker geschädigten Zustand sehr niedrig, sodass zu keinem Zeitpunkt eine Kühlung benötigt wird. Im Vergleich zu Siliziumdioden und Ionisationskammern bietet Diamant besonders wegen der geringen benötigten Bauteilgröße Vorteile und ermöglicht dadurch die genaue Vermessung von besonders kleinen Strahlquerschnitten. Dem gegenüber stehen allerdings auch Nachteile und Herausforderungen. Hier ist insbesondere die Notwendigkeit der Vorbestrahlung sowie die Bestrahlungsdauer bis zur Signalsättigung zu nennen [79].

2.5 Diamantelektronik

Die Materialparameter von Diamant qualifizieren ihn besonders für den Einsatz im Bereich der Leistungselektronik. Konkret geht es dabei um das verlustfreie Schalten hoher Ströme (ON-Zustand) und der Isolation höchster Spannungen im OFF-Zustand.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der wichtigsten Halbleitermaterialien für Leistungselektronik. Für die Berechnung des Gütefaktors: $BFM = \frac{1}{4}\mu\epsilon_r\epsilon_0 E_{\max}^3$ (Baliga's figure of merit), wurde stets die bevorzugte Ladungsträgerbeweglichkeit gewählt μ . Tabelle nach [80].

Physikalische Größe	Symbol	Si	4H-SiC	GaN	β -Ga ₂ O ₃	Diamant
Bandlücke (eV)	E_G	1,0	3,23	3,45	4,5	5,45
Sättigungs-Driftgeschwindigkeit (10^7 cm s^{-1})	v_{sat}	1,0	2,0	2,2	-	1,1
Elektronen Beweglichkeit ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_n	1500	1000	1250	300	1000
Löcher Beweglichkeit ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_p	480	100	200	-	2000
Durchbruchfeldstärke (MV cm^{-1})	E_{break}	0,3	3	2	8	10
Dielektrizitätswert	ϵ_r	11,8	9,8	9	10	5,5
Thermische Leitfähigkeit ($\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	λ	1,5	5	1,5	0,11	22
Gütezahl (MW cm^2)	$BFM_{\text{abs.}}$	42	2×10^4	8×10^3	$1,4 \times 10^5$	$9,7 \times 10^5$
Gütezahl (relativ, Si=1)	$BFM_{\text{rel.}}$	1	550	190	3200	23000

Tabelle 2.1 zeigt hier einen Vergleich verschiedener Halbleitermaterialien mit den relevanten Materialgrößen sowie Gütezahlen (figures of merit). Die zu erwartenden elektrischen Verluste in Diamantbauteilen betragen nur rund ein Zehntel derer in Siliziumbauteilen. Außerdem punktet Diamant bei der Durchschlagfestigkeit und der thermischen Stabilität [81].

Dem gegenüber steht die Tatsache, dass trotz jahrzehntelanger Forschung zur Diamantelektronik und einer Reihe von Fortschritten, kommerzielle Elektronikbauteile auf Diamantbasis immer noch nicht verfügbar sind. Zu überwindende Hürden für die Herstellung von Elektronikbauteilen sind hier besonders der Mangel an versetzungsarmen Diamantwafern hinreichender Größe und geeigneter Dotierungen [82]. Im weitesten Sinn bilden Strahlungsdetektoren hier eine Ausnahme, da sie weder Dotierung noch einen komplexen Aufbau benötigen und Anforderungen sowohl an Größe als auch an Stückzahlen recht begrenzt sind.

2.5.1 Elektronische Eigenschaften von Diamant

Wie in Tabelle 2.1 dargestellt, übertreffen die elektrischen Eigenschaften wie die große Bandlücke, die hohe elektrische Durchschlagfestigkeit sowie die großen Ladungsträgermobilitäten, die anderer Halbleiter erheblich. Dies zeigt sich besonders in der Gütezahl, wo Diamant, Silizium um den Faktor 23000 übertrifft. Letztlich zählt hier aber nicht ein einzelnes Kriterium sondern vielmehr die Kombination der elektronischen Eigenschaften. Aufgrund der Tatsache, dass Leistungselektronik auf Diamantbasis sehr viel kleiner als mit anderen Materialien konzipiert werden kann, kommt auch der hervorragenden Wärmeleitung von Diamant eine Schlüsselbedeutung zu [19].

Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Löcher und Elektronen bestimmen den spezifischen Widerstand und damit die ohmschen Verluste in Durchlassrichtung (ON-Zustand). Die Maximalwerte, die man in Tabellenwerken findet, sind bei niedrigen Feldstärken, quasi intrinsischem Diamant hoher kristalliner Perfektion ohne Dotierung und bei Raumtemperatur gemessen. Als Methoden dienten time of flight (TOF) Verfahren bei der Ladungsträger mittels gepulstem Laser oberflächennah erzeugt und abhängig von der Polarität der angelegten Spannung Löcher oder Elektronen durch den Kristall gezogen werden [83]. Im Bereich der Teilchendetektoren ist die analoge Technik unter Anregung von einzelnen gestoppten Teilchen als transient current technique (TCT) bekannt [84]. Weiterhin gibt es zeitaufgelöste Zyklotronresonanz Messungen bei tiefen Temperaturen [85]. Bei klassischen Hall-Messungen ist dagegen ein gewisse Konzentration an Dotieratomen notwendig.

Geht man von hinreichend kleinen elektrischen Feldern aus, ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ die Proportionalitätskonstante zwischen elektrischem Feld E und beobachteter Driftgeschwindigkeit v_{drift} . Die Mobilität nicht polarer Halbleiter wird durch Streuprozesse an Phononen und geladenen Störstellen erheblich beeinflusst [86]. Die aus der Wechselwirkung mit akustischen Phononen resultierende Beweglichkeit μ_1 folgt der Proportionalität,

$$\mu_1 \propto \frac{1}{m_c^{*5/2} T^{3/2}}, \quad (2.3)$$

mit der effektiven Leitfähigkeitsmasse m_c^* und der Temperatur T . Die durch ionisierte Störstellen beeinflusste Mobilität μ_i folgt der Proportionalität,

$$\mu_i \approx \frac{T^{3/2}}{N_i m^{*1/2}}. \quad (2.4)$$

m^* ist hier die effektive Masse, T die Temperatur und N_i die Dichte der geladenen Störstellen. Die Gesamtbeweglichkeit setzt sich aus beiden Anteilen entsprechend der Matthiessen-Regel,

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1}, \quad (2.5)$$

zusammen [86].

Die Anteile der Beweglichkeiten sind neben Konstanten stets abhängig von der effektiven Masse und der Temperatur. Mit zunehmender effektiver Masse nimmt die Mobilität ab. Für die Temperaturabhängigkeit gelten verschiedene Abhängigkeiten. Während die Beweglichkeit im Fall dominierender Phononenstreuung mit steigender Temperatur abnimmt, steigt sie bei dominanter Störstellenstreuung mit der Temperatur an. Die Ladungsträger größerer thermischer Geschwindigkeit werden durch die Coulomb-Streuung der geladenen Defekte weniger abgelenkt [86].

Abbildung 2.9 zeigt die Löcher-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur in doppelt logarithmischer Darstellung. Betrachtet wird der Fall sehr geringer Dotierung.

Ursächlich für den Verlauf der Mobilität als Funktion der Temperatur in niedrig bzw. nicht-dotiertem Diamant sind verschiedene Streuprozesse an Phononen, die in verschiedenen Temperaturbereichen dominieren können. Gitterschwingungen limitieren die Mobilität insbesondere bei mittleren und hohen Temperaturen, wobei bis zur Raumtemperatur besonders akustische Phononen dominieren und die Beweglichkeit der Ladungsträger limitieren. Sie zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Mobilität entsprechend $\mu \propto T^{-3/2}$ (vgl. Gl 2.3), bei höheren Temperaturen kommen optische Phononen hinzu was nur noch eine Näherung der Temperaturabhängigkeit, entsprechend $\mu \propto T^{-\alpha}$ mit $\alpha(T) > 2$, zulässt [19].

Geht man von weniger reinem oder dotiertem Diamant aus, spielen besonders bei tieferen Temperaturen Streueffekte an Dotieratomen eine entscheidende Rolle. Der Einfluss solcher geladener Störstellen auf die Mobilität nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Mobilität steigt entsprechend $\mu \propto T^{3/2}$. Im Fall von hoch dotiertem Diamant müssen zudem ungeladenen Fremdatome berücksichtigt werden. Da sich die meisten Löcher an Akzeptorniveaus befinden, gibt es viele neutrale Fremdatome [19].

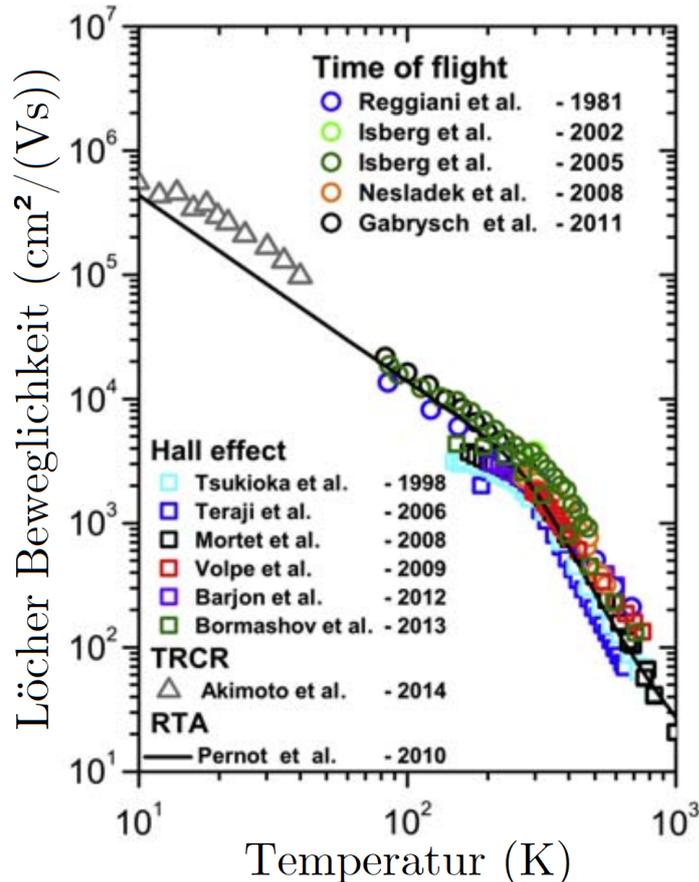


Abbildung 2.9: Löcherbeweglichkeit als Funktion der Temperatur. Die Messdaten stammen von verschiedenen Arbeitsgruppen und wurden aus TOF Messungen [83,87–90], Hall Effekt Messungen [91–97] und zeitaufgelöster Zyclotronresonanz (TRCR) [85] bestimmt. Die durchgezogene Linie wurde mittels Relaxationszeitnäherung berechnet [98]. Abbildung nach [19].

Deformationspotentialstreuung

Für die Beschreibung der Streuung von Elektronen an Phononen in unpolaren Kristallen wurde 1950 das Modell der Deformationspotentialstreuung vorgeschlagen. Dabei erzeugen die durch Gitterschwingungen hervorgerufenen Deformationen lokale Energieverschiebungen von Valenz- und Leitungsband. Diese Verschiebungen erzeugen wiederum Potentiale an denen die Löcher bzw. Elektronen gestreut werden. Dies ent-

spricht im Bild der Phononen als quantisierte Gitterschwingungen, der Absorption oder Emission eines Phonon durch ein Elektron. Aufgrund von Impuls und Energieerhaltung ändert sich dabei der Impuls und die Geschwindigkeit des Elektrons [99, 100].

Die Deformationspotential-Theorie wurde 1950 von Bardeen und Shockley entwickelt [101] und sechs Jahre später von Herring und Vogt erweitert bzw. modifiziert [102]. Die Theorie beschreibt den Einfluss von Dehnungen auf die Bandstruktur, welcher als Störungsterm in die Berechnung eingeht. Der Zusammenhang kann folgendermaßen beschrieben werden,

$$\mathcal{H}_{\epsilon;ij} = \sum_{\alpha,\beta=1}^3 D_{ij}^{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \quad (2.6)$$

wobei der Hamiltonian \mathcal{H}_{ϵ} , mit der Anwendung des Deformationspotential-Operators $D_{ij}^{\alpha\beta}$ auf den Dehnungstensor $\epsilon_{\alpha\beta}$ beschrieben wird. Aufgrund von Symmetriebedingungen ergeben sich maximal sechs unabhängige Deformationspotential-Operatoren. Im Fall kubischer Kristallsysteme reduziert sich diese Zahl weiter. Letztlich können die benötigten Operatoren durch lediglich zwei Skalare vollständig beschrieben werden. Die Leitungsbandkantenverschiebung in Kristallsystemen der Punktgruppe O_h kann folglich mit nur diesen zwei Deformationspotential-Konstanten bestimmt werden. Man unterscheidet zwischen uniaxialem Deformationspotential Ξ_u und Dilatations-Deformationspotential Ξ_d [102, 103]. Betrachtet man beispielhaft die Energieverschiebung δE der Δ_1 Minima entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtungen gilt,

$$\begin{aligned} \delta E^{(100)} &= D^{xx} \epsilon_{xx} + D^{yy} (\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \\ \text{mit } D^{xx} &= \Xi_d^{(100)} + \Xi_u^{(100)}; \quad D^{yy} = \Xi_d^{(100)}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Zusammengefasst und konkret für das (001) - Δ_1 Minimum in (001) -Richtung ergibt sich,

$$\delta E^{(100)} = \Xi_d^{(100)} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \Xi_u^{(100)} \epsilon_{xx}. \quad (2.8)$$

Bei bekanntem Dehnungstensor kann der Einfluss auf die Bandkante also durch die beiden Deformationspotentialskonstanten beschrieben werden. Für die anderen Leitungsbandminima ist dies auf ähnliche Weise möglich [103].

Aktuelle Untersuchungen, insbesondere die Messung und Simulation transienter Ströme, an hochreinem Diamant und bei tiefen Temperaturen lieferten kürzlich detailliertere Informationen über die Wechselwirkungskonstanten zwischen Phononen und Elektronen. Aus Experiment und Simulation wurden die Deformationspotentiale zu $18,5 \pm 0,2$ eV und $-5,7 \pm 0,3$ eV, für das Uniaxial- und Dilatationspotential bestimmt [104]. Der entscheidende Unterschied im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen ist hier die Beschreibung mittels anisotropen Deformationspotential entgegen eines sonst üblichen isotropen Modells. Dies trägt der elastischen Anisotropie

des Diamant Rechnung [105]. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass neben diesen für Elektronen bestimmten Werten auch akustische Deformationspotentialkonstanten für Löcher vorliegen. [106] geben einen Wert von 14,5 eV an. Ein etwas kleiner Wert von 8 eV findet sich in [107].

Bandstruktur

Diamant hat eine dem Silizium ähnliche Bandstruktur mit sechs identischen ellipsoidalen Energieminima entlang der $\{100\}$ -Achsen für das Leitungsband während das Maximum des Valenzbands am Gammapunkt lokalisiert ist. Abbildung 2.10 (a,b) zeigt die mittels GW-Näherung (Einteilchen Greenfunktion (G) und abgeschirmte Coulomb Wechselwirkung (W) werden berücksichtigt) berechnete Bandstruktur des Diamant nach [108] sowie die dazugehörige Brillouinzone des fcc-Gitters mit den hochsymmetrischen Richtungen und Punkten. Es liegt eine direkte Bandlücke von rund $E_d \approx 7,5$ eV am Γ -Punkt ($\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$) und eine Indirekte mit $E_G = 5,47$ eV vor.

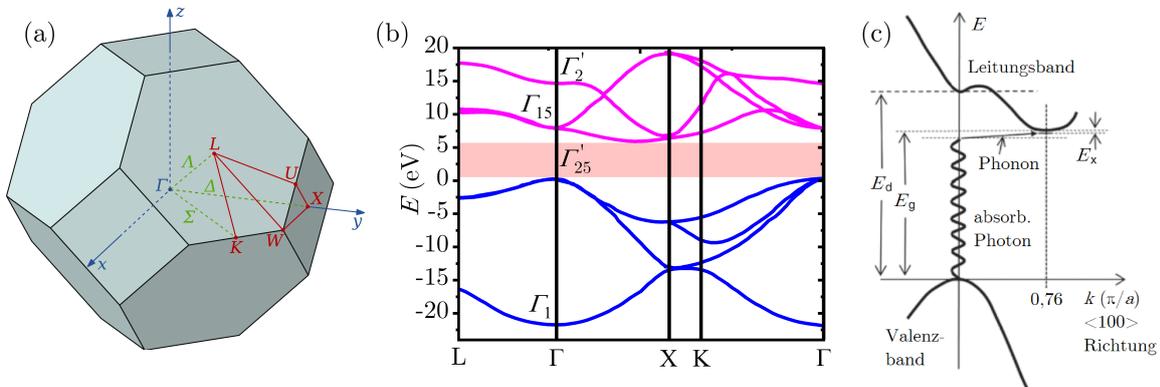


Abbildung 2.10: (a) Brillouinzone der fcc-Struktur mit hochsymmetrischen Punkten und Richtungen; (b) GW-Näherung der Bandstruktur von Diamant in Anlehnung an [108]; (c) Absorptionsschema von Diamant nach [109].

Abbildung 2.10 (c) zeigt schematisch die möglichen optischen Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband, welche prinzipiell dadurch geprägt sind, dass eine effiziente Absorption nur für Wellenlängen < 227 nm möglich ist, da dies in etwa der Energie der indirekten Bandlücke entspricht. Zudem wird ein Phonon (Emission oder Absorption) benötigt, das den Impuls entlang einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung trägt.

Im Experiment fällt bei Absorptionsmessungen auf, dass der Beginn der Absorption bereits bei etwas 236 nm eintritt. Dies erklärt sich durch die Bildung eines Exzitons knapp unterhalb der Leitungsbandkante (vgl. Abbildung 2.10 (c)) und die Absorption eines energiereichen Phonons. Mit steigender Photonenergie nimmt die Absorption weiter zu, da dann die Zustandsdichte zunimmt und die Absorption energieärmerer

Phononen ausreicht. Eine weitere starke Zunahme der Absorption tritt dann bei rund 226 nm auf, was sich durch das Eintreten der Phononen Emission erklären lässt [109].

Kommt man nochmal auf das Energieminima des Leitungsbands in Δ -Richtung zurück, müssen deren effektive Massen angesprochen werden. Die beiden Richtungen in ellipsoidalen Minima des Leitungsbands zeigen unterschiedliche Krümmungen und damit effektiven Massen. Die effektive Masse entlang der Hauptachse des Minimums beträgt $m_l = 1,56 m_0$, die in Transversalrichtung hingegen nur $m_t = 0,28 m_0$ [104], was die negative differentielle Elektronenmobilität, also ein Sinken der Elektronendriftgeschwindigkeit mit steigendem elektrischen Feld, in Diamant begründet [110, 111].

2.5.2 Dotierung und surface transfer doping

Die Herstellung elektronischer Bauteile auf Diamantbasis erfordert p- und n-leitende Schichten. Dazu kommen Bor (Aktivierungsenergie $\approx 0,37$ eV [56]) und Phosphor (Aktivierungsenergie $\approx 0,55$ eV [43]) als Dotanden zum Einsatz. Insbesondere das Wachstum dünner Schichten mit definierter Dotierungskonzentration, beispielsweise zur Herstellung der n^+ Quelle und p-Wanne eines n-Kanal Transistors, stellen bis heute große Herausforderungen dar. Zur Vermeidung von unkontrolliertem Boreinbau müssen verschiedene Reaktoren für p-, n- und intrinsischen Diamant verwendet werden. Die n-Dotierung selbst stellt wegen des Unterschieds im kovalenten Atomradius von Kohlenstoff (0,077 nm) und Phosphor (0,117 nm) speziell bei hohen Dotierkonzentrationen eine weitere Herausforderung dar [112].

Ein Ansatz, um derartigen Probleme zu vermeiden, ist das sogenannte „surface transfer doping“. Es handelt sich dabei nicht um eine Dotierung im engeren Sinn, da keine Fremdatome in Diamant eingebaut werden, sondern lediglich Schichten anderer Substanzen darauf aufgebracht werden. Dies verändert die Leitfähigkeit am Interface. Mit aufgedampften Fullerenmolekülen wurde dieser Effekt auf wasserstoffterminiertem Diamant bereits 2004 [113] gezeigt. Dabei werden Elektronen vom Valenzband des Diamants in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Fullerenakzeptors angehoben [114]. Dies führt zur Löcheranreicherung unter der Oberfläche, was eine erhöhte 2D-Leitfähigkeit zur Folge hat. Man spricht von zweidimensionalen Löchergas (2DHG). Ein ähnlicher Effekte konnte auch mit Metalloxiden (z.B. MoO_3 , V_2O_5) auf Diamant erzielt werden [115]. Inzwischen findet das Konzept Anwendung bei Feldeffekttransistoren. Sie basieren auf Wasserstoff terminiertem Diamant mit zumeist oxidischen Gate-Materialien [115–117].

2.5.3 Elektronikbauteile aus Diamant

Im Feld der Leistungselektronik liegt der Fokus auf Dioden und Feldeffekttransistoren. Dioden werden häufig auf der Basis bordotierten Materials entwickelt wobei Durchbruchfeldstärken von einigen MV cm^{-1} und hohe Sperrspannungen (10 kV) erreicht werden können [118]. Mit einer pseudo-vertikalen Diode, bestehend aus Zirkon auf p-Diamant, wurde beispielsweise eine Durchbruchfeldstärke von $7,7 \text{ MV cm}^{-1}$ [119] erzielt. Eine vertikale Diode bestehend aus p-Diamant mit Zirkonkontakt und Fluor terminierter Oberflächenstruktur erreichte eine Durchbruchfeldstärke von $3,3 \text{ MV cm}^{-1}$ [120].

Feldeffekttransistoren, werden inzwischen meist auf der Basis von Wasserstoffterminierten Diamant hergestellt [121, 122]. Als Gate-Material kommen verschiedene Oxide aber auch weitere Verbindungen mit hoher Dielektrizitätskonstante, sowie Multilayerstrukturen [123] zum Einsatz. Prinzipieller Gedanke dabei ist es, das durch die H-Terminierung induzierte zweidimensionale Löchergas (2DHG) unter der Gate-Elektrode für den Stromfluss zu nutzen.

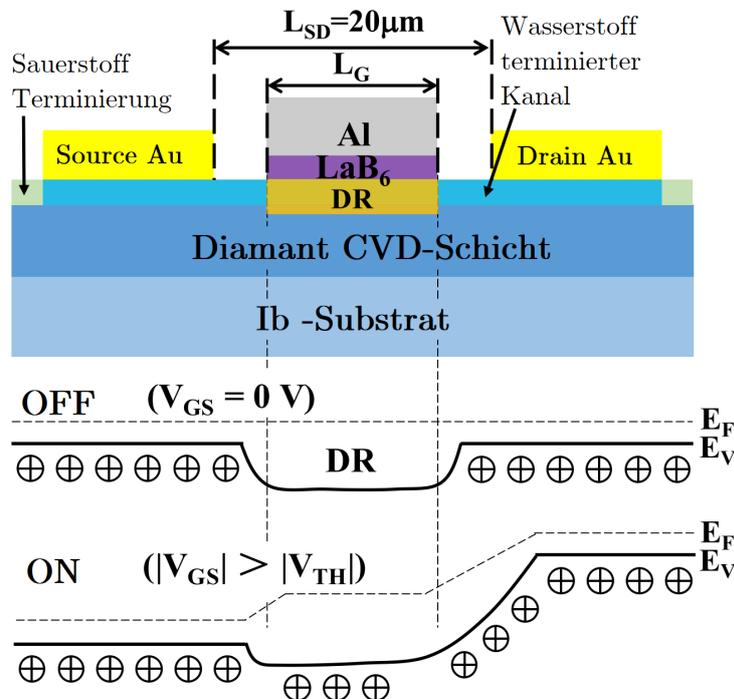


Abbildung 2.11: Feldeffekttransistor mit Al/ LaB_6 Gate-Elektrode auf wasserstoffterminiertem Diamant. Im unteren Teil der Abbildung ist das schematische Banddiagramm mit Fermi-Level E_F und Verarmungszone (DR) aufgetragen. Abbildung nach [124].

Abbildung 2.11 zeigt einen Feldeffekttransistor basierend auf Wasserstoff terminiertem Diamant mit einer Al/ LaB_6 Gate-Elektrode. Im unteren Teil der Abbildung ist das Banddiagramm mit Fermi-Level E_F für den OFF- und ON-Zustand des Transistors schematisch dargestellt. Befindet sich der Transistor im OFF-Zustand (angelegte Span-

nung = 0) bildet sich eine Verarmungszone (DR) aus, die größer als der Wasserstoff terminierte Kanal ist. Damit existiert kein 2DHG Kanal, es kommt folglich kein Strom zwischen „Source“ und „Drain“ zustande.

Im ON-Zustand ist dagegen ein Stromfluss über das 2DHG möglich. Der Transistor zeigt p-leitenden Charakter, da die Verarmungszone bei angelegter Spannung schrumpft und damit kleiner als der Wasserstoff terminierte Kanal wird. Nötig ist dazu eine Source-Drain Spannung V_{SD} die größer als die Schwellenspannung V_{TH} ist. Sie beträgt im gezeigten Fall ca. 0,3 – 0,7 V, abhängig von der Länge L_G der Gate-Elektrode [124].

Obwohl Diamant als Elektronikmaterial viele außergewöhnliche Materialeigenschaften zeigt, die eine Leistungsfähigkeit weit über der anderer Halbleitermaterialien erwarten lässt (vgl. Tab. 2.1), gibt es eine Vielzahl noch offener Fragestellungen und Probleme. Die Verfügbarkeit, großflächiger defektarmer Substrate, wie auch homogene Dotierungen definierter Dichte stellen Probleme am Anfang der Wertschöpfungskette dar [118]. Die Fabrikation der Bauteile, respektive Ätzprozesse und Metallisierungen stellen weitere Herausforderungen dar [112]. Beim Blick auf elektrische Kenngrößen wie Durchbruchfeldstärke und Ladungsträgermobilität fallen erhebliche Schwankungen der Absolutwerte auf [118], zudem fehlen schlüssige Modelle zur Erklärung limitierender Faktoren.

Diese Arbeit setzt an der Fragestellung nach dem Einfluss von Versetzungen und Punktdefekten auf die elektrischen Eigenschaften von Diamant an.

3 Probenherstellung

Die folgenden Kapitel befassen sich mit der Synthese der Diamantkristalle und der Präparation der untersuchten Probenserien. Nach einem kurzen Überblick über den Wachstumsprozess liegt der Schwerpunkt auf der Herstellung von flächigen Elektroden für Sandwich-Strukturen sowie von kammförmigen (interdigital) Strukturen für in-plane Messungen.

3.1 Synthese der heteroepitaktischen Diamantkristalle auf Ir/YSZ/Si(001)

Alle untersuchten Proben wurden auf dem heteroepitaktischen System der Schichtfolge Ir/YSZ/Si(001) gewachsen [125]. Im ersten Schritt wird dazu Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ) mit gepulster Laserablation auf einen vier-Zoll-Siliziumwafer mit einem off-axis Winkel von 6° Richtung [110] aufgebracht. Die Ablation wurde bei 825°C und einem Sauerstoffumgebungsdruck von 5×10^{-2} Pa durchgeführt. Um das natürliche SiO_2 an der Waferoberfläche zu reduzieren wurde die Deposition während der ersten 300 Pulse unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Typische Schichtdicken der YSZ Schicht liegen bei 50 – 100 nm [126]. Sie fungiert als Pufferschicht zwischen Silizium und dem anschließend aufgedampften Iridium. Die epitaktische Iridiumschicht hat eine Dicke von ca. 150 nm und wurde mittels Elektronenstrahlverdampfer auf dem Wafer abgeschieden [61, 126].

Die Keimbildung von epitaktischem Diamant mit Hilfe des BEN Verfahrens findet in einer MWPCVD Anlage mit entsprechenden Modifikationen zum Anlegen der Gleichspannung (ca. -300 V) statt. Beim Wachstum der dicken Schichten ohne Gleichspannung wird die 915 MHz Anlage mit Ellipsoid Resonator der Firma Aixtron eingesetzt. Es wurden Methan mit einer Reinheit von 99,9995% sowie Wasserstoff höchster Reinheit als Prozessgase genutzt. Die Reinigung des Wasserstoffs erfolgt hier ausgehend von herkömmlicher 5N Reinheit (99,999%) mittels Diffusion durch eine auf 400°C geheizte AgPd Membran.

Während der Nukleationsprozess mit 3% CH_4 in H_2 und einer angelegter Bias-Spannung von -300 V durchgeführt wird, findet das Wachstum bei Methananteilen von

8% und Drücken zwischen 150 und 200 mbar statt. Die dabei erzielten Wachstumsraten betragen $10 - 15 \mu\text{m h}^{-1}$.

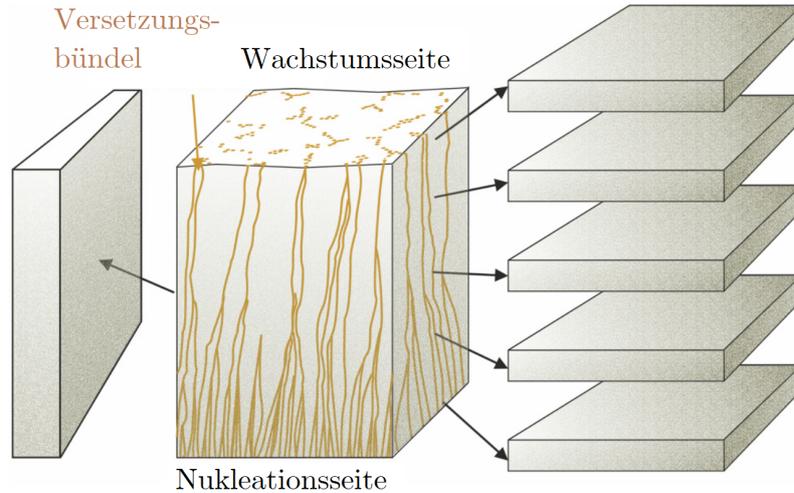


Abbildung 3.1: Präparation von Querschnittsprobe ($5 \times 1 \text{ mm}^2$) für Pump-Probe Messungen und horizontalen Plättchen ($5 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}^3$) für elektrische Transportmessungen. Die Querschnittsprobe hat eine leichte Keilform ($\approx 3^\circ$) um Interferenzeffekte zu vermeiden [61].

Die untersuchten Proben dieser Studie wurden aus zwei verschiedenen Wafern entnommen. Wafer MFAIX438 ist ca. 4,4 mm dick, Wafer MFAIX394 ca. 2,2 mm. Mit Hilfe eines kommerziellen Laserschneiders für Diamantkristalle (Firma Bettonville, Nd:YAG Laser, 1064 nm) wurde je eine Querschnittsprobe für Pump-Probe Experimente sowie ca. $300 \mu\text{m}$ starke, horizontale Plättchen (vier aus dem dünneren, 8 aus dem dickeren Wafer) für Transportmessungen präpariert. Ein Teil der Proben wurde bei $1700 - 1800^\circ\text{C}$ für 2 min im Vakuum getempert. Dies gilt insbesondere für alle Proben an denen später elektrische Transportmessungen durchgeführt wurden. Nach dem Polieren der relevanten Schnittflächen wurden die Proben gereinigt. Abbildung 3.1 zeigt den Zuschnitt schematisch.

Tabelle 3.1: Benennung und Dicken der aus den Probenserien entnommenen horizontalen Plättchen. Die mit „-1“ gekennzeichneten Proben liegen an der Wachstumsoberfläche, die mit „-4“ bzw. „-8“ bezeichneten Proben sind der Nukleationsschicht am nächsten [61].

MFAIX394	394-1	394-2	394-3	394-4				
Dicke (μm)	313	310	307	320				
MFAIX438	438-1	438-2	438-3	438-4	438-5	438-6	438-7	438-8
Dicke (μm)	322	307	316	313	283	315	313	313

Ergänzt wurden die Probenserien durch eine Einzelprobe aus dem Wafer MFAIX484, die aus den obersten $560 \mu\text{m}$ eines ca. 1,3 mm dicken Wafers geschnitten wurde. Ta-

belle 3.1 gibt die Dicken der einzelnen Plättchen an. Die Nomenklatur der Proben folgt einer Nummerierung beginnend an der Wachstumsoberfläche. Die fortlaufende Nummer beschreibt also die relative Position der Proben zueinander, wobei die mit der größten Zahl benannte Probe (-4; -8) der Nukleationsschicht am nächsten ist.

3.2 Probenpräparation für elektrische Messungen

Die elektrischen Messungen an den Probenserien MFAIX438 und -394 sowie an der Einzelprobe MFAIX484 wurden an horizontal geschnittenen und polierten Diamantscheiben einer Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und ca. $300 \mu\text{m}$ Dicke, durchgeführt.

Für die elektrischen Messungen an den Probenplättchen wurden Aluminium bzw. Titan/Platin/Gold Kontakte aufgebracht. Entscheidend für diese Wahl ist die elektrische Charakteristik der Kontakte. Erstere sind dem Typ Schottky zuzuordnen, Ti/Pt/Au Kontakte zeigen dagegen ohmsches Verhalten. Zudem zeigt Diamant Besonderheiten bezüglich seiner Oberflächenleitfähigkeit, abhängig von seiner Oberflächenterminierung.

Vorbereitung

Zur Reinigung der Proben von graphitischen, metallischen und organischen Rückständen werden sie wie folgt behandelt:

- Erhitzen der Proben in einem Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch ($\text{HCl } 32\% + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ } 35\%$): Um etwaige organische Verunreinigungen sowie Metallpartikel vom Poliervorgang zu entfernen werden die Proben im Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch bei 50°C erwärmt. Der Reinigungsschritt ist nach ca. 10 min abgeschlossen, sobald die Blasenbildung abgeklungen ist. Durch Spülen in destilliertem Wasser werden Säurereste entfernt.
- Mikrowellen-Plasmaätzen in einer der CVD Anlagen für das Diamantwachstum bei 150 mbar und 3% CO_2 in H_2 bei einer Temperatur von $800 - 900^\circ\text{C}$ für 30 min: Auf diesem Weg werden graphitische Rückstände (z.B. an den lasergeschnittenen Kanten) entfernt. Die Probe zeigt danach wegen ihrer Wasserstoffterminierung Oberflächenleitfähigkeit. Eine Sauerstoffterminierung wird durch kurzes Erhitzen (ca. 15 min) im Muffelofen auf 550°C erreicht. Die Oberflächenleitfähigkeit verschwindet.

Die Erstpräparation der Proben aus dem Wafer beinhaltet außerdem das reaktive Ionenätzen (RIE) der Oberflächen (Abtrag ca. $3 \mu\text{m}$), um Polierdefekte zu entfernen und damit eine einwandfreie Bestimmung der Versetzungsdichte zu ermöglichen. Für weitere Details wird auf [3] verwiesen.

- Reinigung mit Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser technischer Reinheit: Etwaige andere bzw. neu entstandene Verunreinigungen werden mit Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser, jeweils im Ultraschallbad, entfernt.

Präparation elektrischer Kontakte

Zur Remetallisierung von Proben zur Erneuerung von Kontakten werden die Probenplättchen chemisch gereinigt. Vor dem Aufbringen neuer Kontakte erfolgte die Entfernung alter Elektroden in drei Schritten:

- Erhitzen der Proben in Königswasser ($3\text{HCl } 32\% + \text{HNO}_3 \geq 65\%$): Siedendes Königswasser löst Gold und Platin. Das Titancarbid, die diamantseitig erste Schicht ohmscher Kontakte, wird ebenfalls stark angegriffen.
- Erhitzen der Proben in siedender Nitriersäure ($3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 96\% + \text{HNO}_3 \geq 65\%$): Um Reste vorangehender Metallisierungen zu entfernen und die Sauerstoffterminierung der Proben sicherzustellen hat sich die Reinigung in siedender Nitriersäure bewährt. Richtwerte für diesen Reinigungsschritt sind $270\text{ }^\circ\text{C}$ und 30 min. Die dabei abdampfende Salpetersäure wird mittels Rücklaufkühler kondensiert und dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt.
- Endreinigung mit Säure und Lösungsmitteln: Abschließend werden die Proben, im Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch sowie mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt.

Das Aufbringen der Elektroden selbst hängt vom genutzten Material ab. Im Falle von Aluminiumkontakten wird eine Schicht von 100 nm Dicke durch Sputtern aufgebracht [61]. Die Herstellung von ohmschen Kontakten findet dagegen in zwei Schritten statt.

- Aufdampfen der Metalle Titan, Platin und Gold: Aufeinander folgend werden mittels Elektronenstrahlverdampfer 50 nm Titan, 20 nm Platin und 100 nm Gold im guten Hochvakuum ($10^{-6} - 10^{-7}$ mbar) aufgedampft. Schichtdicke und Aufdampftrate wird mittels Schwingquarz überwacht, wobei relativ große Raten von rund $0,3\text{ nm s}^{-1}$ gewählt wurden, um den Einbau von Fremdatomen, insbesondere die Oxidation des Titan, zu minimieren. Die benötigte kreisrunde Kontaktform mit Durchmesser 3 mm wird durch lasergeschnittene Schattenmasken aus Messing, die in mechanischem Kontakt mit der Probe sind, erzielt.
- Tempern: Die aufgedampften Metalle würden ohne weitere Behandlung einen nicht ohmschen, im Grenzfall einen Schottky Kontakt, bilden. Um dem entgegenzuwirken muss das Titan mit dem Diamant eine dünne Karbidschicht bilden. Zum Schutz der Metalle vor Oxidation werden die Proben in einer Quarzglasampulle

mit Argonatmosphäre eingeschweißt, die im Muffelofen für ca. zwei Stunden auf 525 °C gehalten wird. Das entstehende Titankarbid und die mit der Bildung einhergehende Durchmischung macht den Kontakt schließlich ohmsch.

Präparation von Kammstrukturen mit ohmscher Charakteristik

Im Gegensatz zu den runden Elektroden mit Durchmessern im Millimeterbereich bei den Sandwich-Strukturen können bei den feinen Kammstrukturen keine Schattenmasken zum Einsatz kommen. Sie erfordern Photolithographie zur Strukturierung und einen lift-off Schritt unmittelbar nach dem Aufdampfen der Kontaktmetalle. Die Lithographie wird im Reinraum mittels Positivlack und dem Beamer-Belichtungssystem SmartPrint der Firma Smart Force Technologies durchgeführt.

Diamant stellt bei der Lithographie besondere Herausforderungen: Die Belichtung wird durch die Transparenz des Materials erschwert, zudem hängt die Haftung der der Metalle auf der Probe stark von deren Vorbehandlung ab. Wurde der Lack beispielsweise nicht vollständig durchbelichtet oder wurden die Proben nach vorheriger Metallisierung nur chemisch gereinigt, kann es zur Ablösung der aufgedampften Kammstrukturen beim lift-off kommen. Im Folgenden wird das erfolgreiche Rezept zum Aufbringen von ohmschen Kammstrukturen beschrieben. Das Resultat einzelner Prozessschritte wird exemplarisch an REM Aufnahmen der Probe MFAIX438-7 (vgl. Abb. 3.2), gezeigt.

- Polieren, Reinigen und Ätzen: Trotz der chemischen Lösung alter Metallisierungen konnten bei der REM Untersuchung Oberflächenveränderungen durch alte Kontakte nachgewiesen werden. Daher wurden alle Proben vor der erneuten Präparation nochmals mechanisch poliert. Zum Lösen der durch die Politur aufgetragenen Metallpartikel wird die Probe im Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch erhitzt und anschließend in Wasser und Lösungsmitteln gespült. Das anschließende Plasmaätzen im CVD Reaktor sowie die Sauerstoffterminierung gleichen den Prozessen zum Entfernen graphitischer Rückstände. Sie dienen hier allerdings dazu die Haftung der Metalle beim Aufdampfprozess und lift-off sicher zu stellen.

Die REM Aufnahmen der Probe MFAIX438-7 vor und nach dem Plasmaätzprozess in einer der MWPCVD Anlagen sowie nach der Sauerstoffterminierung sind Abbildung 3.2 zu entnehmen. Im linken Teil der Abbildung sind lediglich Polierriefen zu erkennen. Nach dem Plasmaätzen (Mitte) sind die Ätzlöcher der Versetzungen deutlich zu erkennen. Nach der Sauerstoffterminierung (rechts) im Ofen bei 550 °C wird die Oberfläche wieder glatter. Die Ätzlöcher schmieren aus bzw. deren Kanten runden sich wieder ab.

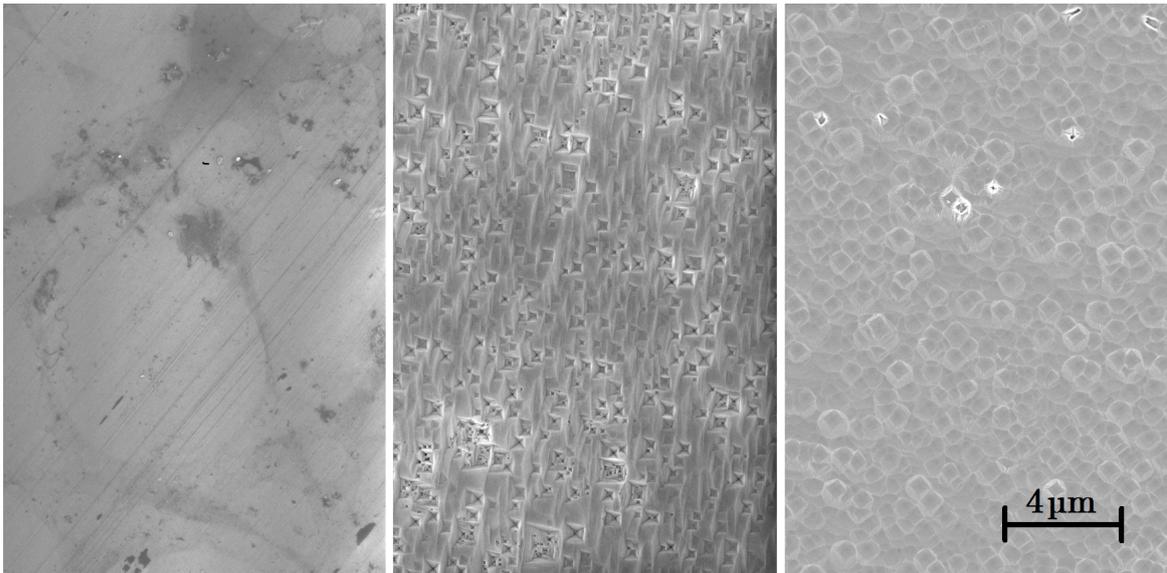


Abbildung 3.2: REM Aufnahmen bei 100 k Vergrößerung mit in-lens Detektor. Dargestellt ist die Probenoberfläche der Probe MFAIX438-7 nach der Reinigung mit HCl/H₂O₂ Gemisch (links), nach dem Plasmaätzen bei 150 mbar, 3% CO₂ in H₂ und einer Temperatur von 800–900 °C für 30 min (Mitte) und nach der Sauerstoffterminierung (rechts).

- Photolithographie: Zuerst wird die Probe im Reinraum mit Lösungsmitteln erneut gereinigt bevor der Positiv-Photolack AZ[®] MIR 701 mittels Spincoating aufgebracht wird. Der Belichtungsprozess findet kontaktlos mit dem Beamersystem SmartPrint statt. Dabei wird ein schwarz-weiß Bild als virtuelle Maske verwendet. Die weißen Bereiche der virtuellen Maske belichten den Photolack, dadurch steigt die Löslichkeit in diesen Bereichen. Abbildung 3.3 zeigt das verwendete Layout. Der Abstand zwischen den Fingern und deren Breite beträgt jeweils 20 μm, die Gesamtabmessung ca. $2,2 \times 2 \text{ mm}^2$.

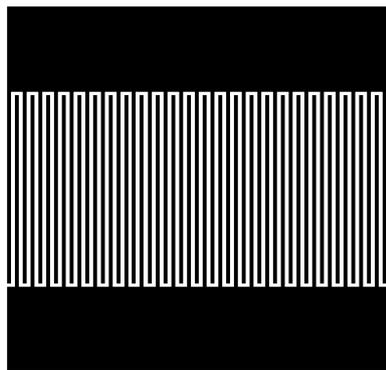


Abbildung 3.3: Belichtungsmaske zur Nutzung im SmartPrint Beamersystem. Die Abmessungen auf dem Diamant betragen nach der Abbildung $2,2 \times 2 \text{ mm}^2$, die für die Messung interessante Gitterfläche $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Der Linienabstand und die Linienstärke beträgt 20 μm.

Zur Lösung der belichteten Lackbereiche kommt der Entwickler AZ[®] 726 MIF zum Einsatz. Die Entfernung von Lackresten aus den belichteten Bereichen nach dem Entwickeln wird durch Dünnen der gesamten Lackschicht erreicht. Dazu wird die Probe im Sauerstoffplasma (MW-Plasmareiniger Autoload PC, Firma TePla) bei 5 mbar für 1 min geätzt. Dies stellt die vollständige Entwicklung sicher und verbessert die Haftung der Metallisierung.

- **Aufdampfprozess:** Der Aufdampfprozess findet wie bereits beschrieben statt. Es werden 50 nm Titan, 20 nm Platin und 100 nm Gold aufgebracht. Die Metalle befinden sich im Bereich der ehemals belichteten Stellen direkt in Kontakt mit dem Diamant. Im Bereich der unbelichteten Stellen sitzen sie auf dem Lack.
- **Lift-off:** Für den lift-off werden die Proben im Lösungsmittel Techni-Strip[®] Micro D350 eingelegt. Der Lösungsprozess findet im Ultraschallbad statt. Um ein erneutes Ablösen der Elektroden zu vermeiden wurde mit geringer Ultraschalleistung gearbeitet. Das Lösungsmittel entfernt nun den unbelichteten Lack inklusive der darauf abgeschiedenen Metallschichten. Die Bereiche der Metallschichten in direktem Kontakt mit dem Diamant bleiben dabei unberührt.
- **Tempern:** Für die Karbidbildung an der Diamant/Titan Grenzfläche wurden die Kammstrukturproben nicht in Argonatmosphäre sondern im Hochvakuum für 2 h bei 525 °C getempert. Sie wurden dazu auf dem Probenhalter der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage befestigt. Diese Methode ist praktikabler und sicherer im Hinblick auf die Vermeidung möglicher Beschädigungen an den Kontaktfingern. Nach dem Temperprozess erscheinen die Kontakte silberfarbig.

Zusammensetzung und Maße der Kammstrukturen

Um einen möglichen Transport bzw. ein Abdampfen der Metalle in Bereiche außerhalb der Kontaktfläche auszuschließen wurden EDX Linienscans im REM durchgeführt und mit dem Elektronenbild korreliert. Abbildung 3.4 zeigt einen Linienscan über die Kontaktfinger der getemperten Probe MFAIX484. Laut EDX enthält die Probe rund 28% Titan, 12% Platin und 60% Gold. Was sich mit den Aufgedampften Schichtdicken von 50 nm, 20 nm und 100 nm recht gut deckt. Zwischen den Kontaktfingern finden sich keine Hinweise auf Metalle.

Die Vermessung der fertigen Kammstrukturen unter dem Lichtmikroskop (Axio Scope A1, Firma Zeiss) liefert eine metallisierte Linienbreite von 17 µm und einen Linienabstand von 23 µm. Für die sensitive Fläche A^* (ohne Kontaktierflächen) ergibt sich $A^* = 1 \times 2 \times \frac{23}{40} = 1,15 \text{ mm}^2$.

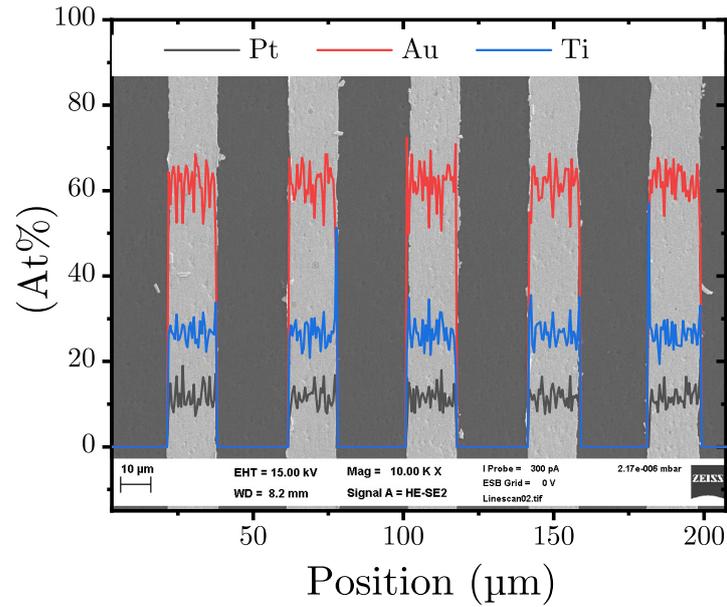


Abbildung 3.4: EDX Linienscan über einige Kontaktfinger. Gemessen wurden die Signale der Metalle Titan, Platin und Gold. Die Anteile entsprechen dem Verhältnis der aufgedampften Schichtdicken.

Konfiguration für temperaturabhängige Messungen

Herausfordernd für temperaturabhängige Messungen, insbesondere solche mit steilen Temperaturrampen, ist die thermische Anbindung der Probe an den Kühlfinger des Kryostats bei gleichzeitiger elektrischer Isolation.

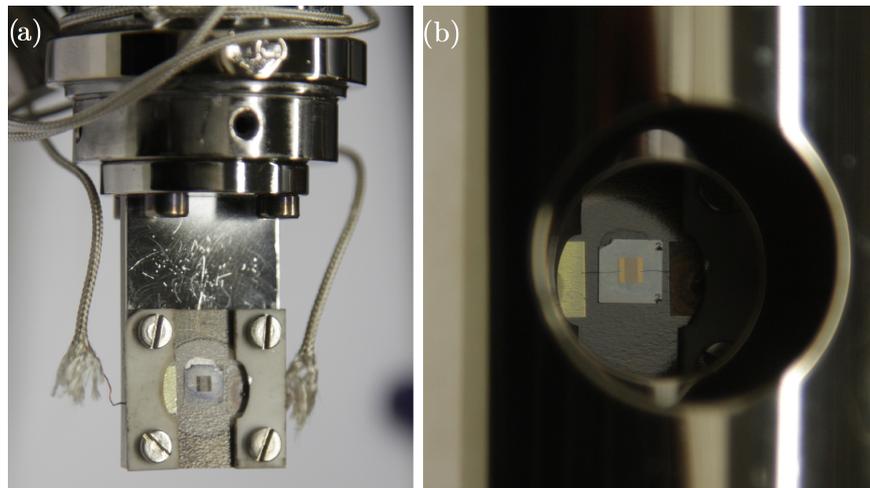


Abbildung 3.5: (a) Diamantplatine auf dem Kühlfinger des Kryostats. Die Messleitungen sind mit Silberleitlack auf dem Diamanthalter befestigt und mit Keramikklammern gesichert. (b) Eingebaute und kontaktierte Probe mit montierten Hitzeschildern.

Eigens für diesen Zweck wurden $20 \times 20 \text{ mm}^2$ große, 1 – 2 mm dicke Diamantplatinen mittels Laserschneider zugeschnitten und Kontaktflächen aus Gold aufgedampft. Die Probe wurde dann mit Silberleitlack mittig aufgeklebt und die Messkontakte (Kammstruktur) an die Kontaktflächen über $30 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumdrähte mittels Ultraschallbonden (Model 454647E, Firma Westbond) elektrisch mit den Kontaktflächen verbunden. Abbildung 3.5 zeigt eine solche Platine mit aufgeklebter und kontaktierter Probe. Zur Messung wird die Platine an den Kühlfinger geschraubt und die Messdrähte des Kryostaten mit den Kontaktflächen durch Löten oder mit Silberleitlack und Keramikklammer (im Fall höherer Temperaturen) verbunden. Hitzeschilder verbessern die thermische Isolation in den vorliegenden Experimenten insbesondere bei hohen Temperaturen.

4 Methoden

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Messverfahren dienen zum einen der Bestimmung der Kristallqualität insbesondere der Konzentration struktureller und chemischer Defekte. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden zum anderen verschiedenste elektrische Messungen durchgeführt um die optoelektronischen Eigenschaften spezifischer Defekte im Kristallgitter von Diamant zu charakterisieren. Die einzelnen Analyseverfahren inklusive der verwendeten Geräte sowie die mit Hilfe der Messungen untersuchten Fragestellungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Verwendete Analyseverfahren, untersuchte Fragestellungen und eingesetzte Geräte. Die englische Entsprechung der genutzten Abkürzungen findet sich in Anhang A.1.

Analyseverfahren	Fragestellung	Gerätetyp
Hochauflösungsrontgenbeugung (HR-XRD)	Mosaikbreite (Rockingkurve und Azimutalscans) als Maß für globale Kristallqualität	XRD 3003 PTS-HR, Firma Seifert
Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	Abbildung der Topographie, Quantifizierung der Ätzlochdichte zur Bestimmung der Versetzungsdichte	LEO Gemini, Firma Zeiss
Elektronen Spinresonanz (EPR)	Konzentration von P1 Zentren (neutraler substitutionell eingebauter Stickstoff)	Bruker E580 EPR + X-band Mikrowellenbrücke + 224 nm Anregung, Uni Warwick
Kathodolumineszenzspektroskopie (CL)	Konzentration von substitutionellem Bor	Horiba T64000 + UHV Kryostat mit Temperaturcontroller TIC304-MA, Firma CryoVac
Photolumineszenzspektroskopie (PL)	Nachweis und relative Konzentrationsbestimmung von Farbzentren (SiV^- , NV^- , NV^0)	Horiba T64000 + Ar^+ - Ionenlaser
Messung transienter Ströme (TCT)	Bestimmung von Ladungsträgersammelausbeuten (CCE), getrennt für Löcher bzw. Elektronen	versch. Messverstärker für unterschiedl. Zeitintervalle, ns- μ s [61]

Photostrommessungen (PC)	Bestimmung photoelektrischer Verstärkung (photoelectric Gain) unter Röntgen- und UV Bestrahlung	eigener Aufbau, vgl. Kap. 4.3.2 und A.6
Thermisch stimulierte Ströme (TSC)	Aktivierungsenergien und Konzentrationen von Fallenzuständen	eigener Aufbau, vgl. Kap. 4.3.3
Leitfähigkeitsmessung in Diamant mittels Oberflächenwellenbauelementen (SAW)	Röntgen- und Gammastrahlungsdosimetrie	LiNbO ₃ Substrat mit IDTs + Bremsstrahlung (C60-Qualität) / ¹³⁷ Cs γ -Quelle, Helmholtz Zentrum München [4]
Induzierte Absorption (IA) (Pump-Probe Experiment)	Ladungsträgerlebensdauer	Nd:YLF-Laser; Anregung: 351 nm, Auslesen: 1053 nm
Laser induzierte transiente Gitter (LITG) Spektroskopie (Pump-Probe Experiment)	Ladungsträgerdiffusivität und Excitonenbindungsenergie	Nd:YLF-Laser; Anregung: 351 nm, Auslesen: 1053 nm

Für Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung sei auf einschlägige Literatur verwiesen [127, 128]. Einige spektroskopische und elektrische Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

4.1 Spektroskopische Methoden

In der Materialforschung kommen zur Bestimmung der Konzentration von Fremdelementen üblicherweise Methoden wie die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF), die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) oder das Rutherfordbackscattering (RBS) zum Einsatz. Alle diese Techniken sind am Institut für Physik grundsätzlich verfügbar. Die bei den hier untersuchten Proben relevanten Elemente sind Bor, Stickstoff und Silizium im sub-ppb bis unteren ppb Bereich. Keine der genannten Methoden ist empfindlich genug um auch nur eines dieser Elemente zu detektieren. Damit sind alternative Techniken notwendig um auf indirekte Weise eine Quantifizierung zu ermöglichen.

Für Diamant werden daher indirekte Methoden wie die Infrarotspektroskopie und verschiedene Methoden zur Lumineszenzanregung genutzt, um Defekte und Defektcluster nachzuweisen. Nach Kalibrierung mit absoluten Bestimmungsmethoden bei höheren Konzentrationen können diese zur Quantifizierung genutzt werden. Die aufgenommenen Spektren geben einerseits Aufschluss über Herkunft und Vorbehandlung des Naturdiamanten, sowie dessen Qualität im Hinblick auf die Nutzung als Schmuckstein oder in industriellen Anwendungen [129, 130]. Andererseits dienen die gemessenen De-

fektkonzentrationen zur Prozesskontrolle beim heteroepitaktischen Diamantwachstum sowie als Inputparameter zur Modellierung des photoelektrischen Gains. Auch die Erklärung der Befunde aus verschiedenen elektrischen Messungen findet im Kontext der experimentell ermittelten Punkt- und Liniendefektkonzentrationen statt.

4.1.1 Photolumineszenz (PL)

Die Photolumineszenzspektroskopie (PL) gewinnt Informationen aus dem Leuchten eines Materials nach vorheriger optischer Anregung. Dazu wird die Probe mit einem Laser angeregt und das emittierte Licht spektral aufgelöst detektiert. Dabei hebt das Laserlicht ein Elektron aus dem stabilen Grundzustand in einen höheren angeregten Zustand an. Bei der Abregung des Elektrons wird Licht emittiert. Aus der Wellenlänge des emittierten Lichts kann schließlich auf den Defektzustand geschlossen werden. Die Anregungsenergie muss dabei größer als die der zu erwarteten Messfeatures sei [131].

Die Methode eignet sich besonders, um die verschiedene Farbzentren in Diamant sehr empfindlich nachzuweisen. Von Interesse sind hier die Emission des SiV^- Zentrum mit Nullphononenlinie (ZPL) bei 738 nm sowie die Signale der NV Zentren, NV^0 (ZPL: 575 nm) und NV^- (ZPL: 638 nm), jeweils mit ihren mit ihren Phononenseitenbändern.

Abbildung 4.1 zeigt Photolumineszenzspektren von stickstofffreiem (a) und stickstoffhaltigem Diamant (b). Neben den Ramanlinien sind die Nullphononenlinien der Silizium- und Stickstoff-Leerstellenzentren gut erkennbar. Spektrum (b) zeigt außerdem ausgeprägte Phononenseitenbänder der NV Zentren.

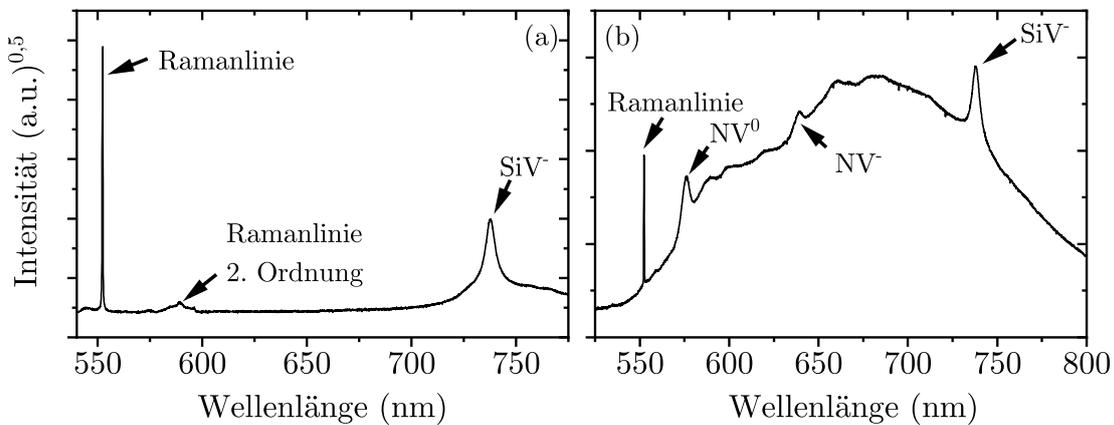


Abbildung 4.1: Raman und Photolumineszenzspektren von (a) stickstofffrei und (b) unter Stickstoffzugabe gewachsenem Diamant mit den wichtigsten Features. Anregungswellenlänge: 514 nm.

Während die Nullphononenlinien beim Abregen eines Elektrons ohne Beteiligung von Phononen, also einem rein elektronischen Übergang, entstehen, ergeben sich

die Seitenbänder durch gleichzeitige Anregung von Phononen. Die Ausprägung der Seitenbänder hängt dabei vom Defekttyp selbst und der Temperatur ab [131].

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein Ar^+ -Laser mit den Wellenlängen $\lambda = 488 \text{ nm}$ und 514 nm der Firma Coherent genutzt. Das verwendete Spektrometer (T64000) der Firma Horiba wurde mit einem 600 Linien Gitter betrieben und nutzt einen mit Flüssigstickstoff gekühlten CCD Chip zur Detektion des Lichts. Die Messung mittels Mikroskop (Firma Olympus), ausgestattet mit konfokaler Optik, ermöglicht eine Begrenzung des Untersuchungsvolumen bis auf ca. $1 \mu\text{m}^3$.

4.1.2 Kathodolumineszenz (CL)

Zur Bestimmung der Borkonzentration in Diamant wird die Kathodolumineszenzspektroskopie verwendet. Sie hat sich als empfindlichste Methode erwiesen. Bei dem Verfahren wird eine Probe im Vakuum mit hochenergetischen Elektronen von $\approx 0,1$ bis 30 keV bestrahlt und so Elektronen über die Bandlücke angehoben, d.h. es werden freie Elektronen und Löcher erzeugt. Diese können sich zu Exzitonen zusammenlagern bevor sie unter Aussendung von UV-Licht rekombinieren. Neben freien Exzitonen mit einer Bindungsenergie von ca. 80 meV können sich die Exzitonen auch an Fremdatome anlagern, was die Bindungsenergie weiter erhöht. Bei der Rekombination der Exzitonen unter Beteiligung von Phononen wird entsprechend Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge emittiert, die es erlaubt die Rekombinationslinien gebundenen bzw. freien Exzitonen zuzuordnen.

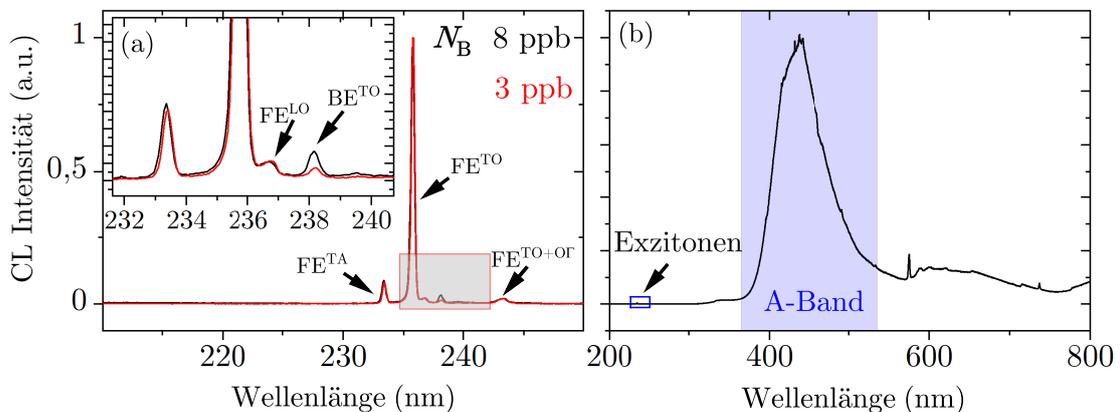


Abbildung 4.2: Kathodoluminenzmessungen an Diamantproben. (a) Bereich freier und Bor gebundener Exzitonen für zwei verschiedene Borkonzentrationen gemessen bei $7,5 \text{ K}$ (MFAIX438 im Bereich einer Schicht mit erhöhtem Borgehalt) und (b) Gesamtspektrum einer weiteren Diamantprobe mit dominierendem A-Band ($380 - 520 \text{ nm}$).

Abbildung 4.2 (a) zeigt die wichtigsten Rekombinationspeaks für freie (FE) und Bor-gebundene (BE) Exzitonen in Diamant. Teil (b) der Abbildung zeigt das Gesamtspektrum mit Verortung der Exzitonenpeaks. Bei Bor-gebundenen Exzitonen liegt eine Bindung an ein neutrales Boratom vor. Im Fall von sehr hochohmigen Schichten sind alle Boratome ionisiert, bei leitfähigen Schichten ist nur ein kleiner Prozentsatz neutral. Zur Gewährleistung einer zuverlässigen Quantisierung ist es deshalb notwendig die Proben zu tiefen Temperaturen zu kühlen. In Kombination mit der intensiven Anregung von Elektronen und Löchern wird ein Nichtgleichgewichtszustand hergestellt, bei dem im wesentlichen alle Donatoren und Akzeptoren neutralisiert sind und folglich eine quantitative Konzentrationsbestimmung möglich ist.

Die Sensitivität übersteigt die anderer Verfahren wie beispielsweise der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) bei weitem. Bei Flüssig-Helium-Temperatur liegt die Nachweisgrenze bei unter 0,05 ppb Bor in Diamant. Die indirekte Konzentrationsbestimmung macht sich dabei das Verhältnis der Intensitäten von Bor-gebundenen und freien Exzitonen im gemessenen Spektrum zunutze [132]. Mit Kalibrierkonstanten (bestimmt durch Vergleich mit CL Intensitätsverhältnissen gemessen an höher bordotierten Proben, bei denen die Borkonzentration unabhängig mittels SIMS gemessen wurde) kann der Absolutwert des enthaltenen Bors in Diamant bestimmt werden. Für die Borkonzentration $[B]$ in cm^{-3} und den Boranteil $[B]/[C]$ gilt:

$$[B] = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \frac{I_{\text{BE,TO}}}{I_{\text{FE,TO}}} \quad (4.1)$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}}{1,77 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}} \cdot \frac{I_{\text{BE,TO}}}{I_{\text{FE,TO}}} \quad (4.2)$$

$[C]$ ist hier die Atomdichte von Diamant, $I_{\text{BE,TO}}$ die Intensität der Rekombinationsstrahlung eines Bor-gebundenen Exzitons unter Beteiligung eines transversalen optischen Phonons und $I_{\text{FE,TO}}$ die Intensität der Rekombinationsstrahlung eines freien Exzitons unter Beteiligung eines transversalen optischen Phonons in Diamant. Die Kalibrierkonstante von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich durch Interpolation verschiedener Literaturwerte auf die verwendete Messtemperatur von 7,5 K. Zu nennen sind hier die bei 5 K ermittelten Literaturwerte $2,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [132] und $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [133] sowie der bei 13 K bestimmte Literaturwert von $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [134]. Die genutzte Messtemperatur von 7,5 K ergibt sich aus einem messtechnisch bedingten Kompromiss aus erreichbarer Minimaltemperatur und ausreichendem Elektronenstrom für die Anregung [61].

Die Messungen wurden in einem Helium-Flowcryostat der Firma CryoVac bei 7,5 K durchgeführt, wobei die Anregung mittels RHEED-Kanone (betrieben bei 8 kV) stattfindet. Die Probe ist auf einem Kupferprobenhalter mit Silberleitlack zur thermischen

Anbindung montiert und befindet sich im Isoliervakuum ($\approx 10^{-6}$ mbar). Die emittierte Strahlung verlässt den Cryostat durch ein Quarzglasfenster und wird mit Parabolspiegeln gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Zum Einsatz kommt dasselbe Spektrometer wie für Photolumineszenz Messungen, ebenfalls mit dem 600-Linien Gitter. Abbildung 4.2 (a) zeigt das typische Aufnahme Fenster zur Bestimmung der Borkonzentration aus dem Verhältnis der Exzitonen-Rekombinationspeaks.

Das in Abbildung 4.2 (b) auftretende A-Band entstammt einer zweiten Messung, da seine Intensität, die der Exzitonen erheblich übersteigt und damit kürzere Belichtungszeiten erfordert. Das A-Band zeigt ein Maximum bei ca. 437 nm für CVD Proben und erstreckt sich über einen spektralen Bereich von 380 – 520 nm [135]. Beim A-Band handelt es sich um die Emission von Versetzungslinien [136, 137]. Der genaue Mechanismus ist dabei bis heute nicht abschließend geklärt. Einige Charakteristika weisen auf Donator-Akzeptor-Paar Übergänge hin [138, 139].

4.1.3 Elektronenspinresonanz (ESR)

Mit ESR Spektroskopie können in Isolatoren und Halbleitern chemische und strukturelle Defekte mit ungepaarten Elektronenspins untersucht werden. Dabei wird eine Probe in einem Mikrowellenleiter einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt. Die Mikrowelle wird senkrecht zum Magnetfeld eingestrahlt und führt zu ESR Übergängen, sofern die eingestrahlte Energie der Zeemanaufspaltung entspricht [140]. Diese resultiert aus der Aufhebung der Entartung des Spin Zustands im Magnetfeld. Im einfachsten Fall, bei Spin 1/2 Systemen gibt es mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ zwei Spinzustände verschiedener Energie deren Energieunterschied proportional zur Magnetfeldstärke skaliert. Durch Absorption von Mikrowellenstrahlung der passenden Energie kann ein Zustand in den anderen übergehen. Für den Resonanzfall gilt dann,

$$\Delta E = g\mu_B B = h\nu , \quad (4.3)$$

wobei B die äußere Magnetfeldstärke, μ_B das Bohrmagneton und g der g-Faktor ist. ν ist die Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle und h die Planck-Konstante. Der g-Faktor beträgt 2,000232 für ein freies Elektron. Ein davon abweichender g-Faktor kann Aufschluss über das untersuchte Material sowie die Umgebung der untersuchten Spins geben [141, 142].

Wird die ESR Spektroskopie zum Nachweis von Fremdatomen in Halbleitern verwendet kann nicht von einem freien Elektron ausgegangen werden. Letztlich müssen verschiedene Terme des Hamiltonoperators berücksichtigt werden. Ganz allgemein be-

schreibt er die Wechselwirkungsenergie eines paramagnetischen Atoms im homogenen Magnetfeld. Für die Gesamtheit der Komponenten gilt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{elect}} + \mathcal{H}_{\text{cf}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{Zee}} + \mathcal{H}_{\text{hfs}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \mathcal{H}_{\text{N}} \quad (4.4)$$

$\mathcal{H}_{\text{elect}}$ beschreibt den elektronischen Anteil, \mathcal{H}_{cf} die Kristallfeldenergie, \mathcal{H}_{LS} die Spin-Bahn-Wechselwirkung, \mathcal{H}_{SS} die Wechselwirkungsenergie zwischen Spins, \mathcal{H}_{Zee} die Zeemanenergie, \mathcal{H}_{hfs} die Hyperfeinaufspaltung, \mathcal{H}_{Q} die Quadrupolenergie und \mathcal{H}_{N} den Energieanteil des Kernspins. Bei der ESR Spektroskopie werden die verschiedenen Terme des Hamiltonoperators untersucht. Direkt zugänglich sind dabei die Zeemanenergie und die Hyperfeinaufspaltung. Der Kristallfeldanteil sowie die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird meist aus optischen Messungen ermittelt und dann mit dem ESR Signal korreliert [143].

Abbildung 4.3 zeigt die Zeeman- und Hyperfeinaufspaltung des neutralen Stickstoffs in Diamant ($S = \frac{1}{2}$, $I = 1$) mit den dazugehörigen erlaubten ESR Übergängen sowie das zu erwartende Spektrum von N^0 .

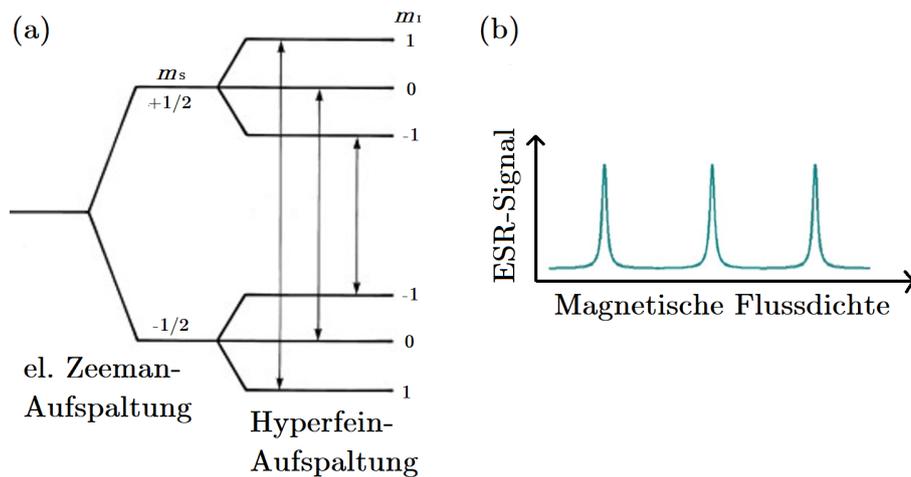


Abbildung 4.3: (a) Zeeman- und Hyperfeinaufspaltung des neutralen Stickstoffs in Diamant mit den dazugehörigen erlaubten ESR Übergängen und (b) schematisches Spektrum von N^0 . Abbildung nach [144].

Die elektronische Zeemanaufspaltung bewirkt die Aufspaltung in die Spinzustände $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Die Hyperfeinaufspaltung führt zur weiteren Aufspaltung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Kerns und der Elektronen. Daraus resultieren unter der Beachtung der Auswahlregeln ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) drei mögliche, in Abbildung 4.3 durch Pfeile symbolisierte, ESR Übergänge. Das resultierende Signal zeigt damit drei Peaks.

Im Kontext dieser Arbeit wurden ESR Messungen an der Universität Warwick durchgeführt. Dabei wurde der Stickstoffanteil in Form des P1-Zentrums in den Dia-

mantproben bestimmt. Dazu kam ein Bruker E580 EPR Spektrometer mit einer X-band Mikrowellenbrücke (Frequenzbereich 8 – 12 GHz) zum Einsatz. Das genutzte magnetische Feld beträgt 350 mT bei einer Homogenität von $\pm 3 \times 10^{-5}$ mT über das Probenvolumen. Aufgrund der Tatsache, dass nur neutraler Stickstoff nachgewiesen werden kann, wurden die Proben in einer zweiten Messreihe bestrahlt, um sicherzustellen, dass Stickstoff nicht als nicht ESR-sensitives, positiv geladenes N^+ , vorliegt. Die Neutralisation des Stickstoffs findet durch Bestrahlung mit einem gepulsten Laser der Wellenlänge 224 nm statt. Genutzt wurde der Laser HEAG70-224SL der Firma LASER 2000.

4.2 Optische Pump-Probe Experimente

Optische Pump-Probe Messungen beruhen auf optischen Anregung einer Probe beispielsweise mit einem Laser (hier Zwei-Photonen Anregung über die Bandlücke) und der anschließenden Untersuchung der induzierten Probeneigenschaften. Die Untersuchung kann beispielsweise mit einem Laser niedrigerer Energie, der die Probeneigenschaften idealerweise nicht verändert, durchgeführt werden.

4.2.1 Induzierte Absorption

Zur Bestimmung der differentiellen Transmission $\frac{T_0}{T(t)}$, also dem transmittierten Anteil der Ausgangstransmission nach einer bestimmten Zeit wurden die Querschnittsproben mit einem Laserpuls der Wellenlänge 351 nm so bestrahlt, dass eine Anregungsdichte von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erzielt wurde. Das Abklingen der induzierten Absorption eines Ausleaselasers der Wellenlänge 1053 nm gibt dann Aufschluss über die Lebenszeit angeregter Ladungsträger. Der Abfall der Transmittivität folgt einem exponentiellen Verlauf und ermöglicht die Berechnung der Rekombinationslebenszeit τ_R wie folgt:

$$\ln \left(\frac{T_0}{T(t)} \right) = \sigma_{\text{eh}} d \Delta N_{02} \exp \left\{ \frac{t}{\tau_R} \right\}. \quad (4.5)$$

ΔN_{02} ist die Ladungsträgerdichte unter Zwei-Photonen Anregung, d die Probendicke und $\sigma_{\text{eh}} = 8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ der Absorptionsquerschnitt eines Elektron-Loch-Paars bei der Auslewellenlänge von 1053 nm. Die Zeit t beschreibt die verstrichene Zeit zwischen Anregungspuls und Auslesepuls [145, 146].

4.2.2 Laser induzierte transiente Gitterspektroskopie

Die Laser induzierte transiente Gitter Spektroskopie (LITG) beruht auf der Interferenz zweier kohärenter Laserstrahlen in der Probe zur Erzeugung einer periodischen

Ladungsträgerdichtemodulation und der nachfolgenden Beobachtung ihres Verschwindens. Dazu wird ein Anregungspuls ($\lambda = 351 \text{ nm}$) an einem optischen Gitter gebeugt. Zwei der gebeugten Strahlen werden auf die Probe fokussiert und erzeugen dort durch Zwei-Photonen Absorption Elektron-Loch-Paare, deren Dichte entsprechend dem Interferenzmuster periodisch variiert, was als Liniengitter angesehen werden kann. Damit verbunden ist eine periodische Modulation des Brechungsindex. Die Erzeugung des transienten Gitters ist in Abbildung 4.4 erläutert. K_G bezeichnet den Gittervektor, λ die Anregungswellenlänge, Θ der Winkel zwischen den einfallenden Laserstrahlen und Λ der Gittervektor des transienten Gitters. An diesem transienten Gitter, wird ein schwacher „Probe“ Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda_P = 1053 \text{ nm}$ gebeugt. Dabei wird die Beugungseffizienz als Funktion der Zeit zwischen Anregungspuls und Auslesepuls (Abklingen des Gitters) sowie der Gitterkonstante des transienten Gitters (räumliche Verteilung der Ladungsträger) aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau der LITG Spektroskopie.

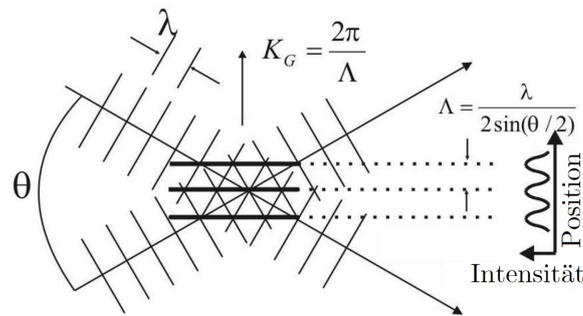


Abbildung 4.4: Entstehung eines transienten Gitters bei der LITG Spektroskopie. Abbildung nach [147].

Die Anregungswellenlänge von 351 nm wird durch Frequenzverdreifung eines gepulsten Nd:YLF Lasers erreicht. Nach Durchlaufen des Abschwächers ($\lambda/2$ Plättchen und Glan-Prisma) zur Einstellung der Energiedichte wird der Strahl an einem permanenten optischen Gitter gebeugt, parallelisiert und die Beugungsmaxima erster Ordnung durch eine Maske ausgewählt. Diese werden anschließend auf die Diamantprobe fokussiert, interferieren und erzeugen Elektron-Loch-Paare über Zwei-Photonen Absorption und damit das transiente Gitter. Die Anregungsdichte nach dem Abschwächer wird mit Hilfe eines Strahlteilers aus Quarzglas und der Aufnahme des reflektierten Anteils mit einer Photodiode bestimmt. Um eine ausreichende Homogenität des transienten Gitters zu gewährleisten, ist der Durchmesser der Anregungslaserpulse größer als der des Auslesestrahls. Der Auslesevorgang findet, durch eine optische Verzögerungsstrecke, zeitlich versetzt statt. Der transmittierte Anteil des Ausleselaser sowie dessen gebeugte Anteile werden mit Photodioden aufgenommen.

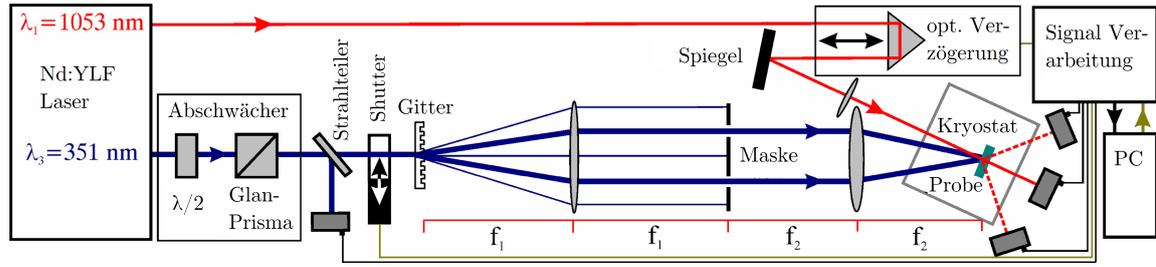


Abbildung 4.5: LITG Spektroskopie Aufbau. Für die Anregung und den Auslesevorgang wird ein gepulster ND:YLF Laser genutzt. Abbildung nach [147].

Die zeitliche Abnahme der Beugungsintensität geht auf den Zerfall des transienten Gitters zurück. Die Zeitkonstante für diesen Prozess liefert Information über die Diffusion sowie die Rekombination der freien Ladungsträgern. Für die Beugungseffizienz $\eta(t)$ gilt mit der Modulation des Brechungsindex $\Delta n(x,z,t) = n_{\text{eh}} \Delta N(x,z,t)$ integriert über die Schichtdicke d ,

$$\eta(t) = \left(\frac{2\pi \Delta n d}{\lambda_P} \right)^2 = \left(\frac{2\pi n_{\text{eh}} \int_0^d \Delta N dz}{\lambda_P} \right)^2. \quad (4.6)$$

λ_P ist hier die Wellenlänge des Auslesepulses, also 1053 nm. Für die Abklingzeit des Gitters τ_G gilt weiter,

$$\frac{1}{\tau_G} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_D}, \quad \text{mit } \tau_D = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 D}. \quad (4.7)$$

Diese Abklingzeit wird experimentell aus Messungen für verschiedene Gitterkonstanten Λ bestimmt. Damit kann die Diffusionskonstante D sowie die schnelle Komponente der Rekombinationslebenszeit τ_R bestimmt werden [61, 148].

4.3 Elektrische Messungen an Diamant

Die genutzten Methoden zur Bestimmung von Dunkel- und Photoströmen, des Gains, persistenter Photoströme (PPC) und thermisch stimulierte Ströme (TSC) werden im Folgenden beschrieben. Die Aufbauten wurden im Rahmen dieser Arbeit geplant und in Betrieb genommen.

4.3.1 Dunkelstrommessung

Dunkelstrommessungen dienen dazu die Leitfähigkeit ohne vorherige Bestrahlung zu ermitteln. Es werden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, die gewöhnlich einen Spannungsbereich von Null bis $|U| = 300 \text{ V}$ durchlaufen. Zur Beurteilung der

Symmetrie der Kontakte wurden beide Stromrichtungen gemessen und die benötigte Haltezeit bis zum Erreichen stabiler Messwerte experimentell ermittelt. Die Messungen wurden in einer geerdeten Vakuumkammer durchgeführt um Leckströme und Effekte durch die Ionisation von Gasen zu unterdrücken. Der Aufbau und Probenhalter ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt und ist mit dem, zur Messung von Röntgen-induzierten Photoströmen (vgl. Kapitel 4.3.2), identisch.

Zur Messung des Stroms im Pico- bis Milliamperebereich und als Stromquelle kommt das Keithley 6517B zum Einsatz. Es bietet die Möglichkeit im Bereich ± 1000 V Ströme bis zu 1 mA auszugeben und aufzunehmen. Mit der genutzten Koaxialverkabelung können Messwerte ab rund 0,5 pA zuverlässig aufgenommen werden. Die technische Spezifikation des Geräts liegt Größenordnungen darunter. Aus messtechnischer Sicht ist Keithleys „meter-connect“ zu erwähnen. Es stellt eine interne Verbindung zwischen dem auf niedrigem Potential liegenden Messeingang und der Spannungsquelle her, was die Messung mit lediglich einem Koaxial- und einem Triaxialkabel ermöglicht. Die Ansteuerung wurde mittels LabView über die GPIB Schnittstelle realisiert.

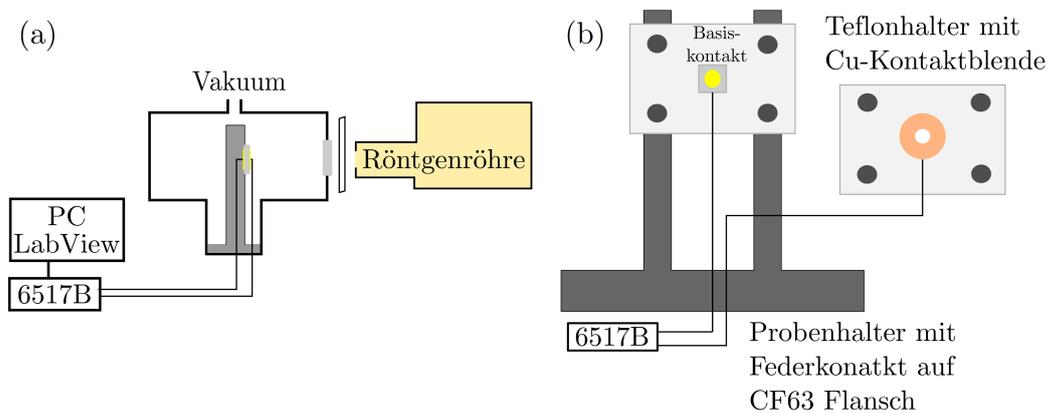


Abbildung 4.6: (a) Schematischer Aufbau zur Messung des Dunkelstroms sowie Röntgen-induzierter Photoströme mit (b) Probenhalter. Die Dosisleistung der Mo-Röhre kann durch metallische Abschwächerfolien (hauptsächlich Tantal) eingestellt werden, das Eintrittsfenster in die Vakuumkammer besteht aus Diamant. Der Probenhalter hat einen Federkontakt auf der Unterseite, der obere Kontakt ist als Kupferlochblende ausgeführt.

4.3.2 Röntgen-induzierte Photoströme

Zur Messung Röntgen-induzierter Photoströme werden die kontaktierten Proben im Aufbau wie in Abbildung 4.6 dargestellt vermessen. Die genutzte Messtechnik ist identisch wobei zur Bestrahlung nun eine Röntgenröhre mit Molybdänanode zum Einsatz kommt. Übliche Betriebsparameter sind hier $U_R = 50$ kV bei einem Röhrenstrom von $I_R = 20$ mA. Aufgrund der vergleichsweise hohen Photonenenergie der Molybdän Röntgenröhre kann die Abschwächung innerhalb der vermessenen Diamantproben ver-

nachlässigt werden, d.h. die Dosisleistung kann als homogen über das Probenvolumen angenommen werden. Der Eintritt des Röntgenstrahls in die Vakuumkammer durch ein Diamantfenster führt zudem zu einer bevorzugten Absorption niederenergetischer Strahlung, was mit einer weiteren sogenannten „Härtung“ des Strahles verbunden ist.

Um eine definierte Bestrahlung der Probe zu gewährleisten ist der Probenhalter mit einem Kupferhohlzylinder (Bohrung 2,5 mm) ausgestattet. Die Bohrung begrenzt die bestrahlte Fläche auf der Probe und bildet gleichzeitig den elektrischen Kontakt auf der Seite des Eintritts der Röntgenstrahlung. Die korrekte Ausrichtung der Vakuumkammer und der Probenhalterblende zum Röntgenstrahl wurde mittels Fluoreszenzschirm sichergestellt.

Bestimmung der Dosisleistung

Für die absolute Bestimmung der Bestrahlungsintensität an den Diamantkristallen ist es notwendig die Dosisleistung \dot{D}_{Dia} mit Hilfe eines kalibrierten Sensors zu ermitteln. Dazu wurde eine Ionisationskammer (Weichstrahlkammer, Typs 23342 der Firma PTW) verwendet. Die Auswahl der Kammer beruht auf dem zu erwartenden Energiebereich der Röntgenstrahlung sowie des Strahldurchmessers. Die technischen Daten der Kammer sind Tabelle 4.2, Anhang A.3 sowie dem sensorspezifischen Kalibrierschein (vgl. Anh. A.3) zu entnehmen [149].

Tabelle 4.2: Technische Details der zur Kalibrierung verwendeten Ionisationkammer der Firma PTW Freiburg GmbH [149].

Technische Daten der Weichstrahlkammer des Typs 23342	
Dicke des Eingangsfensters	PE-Folie: 0,030 mm
Empfindliches Volumen	Tiefe: 1 mm; Radius: 2,55 mm; Volumen: 20 mm ³
Elektrode	Radius: 1,5 mm
Strahlungsqualität	15 – 70 kV

Die Weichstrahlkammer wird mittels geschirmter Strommessung auf erhöhtem Potential betrieben. Aufgrund des geringen aktiven Volumens von 0,02 cm³ liefert die Ionisationskammer geringe Signalströme, typischerweise im unteren pA Bereich. Ge paart mit der hohen Betriebsspannung von 300 V könnten Leckströme im Messkabel zwischen der auf Spannung liegenden Ader und der auf Masse liegenden Ader ein relevanter Fehlerfaktor sein. Um diesen Fehler zu minimieren liegen deshalb im Triaxkabel der spannungsführende Mittelleiter und der mittlere Koaxialleiter auf gleichem Potential. Dies hat allerdings auch die Konsequenz, dass die Strommessung auf der Hochspannungsseite erfolgen muss und nicht auf der Masseseite durchgeführt werden kann. Lediglich der Spannungsabfall am Amperemeter geht dann noch als Fehlerquelle ein. Dieser wird von Keithley mit < 1 mV angegeben und ist somit in der

Regel vernachlässigbar. Prinzipiell sind PTW-Ionisationskammern für den Betrieb mit ihren hauseigenen Elektrometern optimiert. Diese führen den Nutzer weitgehend automatisiert durch die Messung. Für die Nutzung der Kammer am Keithley 6517B zur Dosisbestimmung ist die Adaptierung mittels Interfacebox notwendig. Die innere Verdrahtung und Verschaltung aller drei Komponenten ist in Abbildung 4.7 skizziert. Um die Strommessung auf der Hochspannungsseite durchführen zu können wird der positive Ausgang HI der Spannungsquelle auf Masse gelegt und der Ausgang LO liefert die negative Spannung für den mittleren (Abschirm)-Leiter des Triaxkabel und den Guardring. Die Messelektrode erhält ihre (quasi identische) Messspannung über die innere Ader des Triaxkabel aus dem Eingang des Amperemeters. Weitere Details dazu finden sich in Anhang A.3.

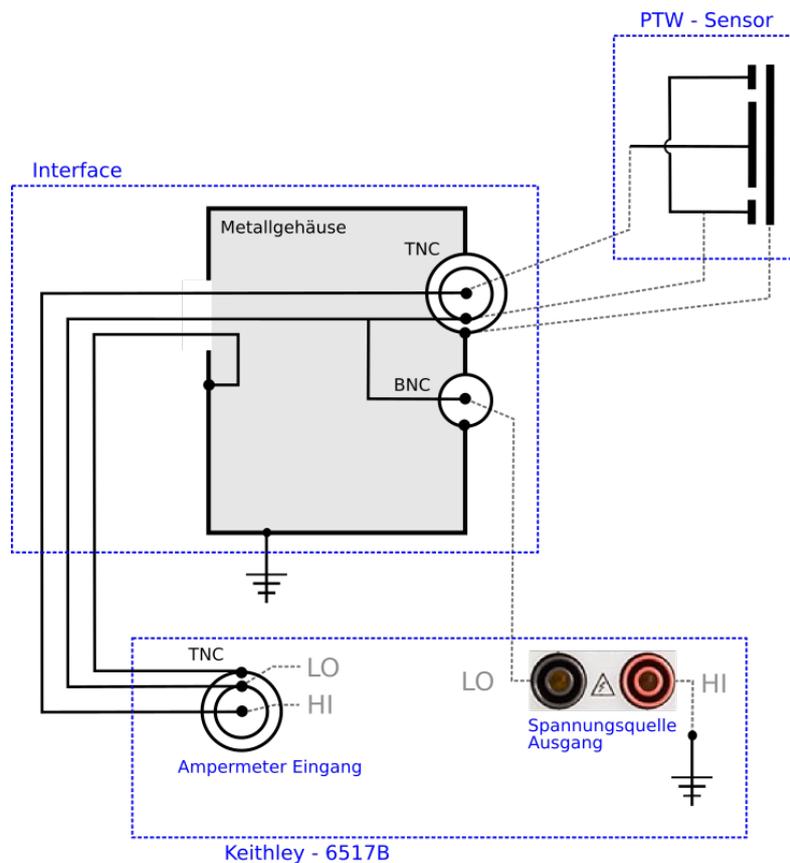


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Verdrahtung von Keithley 6517B (Amperemeter und Hochspannungsquelle), Interfacebox und PTW-Weichstrahlkammer. Die Interfacebox (Eigenbau) verbindet den Messeingang des Strommessgeräts mit der Ionisationskammer sowie der Spannungsversorgung. Alle Verbindungen sind koaxial ausgeführt. Der Sensor wird mit negativer Spannung betrieben, was durch das Erden des positiven Spannungsausgangs realisiert wird.

Der Aufbau zeigt keine nennenswerten Abweichungen zur kommerziellen Lösung. Zu Test- und Validierungsmessungen wurde uns dankenswerterweise ein UNIDOS^{webl ine}

Elektrometer durch die PTW Freiburg – Physikalisch-Technische Werkstätten Dr. Pychlau GmbH – zur Verfügung gestellt.

Die genutzte Ionisationskammer ist auf die Wasserenergiedosis D_W kalibriert. Die Ableitung nach der Zeit liefert die Wasserenergiedosisleistung \dot{D}_W ,

$$\dot{D}_W = \frac{dD_W}{dt} = k_{T,P} \cdot N_{D,W} \cdot I_1. \quad (4.8)$$

Für die konkrete Messung von \dot{D}_W sind einige Korrekturen zu berücksichtigen. $k_{T,P}$ ist der Korrekturfaktor für Temperatur und Druck, $N_{D,W} = 1,650 \times 10^9 \text{ Gy/C}$ ist der detektorspezifische Kalibrierfaktor. Zur Berechnung wird außerdem der gemessene Ionisationskammerstrom I_1 benötigt.

Die Ionisationskammer ist luftoffen. Daher hat jede Veränderung des Luftdrucks und der Temperatur eine Auswirkung auf die Menge an Gasmolekülen im aktiven Kammervolumen. So verringert sich mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Luftdruck die Empfindlichkeit der Kammer, was durch den dimensionslosen Korrekturfaktor $k_{T,P}$ korrigiert wird,

$$k_{T,P} = \frac{(273,2 + T)p_0}{(273,2 + T_0)p} \approx \frac{1013,25 \text{ hPa}}{p}. \quad (4.9)$$

Die Temperatur T im Messvolumen ($^{\circ}\text{C}$) und der Luftdruck p am Messort (hPa) gehen in den Faktor ein. Die mit tiefgestellter Null gekennzeichneten Größen sind die Kalibriertemperatur $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ und der Kalibrierluftdruck p_0 von 1013,25 hPa. Offensichtlich spielen kleinere Abweichungen der Temperatur verglichen mit Druckschwankungen kaum eine Rolle. Daher reicht es, zumindest bei mehr oder weniger konstanten Temperaturen im Labor, die Druckkorrektur wie in Gleichung 4.9 durchzuführen.

Die Wasserenergiedosis D_W als Messgröße gibt die Energie an, die pro Kilogramm in Wasser unter den vorliegenden Bestrahlungsbedingungen deponiert wird. Die Kalibrierung auf Wasser ist im medizinischen Kontext wegen der Gewebeäquivalenz üblich. Es gilt der Kalibrierfaktor aus Gleichung 4.8, um aus dem Kammerstrom auf die Dosisleistung zu schließen. Die Messung des Ionisationskammerstroms findet wie in Abbildung 4.7 dargestellt statt. Der Sensor wird dazu bestrahlt, eine Spannung von -300 V angelegt und der Ionisationskammerstrom (im pA-nA Bereich) gemessen.

Dosisleistungen sind materialspezifisch. Um sie für Diamant zu bestimmen muss das Verhältnis der Massenenergieabsorptionskoeffizienten von Wasser $(\mu_{\text{en}}/\rho)_W$ und Diamant bzw. Graphit $(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Graphit}}$ berücksichtigt werden. Das Verhältnis der Massenenergieabsorptionskoeffizienten liefert das Verhältnis der Dosisleistungen. Bei Verwendung einer Molybdän-Röntgenröhre mit Betriebsparametern 50 kV und 20 mA ist

der Wert bei 30 keV aus den NIST-Tabellen (Anhang A.3) [150] zu verwenden. Es ergibt sich nachfolgende Beziehung zwischen der Dosisleistung in Diamant D_{Dia} und dem Ionisationskammerstrom I_1 ,

$$\begin{aligned}\dot{D}_{\text{Dia}} &= \dot{D}_{\text{W}} \cdot \frac{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Graphit}}}{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{W}}} \\ &= k_{T,P} \cdot N_{\text{D,W}} \cdot I_1 \cdot \frac{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Graphit}}}{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{W}}} = k_{\text{Dia}} \cdot I_1.\end{aligned}\quad (4.10)$$

k_{Dia} setzt sich aus den Korrekturfaktoren $k_{T,P}$ und $N_{\text{D,W}}$ sowie dem Verhältnis der Koeffizienten $\frac{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Graphit}}}{(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{W}}}$ zusammen.

Die Erzeugungsrate von Elektron-Loch-Paaren f_{np} ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) in Diamant ergibt sich mit der Dichte von Diamant ρ_{Dia} und der Paarerzeugungsenergie ϵ_{Dia} . Letztere ist ein empirisch bestimmter Wert. Mit $\approx 13\text{ eV}$ [151] liegt er um einen Faktor $\approx 2,4$ über der Bandlückenenergie von Diamant (5,47 eV). Für f_{np} gilt,

$$f_{\text{np}} = \frac{\rho_{\text{Dia}}}{\epsilon_{\text{Dia}}} \cdot \dot{D}_{\text{Dia}} = \frac{\rho_{\text{Dia}}}{\epsilon_{\text{Dia}}} \cdot k_{\text{Dia}} \cdot I_1.\quad (4.11)$$

Der zu erwartende Detektorstrom $I_{\text{Dia},0}$ ergibt sich durch Multiplikation mit dem Detektorvolumen V und der Elementarladung e . Dieser Zusammenhang gilt ohne Modifikation wenn alle Ladungsträger über die Kontakte abgesaugt werden, keine Injektionen über die Kontakte stattfindet und keine Ladungsträger in tiefen Fallen-zuständen gefangen werden.

$$I_{\text{Dia},0} = f_{\text{np}} \cdot V \cdot e = \frac{\rho_{\text{Dia}}}{\epsilon_{\text{Dia}}} \cdot k_{\text{Dia}} \cdot V \cdot e \cdot I_1\quad (4.12)$$

Die spezifische Empfindlichkeit von Diamant e_s ist als Quotient aus erzeugter Ladung pro Dosis und pro Volumen definiert,

$$e_s = \frac{\rho_{\text{Dia}}}{\epsilon_{\text{Dia}}} \cdot e = \frac{3,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mm}^3}}{13 \text{ eV}} \cdot e = 271 \frac{\text{nC}}{\text{Gy mm}^3}.\quad (4.13)$$

Definition des Gains bei Photostrommessungen

Bei der Bestrahlung von Diamant mit hochenergetischer Strahlung entstehen Elektron-Loch-Paare. Die Paarerzeugungsrate ergibt sich aus der deponierten Energie pro Zeiteinheit und der benötigten Paarerzeugungsenergie. Der durch reines Absaugen der Ladungsträger zu erwartende Strom $I_{\text{Dia},0}$ wird jedoch im Experiment oft um ein Vielfaches übertroffen, was dann einem Gain, $G > 1$, entspricht. Es gilt,

$$G = \frac{I_{\text{Dia, gemessen}}}{I_{\text{Dia},0}}\quad (4.14)$$

wobei $I_{\text{Dia, gemessen}}$ den tatsächlich, experimentell bestimmten Stromfluss beschreibt.

4.3.3 Thermisch stimulierte Ströme (TSC)

Motiviert durch die Frage nach dem Einfluss von Versetzungen und Punktdefekten auf die elektrischen Eigenschaften von Diamant wurde im Rahmen dieser Arbeit ein multifunktionaler Messstand zur Untersuchung von Proben mit Kammstrukturkontakten entwickelt. Ausführungen zu UV-VIS induzierten Photoströmmessungen finden sich in Anhang A.6, thermisch stimulierte Ströme wurden mit dem Aufbau aus Abbildung 4.8 durchgeführt.

Thermisch stimulierte Ströme treten beim Erwärmen von Diamant auf, wenn dieser zuvor bei tiefen Temperaturen mit Photonen bestrahlt wurde. Der dann gemessene Strom unterscheidet sich vom Dunkelstrom, der ohne Bestrahlung zu erwarten wäre [152]. Bei Bestrahlung mit UV Licht über der Bandlücke werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die freien Ladungsträger werden im Folgenden bevorzugt von geladenen Defekten eingefangen, da deren Einfangquerschnitt typischerweise um Größenordnungen größer ist als der von ungeladenen Fallen. Bei tiefen Temperaturen führt dies zu einem Nichtgleichgewichtszustand bei dem diese Defekte dann neutral sind. Beim Erwärmen, können die gefangenen Ladungsträger ihre Fallen wieder verlassen, was zur schrittweisen Leerung der verschiedenen Fallen führt. Die frei werdenden Ladungsträger erzeugen einen Strom. Aus dem temperaturabhängigen Leerungsprozess können Rückschlüsse auf die Tiefe der Fallenzustände in Diamant gezogen werden.

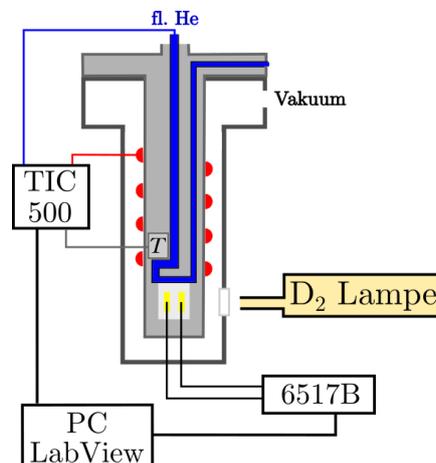


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des TSC-Messaufbaus. Es werden DC-Signale aufgenommen. Zur Bestrahlung wird eine Deuteriumlampe genutzt.

Der genutzte optische Kryostat mit dazugehörigen PID-Kryocontroller (TIC 500) der Firma CryoVac bietet die Möglichkeit konstante Temperaturen zwischen 50 – 750 K

einzustellen. Außerdem können Temperaturrampen bis ca. 15 K min^{-1} mit Hilfe einer zusätzlichen Stromquelle, gefahren werden. Die thermische Ankopplung der Probe an den Kühlfinger des Kryostaten ist durch eine elektrisch isolierende Diamantplatine (vgl. Kapitel 3.2) sichergestellt. Testmessungen mit einem auf dem Diamant angebrachten Pt-100 Sensor bestätigten, auch bei maximaler Heiz- und Kühlrate, lediglich geringe Abweichungen ($\Delta T < 3 \text{ K}$) im Vergleich zum integrierten Temperatursensor. Eine direkte Ankopplung eines Temperatursensors auf der Diamantplatine oder Probe ist im Messbetrieb daher unnötig.

Zur Bestrahlung kommt eine Deuteriumlampe (SLS204, Firma Thorlabs) mit Quarzfaser zum Einsatz. Die DC-Messsignale werden mittels Keithley 6517B aufgenommen, das gleichzeitig als Spannungsquelle dient. Zur Aufnahme der Daten wurde ein LabView-Programm erstellt. Abbildung 4.8 zeigt den Aufbau schematisch.

Bei der Messung werden typischerweise lineare Temperaturrampen gefahren. Für die Auswertung der TSC Kurven gibt es zwei alternative Herangehensweisen. Bei der sog. „initial rise“ Methode wird die Steigung beim ersten Stromanstieg eines Peaks bestimmt und daraus die Aktivierungsenergie ΔE ermittelt. Dabei macht man sich zunutze, dass der Strom I proportional zur aktuellen Zahl an gefangenen Ladungsträgern in einem Typ von Fallen und $\propto \exp \frac{\Delta E}{k_B T}$ skaliert [153].

Zur Begründung dieser Proportionalität muss zunächst die Leitfähigkeit κ als Funktion der Temperatur T bestimmt werden. Dazu dienen die beiden Ratengleichungen [154] für Fallenzustände (Index i) und Leitungszustände (Index c), wobei in dieser Arbeit von Elektronenfallen ausgegangen wird und die Ladungsträger entsprechenden ins Leitungsband freigesetzt werden. Es gilt,

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i N_c \sigma v_{\text{th}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) + n_c (N_i - n_i) \sigma v_{\text{th}}, \quad (4.15)$$

und

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} - \frac{dn_i}{dt}. \quad (4.16)$$

$n_{i,c}$ sind hier die Elektronendichten in Fallen und im Leitungsband und $N_{i,c}$ die Volumendichte der Fallen und Leitungsbandzustände. σ beschreibt den Einfangquerschnitt einer Falle, und v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger, τ ihre Lebensdauer und k_B die Boltzmann-Konstante.

Die Leitfähigkeit setzt sich entsprechend der Definition $\kappa = n_c q \mu$ aus Ladung q und Mobilität μ zusammen. Des weiteren wird von einer linearen Temperaturrampe mit Heizrate β , wie sie für TSC Messungen üblich ist, ausgegangen.

Unter der Annahme das freie Ladungsträger in erheblich kürzerer Zeit in Fallen wieder eingefangen werden als zur Rekombination benötigt würde, also $(N_i - n_i) \sigma v_{\text{th}} \gg \tau^{-1}$,

kann die Leitfähigkeit aus der Gesamtzahl leitender Ladungsträger $n = n_i + n_c$ ermittelt werden. Für die Gesamtzahl leitender Ladungsträger gilt nach [154],

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} = -\frac{n}{\tau} \left(\frac{N_c}{N_i} \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (4.17)$$

Durch Lösung dieser Gleichung und Anwendung der Definition für die Leitfähigkeit κ erhält man,

$$\kappa(T) = n_c q \mu = \frac{N_c \mu}{N_i} q n_0 \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} - \frac{1}{N_i \beta \tau} \int_{T_0}^T N_c \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T'} \right) dT' \right), \quad (4.18)$$

mit der Ladungsträgerkonzentration n_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ [154]. Die Zahl der gefangenen Ladungsträger kann zu Beginn der Entleerung als konstant angesehen werden, somit ergibt sich die Proportionalität zwischen Aktivierungsenergie ΔE und logarithmiertem Strom $\ln(I)$,

$$I(T) \propto \kappa(T) \propto \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right) \quad (4.19)$$

$$\Rightarrow \Delta E \propto k_B T \ln(I). \quad (4.20)$$

Zur Übertragung auf die im vorliegenden Fall relevanten Löcher sind die Elektronendichten n durch die Löcherdichten p sowie die Zustandsdichte im Leitungsband N durch die entsprechende Dichte im Valenzband zu ersetzen. Des Weiteren ist die Lebensdauer τ für Rekombination der Elektronen durch den Einfang von Löchern an neutralen Stickstoffatomen bedingt. Gleichungen 4.19 und 4.20 bleiben davon unberührt.

In einem alternativen Verfahren zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, der sog. „heating rates“ Methode, wird die Heizrate β variiert und die daraus resultierende Verschiebung der Peakmaxima T_m bestimmt. Der Ausgangspunkt für den folgenden Zusammenhang ist dabei ebenfalls Gleichung 4.18 [155]. Letztlich gilt,

$$\Delta E = \frac{k_B T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2}. \quad (4.21)$$

Gleichung 4.21 liefert dann die Aktivierungsenergie als Funktion der Temperaturmaxima T_{m1} und T_{m2} und der Heizraten β_1 und β_2 [153].

Sollen mehrere Maxima für die Berechnung einer Aktivierungsenergie genutzt werden bietet sich die Auftragung $\ln\{T_m^2/\beta\}$ gegen $1/T_m$ an. Aus der Steigung der Regressionsgerade kann dann wiederum die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Abweichung der Geraden von den damit gefitteten Punkten dient zur Fehlerabschätzung [155].

Es wurden TSC Messungen an Diamantproben der verschiedenen Serien durchgeführt. Gemessen wurde stets an ohmschen Kammstrukturkontakten auf Diamantplatinen. Ein Standard Messzyklus sah dabei das initiale Heizen ohne Bestrahlung vor, um etwaige gefüllte Fallen zu leeren. Anschließend wurde die Probe auf 150 K gekühlt und mittels Deuteriumlampe für wenige Minuten bestrahlt. Anschließend wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate auf ca. 725 K erhitzt, wieder abgekühlt und erneut bestrahlt. Dies erfolgte für verschiedene Heizraten und Bestrahlungsdauern.

Um sicher zu stellen, dass die Fallenzustände nach einer Messung vollständig geleert waren, wurden einige Proben nach dem Abkühlen nochmals ohne erneute Bestrahlung erhitzt. Die Aufheizkurve war jeweils identisch mit der Abkühlkurve, was die Leerung der Fallen belegte.

4.3.4 Persistente Photoströme (PPC)

Unter persistenter Photoleitfähigkeit versteht man ein zeitlich extrem verzögertes Abklingen der Leitfähigkeit nach Ende der Bestrahlung. Im Extremfall können noch Tage später erhöhte Dunkelströme gemessen werden.

Dieses Phänomen wurde sowohl an Proben mit ohmschen Kammstrukturkontakten unter UV Bestrahlung < 225 nm als auch an Sandwichstrukturen unter Röntgenbestrahlung untersucht. Der Strom wurde als Funktion der Zeit bei fester angelegter Spannung gemessen. Dabei kamen die Aufbauten in Abbildung 4.8 bzw. 4.6 zum Einsatz.

4.4 Leitfähigkeitsmessung mit Surface Acoustic Wave (SAW) Bauteilen

Während SAW Bauteile in der Telekommunikationstechnik, mit Beschichtung als Chemikaliensensoren sowie als Stellglied im Bereich der Microfluidität bereits genutzt werden [156–158], waren Anwendungen zur Strahlungsdetektion bisher auf UV beschränkt [159]. Am Helmholtz Zentrum in München wurden kontaktlose Messungen der Leitfähigkeitsänderungen in Diamantkristallen unter Bestrahlung mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung (Röntgen- und Gammastrahlung) mittels SAW Bauelementen untersucht. Während der Experimente waren die IDT Strukturen (aufgebracht auf Lithiumniobatkristallen) in engem mechanischen Kontakt mit den Diamanten. Für die Messungen wurden gezielt zwei Diamantkristalle mit deutlich unterschiedlichem Verhalten bei zuvor durchgeführten Photostrommessungen ausgewählt. Eine Probe aus Wafer MFAIX484 mit hohen Photoströmen sowie eine Referenzprobe mit niedrigen Photoströmen wurden untersucht [4]. Die Messungen dienten dazu das Potential dieses Konzepts als alternatives Dosimetrierverfahren zu eruieren (vgl. Kapitel 4.3).

Zur kontaktlosen Bestimmung der Leitfähigkeit wird ein LiNbO_3 Substrat mit IDT verwendet auf dem die Oberflächenwelle angeregt wird. Diese mechanische Welle verläuft wegen der verschiedenen akustischen Eigenschaften der Materialien ausschließlich im LiNbO_3 . Aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften ist damit eine elektrische Welle verbunden. Das elektrische Feld kann in den Diamant durchgreifen und dort mit den freien Ladungsträgern im Diamant wechselwirken. Dies führt schließlich zur Dämpfung der Oberflächenwelle und damit einer Verringerung des Signals, das an der IDT auf der Ausleseseite detektiert werden kann. Das Messprinzip ist in Abbildung 4.9 beschrieben.

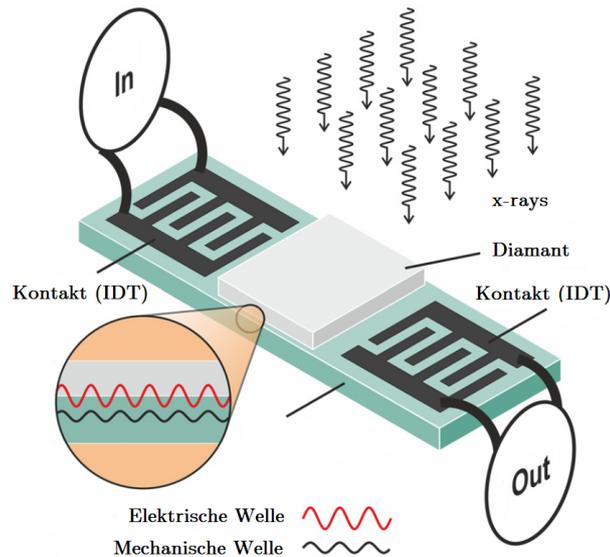


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung eines SAW Detektorbauteils. Der Diamantkristall wird zwischen Input- und Outputelektrode auf dem LiNbO_3 Substrat platziert und mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Zentraler Punkt für die Messung ist das Durchgreifen der elektrischen Welle in den Diamant [4].

Die kontaktlose Leitfähigkeitsmessung an Diamant beruht auf der Proportionalität zwischen Dämpfung Γ der SAW und Leitfähigkeit κ der Probe. Prinzipiell gilt,

$$\Gamma \propto C \cdot \frac{\frac{\kappa}{\kappa_m}}{1 + \frac{\kappa}{\kappa_m}}. \quad (4.22)$$

κ_m ist eine materialabhängige Konstante, die die Dielektrizitätskonstanten der beteiligten Materialien enthält. In C gehen die Messfrequenz, die elektrochemische Kopplungskonstante des piezoelektrischen LiNbO_3 , der Wellenvektor der SAW sowie die Rayleigh Geschwindigkeit der SAW ein.

Hinsichtlich der Dämpfung sind zwei Leitfähigkeitsbereiche zu unterscheiden:

$$\kappa < \kappa_m \quad \rightarrow \quad \Gamma \propto \kappa \quad (4.23a)$$

$$\kappa > \kappa_m \quad \rightarrow \quad \Gamma \propto 1/\kappa \quad (4.23b)$$

Für kleine Leitfähigkeiten ist die Dämpfung proportional zur Leitfähigkeit für große Leitfähigkeiten hingegen indirekt proportional [4].

5 Ergebnisse

Die folgenden Unterkapitel zeigen die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit. Beginnend mit der Quantifizierung entscheidender Defekte in Diamant (vgl. Kap. 5.1) und der Diskussion verschiedener Transportmessungen im Kontext der Versetzungsdichte in Kapitel 5.2 wird ein theoretisches Modell zur Erklärung des Gains vorgestellt (vgl. Kap. 5.5). Basierend auf der Konzentration enthaltener Punktdefekte des Bors und des Stickstoffs können so zahlreiche experimentelle Ergebnisse zu Photostromstudien in der Literatur erklärt werden. Eigene Photostrommessungen an heteroepitaktischen Diamantproben mit ohmschen Kontakten unter Röntgenbestrahlung (vgl. Kap. 5.6) stützen die theoretischen Überlegungen. Die Ergebnisse zur kontaktlosen Detektion der Photoleitfähigkeit von Diamant unter Röntgen- und Gammabestrahlung mittels SAWs werden in Kapitel 5.7 diskutiert. Kapitel 5.8 beschreibt die Ergebnisse von TSC Messungen nach UV Bestrahlung und deren Analyse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der wichtigsten Defekte.

Zentral für die vorliegenden Untersuchungen sind mehrere systematische Probensätze, die bereits im Rahmen der Arbeit meines Vorgängers M. Mayr [3] präpariert wurden. So waren der Verlauf der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke, die zugehörigen PL Messungen sowie die CCE Messungen an der GSI bereits durchgeführt. Ebenso lagen die Ergebnisse der IA und LITG Messungen in Vilnius bereits vor. Die Interpretation und Modellierung dieser Daten, fehlende Messungen zu Borkonzentration mittels CL und zur Stickstoffkonzentration mittels EPR, die Eichung der PL Daten durch Absorptionsmessungen am SiV Zentrum, sowie die Publikation der Ergebnisse von Kapitel 5.1 erfolgten im Rahmen der vorliegenden Arbeit ohne weitere Beiträge des Vorgängers. Für alle anderen Untersuchungen wurden diese Proben noch mehrfach umgearbeitet und mit neuen teilweise modifizierten Elektroden versehen (z.B. Kammstrukturen anstelle flacher Elektroden). Dies ermöglicht es aus der Korrelation der Resultate, die mit den verschiedenen Techniken an denselben Proben erhalten wurden, wichtige Rückschlüsse zu ziehen.

5.1 Defekt-Charakterisierung

Die untersuchten Defekte sind in zwei Klassen zu unterteilen. Einerseits werden strukturelle Defekte und dabei im Wesentlichen die Klasse der eindimensionalen

Defekte, sprich die Versetzungen, betrachtet. Die Probenserien zeichnen sich durch eine systematische Variation der Versetzungsdichte aus. Des weiteren sind chemische Punktdefekte bzw. Defektcluster wie Stickstoff und Borverunreinigungen bzw. SiV und NV Zentren zu nennen. Die Variation von deren Konzentrationen zeigt sich besonders zwischen den Probenserien, wobei sich die Konzentration des SiV⁻ Zentrums zudem innerhalb der Serien verändert.

5.1.1 Versetzungsdichte und Kristallqualität

Wie in der Dissertation von M. Mayr [3] im Detail beschrieben, wurden zur Bestimmung der Versetzungsdichte an jeder einzelnen polierten Probenoberfläche die Plättchen zunächst im Wasserstoffplasma einer MWPCVD Anlage mit 2% CO₂ Gehalt und einem Druck von 140 mbar bei 800 °C angeätzt. Durch den Prozess bilden sich Ätzlöcher an Defektstellen des Diamants. Die an den Durchstoßstellen der Versetzungen entstehenden pyramidenförmigen Ätzlöcher, können mittels Rasterelektronenmikroskopie gut abgebildet werden (vgl. Abb. 3.2 Mitte). Die Versetzungsdichte pro Fläche wird dann anhand von Aufnahmen an den Ecken und im Zentrum jeder Oberfläche durch Auszählen der Ätzlöcher bestimmt.

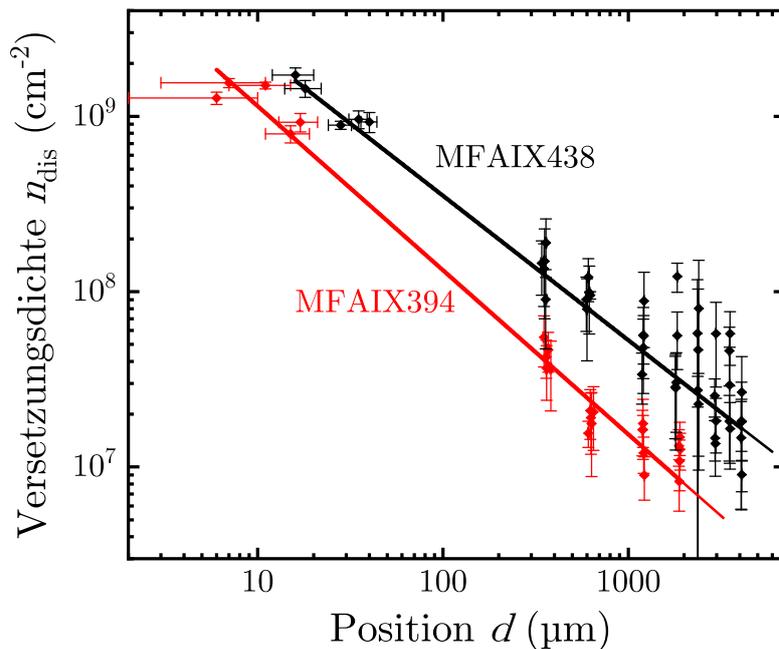


Abbildung 5.1: Versetzungsdichte n_{dis} als Funktion der Kristalldicke d . Die einzelnen Punkte wurden an den entsprechenden Kristallflächen der Probenplättchen bestimmt. Abbildung nach, [3, 61].

Die Werte reichen von etwa 10^9 cm^{-2} an der Nukleationsseite des Wafers bis knapp unter 10^7 cm^{-2} an den Wachstumsoberflächen der Probenserien. Für den Wafer MFAIX394

ergibt sich eine Reduktion der Versetzungsdichte mit der Kristalldicke von $\propto d^{-0,94}$, für die Serie des Wafers MFAIX438 gilt $\propto d^{-0,82}$. Zusammenfassend muss eine etwas langsamere Reduktion im Vergleich zum berichteten $\propto d^{-1}$ Verhalten [160] festgestellt werden. Abbildung 5.1 zeigt die Reduktion der Versetzungsdichte für beide Probenreihen in logarithmischer Darstellung.

Gute Kristallinität kann durch die Halbwertbreite einer Rockingkurve und des Azimutalscans bei der Röntgenbeugung bestätigt werden. Für die Rockingkurve am Diamant (004) Reflex ergibt sich eine Halbwertsbreite von $\Delta\omega = 0,03^\circ$. Der Azimutalscan bei (311) besitzt eine Breite von $\Delta\phi = 0,05^\circ$. Die Messungen wurden an einem Röntgendiffraktometer mit Germanium (440) Monochromator durchgeführt [3, 61].

5.1.2 Punktdefekt-Konzentrationen von Silizium, Bor und Stickstoff

Bei der angestrebten Verwendung von Diamant als Detektormaterial z.B. in der Hochenergiephysik kann wegen der extrem großen Bandlücke das Konzept der Festkörperionisationskammer zum Einsatz kommen. Dieses erfordert allerdings hochreinen intrinsischen Diamant. Dabei kann die Hochreinheit nicht einfach durch genügend kompensierenden Stickstoff erreicht werden, da diese Stickstoffatome wiederum Fallen für Ladungsträger darstellen. Es zeigt sich, dass bereits Konzentrationen von Stickstoff und Bor im unteren ppb- bis sub-ppb-Bereich die elektrischen Eigenschaften des Materials erheblich beeinflussen können. Als weitere Verunreinigung ist Silizium zu nennen, das in Form des SiV^- Zentrums mittels Photolumineszenz nachweisbar ist.

SiV^- Konzentration

Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf der SiV^- Lumineszenz in Abhängigkeit von der Kristalldicke für Probenreihe MFAIX438 und -394. Das Signal beginnt dabei auf hohem Niveau und fällt mit zunehmender Dicke ab. Die Lumineszenz an der Nukleationsseite des Wafers MFAIX394 übersteigt die des Wafers MFAIX438 um ca. eine Größenordnung. Der Abfall des Signals erstreckt sich im ersten Fall nur über 200 μm wobei die Intensität um ca. 1,5 Größenordnungen fällt. Bei Serie MFAIX438 werden 2 mm benötigt um ein konstantes Niveau zu erreichen, das 3 Größenordnungen unter dem Anfangssignal liegt. Im konstanten Bereich unterscheidet sich die SiV^- Konzentration der Serien um mehr als zwei Größenordnungen. Die auftretenden Peaks im Signal erklären sich durch Ätzschritte während des Diamantwachstums (Unterbrechung der Methanzufuhr) zur Reinigung des Reaktors.

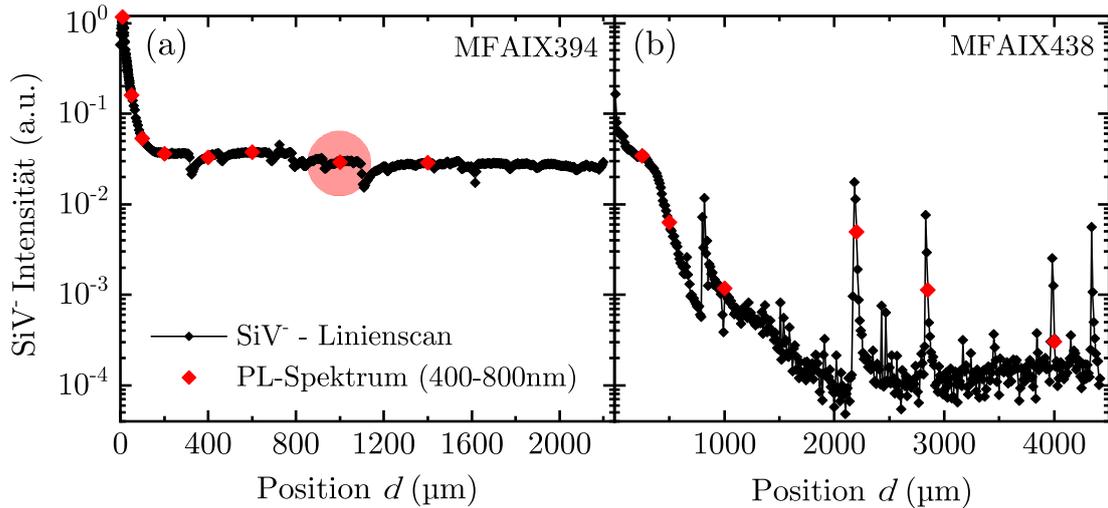


Abbildung 5.2: SiV^- Konzentration als Funktion der Kristalldicke d für (a) MFAIX394 und (b) MFAIX438. Die Signale wurden an verschiedenen Punkten der Querschnittsproben durch Photolumineszenzmessungen mit konfokaler Optik bestimmt. Der gezeigte Verlauf (schwarz) wurde durch die automatische Aufnahme eines Fensters von 706 – 770 nm bestimmt. Die einzelnen Messpunkte wurden aus Gesamtspektren (550 – 850 nm) bestimmt. Der rote Kreis im Spektrum der Probe MFAIX394 zeigt den ausgewählten Bereich der späteren Absorptionsmessung. Abbildung nach, [3,61].

Die dargestellten Intensitäten in den PL Spektren sind lediglich relative Größen. Eine echte Quantifizierung der SiV^- Konzentration aus der Peakhöhe der PL Signale ist nur möglich durch den direkten Vergleich mit Methoden, die eine Absolutquantifizierung erlauben. Im vorliegenden Fall können bei Kenntnis der Oszillatorstärke aus Absorptionsmessungen absolute Konzentrationen bestimmt werden, wobei die Oszillatorstärke ihrerseits wiederum über Vergleich mit EPR Messungen bei 77 K ermittelt wurde [161]. Als Ergebnis erhält man,

$$A_{1,68} = k_{1,68} \times [\text{SiV}^-] = (3,6 \pm 0,7 \times 10^{-15}) \times [\text{SiV}^-]. \quad (5.1)$$

Der Index 1,68 beschreibt die Energie des SiV^- Farbzentrs in eV. $A_{1,68}$ ist die integrierte Intensität der Nullphononenlinie des SiV^- in (meV cm^{-1}), $k_{1,68}$ die Kaibrierkonstante in (meV cm^2) und $[\text{SiV}^-]$ die Konzentration des SiV^- Zentrums in (cm^{-3}).

Für die Absorptionsmessung wurde eine Probe des Wafers MFAIX394 gewählt, da diese, abgesehen von den 200 μm auf der Wachstumsseite, ein konstantes Niveau des SiV^- Signals aufweist. Die Messung wurde in der Mitte dieses Plateaus bei einer Kristalldicke von $\approx 1000 \mu\text{m}$ und mit einem Messfelddurchmesser (roter Kreis in Abb. 5.2) von $\approx 250 \mu\text{m}$ durchgeführt. Aus der integrierten Intensität und Gleichung 5.1 ergibt sich eine SiV^- Konzentration von 0,68 ppb. Abbildung 5.3 zeigt die dazugehörige Absorptionsmessung.

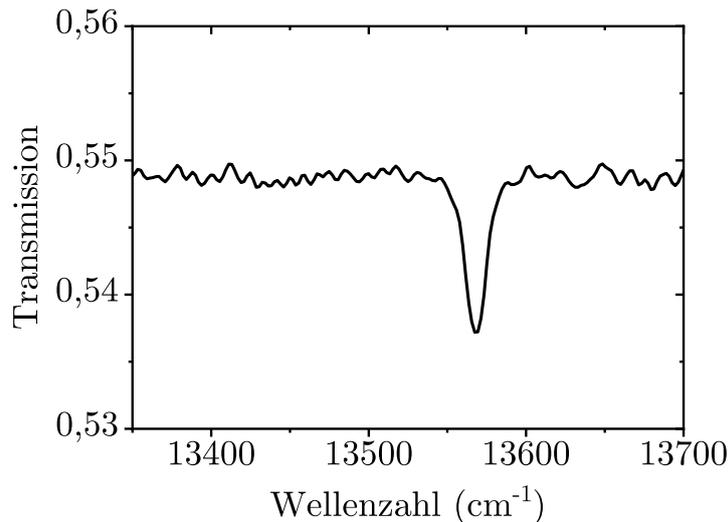


Abbildung 5.3: Absorptionsmessung der Nullphononenlinie des SiV⁻ Zentrums mit Abfall der Transmissivität [61].

Die beiden Probenserien unterscheiden sich im Siliziumeinbau während des Wachstums offensichtlich deutlich. So fällt die SiV⁻ Konzentration bei Probenserie MFAIX394 ausgehend von einigen ppb auf ca. 0,7 ppb bei einer Schichtdicke von 200 μm ab. Dann bleibt das Signal bis zum Ende des Wachstumsprozesses quasi konstant. Es entsteht damit ein 2 mm breites Plateau. Dagegen ergibt sich für die initiale Konzentration auf der Nukleationsseite der Serie MFAIX438 ein Wert von ca. 1 ppb SiV⁻. Im Verlauf des Wachstums reduziert sich dieser bis in den unteren ppt Bereich. Da üblicherweise weniger als 15% der eingebauten Siliziumatome in Diamant SiV Zentren bilden [161], fällt der Anteil des substitutionellen Siliziums etwa um eine Größenordnung höher aus.

Der Vergleich der beiden Probenserien mit Probe MFAIX484 lässt auf einen noch kleineren Siliziumgehalt in dieser Einzelprobe schließen (vgl. Abb. 5.5).

Kathodolumineszenzmessungen zur Bestimmung des Borgehalts

Der Borgehalt der Probenserien MFAIX438 und MFAIX394 wurden entsprechend Gleichung 4.2 aus den bei 7,5 K aufgenommenen Kathodolumineszenzspektren bestimmt. Dazu wurden auf Querschnittsproben, die die gesamte Schichtdicke umfassen, jeweils mehrere Messpunkte ca. 3,5 mm oberhalb der Position der Nukleationsschicht aufgenommen und gemittelt. Der Durchmesser des Messspots von 1,5 mm führt zu einer zusätzlichen Mittelung. Abbildung 5.4 zeigt die 5 gemittelte CL Spektren der Probe MFAIX438. Das Inset zeigt den Bereich um den BE_{TO} Peak. Für Probenserie MFAIX438 ergibt sich ein Wert von $0,42 \pm 0,1$ ppb. Auf gleiche Weise wurde für Probenserie MFAIX394 eine Borkonzentration von $0,62 \pm 0,05$ ppb bestimmt [61].

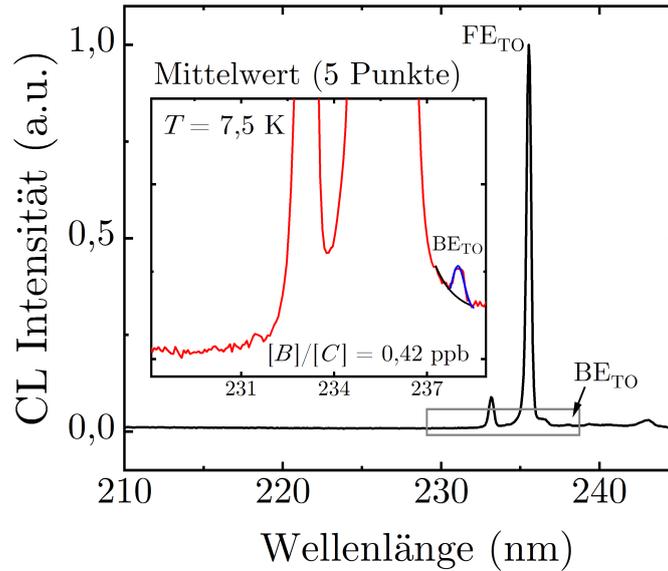


Abbildung 5.4: Aus 5 Messungen gemitteltes CL Spektrum. Die Daten wurden an der Querschnittsprobe MFAIX438 mit einer Spotgröße von $1,5 \text{ mm}^2$, ca. $3,5 \text{ mm}$ oberhalb der Nukleationsschicht, bei $T = 7,5 \text{ K}$ aufgenommen. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt um den BE Peak. Abbildung nach, [61].

Probe MFAIX484 konnte wegen ihrer geringeren Dicke nur auf der Oberfläche einer Plättchenprobe untersucht werden. Damit ist der erhaltene Borgehalt fehlerbehafteter. Aus den Kathodolumineszenzspektren ergibt sich ein Borgehalt von $\approx 1 \text{ ppb}$.

Photolumineszenzmessungen der NV Zentren

Im Gegensatz zu Silizium ist beim Einbau von Stickstoff auf substitutionellem Platz grundsätzlich eine quantitative Konzentrationsmessung mittels EPR möglich. Bei den hier relevanten Konzentrationen ist diese allerdings äußerst anspruchsvoll und aufwändig. Sie war für wenige Proben erst gegen Ende der experimentellen Phase dieser Arbeit durch Zusammenarbeit mit der Gruppe um Prof. Mark Newton in Warwick möglich. Allerdings erlaubt auch hier die PL einen indirekten Zugang um Konzentrationen grob abzuschätzen. Die Grundlage dafür bildet der experimentelle Befund, dass auf einige Hundert substitutionell eingebaute Stickstoffatome jeweils ein NV Zentrum kommt [61, 162]. Diese können mittels PL selbst bei geringster Konzentration detektiert werden, wie die vielen quantenoptischen Experimente mit einzelnen NV Zentren belegen.

Aus dem NV Signal kann der Stickstoffgehalt der Proben abgeschätzt werden. Aus Photolumineszenzmaps kann der NV^- Gehalt der Probenserie MFAIX438 mit $\approx 0,5$ Zentren pro μm^3 , also $0,003 \text{ ppb}$, analog zum Verfahren aus [162] beziffert werden. Dies entspricht einer substitutionellen Stickstoffkonzentration von wenigen ppb. Aufgrund

der dominierenden SiV^- Lumineszenz konnten vergleichbare Werte für MFAIX394 nicht ermittelt werden [61].

Zum qualitativen Vergleich des Stickstoffgehalts in den Proben können bei identischen Bedingungen aufgenommene Photolumineszenzspektren normiert auf die Höhe des Ramanpeaks 2. Ordnung dienen. Abbildung 5.5 zeigt die Messungen für je eine Probe der Serien MFAIX438 und -394 sowie Probe MFAIX484.

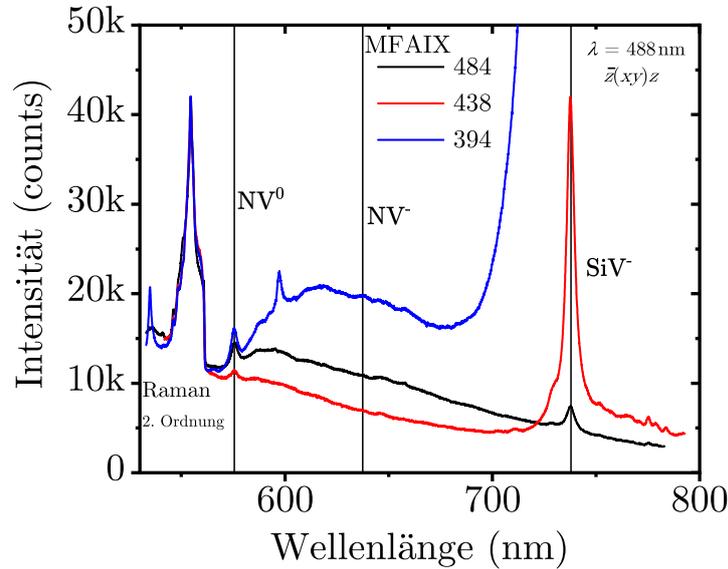


Abbildung 5.5: PL Spektren zweier Proben der Serien MFAIX438 und -394 sowie Probe MFAIX484. Gemessen wurde 100 μm unterhalb der Probenoberfläche. Die Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ und der angegebenen Geometrie aufgenommen ($x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$).

Die Messung fand 100 μm unter der Probenoberfläche statt, um ein definiertes Messvolumen zu erhalten und etwaige Oberflächeneffekte zu minimieren. Zum Vergleich der Spektren untereinander, insbesondere der Intensität des Phononenseitenbands der NV Zentren wurden die Spektren auf eine identische Höhe des Ramanpeaks 2. Ordnung normiert. Die Spektren legen nahe, dass die NV Zentren bevorzugt neutral vorliegen. Die Höhe der Signale im Bereich von NV^0 und NV^- legen nahe, dass der Stickstoffeinbau in MFAIX394 am höchsten und in MFAIX438 am niedrigsten ist.

EPR Spektroskopie

Aus dem P1-Signal wurde die Konzentration des neutralen Stickstoffs mittels EPR Spektroskopie in Diamant bestimmt. Die Messungen wurden dazu einerseits im Dunkeln und zum anderen unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 224 nm durchgeführt. Letzteres bewirkt die Neutralisierung der positiv geladenen Stickstoffatome, was sie für die Messung zugänglich macht. Tabelle 5.1 zeigt die Konzentrationen des neutralen

Stickstoffs N_{N^0} in den untersuchten Diamantproben für beide Messmethoden und deren Differenz Δ .

Die Messwerte für Serie MFAIX394 wurden an zwei 300 μm dicken Plättchen von der Wachstumsseite des Wafers MFAIX394 aufgenommen und gemittelt. Für Wafer MFAIX438 wurde stellvertretend die Probe MFAIX438-5 vermessen. Probe MFAIX484 wurde aus dem selben Wafer präpariert wie die Proben gleicher Bezeichnung, an denen die elektrischen Messungen durchgeführt wurden.

Tabelle 5.1: Konzentration von neutralem Stickstoff N_{N^0} in ausgewählten Diamantproben. Die Werte wurden im Dunkeln sowie unter 224 nm Bestrahlung bestimmt. Der Wert für Wafer MFAIX394 wurde aus zwei Messungen an vergleichbaren Proben (0,5 und 0,3 ppb) gemittelt.

Probe	N_{N^0} (dunkel) (ppb)	N_{N^0} (224 nm) (ppb)	Δ (ppb)
MFAIX394	$0,4 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,2$	0,49
MFAIX438	$0,17 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,1$	0,12
MFAIX484	$0,15 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,1$	0,2

Die im Dunklen aufgenommenen EPR Daten sind ein Maß für den unkompenzierten, neutralen Stickstoffanteil. Dieser ist in Serie MFAIX394 am größten und in Probe MFAIX484 am kleinsten. Bei der Messung unter Bestrahlung wird hingegen die gesamte Stickstoffkonzentration ermittelt. Hier wird die größte Konzentration ebenfalls an Probe MFAIX394 gemessen, die kleinste zeigt sich jedoch in Probe MFAIX438. Dieser Trend deckt sich mit den Ergebnissen aus Photolumineszenzmessungen am NV^- Zentrum (vgl. Abb. 5.5).

Die Differenz im Ergebnis beider Messmethoden unterscheidet sich erheblich zwischen den Proben typen. Sie kann als Maß für den zur Kompensation von negativ geladenen Defekten benötigten Stickstoff herangezogen werden. Der große Wert für Probe MFAIX394 im Vergleich zu MFAIX438 kann durch die erheblich erhöhte SiV^- Konzentration (vgl. Abb. 5.2) und die leicht erhöhte Borkonzentration erklärt werden. Probe MFAIX484 zeigt gegenüber Probe MFAIX438 ebenfalls größere Differenzwerte Δ obwohl die SiV^- Konzentration hier sehr gering ist. Grund hierfür dürfte die größere Borkonzentration in Probe MFAIX484 von ≈ 1 ppb sein.

5.2 Pump-Probe Experimente

Optische Pump-Probe Experimente dienen zur Untersuchung von Einfangquerschnitten, Ladungsträgerlebenszeiten und Diffusionskonstanten. Diese wurden an den Querschnittsproben (vgl. Abb. 3.1) der beiden Wafer vorgenommen.

5.2.1 Messung der Rekombinationslebensdauer mittels Induzierte Absorption (IA)

Induzierte Absorptionsmessungen (IA) im Infrarotbereich wurden entlang der Dickenachse der Querschnittsproben durchgeführt. Die Ergebnisse wurden anschließend mit Hilfe des Zusammenhangs in Abbildung 5.1 umgerechnet, um so Daten als Funktion der Versetzungsdichte zu erhalten. Abbildung 5.6 zeigt die Rekombinationslebenszeit als Funktion der Versetzungsdichte für Probenserie MFAIX438 und -394.

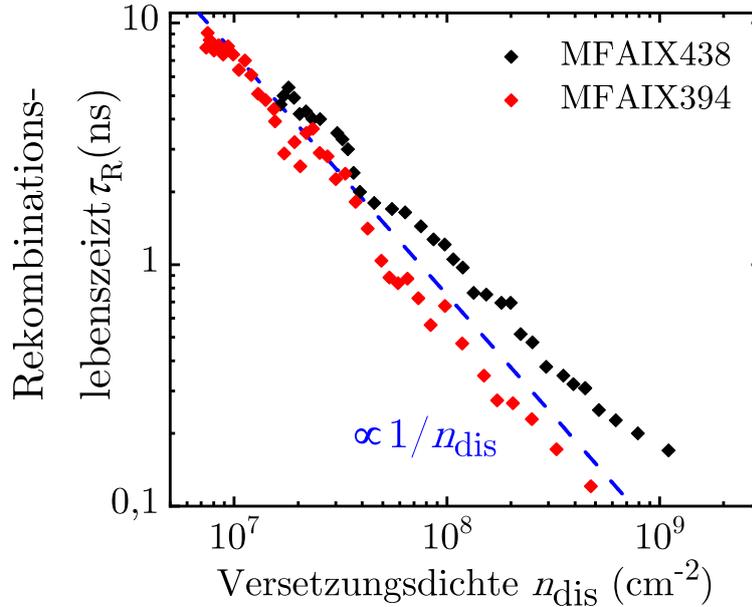


Abbildung 5.6: Rekombinationslebenszeit aus Messungen der Induzierten Absorption als Funktion der Versetzungsdichte. Die gestrichelte Kurve zeigt die Inverse Proportionalität $\tau \propto n_{\text{dis}}$. Abbildung nach, [3,61].

Essenzielles Ergebnis ist hier die annähernd indirekte Proportionalität der ermittelten Rekombinationslebenszeit zur Versetzungsdichte. Absolutwerte von einigen Nanosekunden bei einer Versetzungsdichte von 10^7 cm^{-2} an der Wachstumsoberfläche reduzieren sich zu ca. 100 ps bei Versetzungsdichten von 10^9 cm^{-2} . Der mögliche Einfluss geladener Punktdefekte ist wegen der hohen Anregungsdichte, die zur Ladung und Endladung dieser Fallen in einigen Picosekunden führt, vernachlässigbar. Für eine detailliertere Diskussion der IA Messungen wird auf Referenz [3] und [61] verwiesen.

5.2.2 Messung der Diffusivität mittels LITG Technik

Abbildung 5.7 zeigt die Diffusionskonstante D als Funktion der Anregungsdichte ΔN für drei verschiedenen Versetzungsdichten. Gemessen wurde mittels LITG Technik an den Positionen der Querschnittsproben mit Versetzungsdichten von 10^7 , 10^8 und

10^9 cm^{-2} . Für die drei verschiedenen Versetzungsdichten ergeben sich grundsätzlich verschiedene Kurvenverläufe. Bei kleinen Anregungsdichten zeigen versetzungsarme Kristalle große Diffusionskonstanten, versetzungsreiche dagegen kleinere. Bei großen Anregungsdichten kehrt sich der Trend um, hier übersteigen die Diffusionskonstanten versetzungsreicher Kristalle die von versetzungsarmen Kristallen.

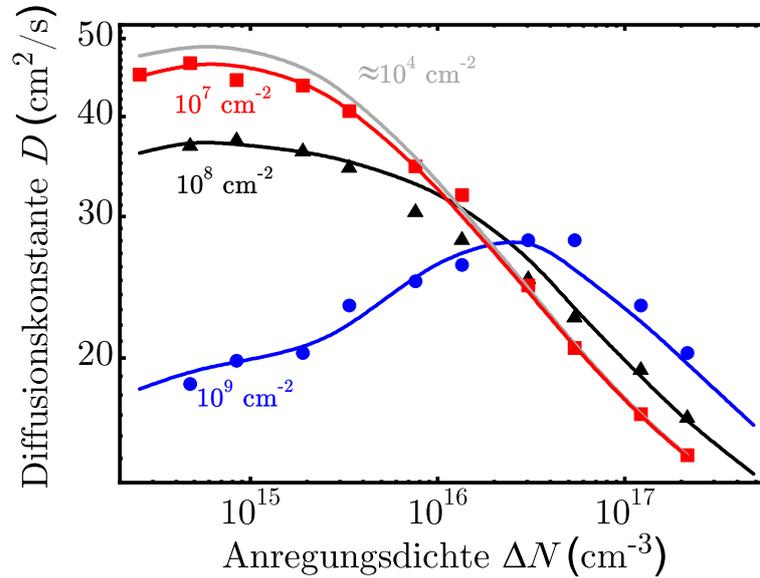


Abbildung 5.7: Diffusionskonstante als Funktion der Anregungsdichte für drei Positionen entlang der Schichtdickenachse auf der Querschnittsprobe MFAIX438. Die Versetzungsdichte variiert über die drei Messpositionen von 10^7 cm^{-2} (rot) über 10^8 cm^{-2} (schwarz) bis 10^9 cm^{-2} (blau). Die graue Kurve zeigt zusätzlich das Resultat für einen versetzungsarmen Einkristall ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-2}$) aus [163]. Abbildung nach, [61].

Zur Interpretation der gezeigten Daten muss zuerst die grundsätzliche Abhängigkeit zwischen Anregungsdichte und Diffusionskonstante, ohne den Einfluss von Defekten im untersuchten Kristall, geklärt werden. Der Einfluss der Versetzungsdichte auf den Kurvenverlauf wird dann im nächsten Schritt diskutiert. Der grundsätzliche Kurvenverlauf mit der Anregungsdichte wird verständlich wenn man berücksichtigt, dass neben freien Elektronen und freien Löchern auch Exzitonen vorliegen. Im Allgemeinen setzt sich die gesamte Anregungsdichte daher aus der Exzitonendichte $\Delta N_{\text{Exziton}}$ und der Dichte freier Ladungsträger $\Delta N_{\text{freie Ladungsträger}}$ entsprechend,

$$\Delta N = \Delta N_{\text{Exziton}} + \Delta N_{\text{freie Ladungsträger}} \quad (5.2)$$

zusammen [145]. Zwischen den freien Ladungsträgern und den als Exzitonen gebundenen besteht ein Gleichgewicht. Die Rückreaktion, d.h. der Zerfall der Exzitonen in freie Ladungsträger hängt dabei von der Exzitonendbindungsenergie und der Temperatur ab. Für den mathematischen Zusammenhang, und die Abhängigkeit von der Exzitonen

Zustandsdichte wird auf [145] verwiesen. Abbildung 5.8 zeigt die relative Exzitonendichte, also den Anteil der als Exzitonen vorliegenden Ladungsträger bezogen auf alle Ladungsträger, als Funktion der Temperatur. Das Verhältnis ist für Anregungsdichten von 10^{14} bis 10^{19} cm^{-3} aufgetragen.

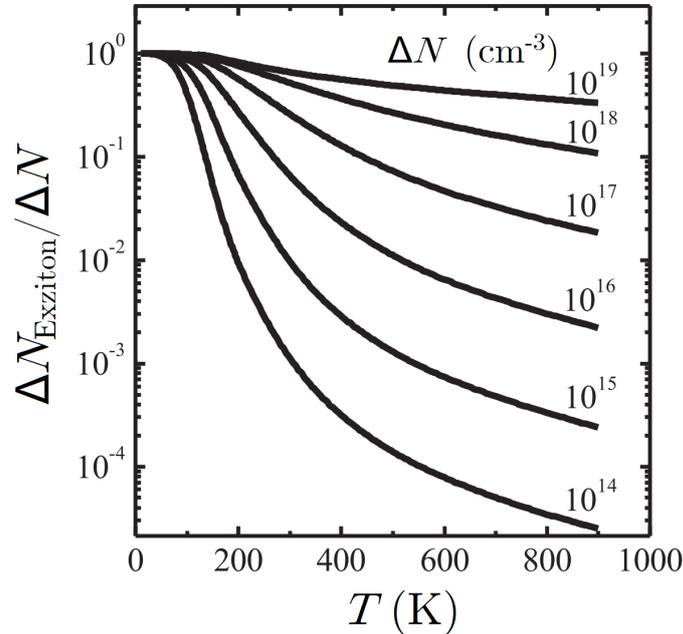


Abbildung 5.8: Berechnetes Verhältnis der relativen Exzitonendichte als Funktion der Temperatur und für verschiedene Anregungsdichten ΔN . Abbildung nach, [145].

Man erkennt, dass bei Raumtemperatur immer eine Mischung aus freien Ladungsträgern und Exzitonen vorliegt (ca. 0.1% Exzitonen bei $\Delta N = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und ca. 50% bei $\Delta N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Während die Diffusionskonstante für die ambipolare Diffusion von freien Ladungsträgern bei Raumtemperatur ca. $45 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ beträgt, liegt sie für die Exzitonen bei $7 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [145].

Der Kurvenverlauf für die niedrigste Versetzungsdichte 10^7 cm^{-2} (vgl. Abb. 5.7) lässt sich so schlüssig mit den Diffusionskonstanten für Exzitonen und freie Ladungsträger modellieren. Er ist nahezu identisch zur Referenzkurve, gemessen für einen versetzungsarmen Einkristall ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-2}$). Daraus lässt sich schließen, dass eine Versetzungsdichte von 10^7 cm^{-2} nur noch einen geringen Einfluss auf die Diffusion, sowohl von freien Ladungsträgern als auch von Exzitonen, hat.

Betrachtet man nun die Kurvenverläufe für Versetzungsdichten von 10^8 bzw. 10^9 cm^{-2} (vgl. Abb. 5.7) so stellt man fest, dass die deutliche Reduzierung von maximal $47 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ auf minimal $18 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei niedriger Anregungsdichte für die freien Ladungsträger gilt. Ihre Diffusionskonstante verringert sich also durch die Anwesenheit der Defekte. Die Ladungsträger werden von den Versetzungen eingefangen.

Für das entgegengesetzte Verhalten bei hohen Anregungsdichten wo Exzitonen dominieren ist die Erklärung etwas komplizierter. Eine Erhöhung der Diffusionskonstante durch die Versetzungen erscheint physikalisch unplausibel. Dagegen lässt sich das Verhalten verstehen, wenn man annimmt, dass sich das Gleichgewicht zwischen Exzitonen und freien Ladungsträgern zugunsten von Letzteren verschiebt. Die Gleichgewichtskonstante hängt von Temperatur und Exzitonenbindungsenergie ab. Tatsächlich lassen sich die Kurvenverläufe für die beiden hohen Versetzungsdichten formal mit verringerten Exzitonenbindungsenergien beschreiben und anpassen.

Tabelle 5.2 gibt die Exzitonenbindungsenergien für die untersuchten Versetzungsdichten (vgl. Abb. 5.7) im Bereich hoher Anregungsdichte an.

Tabelle 5.2: Versetzungsdichte und Exzitonenbindungsenergie mit dazugehöriger Probenposition (Abstand von Nukleationsseite) auf der Querschnittsprobe MFAIX438, bei hoher Anregungsdichte [61].

Versetzungsdichte (cm^{-2})	Exzitonenbindungsenergie (meV)	Position (μm)
10^7	80	3500
10^8	73	270
10^9	60	30

Neben der formalen Beschreibung mittels reduzierter Exzitonenbindungsenergie bleibt die Frage nach dem zugrunde liegenden physikalischen Mechanismus. Das komplexe Spannungsfeld um jede Versetzung verschiebt die Bandkanten von Valenz- und Leitungsband. Damit verändert sich die Bandlücke. Bewegen sich Exzitonen durch die räumlich variierende Bandstruktur so besitzen sie in Bereichen erniedrigter Bandlückenenergie erhöhte Zusatzenergie und können leichter aufgespalten werden. In der Summe ergibt sich ein erhöhter Anteil an freien Ladungsträger die eine höhere Diffusionskonstante besitzen.

Veränderung der Bandlücke im Spannungsfeld der Versetzungen

Die durch weitreichende Spannungsfelder um Versetzungen erzeugte Bandkantenverschiebung ist der zu Grunde liegende Mechanismus für die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen freien Ladungsträgern und Exzitonen hin zu den freien Ladungsträgern und in deren Folge den Anstieg der Diffusionskonstanten mit der Versetzungsdichte bei großen Anregungsdichten.

Im Folgenden soll mit einer einfachen Analyse die Plausibilität dieser Erklärung abgeschätzt werden. Ausgangspunkt ist der experimentell bestimmte Koeffizient für die Veränderung der Bandlücke unter hydrostatischem Druck aus der Literatur [164]. Zwar ist die Spannungsverteilung um eine Versetzung alles andere als rein hydrostatisch,

doch lässt sich aus den Diagonalelementen des Spannungstensors ein effektiver Druck folgendermaßen definieren.

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad (5.3)$$

Für die Veränderung der Bandlücke ergibt sich unter Berücksichtigung des Spannungsfelds um eine Kantenversetzung mit Linienvektor in z -Richtung [165] entsprechend,

$$\Delta E = a_p \frac{Eb}{6\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2 + y^2}, \quad (5.4)$$

mit dem Young's modul E und dem Burgersvektor \vec{b} . a_p ist ein positiver Druckkoeffizient der experimentell [164] und theoretisch [166] zu $a_p = 5 \text{ meV/GPa}$ bestimmt wurde. Abbildung 5.9 zeigt das Spannungsfeld um eine Versetzung, wobei deren Linienvektor in die Zeichenebene läuft und der Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ (im Kristallkoordinatensystem) in negative x -Richtung zeigt.

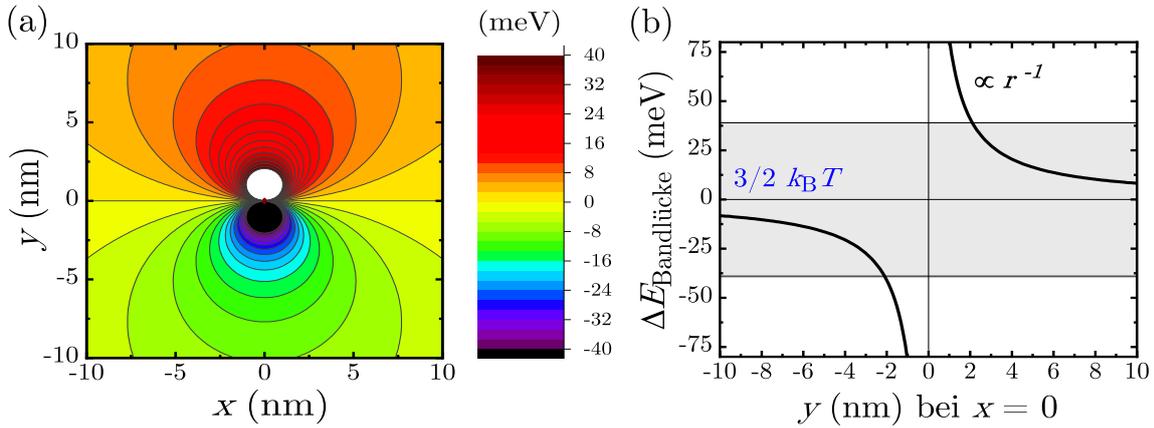


Abbildung 5.9: (a) Änderung der Bandlücke induziert durch die Spannungen um eine Kantenversetzung. Der Linienvektor der Versetzung zeigt in die Zeichenebene hinein, der Burgersvektor ($\vec{b} = 1/2\langle 110 \rangle$ im Kristallkoordinatensystem) zeigt in negative x -Richtung. (b) Dazugehöriger Liniengraph für die Veränderung der Bandlücke $\Delta E_{\text{Bandlücke}}$ entlang der y -Achse an der Stelle $x=0 \text{ nm}$ [61].

Gut zu erkennen ist die inverse Symmetrie des Problems. Eine positive Veränderung der Energie in der oberen Hälfte bedingt eine negative in der unteren Hälfte des Felds. Nähert man sich dem Versetzungskern in y -Richtung auf $4,1 \text{ nm}$ so beträgt die Veränderung der Bandlücke 20 meV was den Mechanismus der verringerten Bindungsenergie der Exzitonen aufgrund der Gitterverspannungen plausible erscheinen lässt.

5.3 Elektrische Transportmessungen

An allen Plättchen der Probenserien MFAIX438 und -394 wurden Transportmessungen unter α -Teilchen Bestrahlung durchgeführt. Genutzt wurden flächige Aluminiumkontakte auf beiden Seiten der Proben, wobei einseitig ein Guardring zum Einsatz kam, um etwaige Ströme über die Oberfläche effektiv zu unterdrücken. Die Diskussion über den Kontakttyp (ohmsch vs. Schottky) entfällt, da die erzeugten Ladungsträger lediglich abgezogen und nicht wieder injiziert werden. Die Bestrahlung mit α -Teilchen (gemischte Nuklidquelle aus ^{239}Cs , ^{241}Am und ^{244}Cm) der mittleren Energie $\approx 5,41$ MeV bietet die Möglichkeit den Löcher- und Elektronenstrom einzeln durch Umpolen bzw. Bestrahlung von der anderen Seite zu untersuchen. Die α -Teilchen werden in den ersten $14\ \mu\text{m}$ komplett gestoppt und verlieren dabei ihre gesamte Energie u.a. zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Im von außen angelegten Feld werden die Ladungsträger je nach Typ zur naheliegenden oder gegenüber liegenden Elektrode gezogen. Der im äußeren Stromkreis registrierte Verschiebestrom wird nahezu komplett durch die Bewegung der Ladungsträger mit dem langen Transportweg bestimmt. Mit dem Breitbandverstärker werden transiente Ströme mit hoher Zeitauflösung gemessen. Diese liefern Aufschluss über Transitzeiten bzw. Driftgeschwindigkeiten sowie über die Verweildauer in flachen Fallen. Die Bestimmung der Ladungsträgersammeleffizienz (CCE) erfolgt mit Hilfe eines ladungsempfindlichen (integrierenden) Verstärkers, der die Verschiebestrome über einen größeren Zeitraum aufintegriert. Neben diesen beiden Standardverstärkern wird für einige Messungen der A250CG CoolFET Verstärker der Firma AMPTEC mit einer mittleren Zeitauflösung eingesetzt.

5.3.1 TCT Messungen

Die zeitabhängigen TCT Messungen mit dem schnellen Breitbandverstärker liefern Transitzeiten für Elektronen und Löcher. Für elektrische Felder zwischen $0,5$ und $4\ \text{V}/\mu\text{m}$ ergeben sich Werte zwischen $2,5$ und $3,5\ \text{ns}$ bei Schichtdicken der Proben von $300\ \mu\text{m}$. Aus diesen Zeiten und der Probendicke kann die Driftgeschwindigkeit $v_{\text{drift}}(E)$ als Funktion des angelegten elektrischen Felds E bestimmt werden. Für Probe MFAIX438-2 ergeben sich beispielsweise $83\ \mu\text{m}/\text{ns}$ bei einem elektrischen Feld von $1\ \text{V}/\mu\text{m}$. Die vergleichsweise geringe Feldabhängigkeit belegt, dass die Driftgeschwindigkeiten sich bereits stark im Sättigungsbereich befinden. Eine detaillierte Diskussion der Daten findet sich in [3] und [61].

Betrachtet man eine etwas größere, mit einem A250CG CoolFET Verstärker aufgenommene Zeitskala, so können aus den Anstiegszeiten des Signals die Verweilzeiten in flachen Fallen und damit deren Tiefe ermittelt werden. Die Signale für Messungen an

Probe MFAIX438-2 sind in Abbildung 5.10 als Funktion der Zeit für Elektronen- und Löchertransport aufgetragen.

Für Elektronen beobachtet man einen sehr schnellen Anstieg mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 \approx 10$ ns was der Zeitaufösung des Detektors entspricht. Danach folgt ein waagerechtes Plateau was bedeutet, dass nach dem ersten Transit keine weitere Bewegung von Ladungsträgern mehr stattfindet. Gefangene Elektronen bleiben also in ihren Fallen. Das Signal der Löcher (rote Kurve) ist wesentlich höher was einer höheren Sammelausbeute und einem geringeren Einfang entspricht. Zudem gibt es neben dem schnellen Anstieg eine weitere langsamere Komponente, die mit einer Zeitkonstante von $1,16 \times 10^{-7}$ s angefitet werden kann. Es handelt sich hier um Löcher, die während des ersten Transits eingefangen wurden und nun nach und nach die Fallen wieder verlassen.

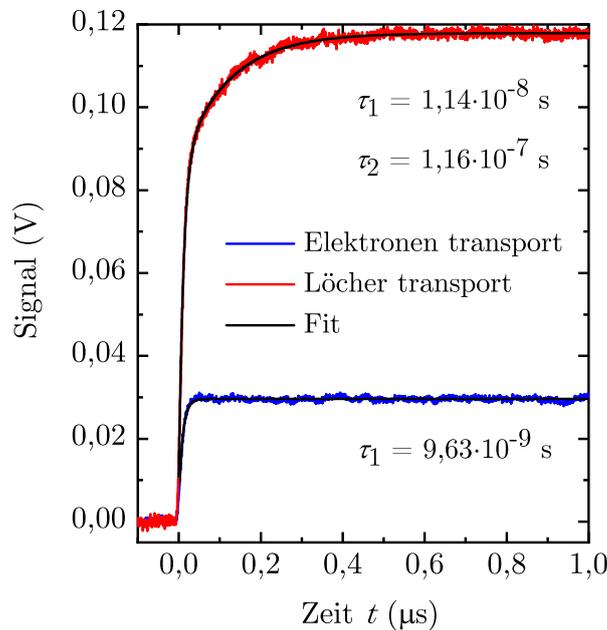


Abbildung 5.10: Löcher- und Elektronensignal als Funktion der Zeit, aufgenommen mittels A250CG CoolFET Verstärker an Probe MFAIX438-2. Die eingefügten Lebenszeiten werden aus der Anstiegszeit des Signals ermittelt. Abbildung nach, [61].

Mit der Fitfunktion,

$$\frac{1}{\tau} = s \exp\{-\Delta E/k_{\text{B}}T\} \quad (5.5)$$

lässt sich die entsprechende Aktivierungsenergie bestimmen. Mit der attempt-to-escape Frequenz $s \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur ($T \approx 300 \text{ K}$) und der Boltzmannkonstante k_{B} erhält man einen Wert von 368 meV für die Aktivierungsenergie ΔE , was der Akzeptor Energie von Bor in Diamant (0,37 eV [38]) recht nahe kommt.

5.3.2 CCE Messungen

Zur Messung der Sammeleffizienz (CCE) wurde der ladungsempfindliche Verstärker genutzt. Die Integrationszeit liegt hier im Millisekundenbereich was die Nachweisbarkeit, aller beweglichen Ladungsträger, auch derer die verspätet nach zwischenzeitlichem Einfang in flachen Fallen ($< 0,5\text{ eV}$) eintreffen, gewährleisten soll. Für die Registrierung von Ladungsträgern aus tieferen Fallen würden bei Raumtemperatur noch deutlich längere Integrationszeiten benötigt. Daher können Ladungsträger aus solchen Zuständen nicht erfasst werden. Sie werden als unbeweglich angesehen. Damit geben die Ergebnisse der CCE Messungen Aufschluss über das Vorhandensein tiefer Fallen, was sich in Ladungsträgersammelausbeuten < 1 niederschlägt. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist insbesondere ein besseres Verständnis für versetzungskorrelierte tiefe Fallenzustände.

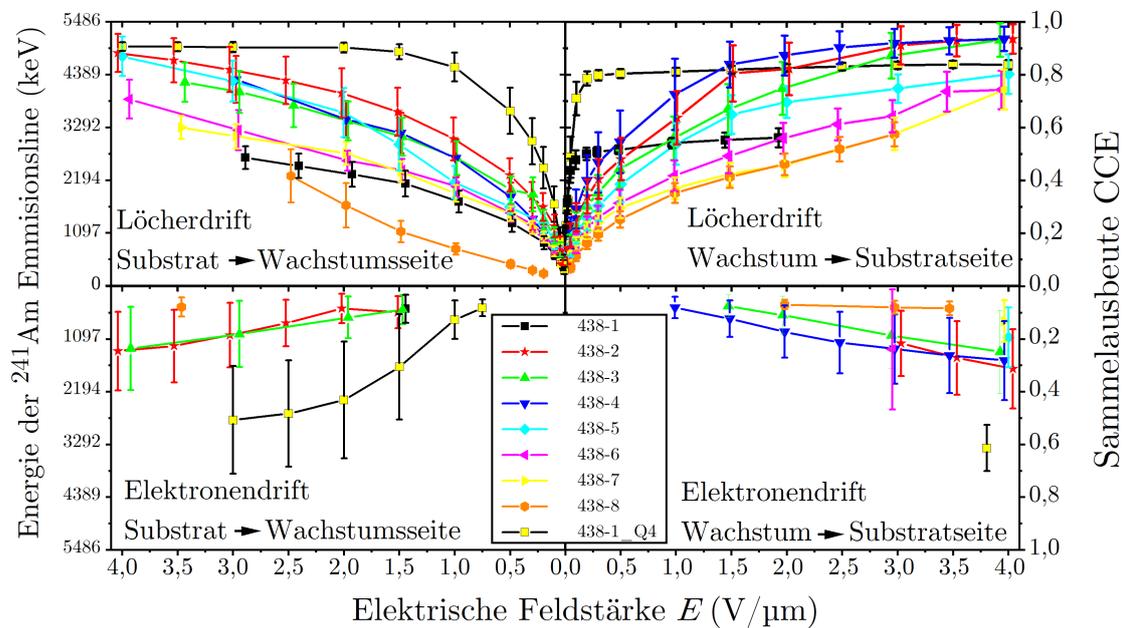


Abbildung 5.11: CCE Daten als Funktion des elektrischen Feldes für die 8 Probenplättchen der Serie MFAIX438. In der oberen Hälfte sind die Sammelausbeuten für Löcher aufgetragen, in der unteren die der Elektronen. Die linken Quadranten zeigen Messungen unter nukleationsseitiger Bestrahlung, die rechten Quadranten zeigen Daten aus wachstumsseitiger Bestrahlung. Probe 438-1.Q4 zeigt eine weitere Messung am ersten Probenplättchen, jedoch mit Quadrantenelektrode. Abbildung nach, [61].

Die als Funktion des elektrischen Feldes aufgenommenen CCE Messungen zeigen die Sammelausbeute für Elektronen und Löcher für Probenserie MFAIX438 (vgl. Abb. 5.11) und MFAIX394 (vgl. Abb. 5.12) für nukleationsseitige (links) und wachstumsseitige (rechts) α -Teilchen Bestrahlung einer ^{241}Am Quelle.

Beide Serien zeigen ansteigende Sammelausbeuten mit zunehmender elektrischer Feldstärke. Außerdem ist die Löcherausbeute stets größer als die für Elektronen. Gemeinsam ist beiden Serien auch der Trend, dass die CCEs mit zunehmender Probendicke (d.h. Abstand von der Nukleationsschicht, größere Probennummer) ansteigen. Während dies für MFAIX394 streng gilt, gibt es bei MFAIX438 gewisse Abweichungen (vgl. Kap. 5.3.3). In dem Verhalten spiegelt sich die stetig wachsende Kristallqualität insbesondere die Abnahme der Versetzungsdichte wider. Daneben hat offensichtlich auch der Einbau von chemischen Defekten, wie z.B. Silizium, noch einen gewissen Einfluss. Die Wahl der Bestrahlungsseite und die angelegte Feldrichtung zeigen, abgesehen von Probe MFAIX438-1 (vgl. Kap. 5.3.3), keinen eindeutigen Trend. Die Elektronensammelausbeute in Serie MFAIX438, zeigt durchweg sehr geringe Werte. Bei einigen Plättchen konnten erst bei hohen Feldstärken überhaupt Signale registriert werden. Die Löcherausbeute erzielt dagegen einen Maximalwert über 90% bei $4 \text{ V}/\mu\text{m}$.

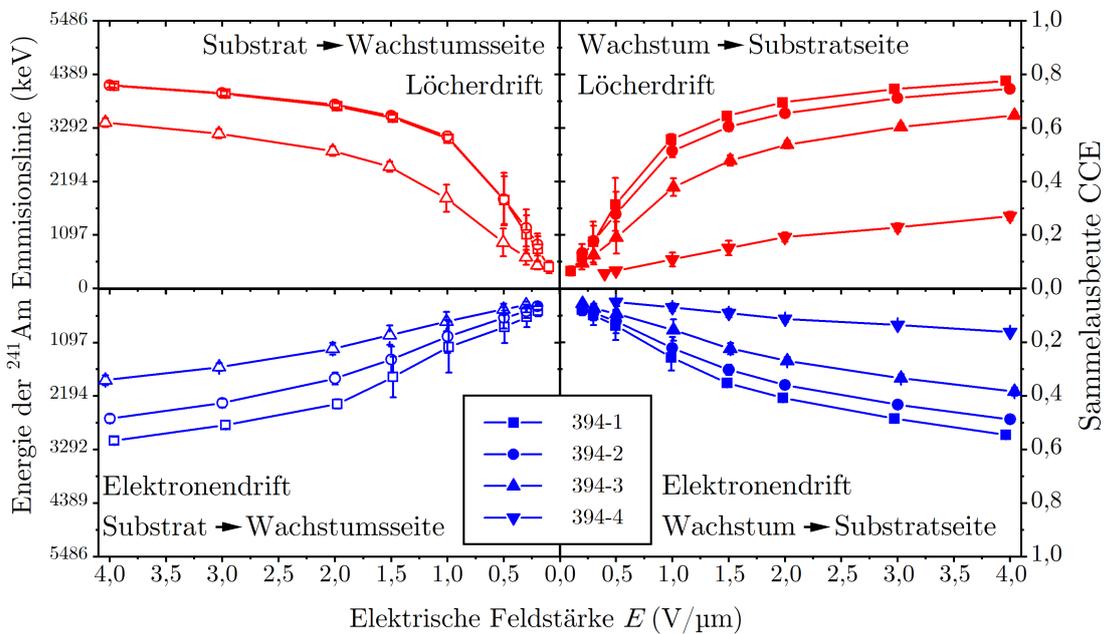


Abbildung 5.12: CCE Daten als Funktion des elektrischen Feldes für die 4 Probenplättchen der Serie MFAIX394. In der oberen Hälfte sind die Sammelausbeuten für Löcher aufgetragen, in der unteren die der Elektronen. Die linken Quadranten zeigen Messungen unter nukleationsseitiger Bestrahlung, die rechten Quadranten zeigen Daten aus wachstumsseitiger Bestrahlung. Abbildung nach, [61].

Der Unterschied zwischen Elektronen- und Löchersammelausbeute fällt in Probenserie MFAIX394 deutlich kleiner aus als in Serie MFAIX438. Gleichzeitig liegt aber eine kleinere absolute Sammeleffizienz für Löcher vor. Ihre maximale Sammeleffizienz beträgt bei Probenserie MFAIX394 nur ca. 78%.

Grund hierfür könnte das unterschiedliche Verhalten beim Siliziumeinbau sein. Bei beiden Serien ist das SiV^- Signal zu Beginn des Wachstums sehr hoch (vgl. Abb. 5.2). Während es bei Probenserie MFAIX438 in den ersten 2 mm fast kontinuierlich um drei Größenordnungen auf den unteren ppt Bereich abfällt stagniert der Wert für Serie MFAIX394 nach 200 μm bei ca. 0,44 ppb. Vergleicht man nun die beiden Probenserien anhand zweier versetzungsarmer Probenplättchen (MFAIX438-2 und MFAIX394-1) so lässt sich die signifikant niedrigere Effizienz von Löchern in MFAIX394-1 (78%) im Gegensatz zu Probe MFAIX438-2 (93,5%) schlüssig auf die höhere SiV^- Konzentration zurückführen. Das SiV^- Zentrum fungiert als Falle mit einer Tiefe von $\approx 1,5 \text{ eV}$ für Löcher [161]. Einmal eingefangene Löcher können den Fallenzustand bei Raumtemperatur folglich nicht mehr während der Messzeit verlassen. Geht man vom gleichen Einfangquerschnitt wie für den Löchereinfang am Bor, also $\sigma_{\text{SiV}^-} = \sigma_{\text{B}^-} = 1,77 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, aus, so ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von $(7,76 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \cdot 1,77 \times 10^{-13} \text{ cm}^2)^{-1} = 728 \mu\text{m}$. Dies entspricht einer Lebensdauer von 8,7 ns bei einem elektrischen Feld von 1 V/ μm .

Schubweg und Lebensdauer

Zur Korrelation der CCE Messdaten mit der Versetzungsdichte wurde der Schubweg über den Hechtformalismus (Gl. 5.26) und anschließend die mittlere Lebensdauer entsprechend,

$$\tau(E) = \frac{w_x(E)}{v_{\text{drift}}(E)} \quad (5.6)$$

aus den feldabhängigen Sammeleffizienzen bestimmt. Abbildung 5.13 zeigt die berechneten Daten für die Lebenszeit von Elektronen und Löchern als Funktion der effektiven Versetzungsdichte. Entscheidend für die Lebensdauer sind hier nur tiefe Fallen, da Ladungsträger aus flachen Fallenzuständen (wie Löcher, die von B^- eingefangen und mit einer Zeitkonstante von 160 ns wieder freigesetzt werden) den Detektor innerhalb der Integrationszeit des ladungsempfindlichen Verstärkers erreichen können. Die Auswertung über die effektive Versetzungsdichte als gewichtetes Mittel der auf beiden Seiten einer Probe bestimmten Versetzungsdichten wurde von meinem Vorgänger durchgeführt [3, 61], da besonders in den nukleationsnahen Proben große Unterschiede zwischen den Versetzungsdichten der beiden Oberflächen und damit den Transporteigenschaften herrschen. Der Einfluss der Bestrahlungsseite und der Richtung des elektrischen Felds auf die gemessenen Sammelausbeuten wird somit minimiert.

Wie bereits bei den ursprünglichen CCE Daten in Abb. 5.11 und 5.12 angedeutet, variieren die Lebensdauern t_{tief} (begrenzt durch den Einfang in tiefe Fallen) sehr deutlich mit der Versetzungsdichte. Zur Orientierung sind mehrere Referenzlinien zur Verdeutlichung einer umgekehrten Proportionalität eingezeichnet. Sie geben näherungsweise

das Verhalten für Löcher und Elektronen in Probenserie MFAIX394 wieder, wobei die Werte für Löcher um einen Faktor von 1,5 – 2 höher liegen. Bei Probenserie MFAIX438 ist dieser Trend ebenfalls vorhanden, jedoch streuen die Werte hier deutlich. Elektronentransport ist bei $0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ überhaupt nicht zu erkennen. MFAIX438 zeichnet sich durch eine um den Faktor 4 – 5 höhere Lebensdauer der Löcher aus, gepaart mit einer vergleichbaren oder sogar niedrigeren Lebensdauer der Elektronen als bei MFAIX394.

Der Vergleich zwischen Abbildung 5.13 (a) und (b) zeigt eine starke Feldabhängigkeit der Lebensdauern beider Probenserien. Die Lebensdauern steigen mit dem elektrischen Feld deutlich an, was nach Gleichung 5.28 bei $v_{\text{drift}} < v_{\text{th}}$ nicht zu erwarten wäre. Grundsätzlich ist die Annahme eines festen Einfangquerschnitts für Ladungsträger an Versetzungen, unabhängig von der Feldstärke daher fragwürdig. Vielmehr kann von einer Feldabhängigkeit also einer Reduktion des Einfangquerschnitts mit steigendem Feld ausgegangen werden.

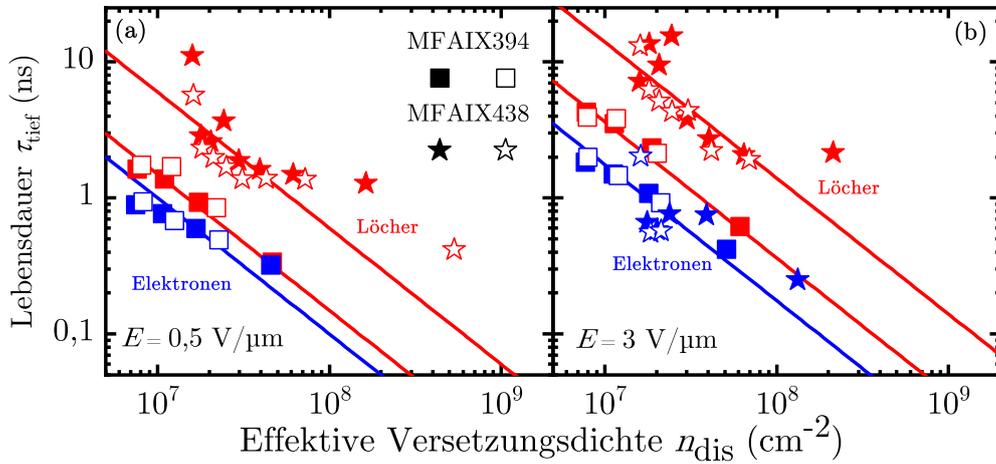


Abbildung 5.13: Lebensdauern von Elektronen (blau) und Löchern (rot) der Probenserien MFAIX394 und MFAIX438 als Funktion der effektiven Versetzungsdichte $n_{\text{dis,eff}}$ für die elektrische Feldstärken (a) $0,5$ und (b) $3,0 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Referenzlinien entsprechen der $\tau_{\text{tief}} \propto 1/n_{\text{dis,eff}}$ Abhängigkeit. Die gefüllten Symbole stehen für wachstumsseitige Bestrahlung die offenen Symbole repräsentieren Daten aus substratseitiger Bestrahlung. Abbildung nach, [61].

Punktdefektmodell zur Erklärung der Feldabhängigkeit des Einfangquerschnitts

Das Modell eines Punktdefekts, beschrieben mittels Coulomb ähnlichem Potential, macht die Zusammenhänge zwischen dem Potentialverlauf um einen geladenen Defekt und dem Einfangquerschnitt plausibel. Der Zusammenhang ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

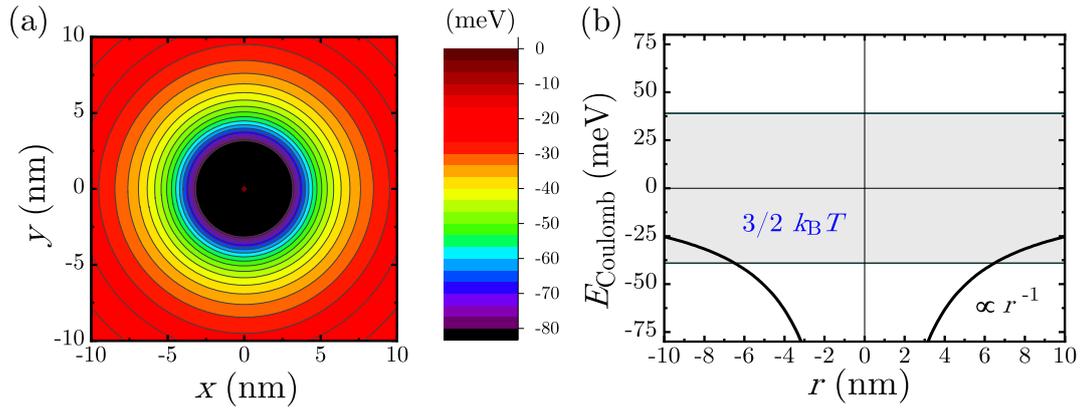


Abbildung 5.14: (a) Potentialverlauf um einen geladenen Punktdefekt in Diamant. (b) Coulomb Potential als Funktion des Abstands für eine Punktladung in Diamant [61].

Die Tiefe des Potentials hängt vom Element ab und findet keine weitere Beachtung. Das umgebende Feld ($r > 1$ nm) wird durch das Coulombpotential gegeben. Der Einfangquerschnitt entspricht in diesem Modell dem kritischen Radius, an dem die Tiefe des Potentials gleich der kinetischen Energie eines freien Ladungsträgers ist. Eine größere kinetische Energie erzwingt folglich einen kleineren kritischen Radius, was einem kleineren Einfangquerschnitt bei größerem Feld entspricht (vgl. Kap. 5.4.3).

An der Stelle $\frac{3}{2}k_B T$ des Potentials ergibt sich ein kritischer Radius von $r_{\text{crit}} = 6,5$ nm. Dies entspricht einem Einfangquerschnitt von $1,32 \times 10^{-12}$ cm² [61].

Spannungsinduzierte Verbiegung von Leitungs- bzw. Valenzbandkante in der Umgebung von Versetzungen

Für die Erklärung des Einfangs von Löchern und Elektronen durch Versetzungen wird im Folgenden wiederum der Effekt der Verbiegung der Bandkanten in der Umgebung von Versetzungen durch mechanische Verspannungen analysiert. Während bei der Betrachtung des Einflusses auf die Exzitonenbindungsenergie die resultierende Änderung der Bandlücke von Relevanz war, sind jetzt die Verbiegungseffekte von Leitungs- und Valenzbandkante getrennt zu betrachten. Dabei folgt unsere Analyse der Arbeit von Jena und Mishra [167] zur Bandkantenverschiebung durch lokale Dehnungsfelder basierend auf dem Deformationspotentialtheorem von Bardeen und Shockley [101]. Für die Bandkantenverschiebung ΔE gilt nach [167],

$$\Delta E = \Xi_{\text{ac}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}). \quad (5.7)$$

Ξ_{ac} ist hier das akustische Deformationspotential, $(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ die Spur des Dehnungstensors. Mit dem Zusammenhang [168] zwischen den elastischen Parametern Kompressionsmodul K , Young's Modul (E) und Querkontraktionszahl ν ,

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad (5.8)$$

ergibt sich ein neuer Koeffizient a_p^* analog zum zuvor verwendeten Druckkoeffizienten,

$$\Xi_{ac} = a_p^* K \quad \rightarrow \quad a_p^* = \frac{3\Xi_{ac}(1 - 2\nu)}{E}. \quad (5.9)$$

a_p^* kann jetzt durch experimentelle Werte für das akustische Deformationspotential $\Xi_{ac}=12$ eV für Elektronen [169], Werten für das Young's Modul $E = 1143$ GPa und die Querkontraktionszahl $\nu = 0,07$ [170] errechnet werden.

Unter Berücksichtigung der mathematisch exakt berechenbaren Deformationsfelder um eine Kantenversetzung [165, 171] ergibt sich für die Bandverschiebung [167] jetzt,

$$\Delta E = \frac{\Xi_{ac} |\vec{b}|}{2\pi} \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \frac{\sin(\phi)}{r}, \quad (5.10)$$

in kartesischen Koordinaten entsprechend,

$$\Delta E = \frac{\Xi_{ac} |\vec{b}|}{2\pi} \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \frac{y}{x^2 + y^2}. \quad (5.11)$$

$|\vec{b}|$ ist hier die Länge des Burgersvektor, der in negative x -Richtung zeigt.

a_p und a_p^* unterscheiden sich um den Faktor 5,4. Damit sind alle Energiewerte in Abbildung 5.9 mit diesen Faktor zu multipliziert werden.

Der Abstand vom Versetzungskern entlang der y -Achse bei $x = 0$, bei dem die Tiefe des Potentials gleich der thermischen Energie $\frac{3}{2}k_B T$ ist, beträgt 11,5 nm. Dies entspricht in etwa dem experimentell ermittelten linearem Einfangquerschnitt von $\sigma_{dis} = 14$ nm für Elektronen [61]. Dabei wird davon ausgegangen, dass das abstoßende Potential in negativer y -Richtung keine wesentliche Rolle für den Einfang von Elektronen an Versetzungen spielt.

5.3.3 Homogenität der Proben

Zur Untersuchung der Homogenität der Proben kann die Interpretation der TCT Daten dienen. Weist der Kristall eine gleichmäßige Verteilung seiner Defekte, insbesondere Punktdefekte und Versetzungen auf, sollten die Signale unabhängig von der Bestrahlungsseite der Probe sein. In den Probenplättchen nahe der Nukleationsschicht variiert

die Versetzungsdichte am stärksten innerhalb der Probendicke von 300 μm . Zudem ist der Schubweg recht klein. Entsprechend erwartet man den deutlichsten Unterschied bei Bestrahlung zwischen Ober- und Unterseite. Mit zunehmendem Abstand von der Nukleationsseite sollten die Unterschiede immer geringer werden.

Umso überraschender sind die Ergebnisse der TCT Messungen von Probe MFAIX438-1 präpariert aus einer Höhe von über 4 mm. Das Driftverhalten der Löcher unterscheidet sich erheblich für beide Richtungen. Abbildung 5.15 (a) zeigt das Löchersignal für die Driftrichtung von der Wachstumsseite zum Substrat (rot) und entgegengesetzt (grün) für verschiedene elektrische Felder. Gut zu erkennen ist die erheblich kürzere Driftzeit von der Wachstumsseite zur Nukleationsseite im Vergleich zur umgekehrten Richtung. Die Zeiten unterscheiden sich um den Faktor 3. Zudem zeigt sich für diese möglicherweise durch den Detektor limitierte Driftzeit von $\approx 0,5$ ns keine Feldabhängigkeit. Die erste Erklärung dafür, dass die Löcher so schnell driften, dass sie in 0,5 ns den Kristall komplett durchlaufen, kann direkt ausgeschlossen werden, da die zugehörigen Geschwindigkeiten komplett unplausibel sind. Man muss stattdessen davon ausgehen, dass anscheinend fast keine Ladungsträger die gegenüberliegende Elektrode erreichen.

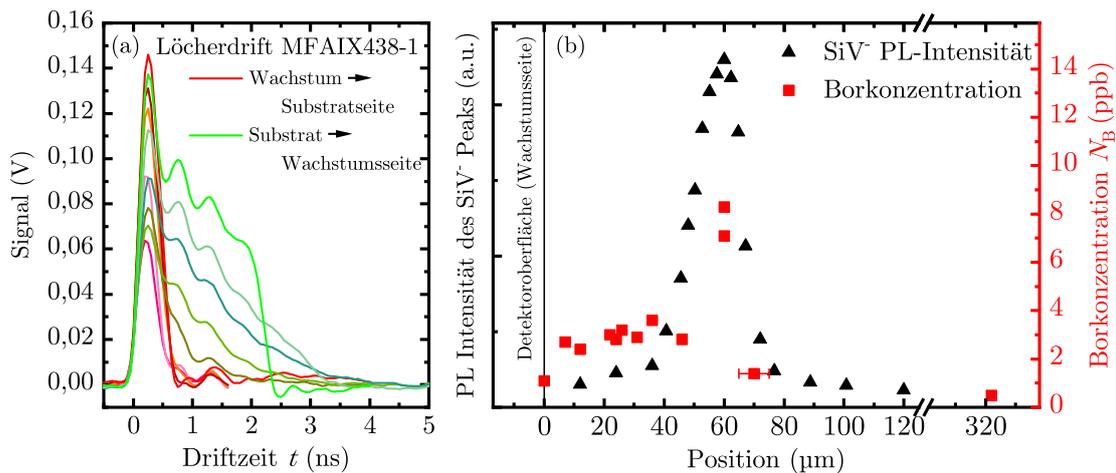


Abbildung 5.15: (a) TCT Messungen des Löchersignals an Probe MFAIX438-1 gemessen mittels Breitbandverstärker und (b) Defektkonzentrationen des SiV⁻ Zentrums und der Borkonzentration als Funktion der Kristalldicke. Abbildung nach, [61].

In die umgekehrte Richtung verhält sich die Probe weitestgehend wie andere Plättchen der Serie, jedoch übersteigt die errechnete Driftgeschwindigkeit ($\approx 1,5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$) die Werte der anderen Proben erheblich. Entsprechend liegt auch hier die Vermutung nahe, dass keine größere Ladungsträgergeschwindigkeit sondern eine kürzere Driftlänge vorliegt. Offensichtlich erreichen die Löcher, auch bei Bestrahlung auf dieser Seite, die gegenüberliegende Elektrode nicht.

Eine tiefenabhängige Photolumineszenzmessung der mit Ätzschritten korrelierten Spikes im SiV^- Plateau des Wafers MFAIX438 findet sich in Abbildung 5.15 (b). Dargestellt ist der wachstumsseitig nächste, SiV^- korrelierte, Anstieg der Lumineszenz als Funktion des Abstands von der Wachstumsoberfläche. Es handelt sich um den in Abbildung 5.2 bei ca. $4400\ \mu\text{m}$ gezeigten Anstieg der SiV^- Konzentration. Die aufgetragene Position beschreibt den Abstand von der Wachstumsseite des Wafers MFAIX438. Die Messung wurde an einem zusätzlich präparierten Stück durchgeführt. Die PL Messung wurde dabei ohne vorheriges Polieren ausgehend von der Wachstumsseite durch Verfahren des Fokus in die Probe hinein aufgenommen. Die Daten für den Borgehalt wurden mittels CL gemessen. Die Dickenabhängigkeit des Signals erhielt man durch sukzessives Polieren der Wachstumsseite vor Aufnahme des nächsten Messpunkts. Der Messpunkt bei $322\ \mu\text{m}$ wurde an der Rückseite des Probenplättchens MFAIX438-1 aufgenommen. Der Anstieg der SiV^- Intensität ca. $60\ \mu\text{m}$ unterhalb der Detektoroberfläche korreliert mit einer erhöhten Konzentration an Bor in diesem Bereich.

Die Ursache für den Siliziumeinbau lässt sich schlüssig, durch das Ätzen der Quarzglasteile des Reaktors bei kurzzeitig abgestellter Methanzufuhr, erklären. Der Prozessschritt dient eigentlich dazu amorphes Kohlenstoff, der sich an den inneren Wänden des Quarzzyinders niedergeschlagen hat, zu entfernen, da er zunehmend die Einkopplung der Mikrowellen verhindert. Dabei wird auch das Quarzrohr selbst verstärkt angeätzt und Silizium in die Gasphase überführt. Beim Bor ist die ursprüngliche Herkunft bisher nicht geklärt. Es scheint aber bei sehr langsamem Wachstum vermehrt eingebaut zu werden.

Die Asymmetrie der TCT Daten auf Nanosekunden Skala lässt sich durch den Einfang von Löchern an negativ geladenem Bor erklären. Driftende Löcher von der Wachstumsseite werden nach ca. $60\ \mu\text{m}$ an negativ geladenem Bor eingefangen und erst nach der untersuchten Zeitperiode wieder freigegeben. Löcher, die aus entgegengesetzter Richtung durch den Kristall laufen, treffen hingegen nach ca. $260\ \mu\text{m}$ auf die Schicht und benötigen dazu eine längere Driftzeit.

Die Betrachtung auf der Zeitskala bis zu einer Mikrosekunde stützt diese Überlegung. Messungen mit CoolFET Verstärker, analog zu den gezeigten Daten aus Abbildung 5.10, zeigen einen erhöhten Anteil der Zeitkonstante τ_2 bei der Betrachtung des Löcherstroms von der Wachstumsseite zur Substratseite. Er liegt deutlich über dem der schnellen Komponente τ_1 und bestätigt einen großen Anteil an B^- gefangener Löcher. Für die umgekehrte Driftrichtung ist das Verhältnis in etwa umgekehrt (nicht abgebildet). Aufgrund der Tatsache, dass auch die an B^- gefangenen Löcher während der Messzeit die Elektrode erreichen, unterscheidet sich das Gesamtsignal für beide Messrichtungen nur unerheblich.

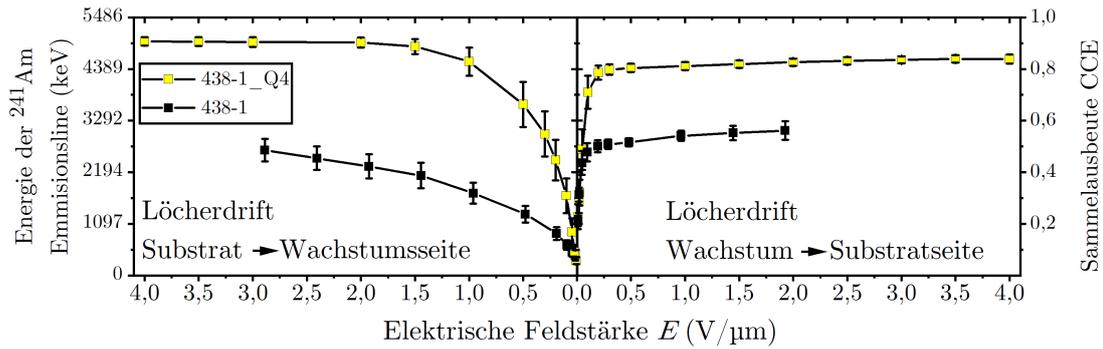


Abbildung 5.16: Löchersammelausbeute für Probenplättchen MFAIX438-1 als Funktion des elektrischen Felds. Beide Kurven wurden am selben Probenplättchen 438-1 aufgenommen. Die mit _Q4 gekennzeichnete Messung wurde mit einer vier Quadranten Elektrode durchgeführt. Abbildung nach, [61].

Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der Löcherausbeute als Funktion des elektrischen Felds für zwei verschiedene Metallisierungen desselben Probenplättchens. Besonders im Anstiegsverhalten mit dem elektrischen Feld unterscheiden sich beide Richtungen erheblich. Während sich bei der Drift von der Substratseite zur Wachstumsseite keine grundsätzlichen Abweichungen zum Verhalten anderer Probenplättchen (vgl. Abb. 5.11) zeigen, folgt das Verhalten bei der Löcherdrift von der Wachstumsseite zur Substratseite einer Art Stufenfunktion mit dem Erreichen des Plateaus bei $E \approx 0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Situation lässt sich durch die Ausbildung einer Raumladung durch unkompenziertes B^- erklären. Sie verstärkt das elektrische Feld zwischen Injektionselektrode und Borschicht. Die injizierten Löcher erreichen diese Schicht sehr schnell, werden eingefangen und entkommen nach $100 - 200 \text{ ns}$ wieder. Die weitere Drift in Richtung der negativen Elektrode findet dann in einem stark geschwächten Feld statt und erhöht aufgrund der langsameren Drift und dem längeren Aufenthalt im Kristall die Wahrscheinlichkeit eines Einfangs. Damit erklärt sich sowohl das schnell erreichte Plateau als auch die verringerte Sammelausbeute.

5.4 Experimentell bestimmte Einfangquerschnitte

Die Ergebnisse der Pump-Probe Messungen ermöglichen die Abschätzung des Einfangquerschnittes für Versetzungen bei bevorzugtem Elektroneneinfang. Aus den beschriebenen CCE Messungen können ebenfalls Einfangquerschnitte für Löcher und Elektronen an neutralen Versetzungen bestimmt werden. Weiter ermöglichen sie die Abschätzung des Einfangquerschnitt für Löcher an negativ geladenem Bor in Diamant.

5.4.1 Einfangquerschnitt für Elektronen an Versetzungen aus Diffusionsmessungen

Aus der Diffusivität als Funktion der Anregungsdichte (vgl. Abb. 5.7) und der Tatsache, dass Elektronen bevorzugt in tiefen Zuständen gefangen werden, kann der Einfangquerschnitt von Versetzungen abgeschätzt werden. Dazu werden die Trapdichten $n_{\text{trap},0}$ für verschiedene Versetzungsdichten mittels Fit aus den Kurven bestimmt. Mit der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger können schließlich Werte für den Einfangquerschnitt von Elektronen an Versetzungen bestimmt werden.

An Versetzungen gefangene Elektronen führen zu einer Immobilisierung der gleichen Anzahl an Löchern um die lokale Ladungsträgerneutralität zu gewährleisten [172]. Die Löcher tragen jedoch weiter zur Beugungseffizienz η des transienten Gitters bei,

$$\begin{aligned}\sqrt{\eta} \propto \Delta N_{\text{h}} + \Delta N_{\text{e}} &= 2\Delta N_{\text{free}} + \Delta N_{\text{trap}} \\ &= 2(\Delta N_0 - \Delta N_{\text{trap}}) + \Delta N_{\text{trap}} \\ &= 2\Delta N_0 - \Delta N_{\text{trap}}.\end{aligned}\tag{5.12}$$

ΔN_{free} , ΔN_{trap} und ΔN_0 bezeichnen die entsprechenden Anregungsdichten. Für die ambipolare Diffusivität D_{a} gilt weiter,

$$\begin{aligned}D_{\text{a}} &= \frac{D_{\text{a0}}2\Delta N_{\text{free}} + 0 \times \Delta N_{\text{trap}}}{2\Delta N_{\text{free}} + \Delta N_{\text{trap}}} \\ &= D_{\text{a0}} \frac{2\Delta N_{\text{free}}}{2\Delta N_{\text{free}} + (\Delta N_0 - \Delta N_{\text{free}})} \\ &= D_{\text{a0}} \frac{2\Delta N_{\text{free}}}{\Delta N_{\text{free}} + \Delta N_0} \\ &= D_{\text{a0}} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta N_0}{\Delta N_{\text{free}}}}\end{aligned}\tag{5.13}$$

$$\text{mit } D_{\text{a0}} = \frac{2}{D_{\text{h}}^{-1} + D_{\text{e}}^{-1}}.$$

Die freie Anregungsdichte ΔN_0 zu Beginn des Experiments verändert sich durch das Füllen der Fallenzustände $n_{\text{trap},0}$ an den Versetzungen. Diese Veränderung im Bereich geringer Anregungsdichte kann mit der Differenzialgleichung 5.14 beschrieben werden. Die Anregungsdichte freier Ladungsträger ΔN_{free} aus Gleichung 5.12, hängt hier von der Zeit ab und wird im Folgenden mit $\Delta N(t)$ bezeichnet.

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta N(t))}{dt} &= -\Delta N(t)\sigma v_{\text{th}}n_{\text{trap}}(t) \\ &= -\sigma v_{\text{th}}[(n_{\text{trap},0} - \Delta N_0)\Delta N(t) + (\Delta N)^2(t)].\end{aligned}\tag{5.14}$$

σ ist hier der Einfangquerschnitt und v_{th} die thermische Geschwindigkeit freier Ladungsträger. Die Lösung der Differenzialgleichung liefert,

$$\frac{\Delta N(t)}{\Delta N_0} = \frac{1}{-\frac{1}{\frac{n_{\text{trap},0}}{\Delta N_0} - 1} + \left(\frac{1}{\frac{n_{\text{trap},0}}{\Delta N_0} - 1} + 1 \right) e^{\sigma v_{\text{th}} (n_{\text{trap},0} - \Delta N_0) t}}. \quad (5.15)$$

Durch Einsetzen dieser Lösung (Gl. 5.15) in Gleichung 5.13 ergibt sich die Fitfunktion zur Beschreibung der Daten aus Abbildung 5.7 über den gesamten Anregungsbereich. Mit dem Fitfaktor $\sigma \cdot v_{\text{th}} = 2,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [61] erhält man Trapdichten die mit den Versetzungsdichten variieren. Die gefitteten Werte für die entsprechenden Versetzungsdichten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Um daraus absolute Einfangquerschnitte zu bestimmen wird die thermische Geschwindigkeit v_{th} benötigt [75, 173]. Es gilt,

$$v_{\text{th}} = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m^*}} \quad (5.16)$$

mit der effektiven Leifähigkeitsmasse für Elektronen m_{e}^* [174–176] und Löcher m_{h}^* [176],

$$m_{\text{e}}^* = \frac{3}{m_{\text{l}}^{-1} + 2m_{\text{t}}^{-1}}, \quad (5.17)$$

$$\frac{1}{m_{\text{h}}^*} = \frac{m_{\text{hh}}^{1/2} + m_{\text{lh}}^{1/2}}{m_{\text{hh}}^{3/2} + m_{\text{lh}}^{3/2}}. \quad (5.18)$$

m_{hh} und m_{lh} sind die Massen für schwere und leichte Löcher, m_{l} die longitudinale Elektronenmasse und m_{t} die transversale Elektronenmasse [177]. Damit ergibt sich eine thermische Geschwindigkeit von $v_{\text{th}} = 1,50 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ für Löcher und $1,73 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ für Elektronen. Für den Elektroneneinfang an Versetzungen ergibt sich damit ein Einfangquerschnitt von $\sigma = 1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, der für die Fits bei allen drei Versetzungsdichten als identisch angenommen wurde.

Tabelle 5.3: Trapdichten $n_{\text{trap},0}$ und lineare Einfangquerschnitte σ_{dis} für verschiedene Versetzungsdichten n_{dis} . Für die Bestimmung von $n_{\text{trap},0}$ wurde ein einheitlicher Fitfaktor $\sigma \cdot v_{\text{th}} = 2,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet, was einem Einfangquerschnitt von $\sigma = 1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ entspricht. Für die Ableitung der linearen Einfangquerschnitte werden Versetzungen als einzelne Einheiten behandelt.

Versetzungs- dichte (cm^{-2})	Trapdichte $n_{\text{trap},0}$ (cm^{-3})	Lin. Einfangquer- schnitt σ_{dis} (nm)
10^7	3×10^{14}	44
10^8	2×10^{15}	29
10^9	$6,7 \times 10^{15}$	9,8

Da es sich bei Versetzungen um lineare Defekte handelt bietet es sich an, einen linearen Einfangquerschnitt zu definieren. Dazu wird eine Speicherkapazität C_{dis} (cm^{-1}), die die Anzahl der Plätze für den Einfang von Elektronen pro Längeneinheit angibt eingeführt,

$$n_{\text{trap},0} = n_{\text{dis}} C_{\text{dis}}. \quad (5.19)$$

Aus der volumenbezogenen Trapdichte $n_{\text{trap},0}$ wird dabei die flächenbezogene Versetzungsdichte n_{dis} , multipliziert mit ihrer Speicherkapazität C_{dis} . Für die thermische Geschwindigkeit gilt dementsprechend auch ihre Projektion in die xy -Ebene $v_{\text{th},xy}$,

$$v_{\text{th},xy} = \sqrt{2/3} v_{\text{th}} \quad (5.20)$$

Schließlich ergibt sich damit der lineare Einfangquerschnitt σ_{dis} aus dem quadratischen für Punktdefekte σ wie folgt,

$$\sigma_{\text{dis}} = \frac{\sigma C_{\text{dis}}}{\sqrt{2/3}}. \quad (5.21)$$

Es ergeben sich Werte von einigen Nanometern für den Einfangquerschnitt von Versetzungen. Die berechneten Querschnitte bei bevorzugtem Elektroneneinfang finden sich in Tabelle 5.3, wobei der Einfangquerschnitt $\sigma_{\text{dis}} = 44 \text{ nm}$ bei der niedrigsten Versetzungsdichte von $n_{\text{dis}} = 10^7 \text{ cm}^{-2}$ stark fehlerbehaftet sein dürfte. Der Grund dafür sind Punktdefekte, die in Kristallen hoher struktureller Qualität stärker ins Gewicht fallen [61].

5.4.2 Einfangquerschnitt für Ladungsträger an Versetzungen aus Transportmessungen

Aus den Transportmessungen und Werten für die Lebensdauer von Elektronen, begrenzt durch den Einfang in tiefe Fallenzustände, kann durch Fits auch der Einfangquerschnitt für Elektronen an Versetzungen bestimmt werden. Dazu ist allerdings zunächst der Beitrag von Punktdefekten abzuschätzen. Probe MFAIX394 enthält 0,62 ppb B^- und 0,68 ppb SiV^- [61]. Damit liegen 1,3 ppb des Stickstoffs in der Form N^+ zur vollständigen Kompensation vor. Für die daraus resultierende Lebensdauerlimitierung für Elektronen, durch Einfang an ionisiertem Stickstoff, gilt,

$$\tau_{\text{n},\text{N}^+} = \frac{1}{v_{\text{th},\text{n}} \sigma_{\text{N}^+} N_{\text{N}^+}} = 1,40 \text{ ns}. \quad (5.22)$$

Angenommen wurde dazu der Einfangquerschnitt des positiv geladenen Stickstoffs von $\sigma_{\text{N}^+} = 1,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (bestimmt bei $E = 1 \text{ V}/\mu\text{m}$) und die thermischen Geschwindigkeit für Elektronen $v_{\text{th},\text{n}} = 1,73 \text{ cm/s}$ [61]. Zu beachten ist, dass der Einfangquerschnitt

des geladenen Stickstoffs bei der TCT Messung abhängig vom elektrischen Feld ist. Dadurch ergeben sich veränderte Lebenszeiten τ_{n,N^+} für verschiedene elektrische Felder. Die gesamte Lebensdauer tiefer Fallenzustände $\tau_{n,tief}$ setzt sich aus dem genannten Anteil und dem limitierenden Anteil aufgrund von Versetzungen $\tau_{n,dis}$ zusammen. Es ergibt sich,

$$\tau_{n,tief} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{n,N^+}} + \frac{1}{\tau_{n,dis}}}. \quad (5.23)$$

Zur Bestimmung beider Anteile wurden die Elektronen Driftdaten der Probenserie MFAIX394 aus substratseitiger Bestrahlung (vgl. Abb. 5.17 gefüllte Quadrate) mit folgender Funktion gefittet,

$$\tau_{n,tief} = \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{\frac{B}{n_{eff,dis}}}}. \quad (5.24)$$

Der Parameter A beschreibt die durch positiven geladenen Stickstoff limitierte Lebensdauer τ_{n,N^+} . Die durch Versetzungen limitierte Lebensdauer $\tau_{n,dis}$ wird durch den Parameter $B = \tau_{n,dis} \cdot n_{eff,dis}$ beschrieben.

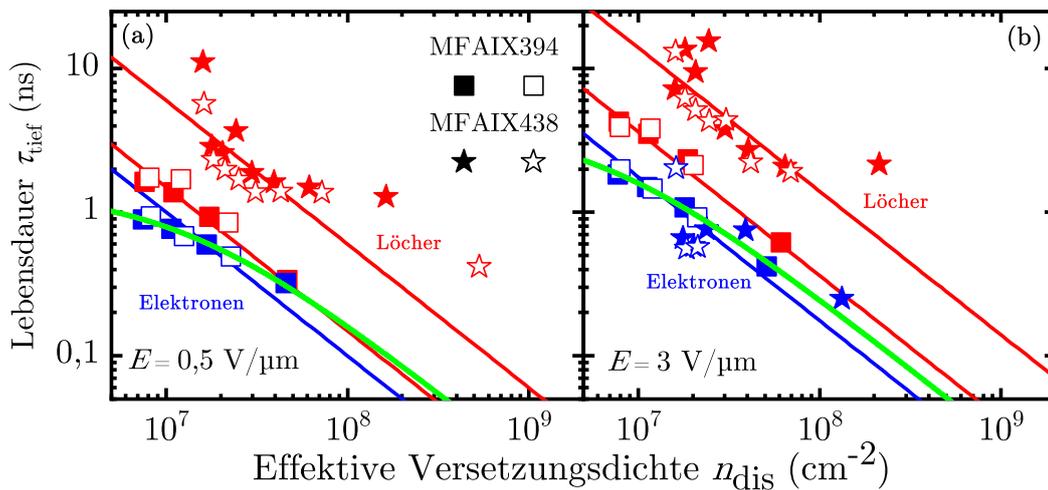


Abbildung 5.17: Lebensdauer von Löchern und Elektronen begrenzt durch den Einfang in tiefe Fallenzustände als Funktion der effektiven Versetzungsdichte $n_{eff,dis}$ für elektrische Feldstärken (a) $E = 0,5$ und (b) $3 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die grüne Fit-Kurve (Gl. 5.24) beschreibt die Variation der Lebensdauer mit der Versetzungsdichte bei Berücksichtigung des konstanten Beitrags von ionisiertem Stickstoff.

Tabelle 5.4 zeigt die beiden feldabhängigen Beiträge zur Lebensdauer von freien Elektronen durch Einfang an ionisiertem Stickstoff τ_{n,N^+} für $E = 0,5$ und $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ sowie durch Einfang an Versetzungen $\tau_{n,dis}$ für $n_{eff,dis} = 10^7$ und 10^8 cm^{-2} . Die Gesamtlebensdauern von Elektronen begrenzt durch den Einfang in tiefe Fallen $\tau_{n,tief}$ als Funktion der Versetzungsdichte wurde den Graphen in Abbildung 5.17 entnommen.

Tabelle 5.4: Lebensdaueranteile für Elektronen τ_{n,N^+} und $\tau_{n,dis}$ für $E = 0,5$ und $3\text{ V}/\mu\text{m}$. Die versetzungslimitierte Lebensdauer wird exemplarisch für die beiden Versetzungsdichten $n_{\text{eff},dis} = 10^7$ und 10^8 cm^{-2} angegeben.

E (V/ μm)	τ_{n,N^+} (ns)	$\tau_{n,dis}$ (@ 10^7 cm^{-2}) (ns)	$\tau_{n,dis}$ (@ 10^8 cm^{-2})(ns)
0,5	1,42	1,79	0,18
3	4,14	2,59	0,26

Entsprechend den Überlegungen aus Kapitel 5.4.1 kann für Versetzungen, mit Hilfe der thermischen Geschwindigkeit in zwei Dimensionen, ein linearer Querschnitt für den Einfang von Elektronen durch Versetzungen $\sigma_{n,dis}$ (nm) entsprechend,

$$\sigma_{n,dis} = \frac{1}{\tau_{n,dis} n_{dis} v_{th,xy}}, \quad (5.25)$$

berechnet werden. Damit ergibt sich für ein elektrisches Feld von $E = 0,5\text{ V}/\mu\text{m}$ ein Einfangquerschnitt von 40 nm. Bei einem elektrischen Feld von $E = 3\text{ V}/\mu\text{m}$ schrumpft der Wert auf 28 nm.

5.4.3 Einfangquerschnitt von B^- (σ_{B^-})

Der Einfangquerschnitt für Löcher am negativ geladenem Bor in Diamant σ_{B^-} lässt sich über das bereits angesprochene Modell einer Punktladung mit Coulomb Potential aus dem kritischen Radius r_{crit} grob abschätzen (vgl. Abb. 5.14). Es ergibt sich, $\sigma = 1,32 \times 10^{-12}\text{ cm}^2$, bei einem kritischen Radius von $r_{\text{krit}} = 6,5\text{ nm}$. Bei anderen Halbleitermaterial wird üblicherweise berücksichtigt, dass in diesem Potential diskrete Energieniveaus vorliegen. Allerdings ist wegen der vergleichsweise niedrigen Dielektrizitätskonstante das Potential bei Diamant sehr breit wodurch die Zustände sehr eng beieinander liegen.

Zur absoluten Bestimmung des Einfangquerschnitts bietet sich der experimentelle Weg über die Messungen mit CoolFET Verstärker an, da so zwischen tiefen und flachen Fallenzuständen unterschieden werden kann. Dazu wurden die Messdaten (beide Messrichtungen) der Proben MFAIX438-2, -3, und -4 genutzt. Die Auswahl fiel nur auf diese drei Proben, da Serie MFAIX394 wegen ihre größeren Zahl an tiefen Fallenzuständen, Verfälschungen erwarten lässt. Probe MFAIX438-1 entfällt wegen der in Abbildung 5.15 erläuterten Inhomogenität und den daraus resultierenden veränderten Transporteigenschaften. Die nukleationsnahen Proben (MFAIX438-5-8) werden wegen ihrer schlechteren strukturellen Qualität ebenfalls ausgespart.

Aus den TCT Signalen kann die Sammelausbeute mittels Fit bestimmt werden. Zu beachten ist dabei, dass der Fit der schnellen Komponente die Beiträge sowohl von tiefen als auch von flachen Defekten berücksichtigt. Der Fit des Gesamtsignals liefert

nur Informationen über tiefe Fallenzustände, da Ladungsträger aus flachen Zuständen während der Gesamtmesszeit reemittiert werden und so den Detektor erreichen und mit erfasst werden.

Aus den Sammelausbeuten CCE und der Probendicke d_D werden zwei separate Werte für den Schubweg aller $w_{x,\text{alle}}$ und den tiefer Defektzustände $w_{x,\text{tief}}$ mittels Hecht Formalismus [178, 179] bestimmt,

$$CCE = \frac{w_x}{d_D} (1 - \exp\{-d_D/w_x\}). \quad (5.26)$$

Exemplarisch für Probe MFAIX438-2 ergeben sich $w_{x,\text{alle}} = 828 \mu\text{m}$ und $w_{x,\text{tief}} = 1176 \mu\text{m}$. Die beiden Werte für die Schubwege liefern entsprechend,

$$\frac{1}{w_{x,\text{flach}}} = \frac{1}{w_{x,\text{alle}}} - \frac{1}{w_{x,\text{tief}}}, \quad (5.27)$$

auch den für flache, borkorrelierte Fallenzustände, $w_{x,\text{flach}} = 455 \mu\text{m}$.

Mit der thermischen Geschwindigkeit und der Borkonzentration n_B gilt für den Einfangquerschnitt für Löcher an negativ geladenem Bor σ_{B^-} ,

$$\sigma_{B^-} = \frac{1}{\tau n_{B^-} v_{\text{th}}}. \quad (5.28)$$

Zu beachten ist, das τ hier die Zeit bis zum Einfang eines Lochs durch ein B^- ist. Diese Zeit ergibt sich aus dem Schubweg w_x mit der aus schnellen TCT Messungen bekannten Driftgeschwindigkeit v_{drift} . Mit der thermischen Geschwindigkeit für Löcher $v_{\text{th}} = 1,5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$, der Borkonzentration $n_B = 7,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (0,42 ppb) und einer Driftgeschwindigkeit von $83 \mu\text{m/ns}$ (MFAIX438-2 bei $E = 1 \text{ V}/\mu\text{m}$), ergibt sich ein Einfangquerschnitt für Löcher am negativ geladenem Bor von $\sigma_{B^-} = 1,64 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$. Für die drei betrachteten Probenplättchen erhält man einen Mittelwert von $1,77 \pm 0,11 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$.

5.5 Modellierung des Photoconductive Gain

Die Messung von Photoströmen ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Charakterisierung von Halbleitern und Isolatoren. Sie kann wertvolle Informationen zu elektronisch aktiven Defekten liefern. Daneben können die entsprechenden Festkörper auch aktiv als Detektoren für elektromagnetische und Teilchenstrahlung eingesetzt werden. Wegen seiner hohen Bandlücke kann ein Diamantdetektor einfach als Photowiderstand mit zwei Elektroden ausgeführt werden. Bei einer Vielzahl früherer Studien an Diamant wurde beobachtet, dass der Photostrom bei strahlungsinduzierter Erzeugung einer bestimmten Zahl von Ladungsträgern (Elektron-Loch-Paaren) über viele Größenordnungen

variieren kann. Zur Erklärung dieser Tatsache wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen wobei eine konsistente quantitative Beschreibung bisher fehlte.

5.5.1 Literaturwerte und Erklärungen

Bei Photostrommessungen an Diamant unter Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung oder Teilchen wird typischerweise ein Strom gemessen, der sich quantitativ nicht durch das bloße Absaugen der erzeugten Elektronen und Löcher erklären lässt. Letzteres würde einem Gain von 1 entsprechen. Wie in Abbildung 5.18 zusammengefasst, streuen die berichteten Gain Werte aus den letzten zwei Jahrzehnten, gemessen an polykristallinen Diamantschichten sowie an Einkristallen, über mehr also fünf Größenordnungen.

Die Messwerte wurden an unterschiedlichem Material (polykristallin oder einkristallin), in Sandwich oder coplanarer Geometrie, mit verschiedenen Kontaktmaterialien, unterschiedlicher elektrischer Feldstärke sowie mit ionisierender Strahlung verschiedener Energie aufgenommen. Eine Aufstellung über die entscheidenden Parameter findet sich in [151]. Trotz dieser erheblichen Unterschiede bei der Messung zeigt sich kein klarer Zusammenhang zwischen einem dieser Parameter und dem erzielten Gain.

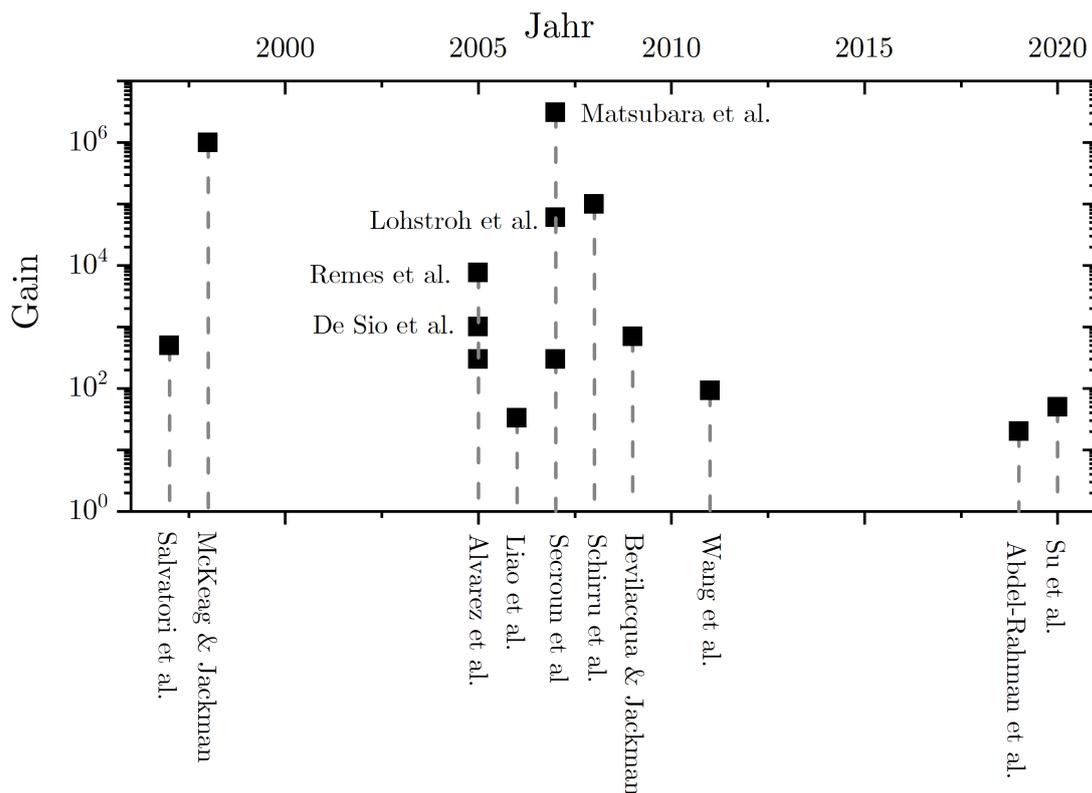


Abbildung 5.18: Publierte Werte für den Gain der letzten 20 Jahre [157, 180–191].

Einzelne Erklärungsansätze sehen beispielsweise den Gain als Resultat des Elektronentransports über Korngrenzen bei gleichzeitigem Einfang von Löchern in den Körnern [192], andere Ansätze gehen vom Einfang der Minoritätsladungsträger aus [157, 188]. Laut [191] stand jedoch ein schlüssiger und allgemeingültiger Erklärungsansatz bisher aus.

Hier setzt unser Modell zur Erklärung des Gains an. Es geht von perfektem Diamant mit den Fremdatomen Bor und Stickstoff in kleinsten Konzentrationen aus. Weitere Defekte werden nicht berücksichtigt.

5.5.2 Vorherrschende Prozesse und Modell

Abbildung 5.19 zeigt das Bandschema von Diamant mit den Donator- und Akzeptorniveaus des Stickstoffs bzw. des Bors (a). Teil (b) zeigt das gleiche Schema mit Elektroden bei angelegte Spannung und unter Bestrahlung. r_1 bis r_4 sind die relevanten Interaktionsprozesse zwischen den Punktdefekten Bor bzw. Stickstoff und den freien Ladungsträgern.

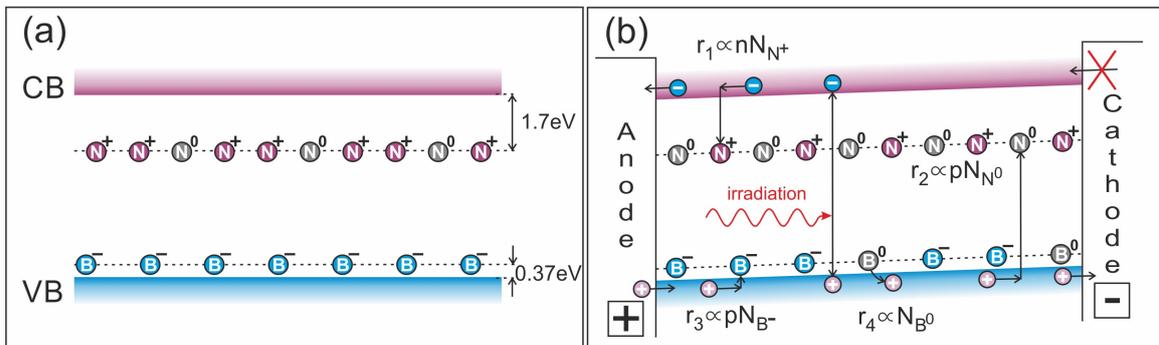


Abbildung 5.19: (a) Bandschema von Diamant mit den Defektniveaus von Stickstoff und Bor ohne angelegte Spannung. (b) Gleicher Diamant mit angelegter Spannung unter Bestrahlung. Es entstehen Elektron-Loch-Paare, die zu den Elektroden hin abgesaugt werden. Die Prozesse r_1 bis r_4 sind die relevanten Interaktionsprozesse zwischen Punktdefekten und Ladungsträgern [151].

Bei hochohmigen Kristallen wird typischerweise von einem Stickstoffüberschuss gegenüber dem Borgehalt ausgegangen. Im thermodynamischen Gleichgewicht werden alle negativ geladenen Boratome durch die gleiche Anzahl an positiv geladenen Stickstoffatomen kompensiert. Alle weiteren Stickstoffatome bleiben neutral. Leitungsband und Valenzband enthalten praktisch keine freien Ladungsträger.

Wird der Kristall bestrahlt bilden sich Elektronen-Loch-Paare, die im elektrischen Feld zu den beiden Elektroden wandern und abgesaugt werden. Relevante Prozesse zwischen Punktdefekten und freien Ladungsträger sind der Einfang von Elektronen durch positiv geladene Stickstoffatome (r_1), der Löchereinfang durch neutrale Stickstoffatome (r_2), der Löchereinfang durch negativ geladene Boratome (r_3) und die Abgabe

eines Lochs vom neutralen Boratom zum Valenzband (r_4). Von zentraler Bedeutung für die nachfolgenden Betrachtungen ist die Tatsache, dass die Kontakte für Löcher ohmsch sind, was eine Injektion (Nachlieferung von Löchern) an der Anode ermöglicht. Elektronen können dagegen nicht injiziert werden, da sich das Fermi-niveau des Metalls weit unterhalb des Leitungsbands des Diamanten befindet.

Tabelle 5.5: Physikalische Größen und verwendete Werte zur Modellierung des Gains.

Physikalische Größe (Einheit)	Symbol	Rechenwert
Atomdichte (cm^{-3})	N_C	$1,77 \times 10^{23}$
Elektronendichte (cm^{-3})	n	
Löcherdichte (cm^{-3})	p	
Elektronendichte unter Bestrahlung ohne Einfluss von Einfang und Injektion (cm^{-3})	n_0	
Löcherdichte unter Bestrahlung ohne Einfluss von Einfang und Injektion (cm^{-3})	p_0	
Paarerzeugungsenergie (eV)	ε_{Dia}	13
Paarerzeugungsrate ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)	f_{np}	$10^{12} - 10^{16}$
Substitutionelle Stickstoffkonzentration (cm^{-3})	N_N	variabel
Stickstoffgehalt (ppb)	N_N / N_C	
Stickstoffkonzentration (neutral) (cm^{-3})	N_{N^0}	
Stickstoffkonzentration (positiv geladen) (cm^{-3})	N_{N^+}	
Substitutionelle Borkonzentration (cm^{-3})	N_B	$1,77 \times 10^y$ ($y = 13; 14; 15$)
Borgehalt (ppb)	N_B / N_C	0,1; 1; 10
Borkonzentration (neutral) (cm^{-3})	N_{B^0}	
Borkonzentration (negativ geladen) (cm^{-3})	N_{B^-}	
Kompensationsverhältnis $R = (N_N - N_B) / N_B$	R	
Thermische Geschwindigkeit der Elektronen (cm/s)	$v_{\text{th},n}$	$1,73 \times 10^7$
Thermische Geschwindigkeit der Löcher (cm/s)	$v_{\text{th},p}$	$1,50 \times 10^7$
Elektronen-Einfangquerschnitt von N^+ (cm^2)	σ_{N^+}	$1,8 \times 10^{-13}$
Löcher-Einfangquerschnitt von B^- (cm^2)	σ_{B^-}	$1,8 \times 10^{-13}$
Einfangquerschnitt neutraler Fallen (cm^2)	$\sigma_{B^0} = \sigma_{N^0}$	1×10^{-16} ($0,5 \times 10^{-16}; 2 \times 10^{-16}$)
Elektron-Lebenszeit (limitiert durch tiefen Einfang) (s)	τ_n	
Aktivierungsenergie vom Stickstoffdonator (eV)		1,7
Aktivierungsenergie vom Borakzeptor (eV)		0,37
Attempt-to-escape Frequenz von gefangenen Ladungsträgern (s^{-1})	s	10^{13}
Lebenszeit eines Lochs am Boratom (s)	τ_B	$1,6 \times 10^{-7}$
Lebenszeit eines Elektrons am Stickstoffatom (s)	τ_N	3×10^{16}
Koeffizient für die strahlende Rekombination freier Ladungsträger (cm^3/s)	B_{rad}	$1,8 \times 10^{-13}$
Elektrodenabstand / Kristalldicke (cm)	d	0,001; 0,03

Ladungsträgermobilität (cm ² /Vs)	μ	
Ladungsträger Driftgeschwindigkeit (cm/s)	$v_{\text{drift,n}}, v_{\text{drift,p}}$	
Durchschnittliche Driftdauer (s)	$t_{\text{drift,n}}, t_{\text{drift,p}}$	
Aktives Detektorvolumen (cm ³)	V	
Elektrische Feldstärke (V/ μ m)	E	0,2
Löcher-Extraktionsstrom an der Kathode (Löcher/s)	$I_{\text{cathode}}^{\text{p}}$	
Löcher-Injektionsstrom an der Anode (Löcher/s)	$I_{\text{anode}}^{\text{p}}$	
Elektronen-Extraktionsstrom an der Anode (Elektronen/s)	$I_{\text{anode}}^{\text{n}}$	
Gain	G	
Konstante $C_1 = \frac{v_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}}{v_{\text{th,p}}\sigma_{\text{N}^0}}$	C_1	2076 (4152; 1038)
Konstante $C_2 = \frac{1}{\tau_{\text{B}}v_{\text{th,p}}\sigma_{\text{B}^-}}$ (cm ⁻³)	C_2	$2,31 \times 10^{12}$
Dielektrizitätskonstante von Diamant	ϵ_{r}	5,7
Raumladung in Vielfachen der Elementarladung, normiert auf die Atomdichte von Diamant (ppb)	ρ	0,001; 0,01; 0,025; 0,05

5.5.3 Ratengleichungen und Neutralitätsbedingung

Die Ladungszustände von Stickstoff und Bor in Diamant sowie die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löcher können über vier Ratengleichungen beschrieben werden. Hinzu kommt eine Neutralitätsbedingung als fünfte Gleichung. Alle verwendeten Größen und Werte sind in Tabelle 5.5 gelistet.

Ratengleichungen für die Ladungszustände des Stickstoffdonators

Die gesamte Stickstoffkonzentration N_{N} setzt sich aus dem geladenen Anteil N_{N^+} und dem neutralen Anteil N_{N^0} zusammen. Mit $N_{\text{N}} = N_{\text{N}^+} + N_{\text{N}^0}$, gilt für das Laden und Entladen substitutionellen Stickstoffs folgende Ratengleichung,

$$\frac{dN_{\text{N}^0}}{dt} = nv_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} - pv_{\text{th,p}}\sigma_{\text{N}^0}N_{\text{N}^0} - \frac{1}{\tau_{\text{N}}}N_{\text{N}^0} = 0. \quad (5.29)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben den Elektroneneinfang von N^+ und den Löchereinfang von N^0 . Der dritte Term beschreibt die thermische Anregung eines Elektrons vom neutralen Stickstoff ins Leitungsband.

Die Lebenszeit eines solchen Elektrons für eine bestimmte Temperatur ergibt sich aus $\frac{1}{\tau_{\text{N}}} = se^{-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}}$. Mit der Aktivierungsenergie $\Delta E = 1,7 \text{ eV}$ des Stickstoffdonators und einem Frequenzfaktor von $s \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [193], ergibt sich bei Raumtemperatur eine Lebenszeit von $\tau_{\text{N}} \approx 3 \times 10^{16} \text{ s}$ also ca. 10^9 Jahren. Term 3 aus Gleichung 5.29 spielt

bei diesen Bedingungen also kein Rolle wodurch sich der Zusammenhang wie folgt vereinfacht,

$$nv_{\text{th},n}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} = pv_{\text{th},p}\sigma_{\text{N}^0}N_{\text{N}^0}. \quad (5.29a)$$

Durch Einführung der Konstante $C_1 = \frac{v_{\text{th},n}\sigma_{\text{N}^+}}{v_{\text{th},p}\sigma_{\text{N}^0}}$ und Eliminierung von N_{N^0} ergibt sich,

$$\frac{p}{n} = \frac{N_{\text{N}^+} v_{\text{th},n}\sigma_{\text{N}^+}}{N_{\text{N}^0} v_{\text{th},p}\sigma_{\text{N}^0}} = \frac{N_{\text{N}^+}}{N_{\text{N}^0}} C_1 = \frac{N_{\text{N}^+}}{N_{\text{N}} - N_{\text{N}^+}} C_1. \quad (5.29b)$$

Das Verhältnis zwischen geladenen und ungeladenen Stickstoffatomen ist folglich nur vom Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen abhängig.

Ratengleichungen für die Ladungszustände des Borakzeptors

Die Überlegungen für die Ladungszustände des Borakzeptors sind ähnlich wie die für Stickstoff. Für die Gesamtkonzentration von Bor als Summe geladener und neutraler Atome gilt $N_{\text{B}} = N_{\text{B}^-} + N_{\text{B}^0}$. Der erste Term der Ratengleichung 5.30 für die Ladungszustände des Bors beschreibt den Einfang von Löchern am B^- , der Zweite den Einfang von Elektronen am B^0 ,

$$\frac{dN_{\text{B}^0}}{dt} = pv_{\text{th},p}\sigma_{\text{B}^-}N_{\text{B}^-} - nv_{\text{th},n}\sigma_{\text{B}^0}N_{\text{B}^0} - \frac{1}{\tau_{\text{B}}}N_{\text{B}^0} = 0. \quad (5.30)$$

Die thermische Anregung des Borakzeptors (Term 3) kann hier nicht vernachlässigt werden. Wegen seiner geringen Aktivierungsenergie von $\Delta E = 0,37 \text{ eV}$ beträgt dessen Lebenszeit lediglich $\tau_{\text{B}} \approx 160 \text{ ns}$ [61]. Term 2 fällt hingegen weg, da der Einfangquerschnitt neutraler Fallen viel kleiner als der geladener ist ($\sigma_{\text{B}^0} \ll \sigma_{\text{B}^-}$). Hinzu kommt, dass die Konzentration neutraler Boratome, zumindest für die Überlegungen dieser Arbeit (Stickstoffüberschuss), kleiner als die geladener ($N_{\text{B}^0} < N_{\text{B}^-}$) ist. Auch gilt, dass unter den vorliegenden Bedingungen typischerweise die Konzentration freier Elektronen viel kleiner als die freie Löcher ($n \ll p$) ist. Die Ratengleichung vereinfacht sich entsprechend,

$$pv_{\text{th},p}\sigma_{\text{B}^-}N_{\text{B}^-} = \frac{1}{\tau_{\text{B}}}N_{\text{B}^0}. \quad (5.30a)$$

Aufgelöst nach p und unter Einbeziehung der Konstante $C_2 = \frac{1}{\tau_{\text{B}}v_{\text{th},p}\sigma_{\text{B}^-}}$ ergibt sich für die Konzentration der Löcher in Abhängigkeit von der Defektkonzentration des Bors,

$$p = \frac{N_{\text{B}^0}}{N_{\text{B}^-}} \frac{1}{\tau_{\text{B}}v_{\text{th},p}\sigma_{\text{B}^-}} = \frac{N_{\text{B}^0}}{N_{\text{B}^-}} C_2 = \frac{N_{\text{B}} - N_{\text{B}^-}}{N_{\text{B}^-}} C_2. \quad (5.30b)$$

Ratengleichungen für freie Elektronen

Wie für die Ladungszustände der Stickstoff- und Bordefekte können auch Ratengleichungen für freie Ladungsträger definiert werden. Für freie Elektronen gilt,

$$\frac{dn}{dt} = f_{\text{np}} - nv_{\text{th,n}}\sigma_{\text{B}^0}N_{\text{B}^0} - nv_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} - B_{\text{rad}}np - \frac{I_{\text{anode}}^n}{V} = 0, \quad (5.31)$$

mit der Paarerzeugungsrate f_{np} . Die Terme 2 und 3 sind bereits bekannt, wobei Term 2 aus genannten Gründen vernachlässigt wird. Die strahlende Rekombination (Term 4) von Elektronen und Löchern spielt aufgrund der vorliegenden indirekten Bandlücke ebenfalls keine Rolle, was sich im kleinen Koeffizient $B_{\text{rad}} = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [194] zeigt. Der letzte Term beschreibt den Extraktionsstrom von Elektronen an der Anode. Ohne vernachlässigbare Größen ergibt sich Gleichung 5.31a,

$$f_{\text{np}} - nv_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} - \frac{I_{\text{anode}}^n}{V} = 0. \quad (5.31a)$$

Der Extraktionsstrom aus dem aktiven Detektorvolumen (Term 5) lässt sich als Ladungsträgerdichte pro Zeit sehen. Mit $t_{\text{drift,n}} = 0,5 d/v_{\text{drift,n}}$ ergibt sich $\frac{I_{\text{anode}}^n}{V} = \frac{2nv_{\text{drift,n}}}{d}$. Der Faktor 0,5 rührt von der Tatsache her, dass die Ladungsträger überall im Detektor entstehen und im Schnitt genau die halbe Strecke zwischen den Elektroden zurücklegen. Gleichung 5.31a lässt sich dann nach der Elektronendichte auflösen,

$$n = \frac{f_{\text{np}}}{\left(v_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} + \frac{2v_{\text{drift,n}}}{d}\right)}. \quad (5.31b)$$

Für den Elektroneneinfang positiver Stickstoffatome gilt, $v_{\text{th,n}}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} = \frac{1}{\tau_{\text{n}}}$. Die durch den Einfang limitierte Elektronenlebensdauer τ_{n} liefert dann mit der der Driftzeit eine effektive Gesamtlebensdauer $\tau_{\text{eff,n}}$ entsprechend, $\tau_{\text{eff,n}}^{-1} = t_{\text{drift,n}}^{-1} + \tau_{\text{n}}^{-1}$.

Bezüglich der Driftgeschwindigkeit $v_{\text{drift,n}}$ muss erwähnt werden, dass mit dem einfachen Zusammenhang $v_{\text{drift}} = \mu E$ zwischen elektrischem Feld und der Driftgeschwindigkeit nicht gearbeitet werden kann. Die üblichen elektrischen Felder sind zu groß, um die Mobilität μ als einfache Proportionalitätskonstante der beiden Größen zu behandeln. Daher wird die Driftgeschwindigkeit $v_{\text{drift}}(E)$ entsprechend Gleichung A.1 im Anhang A.4 bestimmt.

Unter der Annahme einer vollständigen Sammlung der Elektronen ($\text{CCE} \approx 1$, bei kleinem Elektrodenabstand d und langer Lebenszeit τ_{n}) vereinfacht sich der Zusammenhang weiter zu,

$$n = \frac{df_{\text{np}}}{2v_{\text{drift,n}}}. \quad (5.31c)$$

Die Elektronendichte ist also direkt aus der Paarerzeugungsrate bestimmbar.

Ratengleichungen für freie Löcher

Die Ratengleichung für freie Löcher ist sehr ähnlich aufgebaut,

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} = & f_{np} - pv_{th,p}\sigma_{B^-}N_{B^-} - pv_{th,p}\sigma_{N^0}N_{N^0} + \frac{1}{\tau_B}N_{B^0} \\ & - B_{rad}np - \frac{I_{cathode}^p}{V} + \frac{I_{anode}^p}{V} = 0. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Beginnend mit der Paarerzeugungsrate f_{np} folgen die Terme für den Löchereinfang an Bor und Stickstoff sowie die thermische Anregung des Borakzeptors. Die strahlende Rekombination spielt wiederum keine Rolle, jedoch müssen der Löcher-Extraktionsstrom (Term 6) an der Kathode sowie der Injektionsstrom (Term 7) an der Anode berücksichtigt werden.

Da beide unbekannt sind, kann das nun aus vier Gleichungen bestehende System zur Bestimmung der Variablen n , p , N_{N^+} und N_{B^-} so nicht genutzt werden. Gleichung 5.32 wird daher durch eine weitere Gleichung, die Neutralitätsbedingung, ersetzt.

Neutralitätsbedingung

Mit der Voraussetzung eines neutralen Kristalls kann die Neutralitätsbedingung (Gl. 5.33) formuliert werden. Entsprechend der Einordnung homogener Photoleiter, bezogen auf ihre mobile Spezies und dem Vermögen der Kontakte Ladungsträger nachzuliefern [193], kann für Diamant die folgende Neutralitätsbedingung formuliert werden,

$$n + N_{B^-} = p + N_{N^+}. \quad (5.33)$$

Die Anzahl der vorhandenen freien Elektronen und negativ geladenen Boratome muss der Anzahl der Löcher und positiv geladenen Stickstoff Atome entsprechen. Bedenkt man, dass Elektronen die bevorzugt eingefangene Spezies und Löcher die mobile Spezies sind, muss die Injektion von Löchern an der Anode möglich sein, um die Neutralität des Kristalls sicherzustellen. Dies wird durch ohmsche Kontakte, basierend auf der Schichtfolge Ti/Pt/Au, realisiert.

Lösung des Gleichungssystems

Die Neutralitätsbedingung sowie die Ratengleichungen für Elektronen und Ladungszustände von Bor und Stickstoff ermöglichen jetzt die Lösung des Gleichungssystems ohne die Ratengleichung für freie Löcher. Für gegebene Punktdefektkonzentrationen N_N und N_B , Detektorparameter d und V , Paarerzeugungsrate f_{np} und die Elektronen-Driftgeschwindigkeit $v_{drift,n}$ können Lösungen für die Ladungsträgerkonzentrationen p und n sowie geladene Punktdefekte N_{N^+} und N_{B^-} gefunden werden.

Für p ergibt sich aus Gleichung 5.30b und 5.33,

$$p = \frac{N_B + n - p - N_{N^+}}{-n + p + N_{N^+}} C_2. \quad (5.34)$$

Die Eliminierung von p durch die Kombination von Gleichung 5.29b und 5.34 liefert,

$$n \frac{N_{N^+}}{N_N - N_{N^+}} C_1 - \frac{N_B + n - n \frac{N_{N^+}}{N_N - N_{N^+}} C_1 - N_{N^+}}{-n + n \frac{N_{N^+}}{N_N - N_{N^+}} C_1 + N_{N^+}} C_2 = 0. \quad (5.35)$$

Die Lösung ergibt sich aus der Kombination von Gleichung 5.31b und 5.35. Es handelt sich dabei um ein Polynom vierten Grades für die Bestimmung von N_{N^+} . Dieses prinzipiell analytisch lösbare Polynom kann durch die Annahme, dass die geladenen Punktdefektkonzentrationen deutlich größer als die der freien Ladungsträger ($N_{B^-}, N_{N^+} \gg n, p$) sind zu einem Polynom zweiter Ordnung erheblich vereinfacht werden. Diese Näherung verändert Gleichung 5.33 zu $N_{B^-} \approx N_{N^+}$. Mit Gleichung 5.29b und 5.30b ergibt sich dann der folgende quadratische Zusammenhang,

$$n \frac{N_{N^+}}{N_N - N_{N^+}} C_1 = \frac{N_B - N_{N^+}}{N_{N^+}} C_2. \quad (5.36)$$

Umgeschrieben in die für die Lösung hilfreiche Grundform ergibt sich,

$$(N_{N^+})^2 + N_{N^+} \frac{(N_B + N_N) C_2}{(n C_1 - C_2)} - \frac{N_B N_N C_2}{(n C_1 - C_2)} = 0. \quad (5.36a)$$

Die Allgemeine Lösung für N_{N^+} wird dann aus Gleichung 5.37, mit den Koeffizienten $b = \frac{(N_B + N_N) C_2}{(n C_1 - C_2)}$ und $c = -\frac{N_B N_N C_2}{(n C_1 - C_2)}$ bestimmt. Von Interesse ist nur die Subtraktion,

$$N_{N^+} = -\frac{b}{2} \mp \sqrt{\frac{b^2}{4} - c}. \quad (5.37)$$

Zur Bestimmung der freien Ladungsträgerkonzentrationen p und n muss zuerst das System aus Gleichung 5.31b und 5.37 gelöst werden. Da ein einfaches ineinander Einsetzen keine Lösung liefert, wurde durch numerische Variation von N_{N^+} mit den Startwerten $N_{N^+} = N_B$ eine in sich konsistente Lösung für N_{N^+} gefunden. Die Bestimmung der Elektronendichte erfolgt dann mittels Gleichung 5.31b, die der Löcherdichte mit Gleichung 5.29b. Aus diesen Werten ergibt sich mit den Driftgeschwindigkeiten (vgl. Anh. A.4) schließlich der Gain G ,

$$G = \frac{p v_{\text{drift,p}} + n v_{\text{drift,n}}}{p_0 v_{\text{drift,p}} + n_0 v_{\text{drift,n}}} = \frac{p v_{\text{drift,p}} + n v_{\text{drift,n}}}{f_{\text{np}} d} \approx \frac{(p + n) v_{\text{drift,p}}}{f_{\text{np}} d}. \quad (5.38)$$

Im Falle eines Gains $G \gg 1$ also einem erheblichem Löcherüberschuss ($p \gg n$), kann Gleichung 5.38 in der notierten Näherung verwendet werden, da die Gesamtleitfähigkeit dann durch Löcher dominiert ist und folglich der Beitrag der Elektronen nicht relevant ist.

Nimmt man zudem $N_{N^+} \approx N_B$ in Gleichung 5.31b an, lässt sich der Gain direkt aus den Gleichungen 5.37, 5.31b, 5.29b und 5.38 bestimmen. Für die Belastbarkeit dieser Näherungen sei auf Kapitel 5.5.5, respektive Abbildung 5.21 verwiesen.

5.5.4 Modellierung des Gains als Funktion der Konzentrationen von Stickstoff und Bor

Nachfolgend wird das Gleichungssystem für verschiedene Wertebereiche und Kombinationen der Parameter Stickstoffkonzentration N_N , Borkonzentration N_B , Elektrodenabstand d und Anregungsdichte f_{np} gelöst. Bei N_N und N_B zeigte sich, dass das gegenseitige Verhältnis die entscheidende Größe spielt. Deshalb erfolgt die Auftragung des Gains G über dem Kompensationsverhältnis $R = (N_N - N_B)/N_B$.

Einfangquerschnitte und weitere entscheidende Größen

Die für die Berechnung verwendeten Inputparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Wahl der verwendeten Borkonzentrationen N_B / N_C begründet sich durch bekannte Werte aus der Literatur [195] und eigenen Messungen [61]. Gleiches trifft für die Probengeometrie und die betrachteten Anregungsdichten zu. Die Wahl des elektrischen Felds fiel auf $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ (außer Abb. 5.24), um raumladungsbegrenzte Ströme auszuschließen. Als Paarerzeugungsenergie wurde $\varepsilon_{\text{Dia}} = 13 \text{ eV}$ verwendet [196–198].

Als Einfangquerschnitt wurde für alle geladenen Punktdefekte $\sigma = 1,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ verwendet, d.h. sowohl Elektroneneinfang am N^+ als auch für den Löchereinfang am B^- . Ersterer begründet sich aus Messungen transienter Photoleitfähigkeit [199], der Einfangquerschnitt des B^- aus Messungen der Sammelausbeute [61].

Der Einfangquerschnitt neutraler Defekte ist im Bereich der Atomgröße anzusetzen [193]. In [199] wird für den Einfang eines Lochs am neutralen Stickstoff ein Wert von $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ angegeben. Da der Wert jedoch stark fehlerbehaftet sein kann, wird in Abbildung 5.26 der Einfluss abweichender Einfangquerschnitte auf die Gain-Berechnungen, diskutiert.

Gain als Funktion von Borkonzentration und Kompensationsverhältnis

Abbildung 5.20 zeigt den Gain als Funktion des Kompensationsverhältnisses für drei verschiedene Absolutkonzentrationen von Bor. Der Graph zeigt den Gain für einen

großen Kompensationsbereich von etwa 10^{-3} bis über 10^5 . Es wurde ein Elektrodenabstand von $300\ \mu\text{m}$ und eine Anregungsdichte von $f_{\text{np}} = 10^{14}\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ gewählt.

Alle Kurven besitzen eine ähnliche Form. Im Bereich zwischen $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^2$ folgen sie einer R^{-1} Abhängigkeit. Für kleine Kompensationsverhältnisse ($\approx 10^{-4}$) sättigen die Kurven. Für sehr große Kompensationswerte ($R > C_1$) ist das Modell nicht anwendbar.

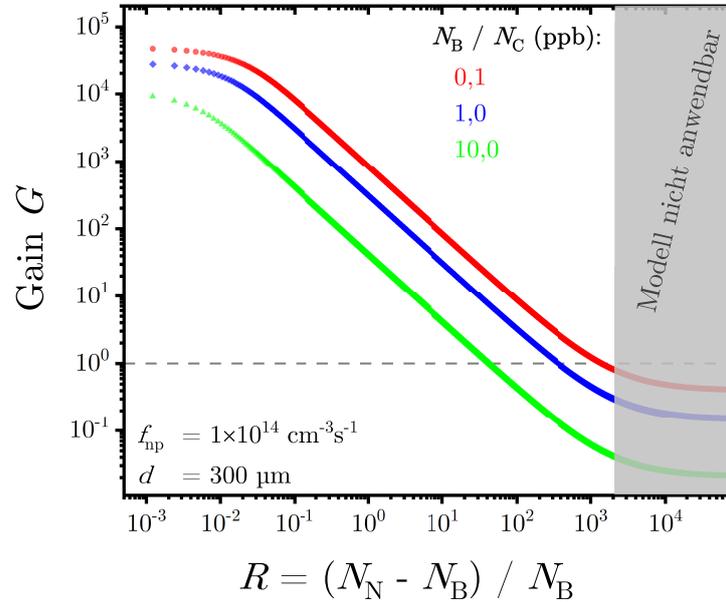


Abbildung 5.20: Gain G als Funktion des Kompensationsverhältnisses R für verschiedene Borkonzentrationen (0,1, 1 und 10 ppb). Die Kristalldicke bzw. der Elektrodenabstand beträgt $d = 300\ \mu\text{m}$ und die Paarerzeugungsrate $f_{\text{np}} = 10^{14}\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [151].

An der Stelle $R = C_1$ (hier 2076) sind der Einfang von Löchern am N^0 und der Elektroneneinfang am N^+ gerade gleich wahrscheinlich. Der Unterschied im Einfangquerschnitt wird sozusagen durch die deutlich höhere Anzahl neutraler Stickstoffatome kompensiert. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration an Stickstoffatomen dominiert schließlich der Löchereinfang durch die neutralen Stickstoffatome und der Kristall lädt sich positiv auf. Da die Elektroden keine Injektion von Elektronen erlauben, ist die Neutralitätsbedingung verletzt und das Modell versagt in diesem Bereich. Weiter ist die Verschiebung der Kurven zu niedrigeren Gain Werten bei zunehmender Borkonzentration zu beobachten. Dieser Sachverhalt begründet sich durch die höhere absolute Konzentration geladener Punktdefekte und den damit verbundenen, wahrscheinlicheren Einfang von Ladungsträgern.

5.5.5 Gain als Funktion weiterer Parameter

Neben dem Kompensationsverhältnis als charakteristischem Materialparameter sind für die praktische Realisierung als Dosimeter geometrische Größen wie die Probendicke bzw. der Elektrodenabstand, die Feldstärke und insbesondere die Paarerzeugungsrate (als Folge der Intensität der Bestrahlung üblicherweise gegeben als Dosisleistung) von Bedeutung.

Elektrodenabstand

Abbildung 5.21 zeigt den Einfluss des Elektrodenabstands auf den Gain als Funktion des Kompensationsverhältnisses. Kurvenpaare mit gleicher Farbe besitzen identische Borkonzentration aber unterschiedliche Elektrodenabstände (Probendicke). Die obere der beiden gleichfarbigen Kurven gilt jeweils für $d = 10 \mu\text{m}$, die untere für $d = 300 \mu\text{m}$. Unterschiede zeigen sich insbesondere bei schwacher Kompensation. Geringe Abstände liefern größere Werte für den Gain und einen späteren Übergang in die Sättigung. Bei einem Elektrodenabstand von $10 \mu\text{m}$ tritt sie für $R < 10^{-3}$ ein.

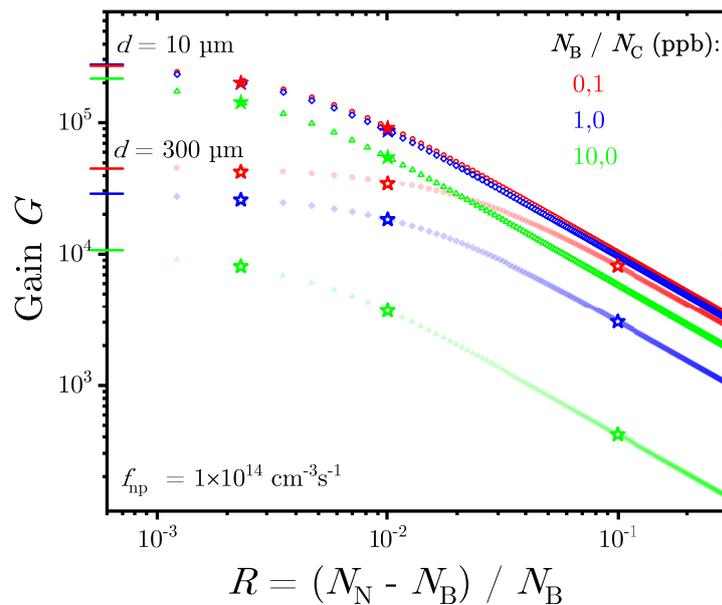


Abbildung 5.21: Gain G als Funktion des Kompensationsverhältnisses R für verschiedene Borkonzentrationen und Elektrodenabstände. Der Graph konzentriert sich auf den Bereich geringer Kompensation bzw. hohen Gains. Die Sterne in der Abbildung sind Werte, die ohne Näherungen berechnet wurden, die waagrechten Strichsymbole markieren den Gain Wert für $R = 0$ [151].

Auffallend ist weiter, dass sich die Kurven für verschiedene Borkonzentrationen bei einem Elektrodenabstand von $10 \mu\text{m}$ deutlich weniger unterscheiden als für $d = 300 \mu\text{m}$. Dies begründet sich durch eine Sammeffizienz nahe 100% bei kleinen Boranteilen.

Liegt der Borgehalt höher spielt der Einfang von Elektronen wieder eine nennenswerte Rolle. Die 10 ppb Kurve des 10 μm Detektors unterscheidet sich folglich erheblich von den Kurven für 0,1 und 1 ppb Borkonzentration.

Die Werte der Sternsymbole in Abbildung 5.21 wurden ohne Verwendung der Näherung durch numerische Lösung der Gleichungen 5.35 und 5.31b berechnet. Sie zeigen kaum Abweichungen von den Werten der zugehörigen, mittels Näherung, berechneten Kurven. Dies belegt die Anwendbarkeit der Näherungen $N_{B^-}, N_{N^+} \gg n, p$ und $N_{N^+} \approx N_B$. Eine Fokussierung auf den Bereich niedriger Kompensation ist ausreichend, da etwaige Abweichungen im stark kompensierten Bereich noch geringer ins Gewicht fallen. Die mit einer horizontalen Linie gekennzeichneten Werte auf der Ordinate markieren das Gainmaximum bei $R = 0$, also einer identischen Konzentration der beiden Dotieratome.

Anregungsdichte

Bei der Dosimetrie spielt die Abhängigkeit des Signals von der eingestrahlten Dosisleistung ($\propto f_{np}$) eine entscheidende Rolle. Idealerweise liegt ein linearer Zusammenhang vor. Abbildung 5.22 zeigt den Gain als Funktion des Kompensationsverhältnis für drei verschiedene Paarerzeugungsraten und Borkonzentrationen.

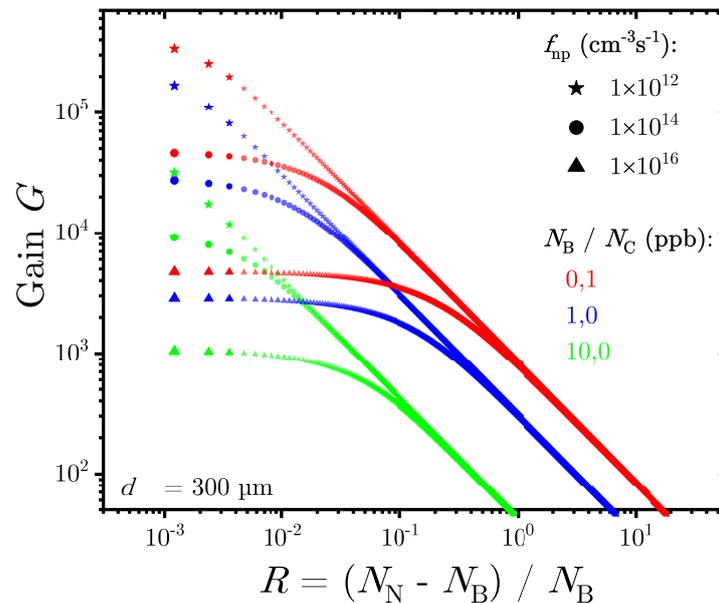


Abbildung 5.22: Gain G als Funktion des Kompensationsverhältnisses R für verschiedene Borkonzentrationen und Paarerzeugungsraten [151].

Die Abhängigkeit des Gains von der Anregungsdichte ist für alle Borkonzentrationen eindeutig erkennbar. Bei kleinen Kompensationsverhältnissen variiert der Gain erheblich. Eine Veränderung der Anregungsdichte um vier Größenordnungen führt

beispielsweise zu einer Gainveränderung von etwa zwei Größenordnungen beim 0,1 ppb Borgehalt Detektor. Mit zunehmendem Boranteil verringert sich dieser Effekt etwas. Betrachtet man hingegen Kompensationsverhältnisse im Bereich $R > 1$ ist keine nennenswerte Abhängigkeit von der Paarerzeugungsrate erkennbar. Hier ist der Gain praktisch unabhängig von der Anregungsdichte, was einem festen Verhältnis zwischen Paarerzeugungsrate und Messsignal und damit einem linearen Detektor entspricht.

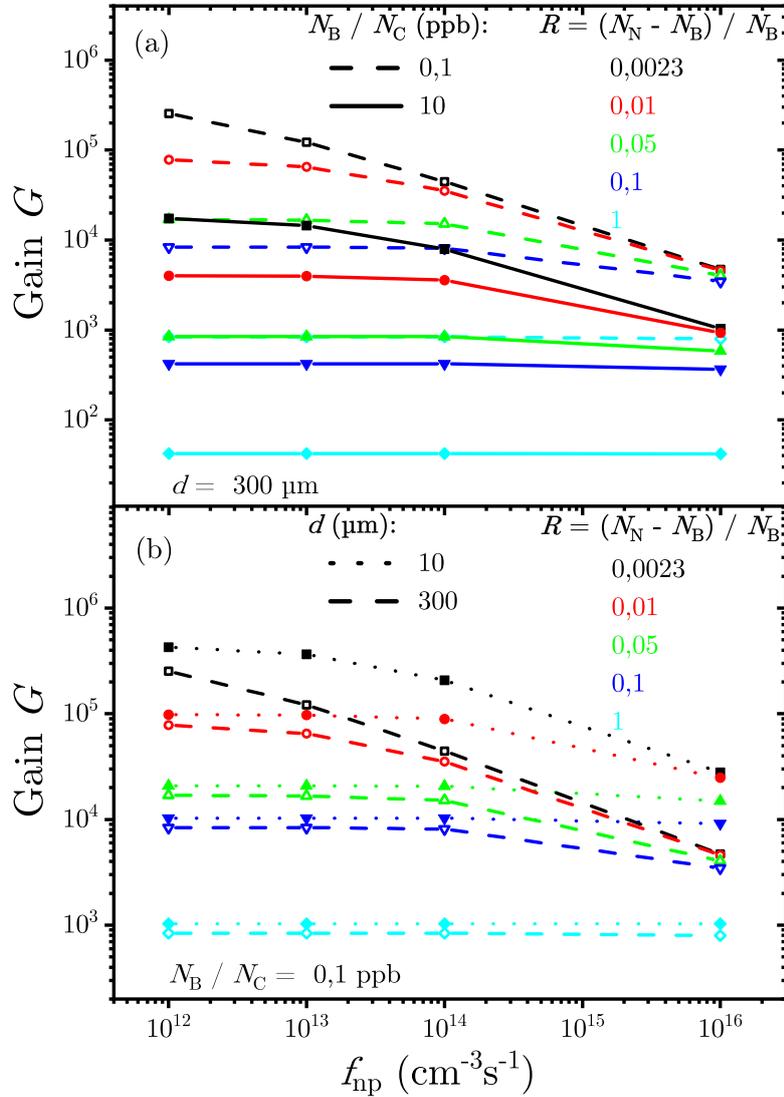


Abbildung 5.23: Gain G als Funktion der Paarerzeugungsrate f_{np} für (a) verschiedene Kompensationsverhältnisse R und zwei Borkonzentrationen (0,1 bzw. 10 ppb). Der Elektrodenabstand beträgt $300 \mu\text{m}$. (b) zeigt den gleichen Sachverhalt, jedoch für eine feste Borkonzentration (0,1 ppb) und unterschiedliche Elektrodenabstände d [151].

Abbildung 5.23 zeigt einen ähnlichen Sachverhalt in anderer Darstellung. Für verschiedene Borkonzentrationen (Abb. 5.23a) und Elektrodenabstände (Abb. 5.23b) wurde der Gain als Funktion der Paarerzeugungsrate für einige Kompensationsverhältnisse aufgetragen. Eine horizontale Linie im Diagramm entspricht einem konstanten Gain über den gezeigten Bereich von Paarerzeugungsraten, was gleichbedeutend mit einer Proportionalität zwischen Anregungsdichte und Detektorsignal ist.

Die besten Linearität ergibt sich bei kleinen Paarerzeugungsraten. Beim praktischen Betrieb eines Dosimeters mit großen Paarerzeugungsraten bietet sich ein kleiner Elektrodenabstand auf gut kompensierten Kristallen an. Zutraglich sind außerdem geringe Borkonzentrationen im Detektor.

Elektrische Feldstärke

Zur Beurteilung der Feldabhängigkeit des Gains wurde er als Funktion des Kompensationsverhältnisses für verschiedene elektrische Felder aufgetragen. Abbildung 5.24 zeigt den Verlauf für elektrische Felder von 0,1 bis 3 V/ μm an einen 300 μm dicken Kristall mit 0,1 ppb Boranteil für den Wertebereich geringer Kompensation.

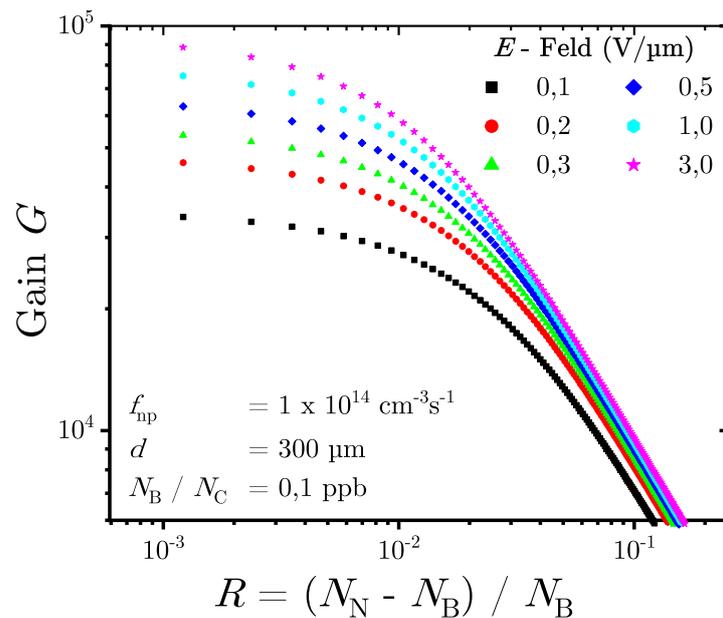


Abbildung 5.24: Gain G als Funktion des Kompensationsverhältnisses R für verschiedene angelegte elektrische Felder.

Gut erkennbar ist die Zunahme des Gains mit der Feldstärke im Detektor, wobei festzuhalten ist, dass der Gainanstieg zwischen 0,1 – 0,5 V/ μm etwa dem zwischen 0,5 – 3,0 V/ μm entspricht. Eine Erhöhung der angelegten Spannung zeigt also auf,

absolut gesehen, niedrigem Niveau eine deutlich größere Wirkung, um große Gain Werte zu erhalten. Laut Gleichung 5.38 hängt der Gain linear von der Driftgeschwindigkeit ab. Die für ohmsche Photoleiter gültige Abhängigkeit zwischen elektrischem Feld E und Driftgeschwindigkeit ($v_{\text{drift}} = \mu E$) gilt nur bis die Driftgeschwindigkeit beginnt zu sättigen. Dieser schon ab $E \approx 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$ [179] beginnende Prozess erklärt den sublinearen Anstieg des Gains mit der Erhöhung des E -Felds.

5.5.6 Grenzen und Unsicherheiten des Modells

Das Modell zur Beschreibung des Photoconductive Gain mit den Bor und Stickstoffkonzentrationen als alleinige relevante Größen liefert eine plausible Erklärung für die in der Literatur berichteten Gain Werte (vgl. Abb. 5.18). Es ist auch in der Lage, Vorhersagen zur Abhängigkeit von weiteren Parametern wie Elektrodenabstand, Anregungsdichte und dem elektrischem Feld zu treffen.

Das Modell lässt weitere Punktdefekte sowie Versetzungen komplett außer acht. Bei realen Einkristallen insbesondere versetzungsreichen Heteroepitaxieproben kann deren Einfluss allerdings nicht komplett ausgeschlossen werden. Auch bei hohen Stickstoffkonzentrationen ist das Modell nicht mehr anwendbar. In der nachfolgenden Plausibilitätsbetrachtung soll für diesen Fall nur kurz das zu erwartende Verhalten bei Photostrommessungen erörtert werden.

Photoleitfähigkeit im Fall $R > C_1$

Im Bereich von Kompensationsverhältnissen $R > C_1$ (vgl. Abb. 5.20) spricht man von Überkompensation. Dabei überwiegt der Löchereinfang am N^0 den Elektroneneinfang durch N^+ trotz des um Größenordnungen kleineren Einfangquerschnitts von N^0 . Es kommt zur positiven Aufladung des Kristalls unter Bestrahlung, da Elektronen über die Kontakte nicht injiziert werden können. Dieser Zustand bleibt aufrecht erhalten bis sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt.

Betrachtet man einen $300 \mu\text{m}$ dicken Kristall mit einer substitutionellen Stickstoffkonzentration von 100 ppb und einem Borgehalt $\ll 0,01 \text{ ppb}$ so kann der Potentialverlauf innerhalb des Kristalls zwischen den beiden Elektroden unter der Annahme einer homogenen negativen Raumladung mit Hilfe der Poisson Gleichung wie folgt berechnet werden,

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{\partial E}{\partial x}, \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -\frac{\rho}{\varepsilon}x + E_0, \quad (5.40)$$

$$V(x) = -\frac{x^2 \rho}{2 \epsilon} + E_0 x + V_0. \quad (5.41)$$

Durch die außen angelegte Spannung ergeben sich die Randbedingungen $V(x=0) = 0 \Rightarrow V_0 = 0$ und $V(d) = U$. Für den Potentialverlauf folgt damit,

$$V(d) = -\frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} d^2 + E_0 d = U, \quad \text{mit} \quad E_0 = \frac{U + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} d^2}{d}, \quad (5.42)$$

und die Lösung,

$$V(x) = -\frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} \cdot x^2 + \frac{U + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} d^2}{d} \cdot x. \quad (5.43)$$

Die für die Berechnung verwendeten Parameter sind nachstehender Tabelle 5.6 zu entnehmen. Die Raumladungsdichten werden zusätzlich in Größen der Elementarladung bezogen auf die Atomdichte von Diamant angegeben. Entsprechend gilt beispielsweise,

$$\rho = 0,283 \text{ C cm}^{-3} = 0,01 \text{ ppb} \cdot N_C \cdot e \hat{=} 0,01 \text{ ppb}.$$

Tabelle 5.6: Größen und verwendete Werte zur Berechnung des Potentialverlaufs

Physikalische Größe	Symbol	Wert
Spannung (V)	U	-60
Raumladungsdichte (C cm^{-3})	ρ	$2,83 \times 10^{-2}$ (0,001 ppb); $2,83 \times 10^{-1}$ (0,01 ppb); $7,08 \times 10^{-1}$ (0,025 ppb); 1,42 (0,05 ppb)
Dielektrizitätskonstante ($\text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$	$5,7 \cdot 8,854 \times 10^{-12}$
Kristalldicke (μm)	d	300

Abbildung 5.25 zeigt die Potentialverläufe $V(x)$ für vier verschiedene Raumladungsdichten als Funktion der Kristallposition x . Das Inset veranschaulicht die Bewegung der freien Ladungsträger in den Bändern unter Bestrahlung.

Da der Kristall praktisch kein Bor enthält werden zu Beginn der Bestrahlung, also vor dem Auftreten von Raumladung, alle Elektronen abgezogen. Wegen der 100 ppb Stickstoff erreichen jedoch nur ca. 90% der Löcher die Kathode. Die verbleibenden 10% werden an neutralen Stickstoffatomen gefangen. Dies erklärt sich durch das Verhältnis zwischen Bor- und Stickstoffkonzentration, das das der Einfangquerschnitte zwischen geladenen und ungeladenen Punktdefekten übersteigt. Die unmögliche Injektion von Elektronen in Kombination mit am Stickstoff gefangenen Löchern, führt zur positiven Raumladung im Diamant.

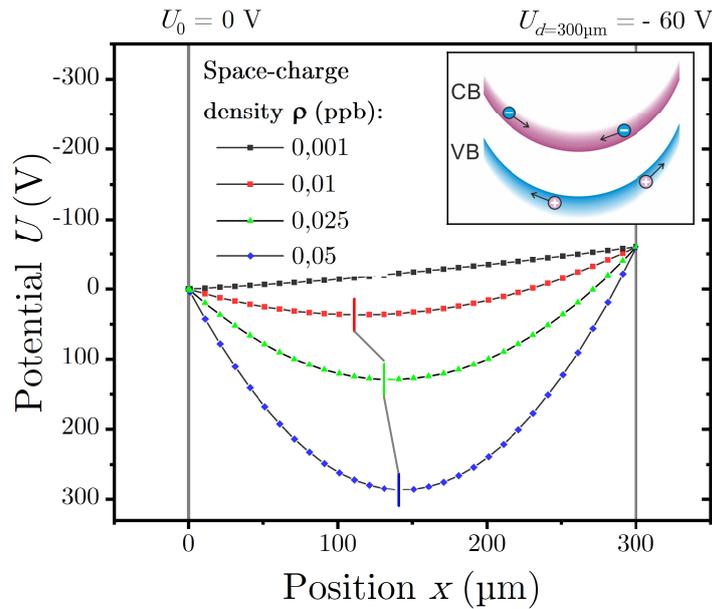


Abbildung 5.25: Elektrisches Potential eines 300 μm dicken Diamant bei angelegten -60 V. Gezeigt sind vier verschiedene Raumladungsdichten (Elementarladung bezogen auf N_C), wobei eine homogene Verteilung angenommen wird. Das Inset zeigt schematisch die Bewegung der Ladungsträger in den Bändern. [151].

Betrachtet man den Potentialverlauf in einem solchen überkompensierten Diamanten (vgl. Abb. 5.25) für verschiedene Raumladungsdichten, fällt auf, dass schon ab einer Dichte von 0,01 ppb ein Minimum im Potentialverlauf auftritt. Es prägt sich mit zunehmender Raumladungsdichte stärker aus und verschiebt sich in Richtung Mitte des Kristalls. Bei einer Dichte von 0,05 ppb liegt das Minimum bereits bei 143 μm , die Tiefe des Potentials V beträgt dabei knapp 300 V. Für die freien Ladungsträger bedeutet dies, dass sie nicht wie ohne Raumladung den Kristall durchlaufen können. Löcher, die rechts des Minimums erzeugt werden, im beschriebenen Fall also bei $x > 143 \mu\text{m}$, können zur Kathode driften. Löcher aus dem Bereich $x < 143 \mu\text{m}$ wandern hingegen zur Anode, also entgegen dem externen elektrischen Feld. Der gemessene Löcherstrom ist folglich sehr viel kleiner als ohne Raumladung zu erwarten wäre, da lediglich der Nettostrom, also die Differenz beider Anteile, registriert wird. Die Autoren einer umfangreichen experimentellen Studie, bei der Einkristalle mit unterschiedlicher Stickstoffzugabe gewachsen wurden [195], haben einen drastischen Einbruch des $\mu\tau$ -Produkts bei steigender Stickstoffkonzentration auch experimentell beobachtet. Mit unserem Modell und den dargestellten Überlegungen lässt sich dieses Verhalten nun erstmals schlüssig erklären.

Im Gegensatz zu den Löchern erreichen Elektronen keine Elektrode, sie bewegen sich hin zur Mitte des Kristalls und sammeln sich dort. Diese Tatsache stellt gleichzeitig das Limit der erreichbaren Raumladung dar. Für Raumladungsdichten $\rho > 0,05 \text{ ppb}$

überwiegt der Elektroneneinfang am N^+ gegenüber dem Löchereinfang am neutralen Stickstoff. Das Verhältnis der Einfangquerschnitte für geladenen und ungeladenen Stickstoff C_1 wird bei dieser Raumladung durch den Überschuss an Elektronen in der Mitte des Kristalls gerade ausgeglichen.

Einfangquerschnitt als Fehlerquelle

Der Einfangquerschnitt von Elektronen durch neutralen Stickstoff ist eine entscheidende Größe für die Modellierung des Photoconductive Gains. Der exakte Wert besitzt aber eine enorme Unsicherheit, was die Untersuchung seines Einflusses auf die Berechnungen zum Gain nötig macht. Abbildung 5.26 zeigt den Gain als Funktion des Kompensationsverhältnisses für verschiedene Löcher-Einfangquerschnitte des neutralen Stickstoffs σ_{N^0} . Dargestellt ist der Bereich kleiner und mittlerer Kompensation für die Borkonzentrationen 0,1 und 10 ppb bei festem Elektrodenabstand und einer Paarerzeugungsrate von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

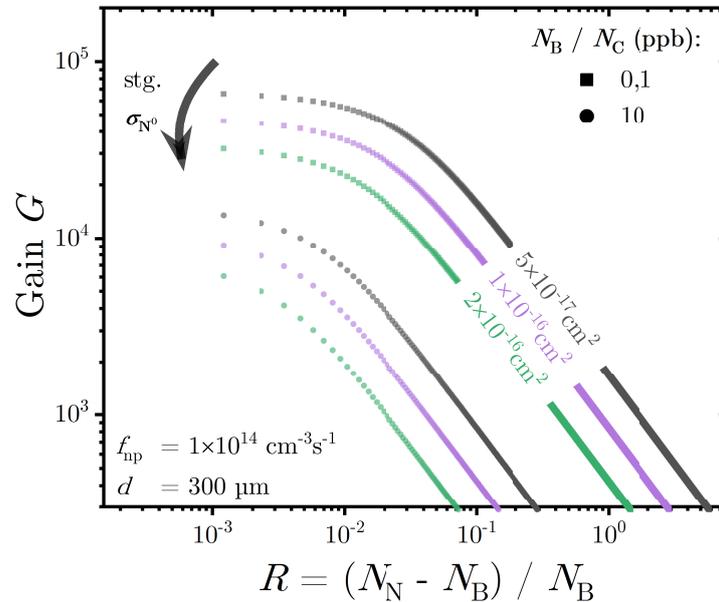


Abbildung 5.26: Gain G als Funktion des Kompensationsverhältnisses R für verschiedene Löcher-Einfangquerschnitte σ_{N^0} [151].

Laut [199] ist von einer Unsicherheit in der Größe eines Faktors von zwei um den Wert $\sigma_{N^0} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$, auszugehen. Die durch Fehlerfortpflanzung für den Gain auftretenden Fehler in Abbildung 5.26 sind von ähnlicher Größe. Letztlich kann diese Ungenauigkeit nur durch eine genauere experimentelle Bestimmung des Einfangquerschnitts behoben werden.

Verfügbarkeit experimenteller Daten

Die Evaluation unseres Modells anhand von Literaturdaten ist schwierig, da nur wenige Publikationen zusätzliche Informationen über die enthaltenen Defektkonzentrationen der Diamantproben bieten. Bisher ist keine Veröffentlichung bekannt, die neben den genannten Gain Werten auch die Bor- und Stickstoffkonzentration enthält. Derzeit lässt sich somit nur festhalten, dass die volle Bandbreite publizierter Gain Werte im Rahmen unseres Modells durch Annahme sinnvoller Parameter reproduziert werden kann.

Im Folgenden werden deshalb Photostrommessungen unter Röntgenbestrahlung an Diamantproben vorgestellt, für deren Interpretation neben einem kompletten Satz von Strukturdaten zur Versetzungsdichte auch Absolutmessungen zur Stickstoff- und Borkonzentration vorliegen. Es handelt sich dabei um die bereits umfangreich charakterisierten Probensätze MFAIX394-1 bis -4, MFAIX438-1 bis -8 sowie um die Einzelprobe MFAIX484.

5.6 Dunkel- und Photostrommessungen

Die elektrischen Messungen (durchgeführt in Zusammenarbeit mit Christina Bestele im Rahmen von deren Bachelorarbeit [200]) dienen dazu, die Vorhersagen des Modells zum photoconductive Gain (vgl. Kap. 5.5) experimentell zu prüfen. Gleichzeitig soll der Einfluss der Versetzungen untersucht werden. Beide Anforderungen stehen dabei in einem gewissen Zielkonflikt, da die optimalen Proben für die Prüfung der Theorie Kristalle mit Stickstoff und Bor ohne irgendwelche weiteren strukturellen und chemischen Defekte wären. Diese sind nicht vorhanden. Dazu kommt, dass bereits die gezielte Einstellung von Bor- und Stickstoffkonzentrationen im unteren ppb bis sub-ppb Bereich ein aussichtsloses experimentelles Unterfangen darstellt. Es zeigt sich allerdings, dass die ausgewählten Probenserien, die alle nominell ohne Bor und Stickstoff gewachsen wurden, rein zufällig günstige Werte für diese beiden Elemente aufweisen.

5.6.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

An den Probenserien MFAIX394 und MFAIX438 sowie an Einzelprobe MFAIX484 wurden Strom-Spannungs-Kennlinien unter Röntgenbestrahlung in einem Spannungsbereich von 0 – 300 V aufgenommen. Außerdem wurden die dazugehörigen Dunkelströme gemessen. Für die Messungen waren alle Proben mit ohmschen Ti/Pt/Au Kontakten ausgestattet, die eine Nachlieferung (Injektion) von Löchern ermöglichten.

Dunkelströme

Alle Dunkelströme wurden in einem Spannungsbereich von $|U| = 0 - 300 \text{ V}$ aufgenommen. Dabei wird die Spannung schrittweise erhöht und der Strom gemessen. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien geben Aufschluss über den Anstieg des Stroms mit steigendem elektrischen Feld. Außerdem können über die erhaltenen absoluten Ströme Vergleiche zwischen den Proben angestellt werden. Abbildung 5.27 zeigt exemplarisch einige Dunkelstrommessungen der beiden Probenserien und die Dunkelstromkennlinie der Probe MFAIX484.

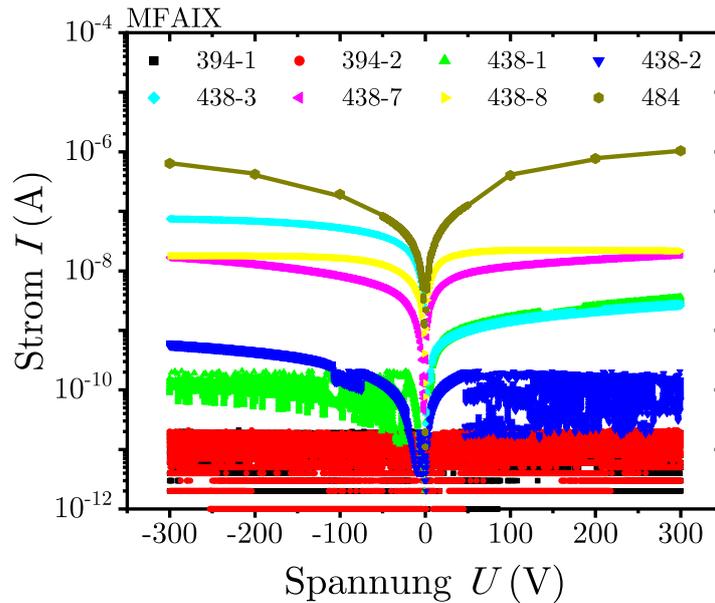


Abbildung 5.27: Dunkelstrommessungen einiger Probenplättchen der Serien MFAIX394 und MFAIX438 sowie der Probe MFAIX484. Die verbreiterten Kurven im Bereich unter 10^{-10} A sind auf Messbereichsumschaltungen des Keithley 6517B zurückzuführen.

Ausgehend von 0 A steigt der Strom mit Erhöhung der Spannung steil an bis er bei einer Spannung von ca. 75 V sätigt. Die erreichten Maximalwerte unterscheiden sich dabei von Probe zu Probe erheblich. Probenserie MFAIX394 erreicht maximale Ströme zwischen 10^{-11} und 10^{-10} A . Serie MFAIX438 zeigt größere Streuungen, wobei Maximalwerte zwischen 10^{-10} und 10^{-7} A erreicht werden. Probe MFAIX484 zeigt den größten Dunkelstrom. Er sätigt bei ca. 10^{-6} A . Einige Messkurven (MFAIX438-1 und MFAIX438-3) zeigen außerdem eine ausgeprägte Asymmetrie im gemessenen Strom zwischen positiven und negativen angelegten Spannungen. Dieser Effekt könnte sich durch eine Asymmetrie im Injektionsverhalten der Kontakte oder durch interne Inhomogenitäten in der Probe (vgl. Kap. 5.3.3) erklären.

Leitfähigkeit und Gain unter Röntgenbestrahlung

Die Photostrommessungen wurden unter Röntgenbestrahlung einer Molybdän Röntgenröhre mit einer Dosisleistung von 73 mGy s^{-1} (Betriebsparameter: $U_R = 50 \text{ kV}$, $I_R = 20 \text{ mA}$) durchgeführt. Dies entspricht bei einer Paarerzeugungsenergie von 13 eV einer Paarerzeugungsrate von $f_{np} = 1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

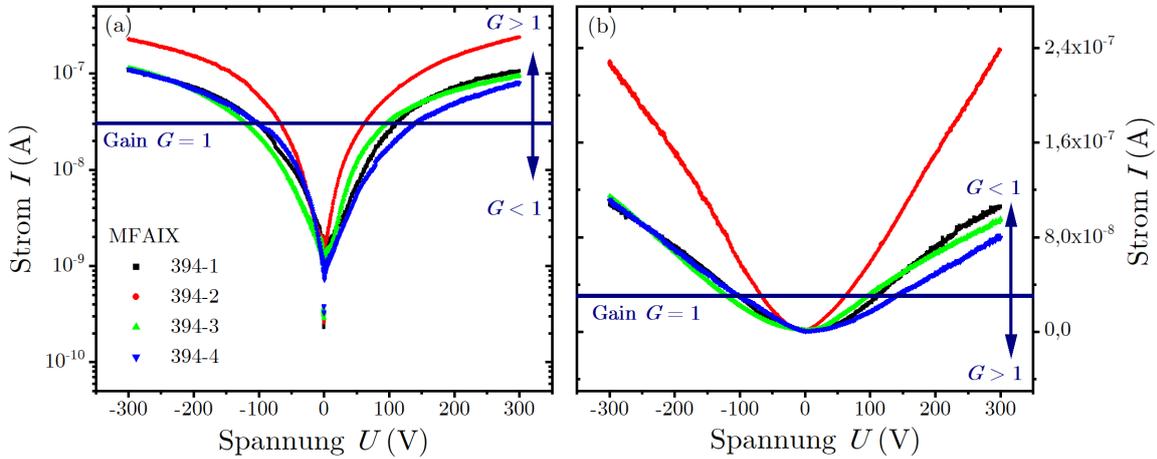


Abbildung 5.28: Photostrommessungen an den 4 Probenplättchen der Serie MFAIX394 in (a) doppelt-logarithmischer und (b) linearer Auftragung. Die horizontale Linie trennt den Bereich zwischen Gain $G < 1$ und $G > 1$. Betriebsparameter der Mo-Röntgenröhre: 50 kV, 20 mA; Dosisleistung: 73 mGy/s.

Abbildung 5.28 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie unter Bestrahlung an Probenreihe MFAIX394 in doppelt-logarithmischer und linearer Darstellung. Untersucht wurde der Spannungsbereich ausgehend von 0 V, ansteigend in 1-Volt-Schritten, bis $\pm 300 \text{ V}$. Die Verweilzeit pro Schritt beträgt 3 s. Die horizontale Linie repräsentiert einen Gain von $G = 1$. Hier entspricht der Photostrom I exakt dem Wert I_0 , den man bei einfachem Absaugen der erzeugten Ladungsträger erhalten würde.

Die Detektorproben der Probenreihe MFAIX394 zeigen eine Sättigungsstromstärke von ca. $0,1 \mu\text{A}$ bei $\pm 300 \text{ V}$, was einem Gain von $G = 3 - 6$ entspricht. Im niedrigen Spannungsbereich ($|U| < 100 \text{ V}$) ist der Gain $G < 1$ was für dominierenden Ladungsträgereinfang, gleichbedeutend mit einer Sammeleffizienz unter 100%, in diesem Regime spricht. Die Kennlinien beschreiben, abgesehen von Probe MFAIX394-2, einen praktisch identischen Verlauf. Zudem ist er für positive und negative Spannung vergleichbar. Eine systematischer Zusammenhang mit der Versetzungsdichte liegt nicht vor, obwohl die Sammeleffizienzen (CCE) für Elektronen und Löcher in den früheren Transportmessungen unter α -Teilchenbestrahlung eine klare Korrelation mit der Versetzungsdichte gezeigt hatten (vgl. Abb. 5.12 & 5.13).

Abbildung 5.29 zeigt die Kennlinien der Probenserie MFAIX438, aufgenommen unter identischen Bedingungen. Hier liegen die Absolutwerte bei der Maximalspannung von ± 300 V bei $6 - 9 \mu\text{A}$, was einem Gain von $G \approx 300$ entspricht. Die Serie zeigt über den gesamten von Null verschiedenen Spannungsbereich Gainwerte $G > 1$. Probe MFAIX438-8 (größte Versetzungsdichte) zeigt einen abweichenden Kurvenverlauf, der durch einen steileren Anstieg bei kleinen Spannungen und geringere Sättigungsstromstärken bei großen Spannungen gekennzeichnet ist. Eine Korrelation zwischen Stromstärke und Versetzungsdichte ist nicht erkennbar.

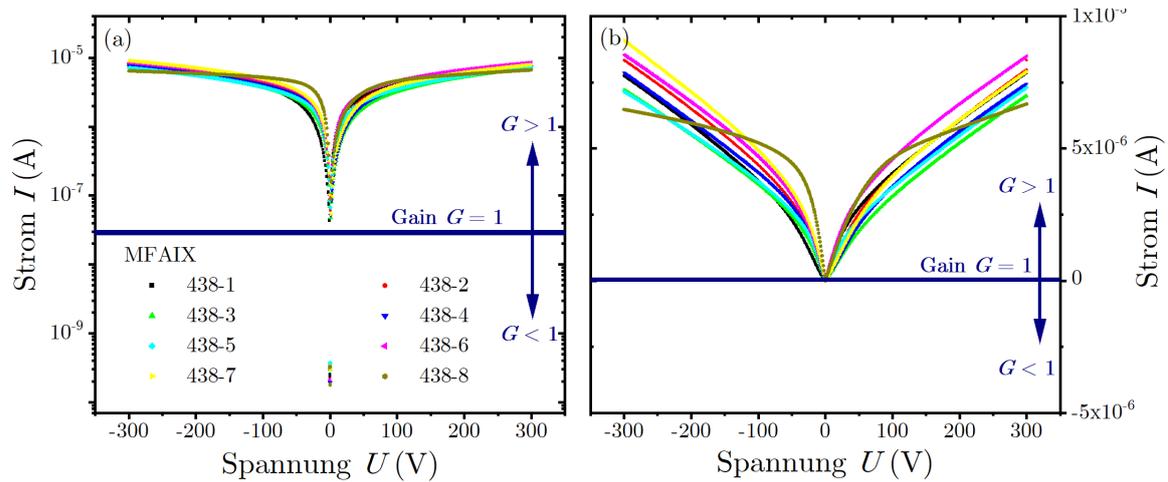


Abbildung 5.29: Photostrommessungen an den 8 Probenplättchen der Serie MFAIX438 in (a) doppelt-logarithmischer und (b) linearer Auftragung. Die horizontale Linie trennt den Bereich zwischen Gain $G < 1$ und $G > 1$. Betriebsparameter der Mo-Röntgenröhre: 50 kV, 20 mA; Dosisleistung: 73 mGy/s.

Einzelprobe MFAIX484 wurde aus messtechnischen Gründen nur im Spannungsbereich bis ± 50 V untersucht (vgl. Abb. 5.30). Die Probe zeigt bei dieser Spannung deutlich größere Gainwerte von $G \approx 7500$ als die Proben der beiden Serien. Die maximale Stromstärke bei $|U| = 50$ V beträgt hier ca. 0,6 mA. Außerdem verhält sich die Probe für positive und negative Spannungen nahezu identisch. Gainwerte $G < 1$ wurden für Spannungen $|U| > 0$ auch nicht beobachtet. Der Vergleich der beiden Probenserien und der Einzelprobe MFAIX484 untereinander zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen erhöhtem Dunkelstrom und großen Gainwerten unter Bestrahlung. Bezogen auf den Absolutwert des Gains sind die Proben daher in drei Gruppen zu unterteilen: Probenserie MFAIX394 zeigt sehr kleine Gain Werte von 3 – 6 bei 300 V und Dunkelströme im pA Bereich. Probenserie MFAIX438 zeigt mittlere Gainwerte ($G \approx 300$ bei 300 V) und maximale Dunkelströme im nA Bereich. Probe MFAIX484 zeigt den größten Gain und Dunkelströme bis zu 1 μA .

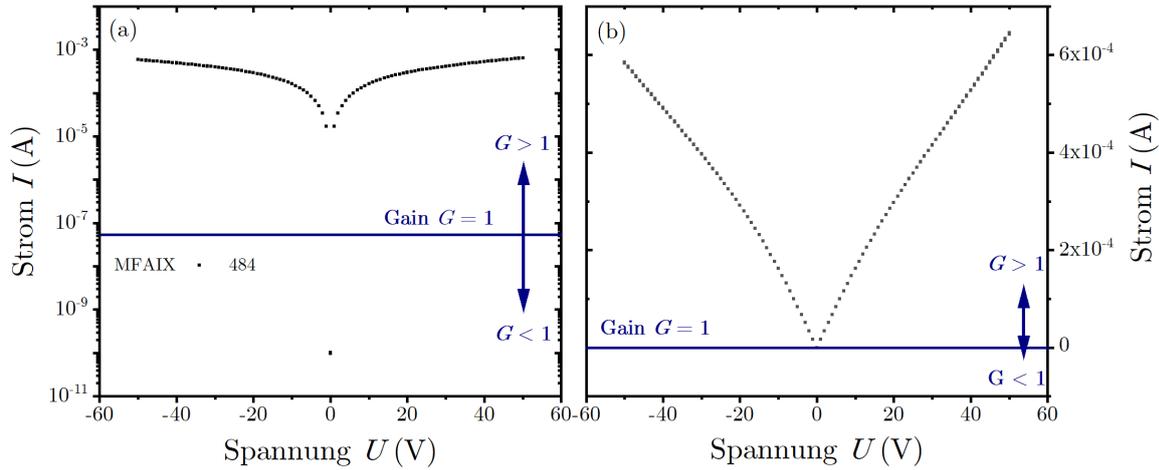


Abbildung 5.30: Photostrommessungen an Probe MFAIX484 in (a) doppelt-logarithmischer und (b) linearer Auftragung. Die horizontale Linie trennt den Bereich zwischen Gain $G < 1$ und $G > 1$. Betriebsparameter der Mo-Röntgenröhre: 50 kV, 20 mA; Dosisleistung: 73 mGy/s.

Da die genutzten Ti/Pt/Au Kontakte nur für Löcher injizierend sind, kann bei der auftretenden Leitfähigkeit von Löcherleitung ausgegangen werden. Es ist weiter anzunehmen, dass die vom Borakzeptor ausgehenden freien Löcher in den Proben mit niedrigem Gain gut durch den Einfang am neutralen Stickstoff kompensiert sind, was $N_N \gg N_B$ erwarten lässt. Für den Fall mittleren Gains wäre ein geringerer Überschuss zu erwarten, $N_N > N_B$. Im Fall der sehr großen Gainwerte der Probe MFAIX484 ist von unkompensiertem Bor, also $N_N < N_B$ auszugehen.

Berücksichtigt man das Verhältnis zwischen Stickstoffgehalt und Borgehalt im Rahmen der messbedingten Fehlergrenzen (vgl. Kap. 5.1.2), bestätigt sich nur der Stickstoffüberschuss in Probenreihe MFAIX394. Dies jedoch auch nicht im vorhergesagtem Ausmaß. Laut Abbildung 5.20 würde man eine Stickstoffkonzentration von 420 ppb benötigen um den bei $0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmten Gain Wert ($G = 0,53 \pm 0,34$) zu erhalten. In Probe MFAIX394 stehen jedoch nur 0,89 ppb Stickstoff zur Kompensation von 0,62 ppb Bor zur Verfügung. Folglich muss hier von weiteren Defekten ausgegangen werden, die den Stromfluss unter Bestrahlung limitieren.

Probenreihe MFAIX438 und Einzelprobe MFAIX484 enthalten noch weniger Stickstoff. Die EPR Messungen liefern 0,29 bzw. 0,35 ppb Stickstoff. Sie sind damit schlechter kompensiert als die Probenreihe MFAIX394. Möglicherweise übersteigt der Borgehalt sogar die Stickstoffkonzentration. Insbesondere bei Probe MFAIX484 sprechen die hohen Photoströme für einen Borüberschuss. Der Nachweis von neutralen Stickstoffatomen aus EPR Messungen ohne Bestrahlung relativiert diesen Ansatz jedoch zumindest teilweise. Läge ein Borüberschuss vor, wäre davon auszugehen, dass alle Stickstoffatome

ionisiert als N^+ vorliegen und damit kein N^0 nachweisbar. Dieser Widerspruch lässt sich derzeit nicht auflösen.

Da etwaige Einflüsse weiterer Defekte neben Bor und Stickstoff bei großen Photostromen weniger ins Gewicht fallen dürften, findet die Interpretation der Photostrommessungen im Kontext des Modells zur Erklärung des Photoconductive Gains (vgl. Kap 5.5) zunächst anhand von Probe MFAIX484 mit ihrem Borgehalt von einem ppb und einem Dunkelstrom von 300 nA bei $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ (MFAIX484) statt.

Ausgehend von der hohen Dunkelleitfähigkeit, kann mit der Detektordicke $d = 0,056 \text{ cm}$, der Löcher-Driftgeschwindigkeit $v_{\text{drift,p}} = 3,5 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ und dem aktiven Detektorvolumen von $V = 2,74 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ eine Konzentration freier Löcher von $p = 1,09 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ entsprechend,

$$p = \frac{I \frac{d}{v_{\text{drift,p}}}}{V e}, \quad (5.44)$$

bestimmt werden. e ist hier die Elementarladung. Aus Gleichung 5.30b erhält man dann mit $N_{\text{B}} = N_{\text{B}^-} + N_{\text{B}^0}$ die Konzentration von neutralem Bor $N_{\text{B}^0} = 8,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ entsprechend,

$$N_{\text{B}^0} = \frac{p N_{\text{B}}}{p + C_2}. \quad (5.45)$$

Der Dunkelstrom kommt in dem einfachen Modell, bei dem für die Ladungsbilanz nur Stickstoff und Bor eine Rolle spielen, also $N_{\text{N}} = (1 - \delta) N_{\text{B}}$, von unkompenziertem Bor. Der Anteil δ berücksichtigt den kleinen Überschuss an Bor gegenüber Stickstoff. Die absolute Menge an fehlendem Stickstoff δN_{B} setzt sich aus der Summe freier und gefangener Löcher, also $\delta N_{\text{B}} = p + N_{\text{B}^0} = 8,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, zusammen. Zur Kompensation des Bors in Probe MFAIX484 fehlen folglich lediglich $\delta N_{\text{B}} = 4,8 \times 10^{-6}$ ppb Stickstoff. Für die Konzentration an Stickstoff ergibt sich damit,

$$N_{\text{N}} = N_{\text{B}} - (N_{\text{B}^0} + p) = (1 - 4,8 \times 10^{-6}) \times 1 \text{ ppb}. \quad (5.46)$$

Für das Kompensationsverhältnis erhält man mit dem Zusammenhang $R = (N_{\text{N}} - N_{\text{B}})/N_{\text{B}}$ einen sehr kleinen negativen Wert. Es gilt also $R \approx 0$.

Mit dem Modellparameter $f_{\text{np}} = 1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ wird ein Gain von $G = 2 \times 10^4$ vorhergesagt. Die auf $0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$ reduzierte Feldstärke bei den Messungen an Probe MFAIX484 lässt eine geringeren Gain von $\approx 1,2 \times 10^4$ erwarten, was angesichts der Unsicherheiten bei dieser Abschätzung als passable Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von $G = 0,75 \times 10^4$ gewertet werden kann.

Aus der gleichen Überlegung wäre für Probenserie MFAIX438 eine Stickstoffkonzentration von $N_{\text{B}} < N_{\text{N}} < 1 \text{ ppb}$ ($N_{\text{B}, \text{MFAIX438}} = 0,62 \text{ ppb}$) und für Serie MFAIX394 eine

Stickstoffkonzentration von $N_N > 1$ ppb anzunehmen. Mit den experimentell ermittelten Gainwerten ergeben sich aus dem Modell hypothetische Stickstoffkonzentrationen von 3,7 ppb (MFAIX438) und 420 ppb (MFAIX394). Dies ist speziell im letzteren Fall unrealistisch. Die gemessenen Stickstoffkonzentrationen in Tabelle 5.1 sind in beiden Fällen deutlich kleiner.

Dies lässt den Schluss zu, dass für Proben mit mittlerem und kleinen Gain, wie bereits erwartet, weitere Defekte neben Bor und Stickstoff berücksichtigt werden müssen. Die Modellierung des Problems mit nur diesen elektrisch aktiven Defekten stellt dementsprechend eine annehmbare Näherung für Proben mit mittlerem Gain dar. Für Proben mit großem Gain zeigt der Vergleich zwischen Modell und Experiment eine gute Übereinstimmung.

Feldabhängigkeit des Photostroms

Die Feldabhängigkeit des Photostroms im Vergleich zum Verlauf der Driftgeschwindigkeit wird in Abbildung 5.31 exemplarisch für je eine Probe aus beiden Probenserien und der Einzelprobe MFAIX484 dargestellt. Im Rahmen des vorgestellten Gain Modells wurde die vereinfachende Annahme gemacht, dass der Strom bei Erhöhung der Feldstärke wie die Driftgeschwindigkeit skaliert ($I \propto v_{\text{drift}}$). Den Zusammenhang $v_{\text{drift}}(E)$ findet man im Anhang A.4.

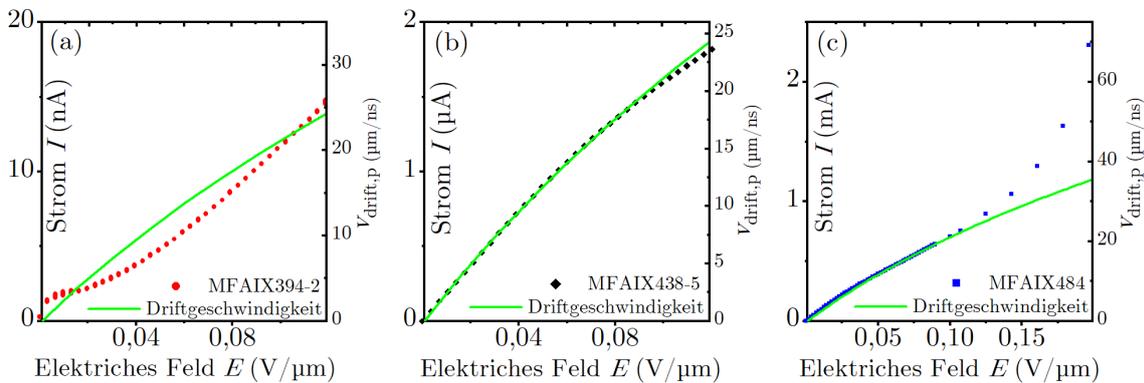


Abbildung 5.31: Vergleich zwischen Kurvenverlauf der Driftgeschwindigkeit und des Photostroms. Stellvertreten für die Probenserien wird (a) Probe MFAIX394-2, (b) MFAIX438-5 und (c) Probe MFAIX484 gezeigt. Röntgenbestrahlung mit Mo-Röntgenröhre: 50 kV, 20 mA; Dosisleistung: 73 mGy/s.

Der Photostrom als Funktion des elektrischen Felds zeigt für Probe MFAIX394-2 eine positive Krümmung. Wegen des vorliegenden Gains $G < 1$, dominiert der Einfang von Elektronen und Löchern an Defekten, was zur Ausbildung von Raumladung führt und den super-linearen Kurvenverlauf erklärt. Das Verhalten ist somit komplett verschieden vom Verlauf der Driftgeschwindigkeit. Bei Probe MFAIX438-5 sind die Absolutwerte

der Photoströme um zwei Größenordnungen größer (μA statt nA). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Driftgeschwindigkeit im Feldbereich $E < 0,12 \text{ V}/\mu\text{m}$. Der Strom ist hier wegen des Gains $G > 1$ durch Löcherleitung dominiert. Die Löcher werden an der Anode injiziert, driften durch den Kristall und verlassen ihn an der Kathode wieder. Die negative Krümmung der Kurve erklärt sich durch die Sättigung der Driftgeschwindigkeit (vgl. Anh. A.4). Bei Probe MFAIX484 liegen die Absolutwerte der Ströme um weitere drei Größenordnungen höher (mA statt μA). Im Bereich kleiner elektrischer Felder ($E < 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$) kann man wiederum eine Übereinstimmung mit der Feldabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit feststellen. Bei größeren Feldern steigt der Strom dagegen stark an.

Die Übereinstimmung der Feldabhängigkeit von Driftgeschwindigkeit und Photostrom rechtfertigt die Annahme einer homogen verteilten Löcherdichte in unserem Modell zur Beschreibung des Gains (vgl. Kap. 5.5). Insbesondere die Photoströme der Proben mit hohem und mittlerem Gain unterstützen die Validität des Modells für diese Art der Proben.

5.6.2 Dosisabhängigkeit des Detektorsignals

Sollen Dosisleistungen z.B. bei Bestrahlungen im medizinischen Bereich gemessen werden, gibt es verschiedene Anforderungen, die erfüllt werden müssen. Neben Langzeitstabilität, geringen Dunkelströmen sowie schnellen Responsezeiten ist besonders die Linearität des Messsignals, also die Proportionalität zwischen eingestrahelter Dosis und gemessenem Strom von herausragender Bedeutung. Im Folgenden wird stellvertretend für alle Detektorproben die Dosisabhängigkeit an den Proben MFAIX394-1, MFAIX438-2, und MFAIX484 untersucht und die Eignung für klinische Anwendungen diskutiert.

Abbildung 5.32 zeigt die Abhängigkeit des Detektorsignals (gemessener Strom bei 50 V) von der Dosisleistung. Die verschiedenen Dosisleistungen wurden dazu über metallische Abschwächerfolien (meist aus Tantal) eingestellt und mittels Weichstrahlkammer bestimmt. Gut zu erkennen sind die bereits beobachteten unterschiedlichen Strommessbereiche der drei Proben bei identischer Bestrahlung. Während die Probe MFAIX394-1 Ströme von einigen nA zeigt, liegt der Strom bei Probe MFAIX438-2 schon im niedrigen mA Bereich. Die gemessene Stromstärke an Detektorprobe MFAIX484 beläuft sich auf über $350 \mu\text{A}$ bei einer Dosisleistung von 60 mGy/s und zeigt damit die größten Signale. Probe MFAIX394-1 zeigt die beste Proportionalität zwischen Signal und Dosisleistung bei einer geringen absoluten Signalstärke. Mit zunehmendem Gain wird die Proportionalität schlechter. Probe MFAIX484 (Abb. 5.32 (c)) zeigt beispielsweise bei Dosisleistungen über 10 mGy/s bereits ein stark sub-lineares Verhalten, das in Sättigung übergeht. Mit steigender Dosisleistung verstärkt sich dieser Trend.

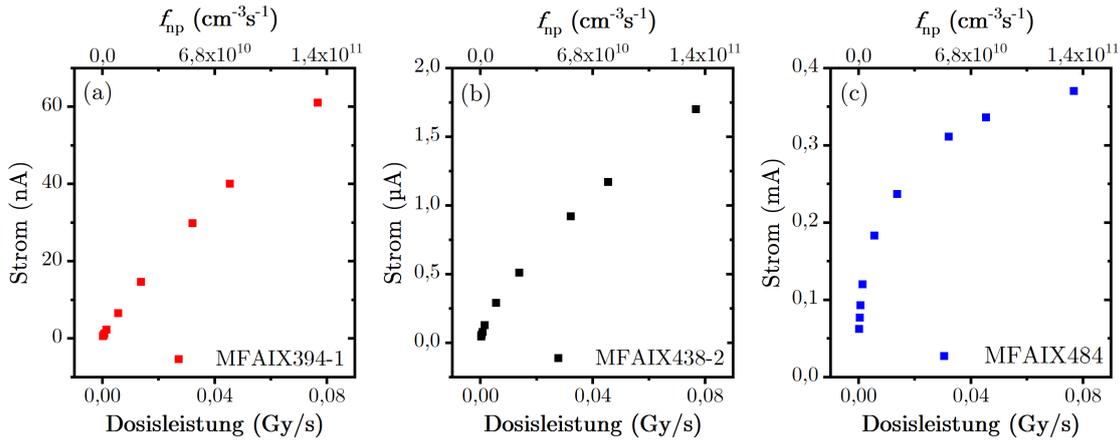


Abbildung 5.32: Dosisleistungsabhängigkeit des Detektorstroms für die drei Proben (a) MFAIX391-1, (b) MFAIX438-2 und (c) MFAIX484 jeweils gemessen bei 50 V. Röntgenbestrahlung mit Mo-Röntgenröhre (50 kV, 20 mA). Die Dosisleistung wurde mit metallischen Abschwächerfolien variiert.

Abbildung 5.33 zeigt die gleichen Daten in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Auftragung erleichtert den Vergleich der Proben im Bezug auf ihre Linearität. Eine perfekte Proportionalität würde sich in einer Steigung von 1 äußern.

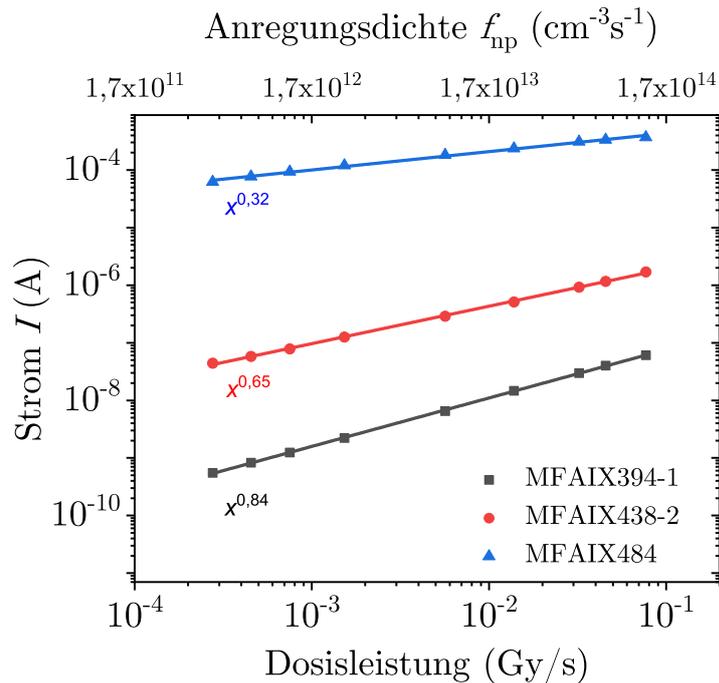


Abbildung 5.33: Dosisleistungsabhängigkeit des Detektorstroms für die drei Proben MFAIX391-1, MFAIX438-2 und MFAIX484 in doppelt-logarithmischer Darstellung, gemessen bei 50 V. Röntgenbestrahlung mit Mo-Röntgenröhre (50 kV, 20 mA). Die Dosisleistung wurde mit metallischen Abschwächerfolien variiert.

Probe MFAIX394-1 zeigt die beste Linearität mit einer Steigung von 0,84 in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Abweichungen zum Idealwert von 1 nehmen über Probe MFAIX438-2 mit Steigung 0,65 und MFAIX484 mit Steigung 0,32 weiter zu. Dieser Trend lässt den Schluss zu, dass Detektorproben mit geringem Gain und damit niedriger absoluter Signalstärke, solchen mit großem Gain vorzuziehen sind.

Soll die Eignung für klinische Anwendungen beurteilt werden, ist daher Probenserie MFAIX394 aus den untersuchten heteroepitaktischen Diamantproben zu bevorzugen. Die geringe Signalthöhe lässt sich mit Messverstärkern gut kompensieren, während die Korrektur eines starken nichtlinearen Verhaltens mittels Kennlinie aufwändiger wäre.

5.6.3 Anstiegs- und Abklingverhalten der Photoströme

Für eine praktische Nutzung der Detektorproben ist auch das Zeitverhalten, respektive die Anstiegs- und Abklingzeit entscheidend. Zur Untersuchung dieser Problematik wurden Zeitverläufe des Photostroms nach dem Anschalten und Abschalten der Röntgenbestrahlung an allen Detektorproben gemessen. Abbildung 5.34 zeigt diese für Probenserie MFAIX394, aufgenommen bei einem elektrischen Feld von $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$.

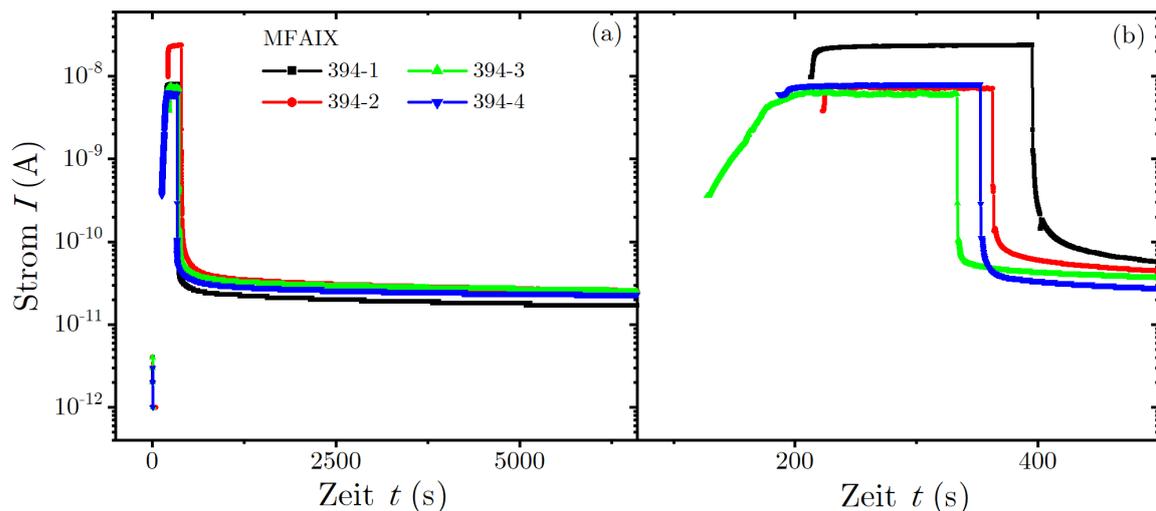


Abbildung 5.34: Anstiegs- und Abklingverhalten des photoinduzierten Stroms der Probenserie MFAIX394 bei einer Feldstärke von $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Dosisleistung der Röntgenstrahlung einer Mo-Röhre beträgt $0,073 \text{ Gy/s}$. (a) zeigt das gesamte untersuchte Zeitintervall und (b) den Zeitbereich um den Beginn bis kurz nach Ende der Bestrahlung.

Zu Beginn der Bestrahlung steigt das Signal für alle vier Detektoren der Serie MFAIX394 um mehr als drei Größenordnungen an. Probe MFAIX394-2 zeigt dabei wie bereits bei den spannungsabhängigen Photostrommessungen (vgl. Abb. 5.28) beobachtet, einen 2,5-fach höheren Absolutwert als die anderen Proben der Serie. Für

das Abklingen um eine Größenordnung wird eine Sekunde benötigt. Die verstrichene Zeit beim Abfall um zwei Größenordnungen beträgt $8,8 \pm 8$ s. Nach einer Stunde wird schließlich ein Basislevel von $I = 2,5 \pm 5 \times 10^{-11}$ A erreicht. Ein vollständiger Abfall auf das vor der Bestrahlung herrschende Stromniveau wurde während der zweistündigen Messung nicht beobachtet. Außerdem zeigt sich keine Korrelation zwischen Abklingverhalten und Versetzungsdichte.

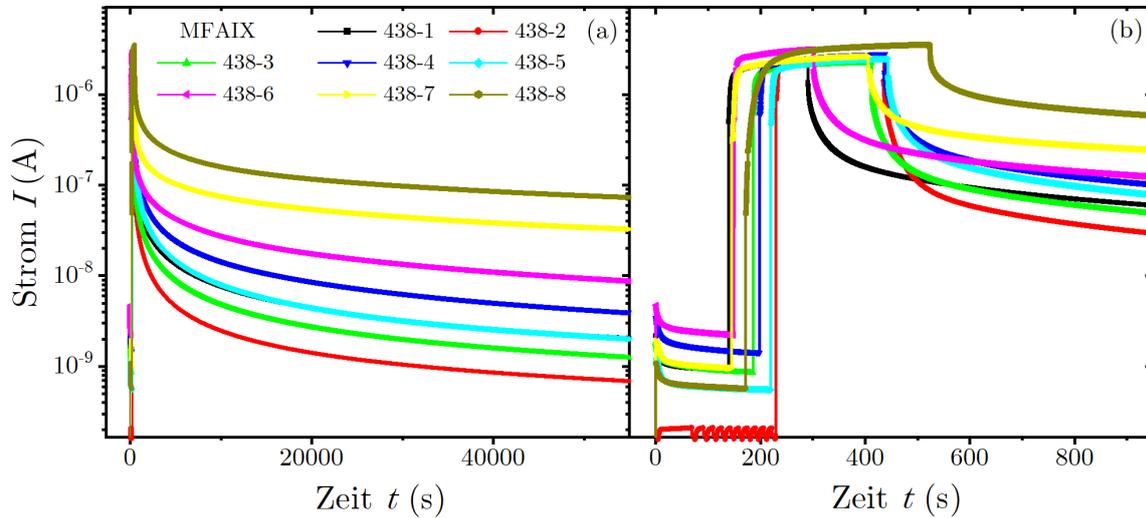


Abbildung 5.35: Anstiegs- und Abklingverhalten des photoinduzierten Stroms der Probenserie MFAIX438 bei einer Feldstärke von $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Dosisleistung der Röntgenstrahlung einer Mo-Röhre beträgt $0,073 \text{ Gy/s}$. (a) zeigt das gesamte untersuchte Zeitintervall und (b) den Zeitbereich um den Beginn bis kurz nach Ende der Bestrahlung.

Abbildung 5.35 zeigt identische Messungen zum Schaltverhalten der Probenserie MFAIX438. Zu Beginn der Bestrahlung wird bei allen Proben ein Photostrom von $2,3 \pm 0,77 \times 10^{-6}$ A registriert. Er fällt nach dem Abschalten innerhalb von $24 - 1600$ s um eine Größenordnung, für zwei Größenordnungen werden $560 - 60000$ s benötigt. Die einzelnen Proben unterscheiden sich in dieser Serie drastisch. Gegeben durch die Nummerierung beim Slicen des Kristalls (beginnend mit „-1“ auf der Wachstumsseite) steigt die Versetzungsdichte der einzelnen Scheibchen monoton mit deren Probennummer an. Die Variation mit der Probennummer offenbart bereits den Trend, dass Proben mit größerer Versetzungsdichte längere Zeiten für das Abklingen des Stroms benötigen. Abbildung 5.36 veranschaulicht diesen Trend. Aufgetragen ist die benötigte Zeit zum Abfall des Stroms um eine Größenordnung als Funktion der Versetzungsdichte für die Probenserie MFAIX438. Die benötigten Zeiten ab dem Ende der Bestrahlung reichen hier von 24 s (MFAIX438-2) bis 520 s (MFAIX438-8).

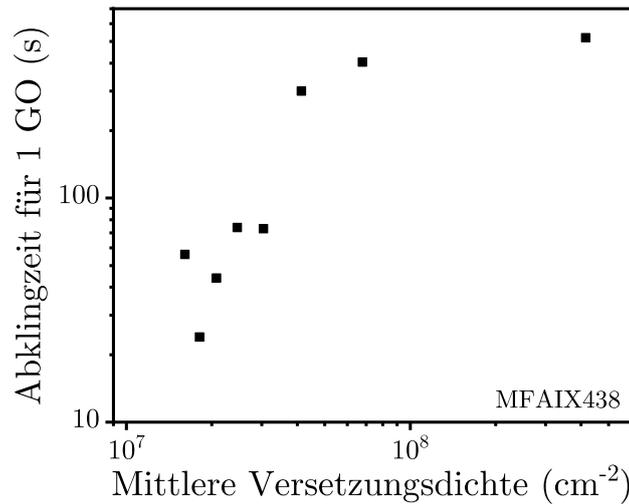


Abbildung 5.36: Abklingzeit des Stroms für die erste Größenordnung als Funktion der Versetzungsdichte der Probenserie MFAIX438. Die Zeiten wurden aus den Messkurven in Abbildung 5.35 bestimmt.

Das Abklingverhalten der Probe MFAIX484 (vgl. Abb. 5.37) wurde aus messtechnischen Gründen bei einem elektrischen Feld von $E = 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmt. Die benötigte Zeit für das Abklingen des Stroms um eine Größenordnung beträgt 1900 s, für zwei Größenordnungen werden 91000 s benötigt. Die Probe zeigt damit das langsamste Abklingverhalten, also die größten persistenten Photoströme aller Detektorproben.

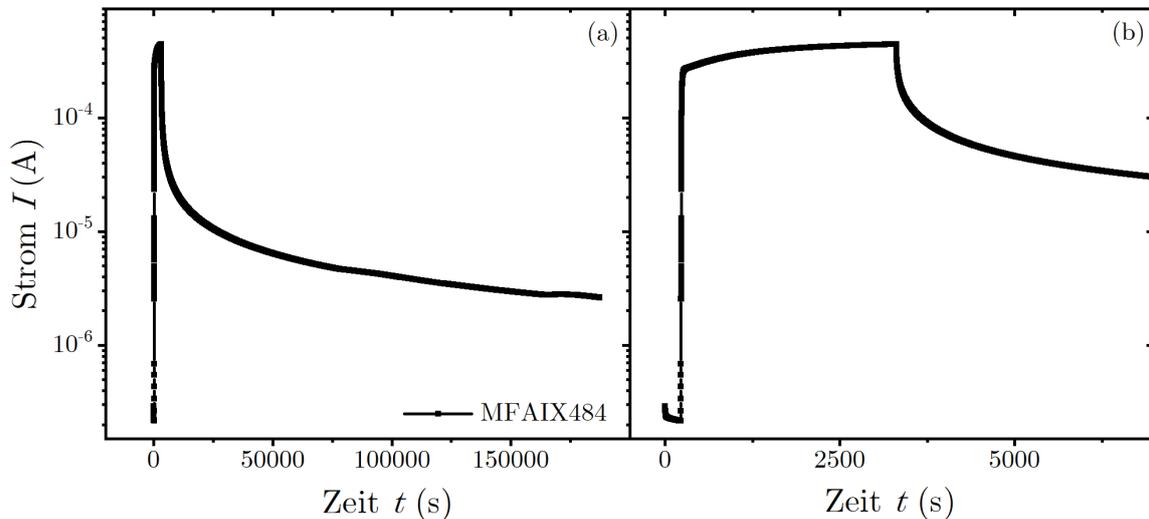


Abbildung 5.37: Anstiegs- und Abklingverhalten des photoinduzierten Stroms der Probe MFAIX484 bei einer Feldstärke von $E = 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Dosisleistung der Röntgenstrahlung einer Mo-Röhre beträgt $0,073 \text{ Gy/s}$. (a) zeigt das gesamte untersuchte Zeitintervall und (b) den Zeitbereich um den Beginn bis kurz nach Ende der Bestrahlung.

Die kurze Abklingzeit von Probenserie MFAIX394 mit ihrem kleinen Gain erklärt sich durch das Überangebot an neutralem Stickstoff. Er garantiert den schnellen Einfang erzeugter Löcher, was zum abrupten Einbruch des Stroms führt. Aufgrund der schlechteren Kompensation der Probenserie MFAIX438 und besonders der Einzelprobe MFAIX484 zeigt dieser Einfang dort einen deutlich geringeren Effekt. Proben mit höherem Gain haben folglich größere Dunkelströme und längere Abklingzeiten.

Die Versetzungsdichte spielt bei Serie MFAIX394 keine erkennbare Rolle. Bei Serie MFAIX438 steigen dagegen die Abklingzeiten und die Höhe der persistenten Ströme mit der Versetzungsdichte deutlich an (vgl. Abb. 5.35 & 5.36). Zur Erklärung dieses Phänomens gibt es nun zwei grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen, deren Plausibilität im Folgenden diskutiert werden soll. Einerseits muss von elektronisch aktiven Zuständen der Versetzungen ausgegangen werden, die selbst als Fallen wirken und das Abklingen der Ströme verzögern. Andererseits könnten Versetzungen indirekt die relevanten elektronischen Zustände beeinflussen.

Nimmt man an, dass die Reduzierung des persistenten Stroms letztendlich immer durch Löchereinfang an neutralem Stickstoff stattfindet bis alle Stickstoffatome ionisiert sind und damit der minimale (Dunkel)strom erreicht ist, so kann der effektive Einfangquerschnitt für diesen Prozess zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Allgemein gilt,

$$\dot{p}_{\text{gesamt}}(t) = p(t)v_{\text{th,p}}\sigma_{\text{N}^0,\text{eff}}N_{\text{N}^0}(t). \quad (5.47)$$

Der effektive Einfangquerschnitt von neutralem Stickstoff $\sigma_{\text{N}^0,\text{eff}}(t)$ wird folglich entsprechend,

$$\sigma_{\text{N}^0,\text{eff}} = \frac{\dot{p}_{\text{gesamt}}(t)}{p(t)} \frac{1}{v_{\text{th,p}}N_{\text{N}^0}(t)}, \quad (5.48)$$

bestimmt. Die benötigte Gesamtlöcherkonzentration ergibt sich mit $p_{\text{gesamt}}(t) = p(t) + N_{\text{B}^0}(t)$ und den Gleichungen 5.30b und 5.45 wie folgt,

$$\begin{aligned} p_{\text{gesamt}}(t) &= p(t) + N_{\text{B}^0}(t) = p(t) + \frac{p(t)N_{\text{B}}}{p(t) + C_2} \\ &= \frac{p(t)}{p(t) + C_2}(p(t) + C_2 + N_{\text{B}}) \approx p(t) \frac{N_{\text{B}}}{C_2}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Die verwendete Näherung begründet sich durch die Tatsache, dass $p(t) \ll C_2$ sowie $p(t) + C_2 \ll N_{\text{B}}$ ist, sofern genügend Zeit nach dem Abschalten der Röntgenstrahlung verstrichen ist. Leitet man Gleichung 5.49 ab, so erhält man $\dot{p}_{\text{gesamt}}(t)$,

$$\dot{p}_{\text{gesamt}}(t) = \dot{p}(t) \frac{N_{\text{B}}}{C_2}. \quad (5.50)$$

Für den Term $\frac{N_B}{C_2}$ erhält man den Wert 76,6 für Probe MFAIX484 mit $N_B = 1$ ppb. Damit wird berücksichtigt, dass sich die Löcher in einem Gleichgewicht zwischen Einfang und Freisetzen am Borakzeptor befinden. Bei Raumtemperatur und nahezu vollständiger Ionisation der Boratome (d.h. $N_{B^-} \approx N_B$) sind sie zu 98,7% der Zeit am Borakzeptor und damit immobil.

Zur Bestimmung des effektiven Einfangquerschnitts $\sigma_{N^0, \text{eff}}(t)$ muss jetzt noch die Zeitabhängigkeit des neutralen Stickstoffs $N_{N^0}(t)$ berücksichtigt werden. Sie ergibt sich aus der Gesamtlöcherkonzentration $p_{\text{gesamt}}(t)$ abzüglich des defizitären Stickstoffs $N_{\delta N}$,

$$N_{N^0}(t) = p_{\text{gesamt}}(t) - N_{\delta N} \approx p(t) \frac{N_B}{C_2}, \quad (5.51)$$

wobei $N_{\delta N}$ aufgrund des Kompensationsverhältnisses $R \approx 0$ vernachlässigt werden kann. Damit ergibt sich ein effektiver zeitabhängiger Einfangquerschnitt entsprechend,

$$\sigma_{N^0, \text{eff}}(t) = \frac{\dot{p}(t) N_B}{p(t) C_2} \cdot \frac{1}{p(t) v_{\text{th}, p} \frac{N_B}{C_2}} = \frac{\dot{p}(t)}{p^2(t)} \cdot \frac{1}{v_{\text{th}, p}}. \quad (5.52)$$

Zur Veranschaulichung soll hier das sehr langsamen Abklingverhaltens in Probe MFAIX484 351 s nach Ende der Bestrahlung, also bei einem persistenten Photostrom von 0,1 mA (vgl. Abb. 5.37 (b)) betrachtet werden.

Mit Gleichung 5.44 kann die Dichte freier Löcher zu $p(t = 351 \text{ s}) = 6,08 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ($v_{\text{drift}, p} = 2,1 \times 10^6 \text{ cm/s}$ bei 0,1 V/ μm) abgeschätzt werden. Die Löcher befinden sich dabei in einem Quasigleichgewicht mit den Boratomen. Man spricht hier von einem Quasiferminiveau am Valenzband. Nach dem Einfang am B^- werden sie nach $\approx 160 \text{ ns}$ (bei 300 K) wieder freigegeben und tragen zum Stromfluss bei. Die Probe besitzt gemäß CL Messungen einen Borgehalt von $N_B = 1$ ppb. Nach Gleichung 5.45 resultiert aus der Dichte an freien Löchern eine Konzentration an neutralem Bor von $N_{B^0}(t = 351 \text{ s}) = 4,65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Für die Gesamtkonzentration an positiven Ladungen (an Boratomen gefangene und freie Löcher im Valenzband) zum betrachteten Zeitpunkt gilt weiter, $p_{\text{gesamt}}(t = 351 \text{ s}) = N_{B^0}(t) + p(t) = 4,71 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Der Stickstoffgehalt ergibt sich aus dieser Löcherkonzentration abzüglich der aus den Überlegung zur Dunkelstrommessung bestimmten Menge an defizitärem Stickstoff. Man erhält die neutrale Stickstoffkonzentration $N_{N^0}(t = 351 \text{ s}) = 4,70 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

An der Stelle $t = 351 \text{ s}$, also bei einem auf 0,1 mA abgeklungenen Stromfluss (vgl. Abb. 5.37 (b)), erhält man als Ableitung des Stroms nach der Zeit einen Wert von $\dot{I}(t) = -1,27 \times 10^{-7} \text{ A/s}$. Dividiert durch den Strom ergibt sich $\frac{\dot{I}(t)}{I(t)} = -1,27 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und in analoger Weise, $\frac{\dot{p}(t)}{p(t)} = -1,27 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Für den Einfangquerschnitt, 351 s nach Ende der Bestrahlung erhält man so, durch Einsetzen in Gleichung 5.48, mit der thermischen Geschwindigkeit von Löchern ($v_{\text{th}, p} = 1,5 \times 10^7 \text{ cm/s}$) und der neutralen

Stickstoffkonzentration von $N_{\text{N}^0}(t = 351 \text{ s}) = 4,70 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, einen Zahlenwert von $\sigma_{\text{N}^0, \text{eff}}(t = 351 \text{ s}) = 1,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ für den Löchereinfang an neutralen Stickstoffatomen. Im Vergleich zum publizierten Wert von $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ [199] ist der zu diesem Zeitpunkt ermittelte effektive Einfangquerschnitt ca. vier Größenordnungen kleiner.

Abbildung 5.38 zeigt die Zeitabhängigkeit des Einfangquerschnitts auf Basis der Abklingkurven der Probe MFAIX484. Der Einfangquerschnitt fällt monoton mit der Zeit. Ausgehend von einem Wert von $\sigma_{\text{N}^0, \text{eff}}(t) = 1,3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ fällt er auf $5,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ nach einer Stunde.

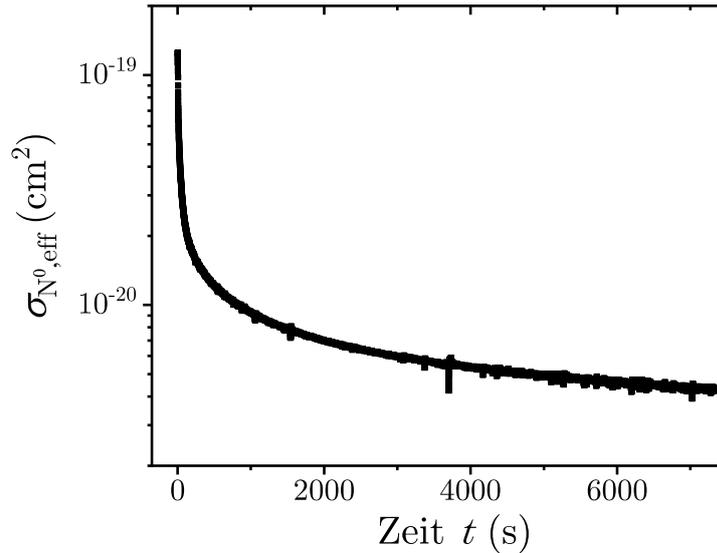


Abbildung 5.38: Aus der Abklingkurven der Probe MFAIX484 ermittelter effektiver Querschnitt $\sigma_{\text{N}^0, \text{eff}}$ für den Einfang von Löchern am neutralen Stickstoffatomen als Funktion der Zeit.

Die Beobachtung eines Einfangquerschnitts, der sich mit der Zeit reduziert ist zunächst überraschend, da man eigentlich einen konstanten Wert erwarten würde. Während ein möglicher Mechanismus im Folgenden beschrieben wird, ist die Tatsache, dass bei einer breiten Verteilung der Querschnitte offensichtlich Fallen mit hohem Querschnitt als erstes gefüllt werden, leicht nachvollziehbar. Als Folge davon weisen die verbleibenden Fallen einen immer kleineren effektiven Querschnitt auf.

Abbildung 5.36 zeigte, dass die Versetzungen offensichtlich auch eine wichtige Rolle spielen. Aus den CCE Messungen (vgl. Kap. 5.3.2) ist bekannt, dass Elektronen durch Versetzungen leicht eingefangen werden. Dort gefangen könnten sie zur Erhaltung der Neutralität die Löcherdichte im Kristall und damit die Leitfähigkeit hochhalten. Dagegen spricht allerdings dass man für negative Ladungen auf Versetzungen wegen der starken Coulomb-Wechselwirkung einen hohen Einfangquerschnitt erwarten würde, d.h. diese Ladungen wären recht schnell neutralisiert. Somit bleibt eine indirekte Wirkung

auf den Löchereinfang durch die Stickstoffatome. Dazu wird zunächst angenommen, dass die stark erniedrigten Einfangquerschnitte eines Teils der Stickstoffatome auf eine Energiebarriere zurückzuführen sind. Diese Barriere muss von den Löchern vor dem Einfang durch neutralen Stickstoff überwunden werden.

Für den zunächst willkürlich gewählten Punkt bei 0,1 mA lässt sich die Höhe der Barriere zu ,

$$e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = 1,4 \times 10^{-4}, \quad (5.53)$$

abschätzen. Bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) ergibt sich so eine Barriere von $\Delta E = 0,23$ eV. Eine Barriere dieser Art lässt sich beispielsweise durch das Spannungsfeld in der Umgebung von Versetzungen erklären. Neutrale Stickstoffatome, die sich im Bereich einer negativen Energieverschiebung der Valenzbandkante befinden, liegen quasi hinter einer solchen Barriere. Um einen persistenten Photostrom von 0,1 mA zu erklären, müsste ihre Anteil $0,266\%$ ($p_{\text{gesamt}}(t = 351 \text{ s})/N_B$) betragen.

Probenserie MFAIX438 unterstützt diese Überlegung. Abbildung 5.35 (b) belegt die Zunahme der benötigten Abklingzeit mit steigender Versetzungsdichte, was einem größeren Anteil an Stickstoffatomen hinter der postulierten Barriere entspricht. Diese einfache Erklärung kommt dabei ohne die Annahme charakteristischer zusätzlicher Energiezustände in der Bandlücke hervorgerufen von Versetzungen aus, was ihre Existenz und ihren zusätzlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften allerdings nicht ausschließt.

5.7 Messungen mit SAW Verzögerungsstrecken

Die Nutzung einer SAW Verzögerungsstrecke in physikalischem Kontakt mit einer Diamantprobe bietet die Möglichkeit Photoleitfähigkeit kontaktlos zu messen. Damit werden etwaige Einflüsse durch die Kontaktierung und die Injektion von Ladungsträgern ausgeschlossen.

Die Dämpfungsexperimente wurden dafür im Rahmen der Dissertation von Dimitrios Topaltzikis [201] durchgeführt. Für die Experimente wurden geeignete heteroepitaktische Diamantkristalle ausgewählt. Die im Folgenden präsentierten Daten wurden dabei alle an einer Probe des Wafers MFAIX484 durchgeführt. Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit das Modell zum Photoconductive Gain auf die Anforderungen kontaktloser Messungen erweitert. Die Beschreibung der Leitfähigkeit als Funktion des Kompensationsverhältnis ermöglicht die Anwendung des Modells auch ohne die Notwendigkeit von Ladungsträgerextraktion und -injektion.

5.7.1 Änderung der SAW Ausbreitungsgeschwindigkeit

Bei der Leitfähigkeitsbestimmung mit SAW Verzögerungsstrecken werden Oberflächenwellen mit Hilfe von IDTs auf einem LiNbO_3 Substrat angeregt. Die damit verbundenen elektrischen Felder sind so langreichweitig, dass sie über einen dünnen Luftspalt in die aufliegende Diamantprobe greifen können. Dort wechselwirken sie mit freien Ladungsträgern, die im vorliegenden Fall mittels Röntgenbestrahlung erzeugt werden. Diese Wechselwirkung koppelt zurück auf die Oberflächenwelle und führt zu deren Dämpfung.

Abbildung 5.39 (a) zeigt die Abschwächung als Funktion der Zeit für eine typische Messsequenz an einem Probenstück aus dem Wafer MFAIX484. Die Messsequenz beinhaltet das mehrmalige Ein- und Ausschalten der Röntgenquelle. Teil (b) zeigt vergleichbare Daten eines Schaltvorgangs für eine verlängerte Bestrahlungszeit an derselben Probe [4].

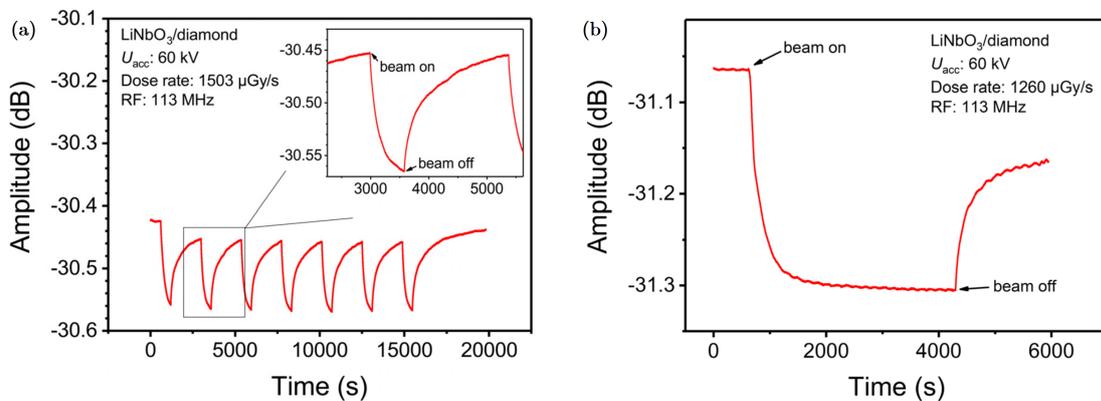


Abbildung 5.39: (a) Abschwächung des SAW Signals als Funktion der Zeit für eine typische Messsequenz mit mehreren Ein- und Ausschaltvorgängen der Röntgenquelle und (b) einzelner Schaltvorgang mit verlängerter Bestrahlungszeit [4, 201].

Gut zu erkennen ist die Abschwächung des Signals zu Beginn der Röntgenbestrahlung. Entstehende Elektron-Loch-Paare dämpfen die vom Substrat in den Diamant durchgreifende elektromagnetische Welle und Schwächen damit das SAW Signal ab. Der Prozess kann, zumindest im betrachteten Abschwächungsbereich, als reversibel betrachtet werden.

Ein, dem persistenter Photoströme ähnelnder Effekt, ist in Abbildung 5.39 (b) zu beobachten. Nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde fällt die Amplitude nur sehr langsam wieder ab. Im Vergleich zu den betrachteten Abklingdaten der Probe MFAIX484 (vgl. Abb. 5.37) handelt es sich hier allerdings um keine Transportmessung. Die Extraktion und Injektion von Ladungsträgern ist folglich ausgeschlossen. Das Abklingen des Stroms bei der PPC Messung äußert sich bei der kontaktlosen, auf Oberflächenwellen basierenden, Messung in der Dämpfung der SAW aufgrund der

Veränderung der Ladungsträgerdichte im aufliegenden Diamant. Die Veränderung der Leitfähigkeit der Diamantprobe kann also ohne Kontakte und Stromfluss nachgewiesen werden.

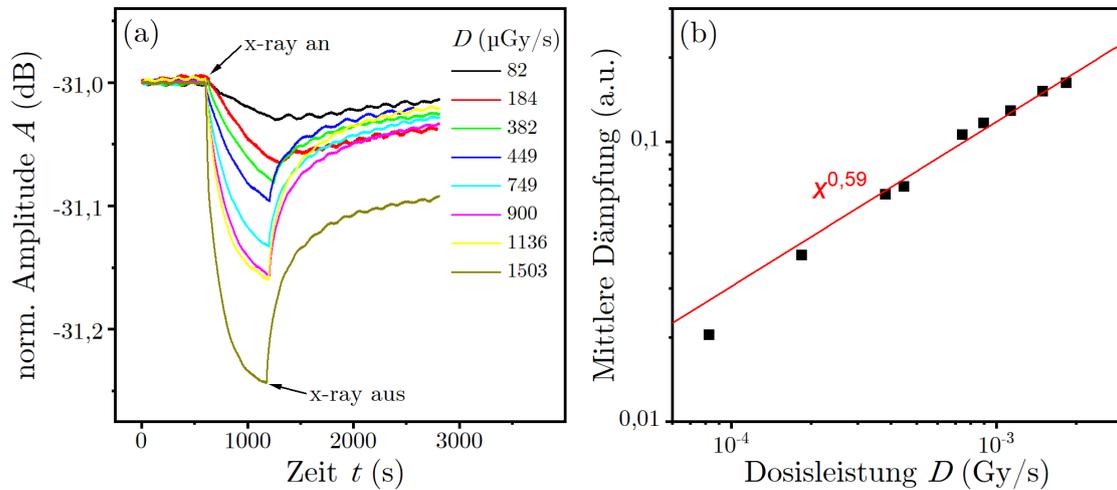


Abbildung 5.40: (a) Dosisleistungsabhängigkeit der Dämpfung als Funktion der Zeit und (b) mittlere Dämpfung als Funktion der Dosisleistung. Zur Beurteilung der Linearität des Signals wurden die Daten doppelt-logarithmisch aufgetragen. Abbildung nach, [4, 201].

Abbildung 5.40 (a) zeigt die Dosisleistungsabhängigkeit der Dämpfung als Funktion der Zeit für Röntgen-Dosisleistungen zwischen 82 und 1847 $\mu\text{Gy/s}$. Die Dämpfung der Oberflächenwelle nimmt mit der Dosisleistung zu. Zur Betrachtung der Linearität ist in Abbildung 5.40 (b) die gemittelte Dämpfung als Funktion der Dosisleistung in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen. Wie bereits bei den Photoströmmessungen beobachtet man eine deutliche Abweichung von einem linearen Verlauf (vgl. Abb. 5.33). Der Kurvenverlauf kann mit einem Exponenten von 0,59 angefitet werden und weist damit eine etwas bessere Linearität als bei den früheren Photoströmmessungen (Exponent 0,32) auf. Trotzdem ist der Exponent auch hier weit vom angestrebten Wert 1 entfernt.

Die mangelhafte Linearität muss trotz allem einer möglichen Nutzung im Bereich der kontaktlosen Datenaufnahme nicht im Wege stehen. Mit geeigneten Kalibrierungsverfahren kann das nichtlineare Verhalten einzelner Sensoren korrigiert werden. Damit bieten sich Anwendungen im Bereich der Fernabfrage, insbesondere in rauer Umgebung, an. Eine Ersatz etablierter Standarddosimetern ist hingegen eher unrealistisch [4].

5.7.2 Photoleitfähigkeit als Funktion des Kompensationsverhältnisses

Im Gegensatz zur Bestimmung der Leitfähigkeit an kontaktierten Proben wird mit SAW Messungen die Abschwächung einer Oberflächenwelle als Maß für die Leitfähigkeit

bestimmt. Die Messung erfordert keine elektrischen Kontakte am Diamant. Es kommt folglich nicht zur Injektion und Extraktion von Ladungsträgern. Die Interpretation kontaktlos aufgenommener Daten im Kontext unseres, nur auf den Verunreinigungen Bor und Stickstoff basierendem, Modells zum Photoconductive Gain (vgl. Kap. 5.5) erfordert daher Modifikationen.

Zuerst ist der Gain als solches zu nennen. Da er nach Gleichung 5.38 abhängig von den Ladungsträgerdriftgeschwindigkeiten ist, kann er nicht zum Vergleich zwischen beiden Messkonzepten dienen. Hinzu kommt die Abhängigkeit von der Probendicke. Auch sie spielt im Falle kontaktloser Messmethoden ohne Transport von Ladungsträgern durch den Kristall keine Rolle. Anstelle des Gains wird daher die elektrische Photoleitfähigkeit κ_{photo} betrachtet. Es gilt,

$$\kappa_{\text{photo}} = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (5.54)$$

mit der Elementarladung e und den Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu_{n,p}$ für Elektronen und Löcher. Als Absolutwerte werden $\mu_n = 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $\mu_p = 2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [80] verwendet.

Bei der Berechnung der Leitfähigkeit als Funktion des Kompensationsverhältnisses muss die Ratengleichung für freie Elektronen modifiziert werden. Aus dem bereits bekannten Zusammenhang,

$$f_{\text{np}} - nv_{\text{th},n}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} - \frac{I_{\text{anode}}^n}{V} = 0, \quad (5.55)$$

ergibt sich durch streichen des Terms für die Extraktion von Elektronen an der Anode,

$$f_{\text{np}} - nv_{\text{th},n}\sigma_{\text{N}^+}N_{\text{N}^+} = 0. \quad (5.56)$$

Dies hat Auswirkungen auf die erhaltenen Werte für die Ladungsträgerkonzentrationen n und p sowie den Anteil geladener Fallenzustände bei einem bestimmten Kompensationsverhältnis R . Der Lösungsweg des Gleichungssystems ändert sich ansonsten nicht.

Abbildung 5.41 zeigt die auf diesem Weg berechnete elektrische Photoleitfähigkeit κ_{photo} als Funktion des Kompensationsverhältnisses R . Die schwarze Kurve gibt die berechnete Leitfähigkeit an, die aus dem Modell des Photoconductive Gain ohne Modifikationen zu erwarten wäre. Die Berechnungen wurden für einen Kristall der Dicke $d = 300 \text{ }\mu\text{m}$ mit einer Borkonzentration von 1 ppb, bei einer Feldstärke von $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ und einer Paarerzeugungsrate von $f_{\text{np}} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Die rote Kurve wurde ohne die Berücksichtigung der Extraktion von Elektronen ermittelt. Für die Berechnung von n wurde hier Gleichung 5.56 anstelle von Gleichung 5.55 genutzt. Mit der erhaltenen Ladungsträgerdichte von Elektronen wurden schließlich alle weiteren Größen bestimmt.

Die Photoleitfähigkeit als Funktion des Kompensationsverhältnisses ohne Elektronenextraktion zeigt qualitativ denselben Kurvenverlauf wie mit Elektronenextraktion. Bei kleinen Kompensationsverhältnissen ist Sättigung zu beobachten, im Bereich mittlerer Kompensation folgt der Verlauf der Leitfähigkeit einem R^{-1} Verhalten bis bei hoher Kompensation/Überkompensation wieder Sättigung zu beobachten ist. Die Absolutwerte liegen bei der Transportmessung über den gesamten Wertebereich geringfügig unter denen für kontaktlose Messungen.

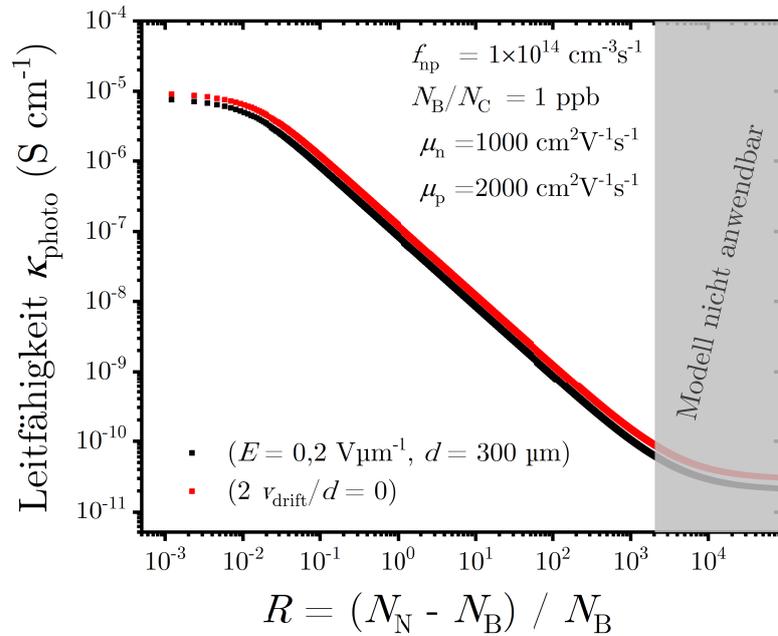


Abbildung 5.41: Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit κ_{photo} als Funktion des Kompensationsverhältnisses R auf Grundlage des Modells aus Kapitel 5.5. Die schwarze Kurve berücksichtigt die Extraktion von Elektronen bei typischen Bedingungen von $E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $d = 300 \mu\text{m}$. Die rote Kurve simuliert eine kontaktlose Messmethode ohne makroskopischen Ladungstransport mit Extraktion und Injektion.

Festzuhalten bleibt abschließend, dass unser Modell zur Beschreibung des Photoconductive Gains mit kleinen Modifikationen auch auf die kontaktlose Leitfähigkeitsmessung mittels SAW Verzögerungsstrecken anwendbar ist. SAW Experimente mit einer weiteren Diamantprobe, die unter ähnlichen Bedingungen gewachsen wurde, zeigten keine erkennbare Dämpfung. Das „high-gain“ Verhalten der Probe MFAIX484 war offensichtlich notwendig um überhaupt sinnvolle SAW Messungen durchführen zu können. Weitere systematische Untersuchungen wurden dazu nicht unternommen.

5.8 Thermisch stimulierte Ströme (TSC)

Thermisch stimulierte Ströme sind der Gruppe der thermisch stimulierten Prozesse (TSP) zuzuordnen. Im Allgemeinen werden diese Prozesse durch die Messung verschiedenster Materialeigenschaften, wie Lumineszenz, Depolarisation oder Leitfähigkeit beim Aufheizen einer Probe untersucht. Im Falle der TSC geht der Untersuchung eine vorherige Bestrahlung der Probe voran. Die aufgenommenen TSC Spektren werden auch Thermogramme genannt [202].

Die Daten hierfür sind im Rahmen der Betreuung der Bachelorarbeit von Maximilian Bosak [203] entstanden. Im Folgenden werden zunächst die Thermogramme der Probenserien MFAIX394 und MFAIX438 sowie der Einzelprobe MFAIX484 vorgestellt und verglichen. Anschließend werden die Aktivierungsenergien einzelner, ausgewählter Proben analysiert. Abschließend wird ein möglicher Ansatz zur mathematischen Beschreibung von TSC Spektren aufgezeigt.

5.8.1 TSC Spektren

Alle Proben sind für die elektrischen Messungen mit koplanaren Kammstrukturen auf einer der beiden Oberflächen ausgestattet. Vor Aufnahme der TSC Spektren werden sie bei tiefen Temperaturen durch das Eintrittsfenster des Kryostaten mit UV Strahlung von einer Deuteriumlampe vorbestrahlt. Die beim Aufheizen bzw. Abkühlen angelegte Messspannung beträgt in allen Fällen 10,0 V. Die Bestrahlungszeit beträgt 5 bzw. 10 min. Zudem werden Temperaturrampen zwischen 2 und 15 K/min gewählt. Der grundsätzliche Messablauf, beginnend mit dem Aufheizen der Probe auf 725 K ohne Bestrahlung und anschließendem Abkühlen auf die Starttemperatur (150 K), stellt sicher, dass keine gefangenen Ladungsträger (aus vorherigen Messungen oder unkontrollierter Bestrahlung) die Messung beeinflussen (kontrollierter Ausgangszustand). Die Aufnahme des Thermogramms selbst findet nach spannungsfreier Bestrahlung der Probe bei tiefer Temperatur durch die Messung des Stroms beim Aufheizen mit konstanter Rate (in K/s) statt. Nach der TSC Messung wird stets auch eine Abkühlkurve ohne zusätzliche Bestrahlung aufgenommen. Die Abkühlkurven müssen dabei nur der Probe und keinem einzelnen Messzyklus zugeordnet werden, da ihr Verlauf stets sehr gut übereinstimmt (vgl. Abb. A.3).

Abbildung 5.42 zeigt die Thermogramme und die dazugehörigen Abkühlkurven der Probenserie MFAIX394. Zunächst verlaufen die TSC Spektren in einem Strombereich von 10^{-11} A, der dem Rauschlevel für diese Messanordnung entspricht. Beim weiteren Erwärmen zeigen alle Proben einen prominenten Peak mit linearer Anstiegsflanke in der Arrhenius-Darstellung bei ca. 575 K. Bei Temperaturen über 650 K zeigen die Kurven ein lokales Minimum ab dem sie den späteren Abkühlkurven gleichen. Es ist

folglich davon auszugehen, dass ab diesem Zeitpunkt alle gefangenen Ladungsträger ihre Fallen wieder verlassen haben.

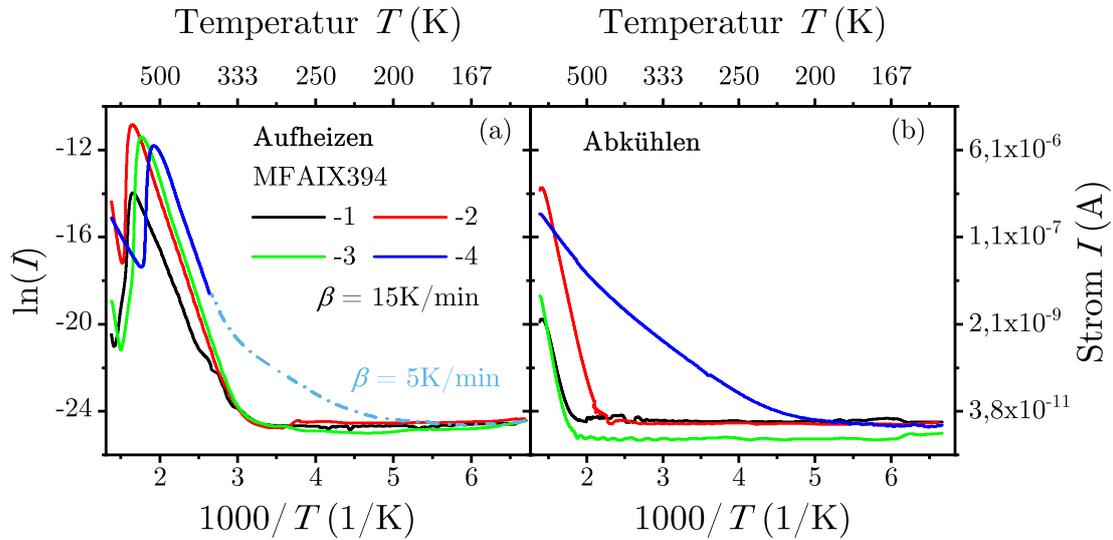


Abbildung 5.42: (a) Thermogramme der Probenserie MFAIX394 und (b) dazugehörige Abkühlkurven. Die Proben wurden zuvor mit einer Deuteriumlampe für 10 min bestrahlt. Die Heizrate beträgt 15 K/min für die Proben MFAIX394-1-3. Die Kurve der Probe MFAIX394-4 wurde aufgrund von Messartefakten aus zwei Kurven verschiedener Heizrate zusammengesetzt.

Da das Thermogramm der Probe MFAIX394-4 Anomalien aufgrund von Messbereichsumschaltungen des Keithley 6517B zeigte, wurde die TSC Kurve aus Abbildung 5.42 aus zweierlei Thermogrammen, die mit verschiedenen Heizraten aufgenommen wurden, zusammengesetzt.

Der Vergleich der Abkühlkurven der Serie MFAIX394 zeigt einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf für die Proben MFAIX394-1 bis -3. Die Temperatur bei der der Strom auf das Niveau des Rauschlevels abfällt, variiert allerdings deutlich. Probe MFAIX394-4 zeigt ein langsames Abklingen des Stroms beim Abkühlen im Dunkeln. Mehrfache Abkühlmessungen sowie Aufheizmessungen ohne vorherige Bestrahlung bestätigen das abweichende Verhalten eindeutig. Die Ursache für diesen Verlauf des Dunkelstroms konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden. Grundsätzlich weist die Teilprobe MFAIX394-4, die am nächsten zur Nukleationsschicht aus dem Kristall geschnitten wurde, allerdings die höchste Versetzungsdichte und den höchsten SiV Gehalt auf, was Ansätze zur Erklärung liefern könnte.

Betrachtet man die Peakpositionen und die absoluten Ströme des TSC Peaks, sind große Abweichungen zwischen den Proben zu erkennen. Der Strom am Maximum liegt zwei bzw. drei Größenordnungen (MFAIX394-3) über dem nachfolgenden Minimum (bei höheren Temperaturen). Außerdem unterscheiden sich die absoluten Stromwerte der

Peakmaxima wie auch ihre Position erheblich. Während Probe MFAIX394-1 lediglich $0,8 \mu\text{A}$ am Maximum erreicht, liegen die Maxima der Proben MFAIX394-2 bis -4 bei Stromwerten zwischen 6×10^{-6} und 2×10^{-5} A. Für die Minima gibt es ebenfalls große Unterschiede. Hier erreichen die Proben MFAIX394-2 und MFAIX394-4 Minimalwerte von ca. $0,1 \mu\text{A}$ während der Strom bei Probe MFAIX394-1 und MFAIX394-4 bis in den mittleren 10^{-10} A Bereich fällt.

Hauptunterschied zwischen den Proben innerhalb einer Serie ist die systematische Variation der Versetzungsdichte. Die Abhängigkeit der Peakposition des TSC Maximums und dessen Stromwert von der Versetzungsdichte ist in Abbildung 5.43 dargestellt.

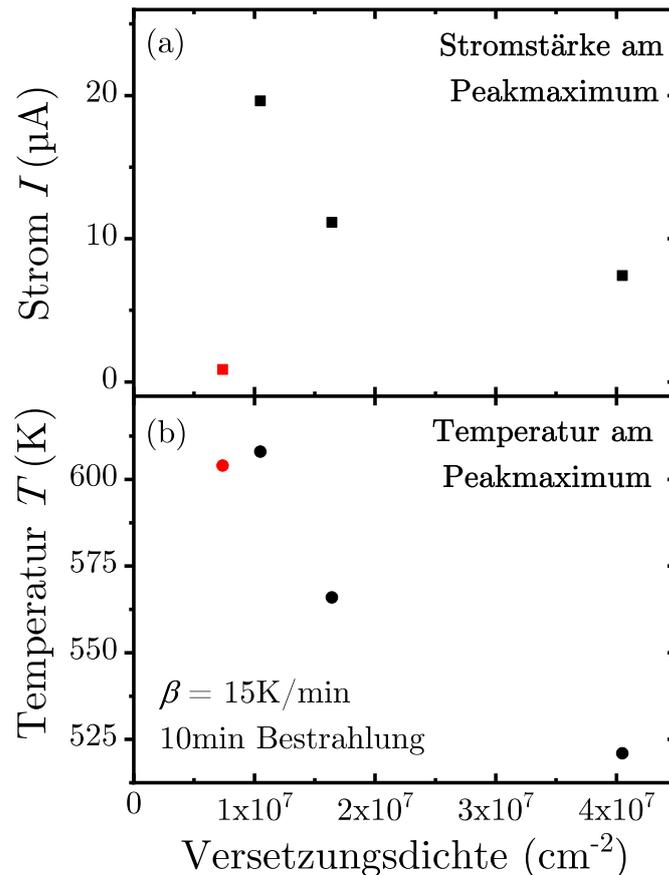


Abbildung 5.43: Auftragung (a) des Maximalstroms und (b) der Peaktemperatur als Funktion der Versetzungsdichte für die TSC Peaks gemessen an den Proben der Serie MFAIX394 entnommen aus Abbildung 5.42.

Die Stromstärken am Peakmaximum fallen für die Proben MFAIX394-2-4 systematisch mit steigender Versetzungsdichte. Auch die Temperatur der TSC Maxima korreliert mit der Versetzungsdichte. Für diese drei Proben verschiebt sich der TSC Peak mit steigender Versetzungsdichte hin zu kleineren Temperaturen. Probe MFAIX394-1 weicht aus ungeklärten Gründen vom diesem Trend ab. Für die Minima (nicht abgebil-

det) liegt sowohl für die Temperatur als auch den Strom am lokalen Minimum keine Systematik vor.

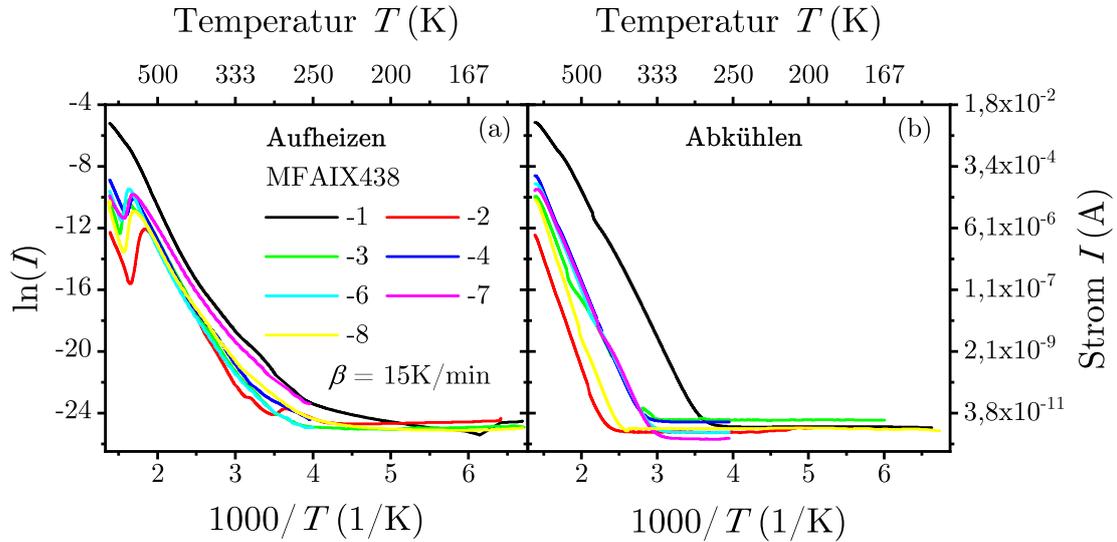


Abbildung 5.44: (a) Thermogramme der Probenserie MFAIX438, aufgenommen mit einer Heizrate von $\beta = 15 \text{ K/min}$ und (b) dazugehörige Abkühlkurven. Die Proben wurden zuvor mit einer Deuteriumlampe für 10 min (MFAIX438-3 nur 5 min) bestrahlt. Probe MFAIX438-1 (schwarz) zeigt ein von den anderen Proben deutlich abweichendes Verhalten.

Abbildung 5.44 zeigt die TSC Spektren der Probenserie MFAIX438 mit den dazugehörigen Abkühlkurven. Die Aufheizkurven beschreiben abgesehen von Probe MFAIX438-1 einen ähnlichen Verlauf. Sie zeigen einen Anstieg des Stroms über das Rauschlevel ab 200 – 250 K. Es folgt ein linearer Anstieg im Arrhenius-Plot und ein TSC Peak bei ca. 530 K, mit darauffolgendem Minimum. Es markiert wiederum den Übergang in die Dunkelstromkurve. Der Absolutstrom am lokalen Minimum unterscheidet sich von dem am lokalen Maximum um 1 – 2 Größenordnungen. Die am TSC Peak fließenden Ströme betragen 1 – 10 μA . Eine systematische Korrelation zwischen Versetzungsdichte und Absolutstrom bzw. Temperatur am TSC Peak ist für Probenserie MFAIX438 nicht zu beobachten.

Herausstehend ist der Verlauf des Thermogramms der Probe MFAIX438-1. Es zeigt größere absolute Ströme und kein lokales Maximum im Kurvenverlauf. Es ist davon auszugehen, dass der TSC Peak aufgrund der hohen Absolutströme (ca. 1 mA bei 725 K) schlichtweg nicht erkennbar ist. Anstelle eines lokalen Maximums ist eine leichte Veränderung der Steigung im Bereich der typischen Peakposition der TSC Kurven für die anderen Proben zu beobachten. Dies legt nahe, dass die dem TSC Peak zugrunde liegende Falle auch hier vorhanden ist.

Die Dunkelmessungen in Abbildung 5.44 (b) zeigen im Arrhenius-Plot alle einen weitgehend linearen Verlauf über fünf bis acht Größenordnungen im Strom. Die aus den Steigungen abgeleiteten Werte für die Aktivierungsenergien betragen $1,1 \pm 0,1$ eV (MFAIX438 ohne MFAIX438-1). Die Kurven sind allerdings deutlich gegeneinander verschoben, d.h. der Absolutstrom für eine gegebene Temperatur kann um bis zu fünf Größenordnungen variieren. Entsprechend unterschiedlich ist auch die Temperatur, ab der der Strom über dem Rauschlevel von ≈ 10 pA liegt. Diese Temperatur variiert zwischen 270 und 500 K. Dabei fällt die Probe MFAIX438-1 besonders aus dem Rahmen. Der Stromanstieg beginnt hier schon bei 270 K, bei Probe MFAIX438-2 dagegen erst bei ca. 400 K. Auffallend ist auch der Stromanstieg der Probe MFAIX438-8. Neben dem späten Beginn bei 380 K verläuft er in der Arrhenius-Darstellung mit etwas größerer Steigung.

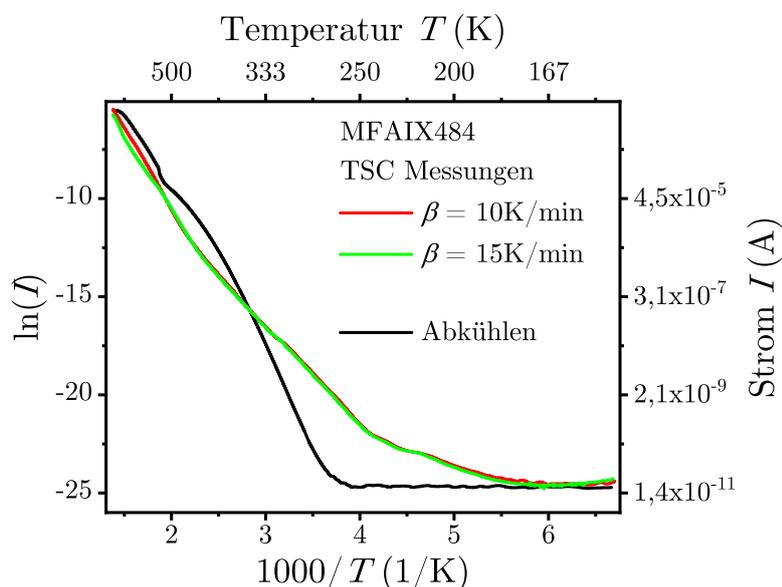


Abbildung 5.45: Thermogramme der Probe MFAIX484 für zwei verschiedene Heizraten, $\beta = 10$ K/min (rot) und $\beta = 15$ K/min (grün) mit Abkühlkurven (schwarz). Die Vorbestrahlungszeit beträgt 5 min.

Abbildung 5.45 zeigt zwei mit den Heizraten $\beta = 10$ und 15 K/min aufgenommene Thermogramme der Probe MFAIX484 sowie eine dazugehörige Dunkelkurve. Trotz der verschiedenen Heizraten ist praktisch kein Unterschied im Verlauf der Kurven erkennbar. Die TSC Spektren zeigen keinerlei lokale Maxima oder Minima. Weiter muss erwähnt werden, dass nur in Teilabschnitten der Kurve lineares Verhalten im Arrhenius-Plot erkennbar ist. Auffallend und ungewöhnlich ist zudem der Verlauf des beim Abkühlen gemessenen Dunkelstroms. Er liegt oberhalb von ca. 350 K über den Stromwerten der TSC Messung.

Um Unterschiede nicht nur innerhalb einer Probenserie sondern auch zwischen den Serien (und MFAIX484) herauszustellen werden im Folgenden die Probenserien anhand einzelner TSC Spektren miteinander verglichen. Abbildung 5.46 (a) zeigt die TSC-Spektren mit Abkühlkurven für die Proben MFAIX394-3, MFAIX438-4 und MFAIX484 in Arrhenius-Auftragung. Zum einfacheren Vergleich der TSC Peaks wurden die Daten der Probe MFAIX394-3 und MFAIX438-4 in (b) zusätzlich linear aufgetragen.

Grundsätzlich steigen alle Kurven beim Erwärmen zunächst an. Der Anstieg beginnt am frühesten bei Probe MFAIX484, dann bei Probe MFAIX438-4 und schließlich bei Probe MFAIX394-3. Dies legt nahe, dass ein Anstieg des Stroms bei tieferen Temperaturen durch eine geringere Kompensation bedingt ist. Für die Abkühlkurven im Dunkeln gilt die gleiche Überlegung.

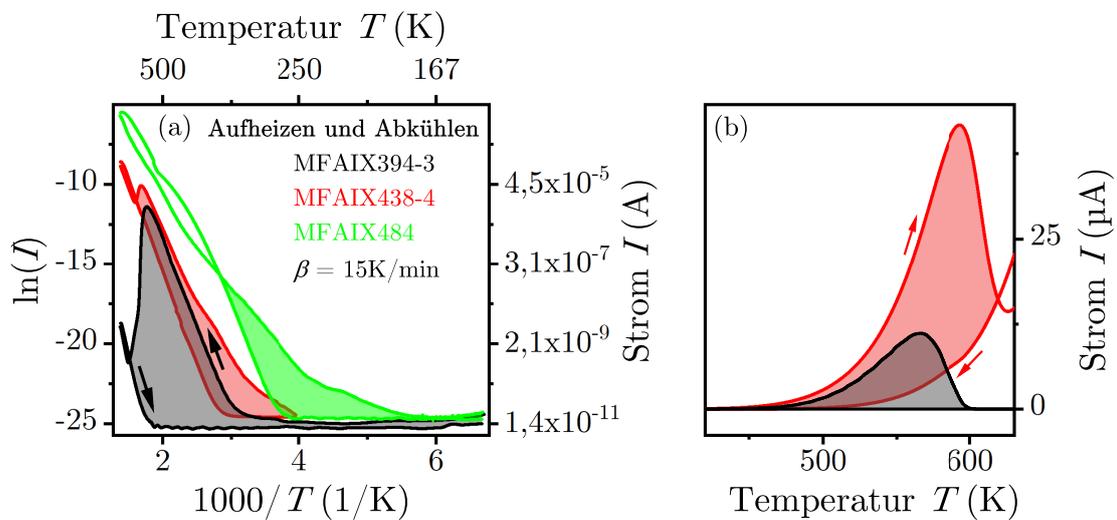


Abbildung 5.46: (a) Vergleich dreier Thermogramme aufgenommen mit einer Heizrate von 15 K/min mit dazugehörigen Abkühlmessungen für je eine Probe jeder Serie und (b) lineare Darstellung der TSC Peaks für zwei der Proben. Die Vorbestrahlungszeit für die Proben MFAIX394-3 und MFAIX438-4 beträgt 10 min, die für Probe MFAIX484 beträgt 5 min.

Betrachtet man die absoluten Ströme bei einer festen Temperatur so findet man einen identischen Trend. Probe MFAIX484 mit der offensichtlich geringsten Kompensation des Bors durch Stickstoffatome zeigt die größten Ströme sowohl für die TSC Kurve als auch für die Abkühlkurve. Mit zunehmender Kompensation treten immer kleinere Ströme auf. Zwischen den drei Probentypen liegen hier bis zu drei Größenordnungen zwischen den TSC Kurven und bis zu sechs Größenordnungen zwischen den Dunkelströmen. Die Position des TSC Peaks zeigt keine eindeutige Korrelation mit dem Kompensationsverhältnis.

Abbildung 5.47 zeigt die TSC Spektren und Abkühlmessungen der Proben MFAIX438-1 und MFAIX484. Probe MFAIX438-1 verhält sich grundlegend anders als alle weiteren

Proben dieser Serie. Dieses Phänomen zieht sich durch verschiedenste Messungen dieser Arbeit.

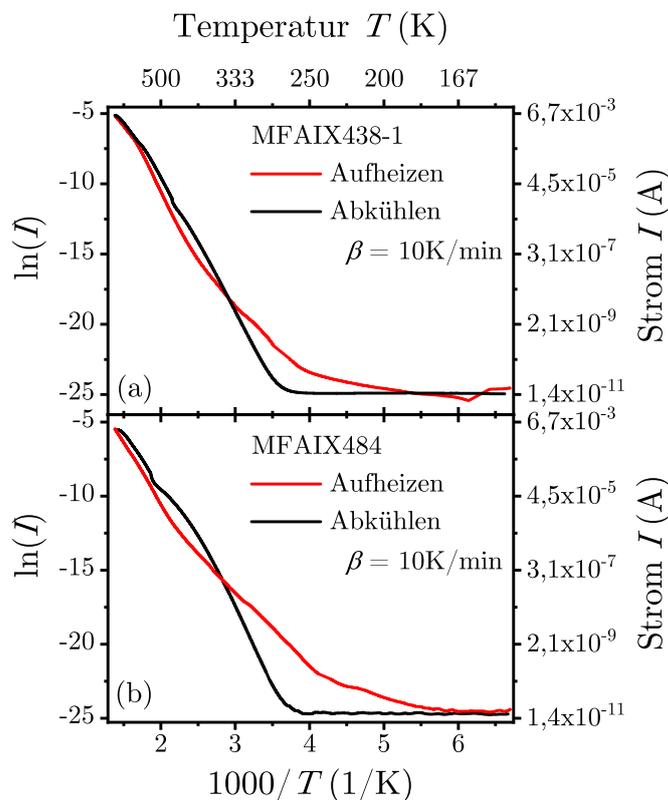


Abbildung 5.47: Vergleich der TSC Messungen und Abkühlkurven von Probe (a) MFAIX438-1 und (b) MFAIX484. Die Heizrate beträgt $\beta = 10\text{K/min}$, die Bestrahlungsdauer 5 (MFAIX484) bzw. 10 min (MFAIX438-1). Beide Messungen zeigen keinen TSC Peak.

Betrachtet man die genannten TSC Spektren im Vergleich, so fällt auf, dass sich beide Messungen sowohl im Verlauf als auch im Bezug auf ihre Absolutwerte stark ähneln. Ihr TSC Anstieg beginnt bei vergleichsweise geringen Temperaturen, außerdem ist kein Peak erkennbar. Weiter verlaufen die Thermogramme in ihrem Anstiegsbereich nicht mit gleichbleibender Steigung. Beide Abkühlkurven zeigen außerdem bei hohen Temperaturen größere Ströme als die dazugehörigen TSC Spektren. Letzterer Effekt lässt sich nicht eindeutig erklären, jedoch kann es sich um ein dynamisches Problem handeln. Nachdem insbesondere Probe MFAIX484 bei Schaltvorgängen mit Röntgenbestrahlung ein recht langsames Einschaltverhalten und ebenso ein langsames Abklingen des Stroms zeigte (vgl. Abb. 5.37) kann die absolute Zeit, die die Probe unter Anliegen von 10 V Spannung bei hoher Temperatur verweilt, den erhöhten Stroms verursachen.

Der vergleichbare Kurvenverlauf der beiden Proben lässt sich über den erhöhten Borgehalt der untersuchten Schichten erklären. Probe MFAIX484 zeigt eine erhöhte Borkonzentration von $N_B \approx 1$ ppb bei einem etwas kleinerem Stickstoffgehalt (vgl. Tab. 5.1).

Beim Kristall MFAIX438 liegt zwar die mittlere Borkonzentration mit 0,42 ppb deutlich niedriger, allerdings wurden in Probenstück MFAIX438-1 bereits in früheren Untersuchungen eine drastische lokale Anreicherung in einer bestimmten Tiefe gefunden (vgl. Abb. 5.15 (b)). Für die Neupräparation war die Probe noch einmal geschliffen worden, so dass diese Schicht beim Aufbringen der Kammstrukturen sehr nahe bzw. direkt an der Oberfläche lag, was durch einen mit der Boranreicherung korrelierten Peak des SiV^- PL Signals auch experimentell bewiesen werden konnte. Damit lässt sich das ähnliche Verhalten zu Probe MFAIX484 schlüssig erklären. Die Stickstoffkonzentration ($0,29 \pm 0,1$ ppb) ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit der in Probe MFAIX484 ($0,35 \pm 0,1$ ppb).

5.8.2 Aktivierungsenergie

Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, gibt es zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die thermische Befreiung der Ladungsträger aus den Fallen mittels Analyse der TSC Peaks zwei unterschiedliche Herangehensweisen. Die alternativen Methoden „initial rise“ und „heating rates“ werden deshalb im Folgenden auf die verschiedenen Messreihen angewendet und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen. Dabei ist bei einigen Datensätzen nur eine der beiden Methoden sinnvoll anwendbar.

Abbildung 5.48 zeigt die 4, mit verschiedenen Heizraten aufgenommenen, Thermogramme der Probe MFAIX394-3. Am größten Peak (3. Peak) ist die Heizratenabhängigkeit der Peakposition wie sie der „heating rates“ Methode zugrunde liegt gut erkennbar. Mit zunehmender Heizrate ist eine Vermischung der Peaks zu beobachten. Die mit 15 K/min aufgenommene Messkurve (blau) zeigt nur noch zwei Peaks. Der nahe der Raumtemperatur auftretende Peak (grau abgebildet) zeigt zudem eine abweichende Peakform und wurde für die Auswertung nicht berücksichtigt.

Die Temperaturen an den Peakmaxima werden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels „heating rates“ Methode in der Form $\ln(T_m^2/\beta)$ als Funktion von $1/T_m$ aufgetragen. Die Steigung und damit die Aktivierungsenergie wird schließlich mittels linearer Regression bestimmt. Abbildung 5.49 zeigt die Daten mit dem dazugehörigen linearen Fits zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

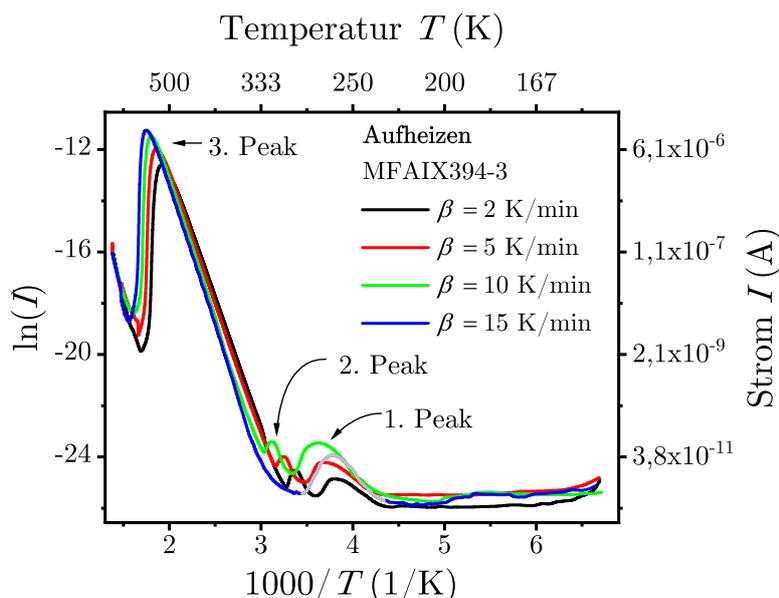


Abbildung 5.48: Thermogramme der Probe MFAIX394-3, aufgenommen für vier verschiedene Heizraten nach 5 min UV Bestrahlung und dargestellt in Arrhenius-Plots. Der grau markierte Peak der Messung bei $\beta = 15$ K/min wird bei der nachfolgenden Auswertung nicht berücksichtigt.

Für den ersten und zweiten Peak ergeben sich ohne Einbeziehung der 15 K/min Messung, Aktivierungsenergien von $\Delta E = 740 \pm 93$ meV und $\Delta E = 496 \pm 40$ meV. Der dritte Peak liefert unter Einbeziehung aller Heizraten eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = 948 \pm 125$ meV.

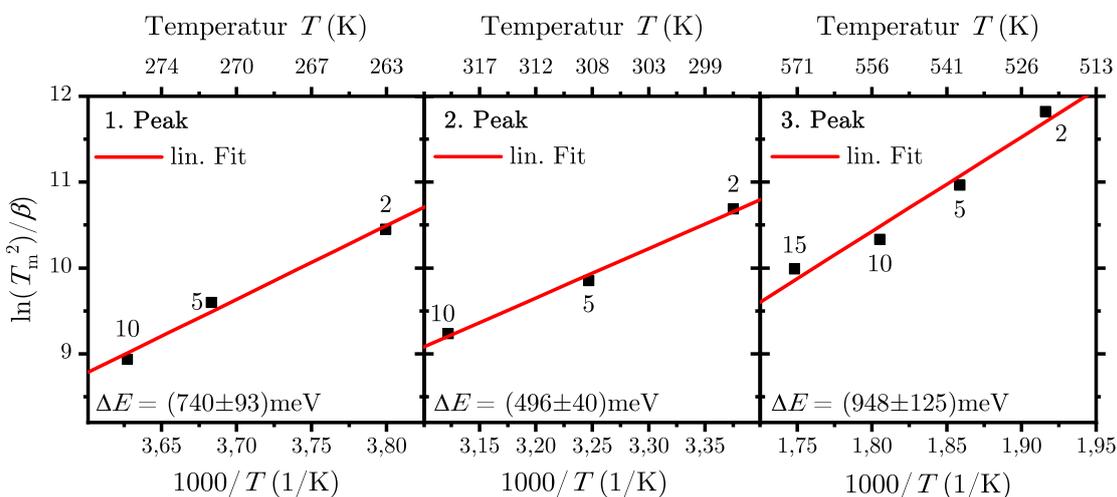


Abbildung 5.49: Auftragung der TSC Peakdaten aus Abbildung 5.48 als $\ln(T_m^2/\beta)$ über der inversen Temperatur $1000/T$. Die Darstellung ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergien aus den Peakmaxima für verschiedene Heizraten. Die Zahlen neben den Datenpunkten geben die Heizrate β in K/min an.

Alternativ kann die Aktivierungsenergie des dritten TSC Peaks auch mittels „initial rise“ Methode bestimmt werden. Der Anstieg zeigt in diesem Fall einen genügend langen linearen Anstiegsbereich im Arrhenius-Plot. Man erhält eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = 0,88 \pm 0,03$ eV, also eine Energie im Fehlerbereich des Werts der „heating rates“ Methode. Die dazugehörige Messung zur Vergleichbarkeit der Messdaten findet sich in Anhang A.4.

Abbildung 5.50 zeigt verschiedene Thermogramme der Proben MFAIX438-2. Die Auswertung der kleineren Peaks im Bereich ab 300 K ist, wegen mangelnder Zuordenbarkeit sowie keinem ausreichend langen linearen Abschnitt in Arrhenius-Darstellung, mit keiner der beiden Methoden sinnvoll.

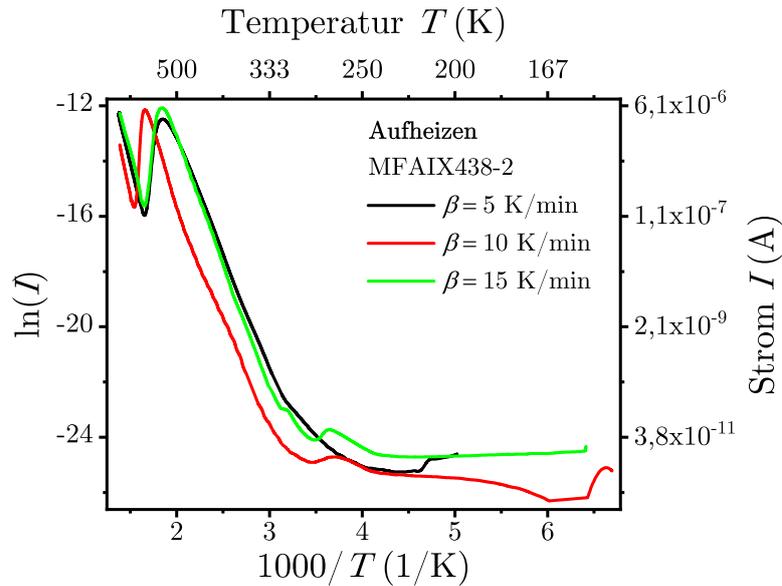


Abbildung 5.50: Thermogramme der Probe MFAIX438-2 in Arrhenius-Auftragung, aufgenommen für drei verschiedene Heizraten nach fünf minütiger Bestrahlung.

Die Auswertung der Aktivierungsenergien beschränkt sich hier daher auf das lokale Maximum oberhalb von 500 K. Da die Variation der Peakmaxima mit der Heizrate keine sinnvolle Abhängigkeit zeigt, wurde zur Analyse die „initial rise“ Methode gewählt. Man erhält die Aktivierungsenergien $\Delta E = 1,05$, $0,70$ und $0,98$ eV für die Heizraten $\beta = 5$, 10 und 15 K/min. Im Mittel ergeben sich damit $0,91 \pm 0,18$ eV. Für Probe MFAIX438-4 (vgl. Abb. A.4) erhält auf gleiche Weise $0,79 \pm 0,03$ eV. Beide Werte liegen damit im Bereich des Fehlers der an MFAIX438-4 bestimmten Aktivierungsenergie von $0,76 \pm 0,21$ eV aus der „heating rates“ Methode.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die Aktivierungsenergie für den Hauptpeak der TSC Spektren der Probenserien MFAIX394 und MFAIX438 um den Wert $\Delta E = 0,85$ eV

streut. In einigen Proben können zusätzlich Peaks mit Aktivierungsenergien von 0,74 und 0,5 eV bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden.

Für die Aktivierungsenergien der Dunkelströme dieser beiden Probenserien ergibt sich ein Mittelwert von $\Delta E = 1,19 \pm 0,15$ eV. Dabei wurden die Werte der beiden Proben MFAIX394-4 und MFAIX438-1 aus den oben beschriebenen Gründen nicht berücksichtigt. Auch hier steht eine schlüssige Erklärung noch aus. Ein Einfluss der Versetzungsdichte auf die verschiedenen Ergebnisse konnte nicht gefunden werden.

Abbildung 5.51 zeigt ein Thermogramm der Probe MFAIX484. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten TSC Messungen wurde hier der Dunkelstrom vor der Bestimmung von Aktivierungsenergien subtrahiert.

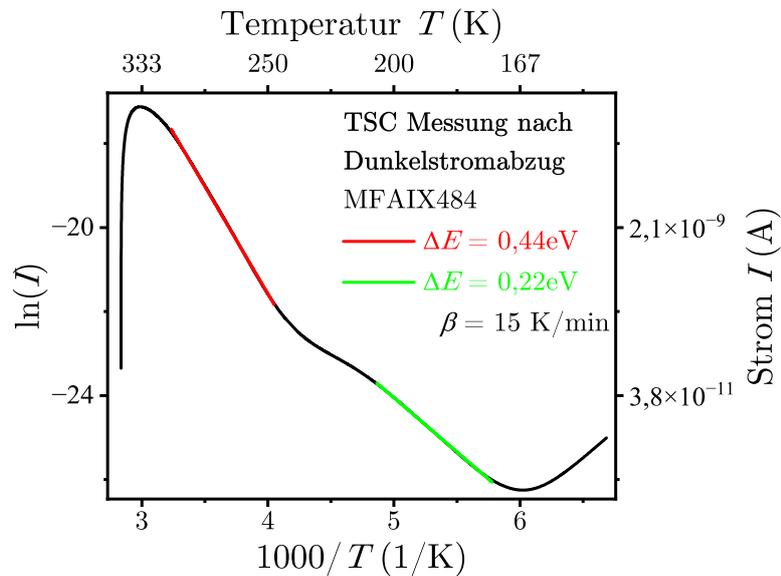


Abbildung 5.51: Thermogramm der Probe MFAIX484 nach Abzug des Dunkelstroms, aufgenommen nach 5 min UV Bestrahlung und mit einer Heizrate von $\beta = 15 \text{ K/min}$. Die farbige markierten Kurvenabschnitte entsprechen Aktivierungsenergien von $\Delta E = 0,44$ und $0,22 \text{ eV}$.

Die Kurve zeigt zwei, in der gewählten Darstellung, lineare Abschnitte. Mittels „initial rise“ Methode konnten die Aktivierungsenergien $\Delta E = 0,22$ und $0,44 \text{ eV}$ aus der Steigung in Arrhenius-Plot bestimmt werden. Letztere kommt der Aktivierungsenergie von Bor ($\Delta E_{\text{B}} = 0,37 \text{ eV}$ [38]) recht nahe. Erste Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass beide Aktivierungsenergien mit der Löcheremission von Borakzeptoren zusammenhängen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den strukturellen und chemischen Eigenschaften von Defekten und ihrem Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Diamant. Die Arbeit schließt an Vorarbeiten meines Vorgängers Michael Mayr [3] an. Er hatte die von Martin Fischer auf Ir/YSZ/Si(001) gewachsenen Kristalle in horizontale Scheiben geschnitten, hinsichtlich SiV Lumineszenz sowie Versetzungsdichte charakterisiert und die an der GSI gemessenen Daten zur Ladungsträgersammelausbeute (CCE) ausgewertet. Diese Proben stellen eine einmalige Serie von vier bzw. acht Kristallen, geschnitten aus einem Wafer mit einer systematischen Variation der Versetzungsdichte, dar. Sie wurden für alle Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet und dazu mehrfach mit neuen und modifizierten Elektroden versehen.

Die vorhandenen Daten wurden zunächst durch die Bestimmung von Borkonzentrationen mittels CL sowie Stickstoffkonzentrationen mittels EPR ergänzt. Dabei war es für beide Methoden notwendig an die derzeitigen absoluten Grenzen der Nachweisempfindlichkeit zu gehen, um Konzentrationen von $0,1 - 1$ ppb zu messen. Diese Empfindlichkeit wurde zum einen durch die Erweiterung des vorhandenen CL Aufbaus um einen Heliumkryostaten ermöglicht. Zum anderen wurden die EPR Messungen in Warwick unter Nutzung des „rapid passage“ Konzepts durchgeführt. Im nächsten Schritt wurden die PL Messungen des SiV⁻ Zentrums mittels Infrarot-Absorptionsmessungen absolut kalibriert. Durch Kombination all dieser Informationen konnten sowohl die CCE Daten von der GSI als auch die Pump-Probe Experimente (LITG und IA) durchgeführt von Patrick Ščajev in Vilnius sinnvoll interpretiert werden. Die Modellierung erlaubte die Extraktion von Querschnitten für den Einfang von Löchern und Elektronen durch geladene Defekte sowie für den Elektroneneinfang durch Versetzungen. Ebenso konnte die Erniedrigung der Bindungsenergie von Exzitonen durch die inhomogenen Felder in der Umgebung von Versetzungen erklärt und schlüssig beschrieben werden.

Für die im weiteren geplanten Photostrommessungen wurde zunächst das Problem des Photoconductive Gain in Diamant, über das in einer Vielzahl von Publikationen ohne Angabe einer schlüssigen Interpretation berichtet wird, theoretisch betrachtet. Die zuvor experimentell bestimmten Einfangquerschnitte und Lebenszeiten dienten dabei als Inputparameter für unser Modell zur Beschreibung des Photoconductive Gains in Diamant. Basierend auf den Punktdefekten Bor und Stickstoff als alleinige elektronisch aktive Defekte in Diamant können damit Gain Werte bis $\approx 10^6$ plausibel

erklärt werden. Der berechnete Gain Wert hängt dabei primär vom Verhältnis dieser beiden Punktdefektkonzentrationen, beschrieben durch das Kompensationsverhältnis, ab. Ergänzend liefert das Modell plausible Zusammenhänge für die Veränderung des Gains bei der Variation probentypischer (z.B. Probendicke) oder messtechnischer (z.B. Messspannung) Parameter. Das Verständnis über das Zustandekommen von Gain beruht dabei auf der Nachlieferung von mindestens einer Sorte von Ladungsträgern durch geeignete Elektroden. Nach der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Bestrahlung werden die Ladungsträger durch Anlegen einer Messspannung aus dem Diamant abgesaugt. Elektronen werden dabei bevorzugt eingefangen. Um die Neutralität des Kristalls zu gewährleisten, müssen folglich Löcher wieder injiziert werden. Dies erklärt den sehr großen Stromfluss einiger Proben, der sich alleine durch die Konzentration der erzeugten Ladungsträger (Paarerzeugungsrate) nicht erklären lässt.

Photostrommessungen an heteroepitaktischem Diamant unter und nach Röntgenbestrahlung dienen als Grundlage zur Evaluation unseres Modells. Die Strommessungen an beiden Probenreihen und einer Einzelprobe liefern bei Kenntnis der exakten Dosisleistung Werte für den Gain. Die untersuchten Proben sind aufgrund ihrer verschiedenen Punktdefektkonzentrationen (Bor und Stickstoff) unterschiedlich kompensiert. Das Modell zur Beschreibung des Photoconductive Gain liefert gute Vorhersagen für Proben mit geringer Kompensation und damit erhöhter Dunkelleitfähigkeit. Bei stark kompensierten Proben, gleichbedeutend mit einem Stickstoffüberschuss, spielen die weiteren Defekte eine entscheidende Rolle für die tatsächlichen Photoströme. Besonders schwach kompensierte Diamantproben zeigen außerdem sehr langsam abklingende Photoströme nach der Bestrahlung. Dies erklärt sich durch die am zuvor positiv geladenen Stickstoff gefangenen Elektronen. Um den Ausgangszustand wieder zu erreichen d.h. die weitgehende Kompensation aller Boratome durch eine identische Menge an Stickstoffatomen, so dass beide in ionisierter Form vorliegen, müssen Löcher stets wieder injiziert werden bis sie an einem neutralen Stickstoffatom eingefangen werden und dieses in N^+ überführen. Der im Vergleich zu geladenen Defekten um mehrere Größenordnungen kleinere Einfangquerschnitt ungeladener Fallen verursacht dabei die langen Abklingzeiten.

Ein vergleichbares Abklingverhalten konnte auch in Form einer Dämpfung in SAW Messungen an Diamant beobachtet werden. Da es sich um eine kontaktlose Messung handelt wurde unser früheres Modell, das auf Ladungsträgerextraktion und -injektion basierte, entsprechend modifiziert. Auf diese Weise konnte die strahlungsinduzierte Leitfähigkeitsänderung als Funktion des Kompensationsverhältnisses in einer Probe ohne den Einfluss von Ladungsträgertransport, modelliert werden.

Die zu Beginn analysierten Messungen zur Ladungsträgersammelausbeute lieferten Informationen über den Einfang von Ladungsträgern durch Fallen. Im letzten Teil

der Arbeit sollte TSC eingesetzt werden, um weitere Fallenzustände zu identifizieren und in Form der Aktivierungsenergie auch deren Tiefe zu bestimmen. Wie bei den Photostrommessungen zeigte sich erneut, dass die Thermogramme durch das Kompensationsverhältnis entscheidend bestimmt werden. Signale, die mit Borakzeptoren korreliert werden können, wurden gemessen. Ein dominanter Peak mit einer Aktivierungsenergie von 0,85 eV konnte identifiziert aber bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Weitere Fallen mit kleineren Aktivierungsenergien wurden in einzelnen Proben gemessen. Ein Beitrag von versetzungskorrelierten Fallen konnte nicht beobachtet werden. Numerische Simulationen, die in Zukunft weitergeführt werden sollen, wurden begonnen, um die TSC Daten aufbauend auf den Ratengleichungen des Modells zum Photoconductive Gain zu beschreiben.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten bislang einzigartigen Diamantkristalle wurden über viele Tage unter konstanten höchstreinen Prozessbedingungen in Hochleistungsplasmanlagen gewachsen. Sie erlaubten erstmals die Präparation von Probenserien mit systematischer Variation von Versetzungen und deren Untersuchung mit verschiedensten Methoden. Die erzielten Erkenntnisse sind von hoher Relevanz sowohl für die weitere Optimierung der Kristallqualität wie auch für potentielle Anwendungen in der Hochleistungselektronik im Zusammenhang mit der Energiewende oder als Detektoren in der Hochenergiephysik.

A Anhang

A.1 Liste der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ATR	A ttenuated T otal R eflectance
AFM	A tomic F orce M icroscope
BEN	B ias E nhanced N ucleation
CCE	C harge C ollection C fficiency
CVD	C hemical V apour D eposition
CL	C athodoluminescence
EDX	E nery D ispersive X -ray Spectroscopy
ESR	E lektronenspinresonanz
EPR	E lectron P aramagnetic R esonance,
HPHT	H igh P ressure H igh T emperature
HR-XRD	H igh- R esolution X - R ay D iffraction
IA	I nduced A bsorption
IBI-BLG	I on B ombardment I nduced - B uried L ateral G rowth
IDT	I nterdigital T ransducers
LITG	L ight I nduced T ransient G rating
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
MWPCVD	M icrowave P lasma E nhanced C hemical V apor D eposition
PC	P hotocurrent
PL	P hotoluminescence
PPC	P ersistent P hotoconductivity
RBS	R utherford B ackscattering S pectroscopy
REM	R asterelektronenmikroskop
RIE	R eactive I on E tching
SAW	S urface A coustic W aves
SEM	S canning E lectron M icroscope
SIMS	S ekundärionen- M assenspektrometrie
TCT	T ransient C urrent T echnique
TOF	T ime o f F light
TSC	T hermally S timulated C urrent
TSP	T hermally S timulated P rocess
YSZ	Y tria S tabilized Z irconia
2DHG	T wo D imensional H ole G as
XRF	X - R ay F luorescence

A.2 Materialgrößen von Diamant

Größe	Wert
Bravais-Gitter [8]	kubisch-flächenzentriert
Raumgruppe [8]	$Fd\bar{3}m$
Atome in der Einheitszelle [8]	8
Gitterparameter [7]	$a = 3,5668 \text{ \AA}$
Bindungswinkel [8]	$109^\circ 28'$
Atomdichte [151]	$1,77 \times 10^{23}$
Dichte [7]	$3,514 \text{ g cm}^{-3}$
Wärmeleitfähigkeit (80 K) [204]	$< 1,5 \times 10^4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (RT) [204]	$\approx 2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeausdehnungskoeffizient (RT) [7]	$1,06 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Härte nach Vickers [205]	79,7 GPa
Paarerzeugungsenergie [151]	13 eV
Direkte Bandlücke [83]	7,5 eV
Indirekte Bandlücke [206]	5,47 eV
Dielektrizitätskonstante [151]	5,7
Durchbruchfeldstärke [206]	10^7 V cm^{-1}
Spezifischer Widerstand [7]	$10^{14} - 10^{16} \text{ \Omega cm}$
Optischer Brechungsindex [7]	2,43
Löcher Beweglichkeit [83]	$3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Elektronen Beweglichkeit [83]	$4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Sättigungs-Driftgeschwindigkeit (h^+) [207]	$1,4 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$
Sättigungs-Driftgeschwindigkeit (e^-) [207]	$1,9 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$
Aktivierungsenergie von Bor [38]	0,37 eV
Aktivierungsenergie von Phosphor [38]	0,59 eV
Aktivierungsenergie von Stickstoff [77]	1,7 eV
SAW Geschwindigkeit [206]	$1,2 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$

A.3 Dosisleistung - Tabellen und Datenblätter

PTW-Ionisationskammer [149]

Therapy Detectors



0.02 cm³ Soft X-Ray Chamber

Type 23342

Thin window plane parallel chamber for dose measurements in superficial radiation therapy

Features

- ▶ Ultra thin entrance window
- ▶ For low-energy photons from 15 kV to 70 kV
- ▶ Sensitive volume 0.02 cm³, vented to air
- ▶ Radioactive check device (option)

The 23342 soft X-ray chamber is the golden standard for absolute dose measurements in low-energy photon beams as used in superficial radiation therapy. Correction factors needed for the determination of absorbed dose to water are available. The chamber is designed for the use in solid state phantoms.

Specification

Type of product	vented plane parallel ionization chamber acc. IEC 60731
Application	absolute dosimetry in low-energy photon beams
Measuring quantities	absorbed dose to water, air kerma, exposure
Reference radiation quality	30 kV, HVL 0.37 mm Al (T30)
Nominal sensitive volume	0.02 cm ³
Design	not waterproof, vented
Reference point	in chamber center of entrance foil underside
Direction of incidence	perpendicular to chamber plane
Nominal response	1 nC/Gy
Long-term stability	≤ 1 % per year
Chamber voltage	300 V nominal ± 500 V maximal
Directional response	≤ ± 1 % for chamber tilting up to ± 20°
Leakage current	≤ ± 10 fA
Cable leakage	≤ 1 pC/(Gy·cm)

Materials and measures:

Entrance foil	0.03 mm PE
Total window area density	2.76 mg/cm ²
Sensitive volume	radius 2.55 mm depth 1 mm
Electrode	radius 1.5 mm

Ion collection efficiency at nominal voltage:

Ion collection time	22 μs
Max. dose rate for ≥ 99.5 % saturation	188 Gy/s
≥ 99.0 % saturation	375 Gy/s
Max. dose per pulse for ≥ 99.5 % saturation	2.8 mGy
≥ 99.0 % saturation	5.6 mGy

Useful ranges:

Chamber voltage	± (100 ... 400) V
Radiation quality	(15 ... 70) kV X-rays
Field size	(1 x 1) cm ² ... (40 x 40) cm ²
Temperature	(10 ... 40) °C (50 ... 104) °F
Humidity	(20 ... 80) %, max 20 g/m ³
Air pressure	(700 ... 1060) hPa

Ordering Information

TN23342 Soft X-ray chamber 0.02 cm³, connecting system BNT

TW23342 Soft X-ray chamber 0.02 cm³, connecting system TNC

TM23342 Soft X-ray chamber 0.02 cm³, connecting system M

Options

T48010 Radioactive check device ⁹⁰Sr

T23238 Chamber holding device for check device

Kalibrierschein Sensor

KALIBRIERSCHEIN
Nr. 200316201



PTW Freiburg GmbH, Lörracher Str. 7, 79115 Freiburg, Germany ☎ +49-(0)761-49055-0 FAX +49-(0)761-49055-70 E-Mail info@ptw.de

Kalibriergegenstand

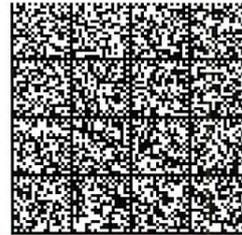
Strahlungsdetektor

Detektor **[REF] TN23342W [SN] 002878**
Detektortyp Ionisationskammer

Hersteller PTW-Freiburg

Auftraggeber Universität Augsburg
Dr. Schreck - Prof. Dr. Stritzker
Universitätsstraße 1
86135 Augsburg

Auftragsnr. AU2002358
Datum 31.07.2020



Ergebnis der Kalibrierung

Messgröße Wasserenergiedosis (D_w)
Detektor-Kalibrierfaktor $N_{D,w} = 1,650 \cdot 10^9 \text{ Gy} / \text{C}$

Strahlungsqualitätskorrektur	Strahlen-Qualität	Korrekturfaktor k_Q	Unsicherheit
	TW 70	0,966	3,3 %
	TW 50	0,981	3,3 %
	TW 30	1,000	3,3 %
	TW 15	0,996	3,3 %

Referenzbedingungen
Strahlungsqualität: TW 30
Umgebungstemperatur: 293,2 K (20°C)
Luftdruck: 1013,25 hPa
Relative Luftfeuchte: 50%
Kammerspannung/Polarität: + 300 V
Potential an Innenseite Eintrittsfenster: 0 V
Potential an der zentralen Elektrode: - 300 V
Sättigungseffizienz: 100 %

Kalibrierdatum **07.08.2020**

Freiburg, den 10.08.2020

PTW-Freiburg
Physikalisch-Technische
Werkstätten Dr. Pöchlau GmbH

Seite 1 / 2

(Unterschrift)

Keithley 6517B - Floating current measurement [208]

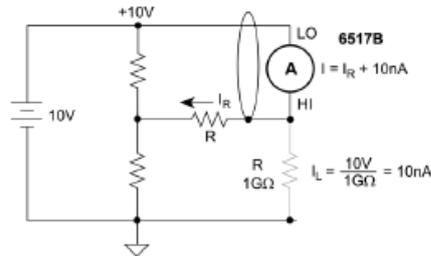
Floating current measurements

As discussed previously, guarding uses a conductor at essentially the same potential as the sensitive input to drastically reduce leakage currents in high impedance test circuits. No current can flow when there is a 0 V drop across a leakage resistance.

For floating current measurements, ammeter input low is used as the guard since it totally surrounds sensitive input high (through the input triaxial cable) and it is at nearly the same potential as input high. In reality, the ammeter drops <1 mV and is known as the voltage burden.

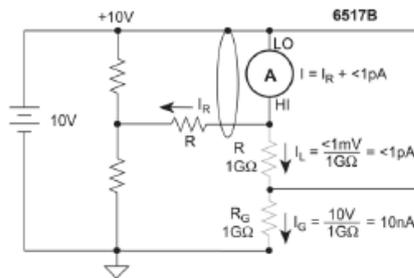
The following figure shows an unguarded floating current measurement in a high impedance circuit. The goal is to measure the current (I_R) through resistor R. However, a leakage path (R_L) exists from ammeter input LO to test circuit common. Since the ammeter drops < 1 mV, approximately 10 V is dropped by R_L . The current through R_L is approximately 10 nA ($10 \text{ V}/1 \text{ G}\Omega = 10 \text{ nA}$). Thus, the current that is measured by the Model 6517B is the sum of the two currents ($I = I_R + 10 \text{ nA}$). Obviously, if I_R is a low-level current, the 10 nA leakage current corrupts the measurement.

Figure 41: Floating current measurements - unguarded



The following figure shows the guarded version of the same circuit. Notice that the only difference is that the connections to the electrometer are reversed. Resistor R_L now represents the leakage from ammeter input HI to ammeter input LO, and resistor R_G represents the leakage from ammeter input LO (guard) to test circuit common. As previously mentioned, the ammeter drops < 1 mV. It then follows that there is a < 1 mV drop across R_L . Thus, the current through R_L is < 1 pA ($< 1 \text{ mV}/1 \text{ G}\Omega = < 1 \text{ pA}$). The current that is measured by the Model 6517B is the sum of the two currents ($I = I_R + < 1 \text{ pA}$). The use of guarding reduced the leakage current from 10 nA to < 1 pA. Note that the 10 nA leakage current (I_G) from ammeter input LO to test circuit low still exists, but it is of no consequence since it is not measured by the Model 6517B.

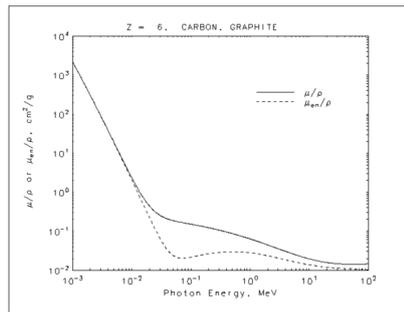
Figure 42: Floating current measurements - guarded



NIST-Tabellen [150]

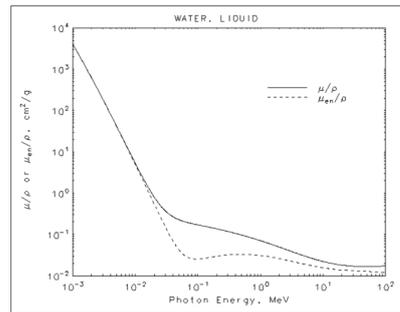
Carbon, Graphite
Z = 6

Energy (MeV)	μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)
1.00000E-03	2.211E+03	2.209E+03
1.50000E-03	7.002E+02	6.990E+02
2.00000E-03	3.026E+02	3.016E+02
3.00000E-03	9.033E+01	8.963E+01
4.00000E-03	3.778E+01	3.723E+01
5.00000E-03	1.912E+01	1.866E+01
6.00000E-03	1.095E+01	1.054E+01
8.00000E-03	4.576E+00	4.242E+00
1.00000E-02	2.373E+00	2.078E+00
1.50000E-02	8.071E-01	5.627E-01
2.00000E-02	4.420E-01	2.238E-01
3.00000E-02	2.562E-01	6.614E-02
4.00000E-02	2.076E-01	3.343E-02
5.00000E-02	1.871E-01	2.397E-02
6.00000E-02	1.753E-01	2.098E-02
8.00000E-02	1.610E-01	2.037E-02
1.00000E-01	1.514E-01	2.147E-02
1.50000E-01	1.347E-01	2.449E-02
2.00000E-01	1.229E-01	2.655E-02
3.00000E-01	1.066E-01	2.870E-02
4.00000E-01	9.546E-02	2.950E-02
5.00000E-01	8.715E-02	2.969E-02
6.00000E-01	8.058E-02	2.956E-02
8.00000E-01	7.076E-02	2.885E-02
1.00000E+00	6.361E-02	2.792E-02
1.25000E+00	5.690E-02	2.669E-02
1.50000E+00	5.179E-02	2.551E-02
2.00000E+00	4.442E-02	2.345E-02
3.00000E+00	3.562E-02	2.048E-02
4.00000E+00	3.047E-02	1.849E-02
5.00000E+00	2.708E-02	1.710E-02
6.00000E+00	2.469E-02	1.607E-02
8.00000E+00	2.154E-02	1.468E-02
1.00000E+01	1.959E-02	1.380E-02
1.50000E+01	1.698E-02	1.258E-02
2.00000E+01	1.575E-02	1.198E-02



Water, Liquid

Energy (MeV)	μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)
1.00000E-03	4.078E+03	4.065E+03
1.50000E-03	1.376E+03	1.372E+03
2.00000E-03	6.173E+02	6.152E+02
3.00000E-03	1.929E+02	1.917E+02
4.00000E-03	8.278E+01	8.191E+01
5.00000E-03	4.258E+01	4.188E+01
6.00000E-03	2.464E+01	2.405E+01
8.00000E-03	1.037E+01	9.915E+00
1.00000E-02	5.329E+00	4.944E+00
1.50000E-02	1.673E+00	1.374E+00
2.00000E-02	8.096E-01	5.503E-01
3.00000E-02	3.756E-01	1.557E-01
4.00000E-02	2.683E-01	6.947E-02
5.00000E-02	2.269E-01	4.223E-02
6.00000E-02	2.059E-01	3.190E-02
8.00000E-02	1.837E-01	2.597E-02
1.00000E-01	1.707E-01	2.546E-02
1.50000E-01	1.505E-01	2.764E-02
2.00000E-01	1.370E-01	2.967E-02
3.00000E-01	1.186E-01	3.192E-02
4.00000E-01	1.061E-01	3.279E-02
5.00000E-01	9.687E-02	3.299E-02
6.00000E-01	8.956E-02	3.284E-02
8.00000E-01	7.865E-02	3.206E-02
1.00000E+00	7.072E-02	3.103E-02
1.25000E+00	6.323E-02	2.965E-02
1.50000E+00	5.754E-02	2.833E-02
2.00000E+00	4.942E-02	2.608E-02
3.00000E+00	3.969E-02	2.281E-02
4.00000E+00	3.403E-02	2.066E-02
5.00000E+00	3.031E-02	1.915E-02
6.00000E+00	2.770E-02	1.806E-02
8.00000E+00	2.429E-02	1.658E-02
1.00000E+01	2.219E-02	1.566E-02
1.50000E+01	1.941E-02	1.441E-02
2.00000E+01	1.813E-02	1.382E-02



A.4 Driftgeschwindigkeit

Elektronen und Löcher haben in Diamant eine von der angelegten Feldstärke abhängige Geschwindigkeit. Es liegt kein ohmsches Verhalten vor, da die Mobilität mit zunehmender Feldstärke abnimmt. Bei niedrigen Feldstärken ist die Abweichung zum linearen Verhalten klein und lediglich durch akustische Phononen beeinflusst. Bei höheren Driftgeschwindigkeiten kommen optische Phononen hinzu, was zu einem stärkeren sublinearen Verhalten der Mobilitäten als Funktion des elektrischen Felds führt.

Die Driftgeschwindigkeit in Diamant kann allgemein wie in Caughey 1967 [209] beschrieben werden,

$$v = v_{\text{sat}} \frac{\frac{E}{E_c}}{\left(1 + \left(\frac{E}{E_c}\right)^\beta\right)^{\frac{1}{\beta}}}. \quad (\text{A.1})$$

Aus Messungen für Diamant konnte Pomorski 2008 [210] die Fitparameter E_c und β bestimmen. Tabelle A.1 zeigt die bestimmten Werte.

Table 6.1: Charge carrier transport parameters of scCVD-DDs obtained from fits to the experimental TCT data.

	E_c [kV/cm]	μ_0 [cm ² /Vs]	v_{sat} [cm/s]	β
electrons	5.779 ± 0.772	4551 ± 500	$(2.63 \pm 0.2) \times 10^7$	0.42 ± 0.01
holes	5.697 ± 0.529	2750 ± 70	$(1.57 \pm 0.14) \times 10^7$	0.81 ± 0.01

holes $R^2 = 0.999$, electrons $R^2 = 0.998$

Abbildung A.1: Tabelle mit Werten und Größen [210].

Aus Gleichung A.1 ergibt sich mit diesen Werten ein sub-lineares Verhalten der Driftgeschwindigkeit als Funktion des elektrischen Felds [210]. Abbildung A.2 zeigt den Verlauf der Kurve.

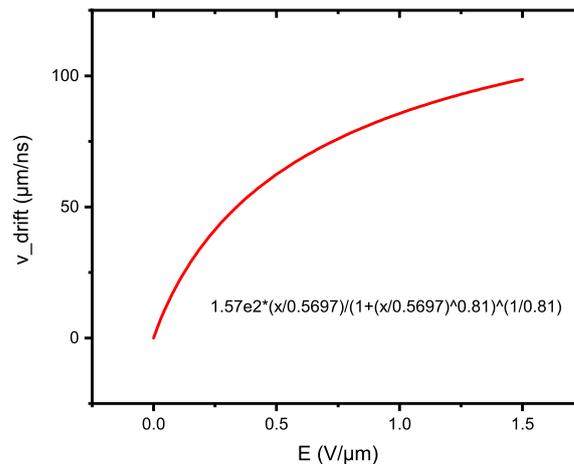


Abbildung A.2: Ausgabe der Fitfunktion mit Werten aus Tabelle A.1.

A.5 Reproduzierbarkeit der TSC Untersuchungen

Abbildung A.3 zeigt TSC Dunkelkurven ohne vorherige Bestrahlung. Die Daten wurden an den Probe MFAIX438-2 und MFAIX438-6 aufgenommen. Der Verlauf der Kurven beider Proben unterscheidet sich in der Starttemperatur des, in der gewählten Darstellung, linearen Anstiegs.

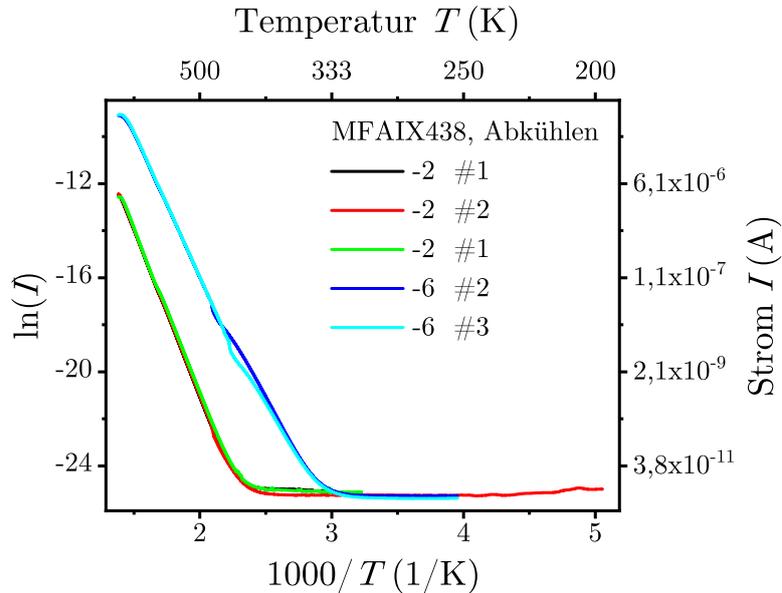


Abbildung A.3: Exemplarischer Vergleich mehrerer Abkühlmessungen ohne vorheriger Bestrahlung. Die Messungen an zwei Proben der Serie MFAIX438 belegen die Reproduzierbarkeit der Messdaten, insbesondere die universale Nutzbarkeit einer Abkühlkurve für verschiedene Aufheizkurven einer Probe.

Der Kurvenverlauf der Abkühlkurven je einer Probe ist stets identisch. Daraus kann man schließen, dass die Bedingungen bei der vorangehenden TSC Messung (Bestrahlungszeit, Heizrate) nicht relevant für den Verlauf der nachfolgenden Abkühlkurven sind. Weiter bedeutet dies, dass nach Erreichen der maximalen Messtemperatur (725 K) alle Fallen geleert sind. Diese Aussage wird zudem durch die Tatsache gestützt, dass die aufgenommenen TSC Spektren (vgl. Kap. 5.8.1) ab einer hinreichend großen Temperatur den gleichen Verlauf wie die dazugehörige Abkühlkurven zeigen. Letztlich kann daraus der Schluss gezogen werden, dass für jede Probe nur eine Abkühlkurve beginnend bei 725 K zur Auswertung benötigt wird.

Die Auswertung der Aktivierungsenergie kann mit zwei verschiedenen Methoden, der sogenannten „initial rise“ und der „heating rates“ Methode durchgeführt werden. Die über die Steigung im Arrhenius-Plot ermittelte Aktivierungsenergie aus Thermogrammen, die mit verschiedener Heizrate aufgenommen wurden, liegen im Fehlerbereich der Aktivierungsenergie aus der „heating rates“ Methode.

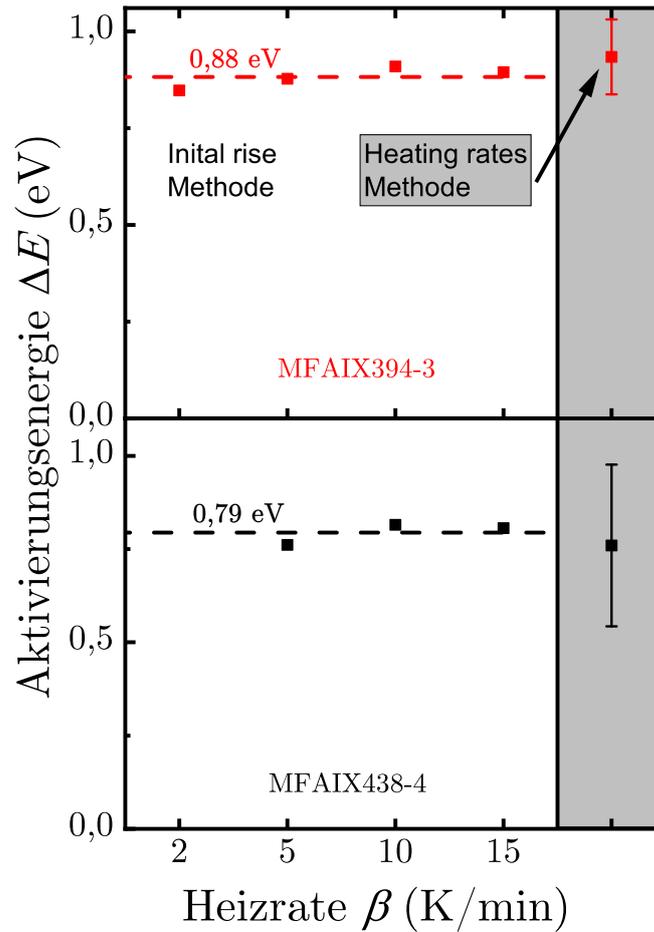


Abbildung A.4: Vergleich der mittels „initial rise“ und „heating rates“ Methode bestimmten Aktivierungsenergien. Die Aktivierungsenergie wurde an den Proben MFAIX394-3 und MFAIX438-4 für verschiedene Heizraten bestimmt.

Abbildung A.4 zeigt dies exemplarisch an den Proben MFAIX394-3 und MFAIX438-4. Grundsätzlich sind beide Methoden zur Auswertung gleichermaßen geeignet. Die Wahl der Methode ergibt sich damit aus den Thermogrammen selbst. Sind in Arrhenius-Darstellung längere lineare Bereiche zu erkennen bietet sich die „initial rise“ Methode an. Liegen dagegen kleinere TSC Maxima, mit nur kurzen linearen Abschnitten vor, bietet sich die „heating rates“ Methode an, sofern Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt wurden.

A.6 UV-VIS induzierte Photoströme

Der Messstand zur Aufnahme von Photoströmen im UV-VIS Bereich (vgl. Abb. A.5) bietet die Möglichkeit Proben wellenlängenselektiv anzuregen und über einen weiten Temperaturbereich, Photoströme sowohl als DC-Signal als auch mittels Lock-in Technik zu messen. Der gesamte Aufbau wurde zur Steuerung und Datenerfassung mittels LabView implementiert. Die Stromquelle und DC-Messtechnik ist identisch zur bereits in Kapitel 4.3.1 erläuterten. Die Temperaturregelung entspricht der aus Kapitel 4.3.3. Für Lock-in Messungen kommt der Verstärker SR830 und ein geeigneter Chopper der Firma Stanford Research Systems, wahlweise über den integrierenden Stromeingang oder mittels differenzieller Spannungsmessung an einem Shunt-Widerstand, zum Einsatz. Für die Bestrahlung wird eine Xenon Hochdrucklampe (150 W) genutzt, wobei die Wellenlänge mit Hilfe eines Monochromators (MS257-M-MC-D 1/4m, Firma Newport) gewählt werden kann. Das mittels Faser ausgekoppelte Licht kann dann durch ein Quarzfenster des Kryostats auf die Probe gerichtet werden. Eine zusätzliche Optik kommt nicht zum Einsatz.

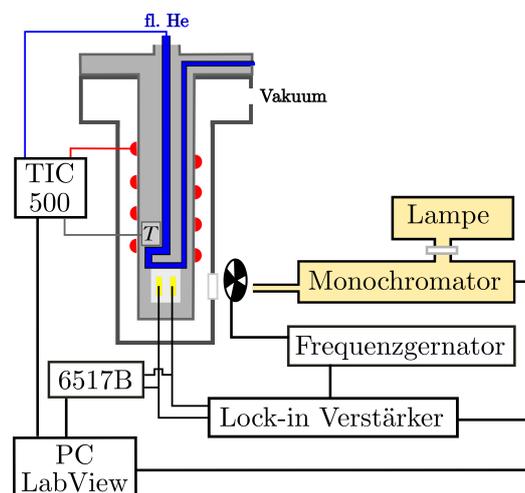


Abbildung A.5: Schematischer Aufbau zur wellenlängenabhängigen Messung von UV-VIS induzierten Photoströmen. Die Temperaturregelung wird über den TIC-500 Controller mit flüssigem Helium und 100 W Heizer geregelt. Es können DC Signale und Lock-in verstärkte Signale mit gepulstem Licht aufgenommen werden.

Aufgrund der geringen Leuchtleistung der genutzten Xenon Lampe konnte bisher kein stabiles wellenlängenabhängiges Signal an heteroepitaktischem Diamant aufgenommen werden. Es ist davon auszugehen, dass eine stärkere Bestrahlung, oder eine effizientere Stahlführung benötigt wird. Die ordnungsgemäße Funktion des Aufbaus konnte aber im Rahmen der Masterarbeit von Maximilian Mihm [211] an Europiumtitanat EuTiO_3 bestätigt werden. Messungen bei fester Wellenlänge (500 nm) und variabler Temperatur geben Hinweise auf einen kürzlich angenommenen Phasenübergang bei ca. 190 – 200 K [212, 213].

Literaturverzeichnis

- [1] W. Zong, K. Cheng, D. Li, T. Sun, and Y. Liang, “The ultimate sharpness of single-crystal diamond cutting tools – Part I: Theoretical analyses and predictions,” *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 47, no. 5, pp. 852–863, 2007.
- [2] W. Zong, D. Li, T. Sun, K. Cheng, and Y. Liang, “The ultimate sharpness of single-crystal diamond cutting tools – Part II: A novel efficient lapping process,” *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 47, no. 5, pp. 864–871, 2007.
- [3] M. A. Mayr, *Heteroepitaktischer Diamant als Basismaterial für die Detektion hochenergetischer Strahlung: Untersuchungen zu Kristallwachstum, Defektminimierung und Detektoreigenschaften*. PhD thesis, 2019.
- [4] D. Topaltzikis, M. Wielunski, A. L. Hörner, M. Küß, A. Reiner, T. Grünwald, M. Schreck, A. Wixforth, and W. Rühm, “Detection of x-rays by a surface acoustic delay line in contact with a diamond crystal,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 13, p. 133501, 2021.
- [5] J. R. Olson, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, A. Zoltan, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, “Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 14850–14856, Jun 1993.
- [6] R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018.
- [7] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 2007.
- [8] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, and D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*. Berlin, München, Boston: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2010.
- [9] P. Németh, L. A. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, and P. R. Buseck, “Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [10] P. W. May, “Diamond thin films: A 21st-century material,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 358, no. 1766, pp. 473–495, 2000.
- [11] A. Bennett, “Diamond – A laser engineer’s best friend: An exciting material for applications in laser systems,” *Optik & Photonik*, vol. 9, no. 4, pp. 49–52, 2014.
- [12] G. Aiello, T. Scherer, K. Avramidis, N. Casal, T. Franke, M. Gagliardi, G. Gantenbein, M. Henderson, J. Jelonnek, A. Meier, G. Saibene, S. Schreck, D. Strauss, M. Thumm, M. Q. Tran, C. Wild, and E. Woerner, “Diamond window technology for electron cyclotron heating and current drive: State of the art,” *Fusion Science and Technology*, vol. 75, no. 7, pp. 719–729, 2019.
- [13] E. Anoikin, A. Muhr, A. Bennett, D. Twitchen, and H. de Wit, “Diamond optical components for high-power and high-energy laser applications,” in *Components and Packaging for Laser Systems*, vol. 9346, pp. 172–180, SPIE, 2015.
- [14] Waltham, *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. PerkinElmer, 2005.
- [15] K. Obata, “Single-crystal diamond cutting tool for ultra-precision processing,” *Sumitomo Electric Technical Review*, vol. 82, p. 83, 2016.
- [16] S. Zhang, S. To, and G. Zhang, “Diamond tool wear in ultra-precision machining,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 613–641, 2017.

- [17] M. Zhou, B. Ngoi, M. Yusoff, and X. Wang, "Tool wear and surface finish in diamond cutting of optical glass," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 174, no. 1-3, pp. 29–33, 2006.
- [18] A. Brambilla, P. Bergonzo, F. Foulon, C. Jany, and T. Pochet, "Diamond ionisation chambers for dosimetry," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 380, no. 1-2, pp. 446–449, 1996.
- [19] J. Pernot, "Carrier mobility in diamond: From material to devices," in *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, and M. Suzuki, eds.), Woodhead Publishing, June 2018.
- [20] Z. Cheng, V. D. Wheeler, T. Bai, J. Shi, M. J. Tadjer, T. Feygelson, K. D. Hobart, M. S. Goorsky, and S. Graham, "Integration of polycrystalline Ga₂O₃ on diamond for thermal management," *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 6, p. 062105, 2020.
- [21] A. Freund, "Single-crystal diamond: A potential gem in neutron instrumentation," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 1, pp. 36–42, 2009.
- [22] P. Courtois, M. Fernandez-Diaz, G. Nenert, K. Andersen, A. Freund, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, P. Link, and M. Meven, "The first prototype diamond monochromator at the Institut Laue-Langevin," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 528, p. 012001, IOP Publishing, 2014.
- [23] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, and Y. Kwon, "Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 11, p. 114702, 2014.
- [24] J. Y. Howe, C. J. Rawn, L. Jones, and H. Ow, "Improved crystallographic data for graphite," *Powder Diffraction*, vol. 18, no. 2, pp. 150–154, 2003.
- [25] I. V. Popov, A. L. Görne, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, "Relative stability of diamond and graphite as seen through bonds and hybridizations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, pp. 10961–10969, 2019.
- [26] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. Boehm, and H. Marsh, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 67, no. 3, pp. 473–506, 1995.
- [27] R. Huebener, *Leiter, Halbleiter, Supraleiter – Eine Einführung in die Festkörperphysik: Für Physiker, Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer-Verlag, 2014.
- [28] C. Rao, A. Sood, K. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The new two-dimensional nanomaterial," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, 2009.
- [29] B. C. Thompson and J. M. Fréchet, "Polymer-fullerene composite solar cells," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, 2008.
- [30] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, and G. K. Bonn, "Medicinal applications of fullerenes," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 2, no. 4, p. 639, 2007.
- [31] M. Schreck, "Growth of single crystal diamond wafers for future device applications," in *Wide Bandgap Semiconductors for Power Electronics: Materials, Devices, Applications*, vol. 2, pp. 583–631, Wiley Online Library, 2021.
- [32] G. Bartlett, "Carboloy – A new tool material," *Journal of Chemical Education*, vol. 5, no. 11, p. 1399, 1928.
- [33] S. Eaton-Magaña, J. E. Shigley, and C. M. Breeding, "Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: A review," *Gems & Gemology*, vol. 53, no. 3, pp. 262–284, 2017.
- [34] P. Johnson and E. Myagkaya, "HPHT synthetic diamond with intense green coloration," *Gems & Gemology*, vol. 53, no. 1, pp. 96–98, 2017.

- [35] H. Sumiya and K. Tamasaku, "Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 9R, p. 090102, 2012.
- [36] J. E. Butler, R. L. Woodin, L. M. Brown, and P. Fallon, "Thin film diamond growth mechanisms," *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, vol. 342, no. 1664, pp. 209–224, 1993.
- [37] D. G. Goodwin, "Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 11, pp. 6888–6894, 1993.
- [38] J.-C. Arnault, S. Saada, and V. Ralchenko, "Chemical vapor deposition single-crystal diamond: A review," *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, vol. 16, no. 1, p. 2100354, 2022.
- [39] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, and M. Fischer, "Ion bombardment induced buried lateral growth: The key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [40] S. Dunst, H. Sternschulte, and M. Schreck, "Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition – a catalytic effect," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 22, p. 224101, 2009.
- [41] S. Jin and T. Moustakas, "Effect of nitrogen on the growth of diamond films," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 4, pp. 403–405, 1994.
- [42] R. Kalish, "Doping of diamond," *Carbon*, vol. 37, no. 5, pp. 781–785, 1999.
- [43] H. Yang, Y. Ma, and Y. Dai, "Progress of structural and electronic properties of diamond: A mini review," *Functional Diamond*, vol. 1, no. 1, pp. 150–159, 2022.
- [44] R. Wang, F. Lin, G. Niu, J. Su, X. Yan, Q. Wei, W. Wang, K. Wang, C. Yu, and H.-X. Wang, "Reducing threading dislocations of single-crystal diamond via in situ tungsten incorporation," *Materials*, vol. 15, no. 2, p. 444, 2022.
- [45] T. Tabakoya, S. Kanada, Y. Wakui, Y. Takamori, T. Yamada, M. Nagai, Y. Kojima, O. Ariyada, S. Yamasaki, C. E. Nebel, T. Matsumoto, T. Inokuma, and N. Tokuda, "High-rate growth of single-crystalline diamond (100) films by hot-filament chemical vapor deposition with tantalum filaments at 3000 °C," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 216, no. 21, p. 1900244, 2019.
- [46] H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, and H. Okushi, "N-type diamond growth by phosphorus doping on (001)-oriented surface," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 20, p. 6189, 2007.
- [47] S. Yamasaki, E. Gheeraert, and Y. Koide, "Doping and interface of homoepitaxial diamond for electronic applications," *MRS Bulletin*, vol. 39, no. 6, pp. 499–503, 2014.
- [48] A. Mainwood, "Point defects in natural and synthetic diamond: What they can tell us about CVD diamond," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 172, no. 1, pp. 25–35, 1999.
- [49] C. Yan, Y. Dai, B. Huang, R. Long, and M. Guo, "Shallow donors in diamond: Be and Mg," *Computational Materials Science*, vol. 44, no. 4, pp. 1286–1290, 2009.
- [50] C. X. Yan, Y. Dai, and B. B. Huang, "DFT study of halogen impurity in diamond," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 14, p. 145407, 2009.
- [51] I. A. Dobrinets, V. G. Vins, and A. M. Zaitsev, *HPHT-treated diamonds*. Springer, 2016.
- [52] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, and A. Gicquel, "Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 4-7, pp. 685–689, 2007.

- [53] F. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z. Wang, D. Jaksch, R. Taylor, I. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A. Greentree, D. Jamieson, and S. Prawe, “Creating diamond color centers for quantum optical applications,” *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 11, pp. 1887–1895, 2007.
- [54] M. N. R. Ashfold, J. P. Goss, B. L. Green, P. W. May, M. E. Newton, and C. V. Peaker, “Nitrogen in diamond,” *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 12, pp. 5745–5794, 2020. PMID: 32048841.
- [55] T. X. Zhou, R. J. Stöhr, and A. Yacoby, “Scanning diamond NV center probes compatible with conventional AFM technology,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 16, p. 163106, 2017.
- [56] P. Ashcheulov, J. Šebera, A. Kovalenko, V. Petrák, F. Fendrych, M. Nesládek, A. Taylor, Z. Vlčková Živcová, O. Frank, L. Kavan, M. Dračínský, P. Hubík, J. Vacík, I. Kraus, and I. Kratochvílová, “Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: Influence of specific boron defects,” *European Physical Journal B*, vol. 86, p. 443, Oct. 2013.
- [57] J. Goss and P. Briddon, “Theory of boron aggregates in diamond: First-principles calculations,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 8, p. 085204, 2006.
- [58] E. Ekimov, V. Sidorov, E. Bauer, N. Mel’Nik, N. Curro, J. Thompson, and S. Stishov, “Superconductivity in diamond,” *Nature*, vol. 428, no. 6982, pp. 542–545, 2004.
- [59] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [60] M. Schreck, M. Mayr, O. Klein, M. Fischer, S. Gsell, A. F. Sartori, and B.-C. Gallheber, “Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: A brief review,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 213, no. 8, pp. 2028–2035, 2016.
- [61] M. Schreck, P. Ščajev, M. Träger, M. Mayr, T. Grünwald, M. Fischer, and S. Gsell, “Charge carrier trapping by dislocations in single crystal diamond,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 12, p. 125102, 2020.
- [62] S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chayahara, Y. Mokuno, and D. Takeuchi, “Toward high-performance diamond electronics: Control and annihilation of dislocation propagation by metal-assisted termination,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 216, no. 21, p. 1900498, 2019.
- [63] F. Li, J. Zhang, X. Wang, M. Zhang, and H. Wang, “Fabrication of low dislocation density, single-crystalline diamond via two-step epitaxial lateral overgrowth,” *Crystals*, vol. 7, no. 4, p. 114, 2017.
- [64] L. Mehmél, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, J. Delchevalrie, S. Saada, J.-C. Arnault, F. Bénédic, and J. Achard, “Dislocation density reduction using overgrowth on hole arrays made in heteroepitaxial diamond substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 6, p. 061901, 2021.
- [65] A. Romanov and J. Speck, “Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 13, pp. 2569–2571, 2003.
- [66] M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, and A. Bergmaier, “Growth sector dependence and mechanism of stress formation in epitaxial diamond growth,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 4, p. 041906, 2012.
- [67] O. Klein, M. Mayr, M. Fischer, S. Gsell, and M. Schreck, “Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films,” *Diamond and Related Materials*, vol. 65, pp. 53–58, 2016. Special Issue “26th International Conference on Diamond and Carbon Materials – DCM 2015”.
- [68] M. Mayr, M. Fischer, O. Klein, S. Gsell, and M. Schreck, “Interaction between surface structures and threading dislocations during epitaxial diamond growth,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 212, no. 11, pp. 2480–2486, 2015.

- [69] C. Leroy, “Review of radiation detectors,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 958, pp. 92–100, American Institute of Physics, 2007.
- [70] W. Demtröder, *Experimentelle Techniken und Geräte in Kern- und Hochenergiephysik*, pp. 57–111. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [71] S. Scheidegger, *Grundlagen der Strahlenphysik und Dosimetrie*. 2002.
- [72] G. Lutz, *Semiconductor radiation detectors*. Springer, 2007.
- [73] Y. K. Akimov, “Silicon radiation detectors,” *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 50, no. 1, pp. 1–28, 2007.
- [74] C. Hu, *Modern semiconductor devices for integrated circuits*, vol. 2. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2010.
- [75] M. A. Green, “Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 6, pp. 2944–2954, 1990.
- [76] W. H. Runde and W. W. Schulz, “Americium,” in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, pp. 1265–1395, Springer, 2008.
- [77] P. Bergonzo and R. B. Jackman, “Chapter 6: Diamond-based radiation and photon detectors,” in *Thin-Film Diamond II* (C. E. Nebel and J. Ristein, eds.), vol. 77, pp. 197–309, Elsevier, 2004.
- [78] A. De Sio, A. Bocci, E. Pace, C. Castellano, G. Cinque, N. Tartoni, and F. D’Acapito, “Diamond solid state ionization chambers for x-ray absorption spectroscopy applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 8, p. 083503, 2008.
- [79] M. Bucciolini, F. Banci Buonamici, S. Mazzocchi, C. De Angelis, S. Onori, and G. Cirrone, “Diamond detector versus silicon diode and ion chamber in photon beams of different energy and field size,” *Medical Physics*, vol. 30, no. 8, pp. 2149–2154, 2003.
- [80] E. Gheeraert, “Power electronic devices performances based on diamond properties,” in *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, and M. Suzuki, eds.), pp. 191–200, Woodhead, 2018.
- [81] N. Rouger, N. Donato, and F. Udrea, “Diamond devices in power converters: Needs,” in *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, and M. Suzuki, eds.), pp. 400–31, Woodhead, 2018.
- [82] M. Liao, “Progress in semiconductor diamond photodetectors and mems sensors,” *Functional Diamond*, vol. 1, no. 1, pp. 29–46, 2021.
- [83] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook, “High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond,” *Science*, vol. 297, no. 5587, pp. 1670–1672, 2002.
- [84] E. Berdermann, K. Afanaciev, M. Ciobanu, M. Fischer, S. Gsell, M. Kiš, S. Lagomarsino, W. Lohmann, M. Mayr, M. Pomorski, M. S. Rahman, C. J. Schmidt, S. Sciortino, M. Schreck, C. Stehl, and M. Träger, “Progress in detector properties of heteroepitaxial diamond grown by chemical vapor deposition on Ir/YSZ/Si(001) wafers,” *Diamond and Related Materials*, vol. 97, p. 107420, 2019.
- [85] I. Akimoto, Y. Handa, K. Fukai, and N. Naka, “High carrier mobility in ultrapure diamond measured by time-resolved cyclotron resonance,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 3, p. 032102, 2014.
- [86] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physik der Halbleiterbauelemente*. John Wiley & Sons, 2021.
- [87] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, and S. Kozlov, “Hole-drift velocity in natural diamond,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 6, p. 3050, 1981.

- [88] J. Isberg, A. Lindblom, A. Tajani, and D. Twitchen, “Temperature dependence of hole drift mobility in high-purity single-crystal CVD diamond,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, no. 11, pp. 2194–2198, 2005.
- [89] M. Nesladek, A. Bogdan, W. Deferme, N. Tranchant, and P. Bergonzo, “Charge transport in high mobility single crystal diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7-10, pp. 1235–1240, 2008.
- [90] M. Gabrysch, S. Majdi, D. J. Twitchen, and J. Isberg, “Electron and hole drift velocity in chemical vapor deposition diamond,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 6, p. 063719, 2011.
- [91] K. Tsukioka and H. Okushi, “Hall mobility and scattering mechanism of holes in boron-doped homoepitaxial chemical vapor deposition diamond thin films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 11R, p. 8571, 2006.
- [92] S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi, and K. Kajimura, “High-quality B-doped homoepitaxial diamond films using trimethylboron,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 10A, p. L1129, 1998.
- [93] T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, and T. Ito, “Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films,” *Diamond and Related Materials*, vol. 15, no. 4-8, pp. 602–606, 2006.
- [94] V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D’Haen, K. Haenen, and M. D’Olieslaeger, “Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor,” *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7-10, pp. 1330–1334, 2008.
- [95] P.-N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnès, “High hole mobility in boron doped diamond for power device applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 9, p. 092102, 2009.
- [96] J. Barjon, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, M.-A. Pinault-Thaury, R. Issaoui, O. Brinza, J. Achard, and F. Silva, “Homoepitaxial boron-doped diamond with very low compensation,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 209, no. 9, pp. 1750–1753, 2012.
- [97] V. Bormashov, S. Tarelkin, S. Buga, M. Kuznetsov, S. Terentiev, A. Semenov, and V. Blank, “Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic single-crystal diamonds grown by the temperature gradient method,” *Diamond and Related Materials*, vol. 35, pp. 19–23, 2013.
- [98] J. Pernot, P.-N. Volpe, F. Omnès, P. Muret, V. Mortet, K. Haenen, and T. Teraji, “Hall hole mobility in boron-doped homoepitaxial diamond,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 20, p. 205203, 2010.
- [99] F. Giustino, “Electron-phonon interactions from first principles,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 89, p. 015003, Feb 2017.
- [100] G. D. Mahan, *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [101] J. Bardeen and W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals,” *Physical Review*, vol. 80, pp. 72–80, Oct 1950.
- [102] C. Herring and E. Vogt, “Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering,” *Physical Review*, vol. 101, pp. 944–961, Feb 1956.
- [103] J. M. Hinckley and J. Singh, “Influence of substrate composition and crystallographic orientation on the band structure of pseudomorphic Si-Ge alloy films,” *Physical Review B*, vol. 42, pp. 3546–3566, Aug 1990.
- [104] V. Djurberg, S. Majdi, N. Suntornwipat, and J. Isberg, “Determination of the acoustic phonon deformation potentials in diamond,” *Physical Review B*, vol. 106, p. 045205, Jul 2022.
- [105] H. McSkimin and P. Andreatch Jr, “Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature,” *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 7, pp. 2944–2948, 1972.

- [106] K. Tsukioka and H. Okushi, "Hall mobility and scattering mechanism of holes in boron-doped homoepitaxial chemical vapor deposition diamond thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. 8571, nov 2006.
- [107] J. Pernot, P. N. Volpe, F. Omnès, P. Muret, V. Mortet, K. Haenen, and T. Teraji, "Hall hole mobility in boron-doped homoepitaxial diamond," *Physical Review B*, vol. 81, p. 205203, May 2010.
- [108] H. Löfås, A. Grigoriev, J. Isberg, and R. Ahuja, "Effective masses and electronic structure of diamond including electron correlation effects in first principles calculations using the GW-approximation," *AIP Advances*, vol. 1, no. 3, p. 032139, 2011.
- [109] R. P. Mildren, *Intrinsic Optical Properties of Diamond*, ch. 1, pp. 1–34. John Wiley & Sons, 2013.
- [110] J. Isberg, M. Gabrysch, S. Majdi, and D. Twitchen, "Negative electron mobility in diamond," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 17, p. 172103, 2012.
- [111] K. K. Kovi, N. Suntornwipat, S. Majdi, M. Gabrysch, J. Hammersberg, and J. Isberg, "Charge transport phenomena unique to diamond," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 1591, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [112] D. Araujo, M. Suzuki, F. Lloret, G. Alba, and P. Villar, "Diamond for electronics: Materials, processing and devices," *Materials*, vol. 14, no. 22, p. 7081, 2021.
- [113] P. Strobel, M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, "Surface transfer doping of diamond," *Nature*, vol. 430, no. 6998, pp. 439–441, 2004.
- [114] C. I. Pakes, J. A. Garrido, and H. Kawarada, "Diamond surface conductivity: Properties, devices, and sensors," *MRS Bulletin*, vol. 39, no. 6, pp. 542–548, 2014.
- [115] K. G. Crawford, I. Maini, D. A. Macdonald, and D. A. Moran, "Surface transfer doping of diamond: A review," *Progress in Surface Science*, vol. 96, no. 1, p. 100613, 2021.
- [116] C. Verona, W. Ciccognani, S. Colangeli, E. Limiti, M. Marinelli, G. Verona-Rinati, D. Cannata, M. Benetti, and F. Di Pietrantonio, " V_2O_5 MISFETs on H-terminated diamond," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 63, no. 12, pp. 4647–4653, 2016.
- [117] Z. Ren, J. Zhang, J. Zhang, C. Zhang, S. Xu, Y. Li, and Y. Hao, "Diamond field effect transistors with MoO_3 gate dielectric," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 38, no. 6, pp. 786–789, 2017.
- [118] N. Donato, N. Rouger, J. Pernot, G. Longobardi, and F. Udreă, "Diamond power devices: State of the art, modelling, figures of merit and future perspective," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 53, no. 9, p. 093001, 2019.
- [119] A. Traoré, P. Muret, A. Fiori, D. Eon, E. Gheeraert, and J. Pernot, "Zr/oxidized diamond interface for high power schottky diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 5, p. 052105, 2014.
- [120] D. Zhao, Z. Liu, J. Wang, W. Yi, R. Wang, K. Wang, and H. Wang, "Performance improved vertical diamond schottky barrier diode with fluorination-termination structure," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 40, no. 8, pp. 1229–1232, 2019.
- [121] C. Verona, M. Benetti, D. Cannatà, W. Ciccognani, S. Colangeli, F. Di Pietrantonio, E. Limiti, M. Marinelli, and G. Verona-Rinati, "Stability of H-terminated diamond MOSFETs with V_2O_5/Al_2O_3 as gate insulator," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 40, no. 5, pp. 765–768, 2019.
- [122] W. Wang, Y. Wang, M. Zhang, R. Wang, G. Chen, X. Chang, F. Lin, F. Wen, K. Jia, and H.-X. Wang, "An enhancement-mode hydrogen-terminated diamond field-effect transistor with lanthanum hexaboride gate material," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 41, no. 4, pp. 585–588, 2020.

- [123] X.-l. Yuan, Y.-t. Zheng, X.-h. Zhu, J.-l. Liu, J.-w. Liu, C.-m. Li, P. Jin, and Z.-g. Wang, “Recent progress in diamond-based MOSFETs,” *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 26, no. 10, pp. 1195–1205, 2019.
- [124] W. Wang, Y. Wang, M. Zhang, R. Wang, G. Chen, X. Chang, F. Lin, F. Wen, K. Jia, and H.-X. Wang, “An enhancement-mode hydrogen-terminated diamond field-effect transistor with lanthanum hexaboride gate material,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 41, no. 4, pp. 585–588, 2020.
- [125] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck, and B. Stritzker, “A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 22, pp. 4541–4543, 2004.
- [126] S. Gsell, M. Fischer, T. Bauer, M. Schreck, and B. Stritzker, “Yttria-stabilized zirconia films of different composition as buffer layers for the deposition of epitaxial diamond/Ir layers on Si (001),” *Diamond and Related Materials*, vol. 15, no. 4-8, pp. 479–485, 2006.
- [127] L. Reimer, “Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis,” *Measurement Science and Technology*, vol. 11, no. 12, pp. 1826–1826, 2000.
- [128] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, and G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, vol. 2. Springer, 2009.
- [129] J. Fridrichová, P. Bačík, R. Škoda, and P. Antal, “Use of spectroscopic methods for determination of diamond origin and treatment,” *Acta Geologica Slovaca*, vol. 7, no. 1, pp. 11–18, 2015.
- [130] L. Tretiyakova and Y. Tretiyakova, “Significant spectroscopic methods for the identification of defects in diamond,” in *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*, vol. 9, 2008.
- [131] S. Eaton-Magana and C. M. Breeding, “An introduction to photoluminescence spectroscopy for diamond and its applications in gemology,” *Gems & Gemology*, vol. 52, no. 1, pp. 2–17, 2016.
- [132] J. Barjon, “Luminescence spectroscopy of bound excitons in diamond,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 214, no. 11, p. 1700402, 2017.
- [133] F. Omnès, P. Muret, P.-N. Volpe, M. Wade, J. Pernot, and F. Jomard, “Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance - voltage measurements,” *Diamond and Related Materials*, vol. 20, no. 7, pp. 912–916, 2011.
- [134] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, and N. Kobayashi, “Influence of epitaxy on the surface conduction of diamond film,” *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 226–232, 2004.
- [135] W. D. Partlow, J. Ruan, R. E. Witkowski, W. Choyke, and D. S. Knight, “Cryogenic cathodoluminescence of plasma-deposited polycrystalline diamond coatings,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 11, pp. 7019–7025, 1990.
- [136] N. Yamamoto, J. Spence, and D. Fathy, “Cathodoluminescence and polarization studies from individual dislocations in diamond,” *Philosophical Magazine B*, vol. 49, no. 6, pp. 609–629, 1984.
- [137] R. Graham, T. Moustakas, and M. Disko, “Cathodoluminescence imaging of defects and impurities in diamond films grown by chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 5, pp. 3212–3218, 1991.
- [138] P. Dean, “Bound excitons and donor-acceptor pairs in natural and synthetic diamond,” *Physical Review*, vol. 139, no. 2A, p. A588, 1965.
- [139] A. T. Collins, “The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy,” *Diamond and Related Materials*, vol. 1, no. 5-6, pp. 457–469, 1992.

- [140] M. Ikeya, “Electron spin resonance (ESR) microscopy in materials science,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 21, no. 1, pp. 45–63, 1991.
- [141] J. Loubser and J. van Wyk, “Electron spin resonance in the study of diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 41, no. 8, p. 1201, 1978.
- [142] P. Rieger, *Electron Spin Resonance*. The Royal Society of Chemistry, 2007.
- [143] C. P. Poole, “Electron spin resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques,” 1996.
- [144] J. Zhao, *Fluorescence, phosphorescence, thermoluminescence and charge transfer in synthetic diamond*. PhD thesis, University of Warwick, 2022.
- [145] P. Ščajev, “Excitation and temperature dependent exciton-carrier transport in CVD diamond: Diffusion coefficient, recombination lifetime and diffusion length,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 510, pp. 92–98, 2017.
- [146] P. Ščajev, V. Gudelis, E. Ivakin, and K. Jarašiūnas, “Nonequilibrium carrier dynamics in bulk HPHT diamond at two-photon carrier generation,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 208, no. 9, pp. 2067–2072, 2011.
- [147] P. Ščajev, *Investigation of wide-band-gap semiconductor photoelectric properties by using optical techniques with temporal and spatial resolution*. PhD thesis, Vilnius University, 2013.
- [148] P. Ščajev, V. Gudelis, K. Jarašiūnas, I. Kisialiou, E. Ivakin, M. Nesládek, and K. Haenen, “Carrier recombination and diffusivity in microcrystalline CVD-grown and single-crystalline HPHT diamonds,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 209, no. 9, pp. 1744–1749, 2012.
- [149] PTW, “Detectors Including Codes of Practice,” 2019/2020.
- [150] NIST, “X-Ray mass attenuation coefficients.” <https://physics.nist.gov/hysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z06.html>, July 2004.
- [151] T. Grünwald and M. Schreck, “Photoconductive gain in single crystal diamond detectors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, p. 124502, Mar. 2021.
- [152] C. Bowlt, “High-temperature thermally stimulated currents in type Ia and type IIa diamonds,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 6, no. 5, p. 616, 1973.
- [153] D. Tromson, P. Bergonzo, A. Brambilla, C. Mer, F. Foulon, and V. Amosov, “Thermally stimulated current investigations on diamond x-ray detectors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 7, pp. 3360–3364, 2000.
- [154] R. R. Haering and E. N. Adams, “Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors,” *Physical Review*, vol. 117, no. 2, p. 451, 1960.
- [155] M. Rasheedy, “Method of Hoogenstraaten as a tool for obtaining the trap parameters of general-order thermoluminescence glow peaks,” *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 160, no. 9, pp. 383–390, 2005.
- [156] R. Weigel, D. P. Morgan, J. M. Owens, A. Ballato, K. M. Lakin, K. Y. Hashimoto, and C. C. Ruppel, “Microwave acoustic materials, devices, and applications,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 50, no. 3, pp. 738–749, 2002.
- [157] L. Wang, X. Chen, G. Wu, W. Guo, S. Cao, K. Shang, and W. Han, “The mechanism of persistent photoconductivity induced by minority carrier trapping effect in ultraviolet photo-detector made of polycrystalline diamond film,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 2, pp. 752–755, 2011.
- [158] A. Wixforth, C. Strobl, C. Gauer, A. Toegl, J. Scriba, and Z. v. Guttenberg, “Acoustic manipulation of small droplets,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 379, no. 7, pp. 982–991, 2004.

- [159] Y. Zhang, Y. Cai, J. Zhou, Y. Xie, Q. Xu, Y. Zou, S. Guo, H. Xu, C. Sun, and S. Liu, "Surface acoustic wave-based ultraviolet photodetectors: A review," *Science Bulletin*, vol. 65, no. 7, pp. 587–600, 2020.
- [160] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. Rahman, M. Traeger, O. Klein, and M. Schreck, "Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 15, p. 151905, 2013.
- [161] U. D'Haenens-Johansson, A. Edmonds, B. Green, M. Newton, G. Davies, P. Martineau, R. Khan, and D. Twitchen, "Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond," *Physical Review B*, vol. 84, no. 24, p. 245208, 2011.
- [162] R. Nelz, J. Görlitz, D. Herrmann, A. Slablab, M. Challier, M. Radtke, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, C. Becher, and E. Neu, "Toward wafer-scale diamond nano- and quantum technologies," *APL Materials*, vol. 7, 01 2019. 011108.
- [163] P. Ščajev, V. Gudelis, A. Tallaire, J. Barjon, and K. Jarašiūnas, "Injection and temperature dependent carrier recombination rate and diffusion length in freestanding CVD diamond," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 210, no. 10, pp. 2016–2021, 2013.
- [164] O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, *Landolt-Bornstein Bd. 17a: Semiconductors*. Springer, Berlin, 1982.
- [165] P. M. Anderson, J. P. Hirth, and J. Lothe, *Theory of dislocations*. Cambridge University Press, 2017.
- [166] S. Fahy, K.-J. Chang, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Pressure coefficients of band gaps of diamond," *Physical Review B*, vol. 35, no. 11, p. 5856, 1987.
- [167] D. Jena and U. Mishra, "Effect of scattering by strain fields surrounding edge dislocations on electron transport in two-dimensional electron gases," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 1, pp. 64–66, 2002.
- [168] P. Paufler, *Physikalische Kristallographie*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1986.
- [169] J. Hammersberg, S. Majdi, K. K. Kovi, N. Suntornwipat, M. Gabrysch, D. Twitchen, and J. Isberg, "Stability of polarized states for diamond valleytronics," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 23, p. 232105, 2014.
- [170] C. A. Klein and G. F. Cardinale, "Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 2, no. 5-7, pp. 918–923, 1993.
- [171] C. Shi, P. M. Asbeck, and E. T. Yu, "Piezoelectric polarization associated with dislocations in wurtzite GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 4, pp. 573–575, 1999.
- [172] J. Schetzina and J. McKelvey, "Ambipolar transport of electrons and holes in anisotropic crystals," *Physical Review B*, vol. 2, no. 6, p. 1869, 1970.
- [173] R. Humphreys, "Valence band averages in silicon: Anisotropy and non-parabolicity," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 14, no. 21, p. 2935, 1981.
- [174] R. Smith, *Semiconductors*. Cambridge: Cambridge University Press, 2 ed., 1978.
- [175] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [176] M. Balkanski, R. F. Wallis, and R. F. Wallis, *Semiconductor physics and applications*, vol. 8. Oxford University Press, 2000.
- [177] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, and I. Akimoto, "Direct measurement via cyclotron resonance of the carrier effective masses in pristine diamond," *Physical Review B*, vol. 88, no. 3, p. 035205, 2013.
- [178] K. Hecht, "Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen," *Zeitschrift für Physik*, vol. 77, no. 3, pp. 235–245, 1932.

- [179] E. Berdermann, "Diamond for particle and photon detection in extreme conditions," in *Comprehensive Hard Materials* (V. Sarin and C. Nebel, eds.), pp. 407 – 467, Elsevier, Oxford, 2014.
- [180] S. Salvatori, E. Pace, M. C. Rossi, and F. Galluzzi, "Photoelectrical characteristics of diamond UV detectors: Dependence on device design and film quality," *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 361–366, mar 1997.
- [181] R. D. McKeag and R. B. Jackman, "Diamond UV photodetectors: Sensitivity and speed for visible blind applications," *Diamond and Related Materials*, vol. 7, no. 2-5, pp. 513–518, 1998.
- [182] Z. Remes, R. Petersen, K. Haenen, M. Nesladek, and M. D'Olieslaeger, "Mechanism of photoconductivity in intrinsic epitaxial CVD diamond studied by photocurrent spectroscopy and photocurrent decay measurements," *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no. 3-7, pp. 556–560, 2005.
- [183] A. De Sio, J. Achard, A. Tallaire, R. S. Sussmann, A. T. Collins, F. Silva, and E. Pace, "Electro-optical response of a single-crystal diamond ultraviolet photoconductor in transverse configuration," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 21, p. 213504, 2005.
- [184] M. Liao and Y. Koide, "High-performance metal-semiconductor-metal deep-ultraviolet photo-detectors based on homoepitaxial diamond thin film," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, p. 113509, 2006.
- [185] A. Secroun, A. Tallaire, J. Achard, G. Civrac, H. Schneider, and A. Gicquel, "Photoconductive properties of lightly N-doped single crystal CVD diamond films," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 4-7, pp. 953–957, 2007.
- [186] A. Lohstroh, P. J. Sellin, F. Boroumand, and J. Morse, "High gain observed in x-ray induced currents in synthetic single crystal diamonds," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 9, pp. 3011–3016, 2007.
- [187] H. Matsubara, Y. Saitoh, O. Maida, T. Teraji, K. Kobayashi, and T. Ito, "High-performance diamond soft-x-ray detectors with internal amplification function," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 1044–1048, apr 2007.
- [188] F. Schirru, I. Kupriyanov, B. Marczevska, and T. Nowak, "Radiation detector performances of nitrogen doped HPHT diamond films," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205, no. 9, pp. 2216–2220, 2008.
- [189] M. Bevilacqua and R. B. Jackman, "Extreme sensitivity displayed by single crystal diamond deep ultraviolet photoconductive devices," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 24, p. 243501, 2009.
- [190] M. A. E. Abdel-Rahman, A. Lohstroh, and P. Bryant, "Alpha spectroscopy and x-ray induced photocurrent studies of a SC CVD diamond detector fabricated with PLD contacts," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 164, p. 108357, 2019.
- [191] K. Su, Z. Ren, J. Zhang, L. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, Q. He, C. Zhang, X. Ouyang, and Y. Hao, "High performance hydrogen/oxygen terminated CVD single crystal diamond radiation detector," *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 9, p. 092104, 2020.
- [192] C. E. Nebel, A. Waltenspiel, M. Stutzmann, M. Paul, and L. Schäfer, "Persistent photocurrents in CVD diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, no. 3-6, pp. 404–407, 2000.
- [193] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons, 1960.
- [194] P. Ščajev, J. Jurkevičius, J. Mickevičius, K. Jarašiūnas, and H. Kato, "Features of free carrier and exciton recombination, diffusion, and photoluminescence in undoped and phosphorus-doped diamond layers," *Diamond and Related Materials*, vol. 57, pp. 9–16, 2015.
- [195] A. Secroun, O. Brinza, A. Tardieu, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, K. De Corte, A. Anthonis, M. E. Newton, J. Ristein, P. Geithner, and A. Gicquel, "Dislocation imaging for electronics application crystal selection," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 12, pp. 4298–4304, 2007.

- [196] M. Gabrysch, E. Marklund, J. Hajdu, D. J. Twitchen, J. Rudati, A. M. Lindenberg, C. Caleman, R. W. Falcone, T. Tschentscher, K. Moffat, P. H. Bucksbaum, J. Als-Nielsen, A. J. Nelson, D. P. Siddons, P. J. Emma, P. Krejčík, H. Schlarb, J. Arthur, S. Brennan, J. Hastings, and J. Isberg, “Formation of secondary electron cascades in single-crystalline plasma-deposited diamond upon exposure to femtosecond x-ray pulses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, 03 2008. 064909.
- [197] J. W. Keister and J. Smedley, “Single crystal diamond photodiode for soft x-ray radiometry,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 606, no. 3, pp. 774–779, 2009.
- [198] J. W. Keister, L. Cibik, S. Schreiber, and M. Krumrey, “Characterization of a quadrant diamond transmission x-ray detector including a precise determination of the mean electron - hole pair creation energy,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 25, no. 2, pp. 407–412, 2018.
- [199] L. S. Pan, D. Kania, P. Pianetta, J. Ager III, M. Landstrass, and S. Han, “Temperature dependent mobility in single-crystal and chemical vapor-deposited diamond,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 6, pp. 2888–2894, 1993.
- [200] C. Bestele, “*Untersuchungen an heteroepitaktischem Diamant für die Anwendung als Röntgendetektor.*” Bachelor’s thesis, Universität Augsburg, 2021.
- [201] D. Topaltzikis, *Development of an active radiation detector for clinical applications.* PhD thesis, Technische Universität München, 2022.
- [202] R. Chen and Y. Kirsh, *The analysis of thermally stimulated processes.* Elsevier, 2013.
- [203] M. Bosak, “*Messungen thermisch stimulierter Ströme an heteroepitaktischem Diamant.*” Bachelor’s thesis, Universität Augsburg, 2023.
- [204] J. Field, “The mechanical and strength properties of diamond,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 12, p. 126505, 2012.
- [205] S. Dub, P. Lytvyn, V. Strelchuk, A. Nikolenko, Y. Stubrov, I. Petrusha, T. Taniguchi, and S. Ivakhnenko, “Vickers hardness of diamond and cBN single crystals: AFM approach,” *Crystals*, vol. 7, no. 12, 2017.
- [206] C. E. Nebel, “Electronic properties of CVD diamond,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 3, p. S1, 2003.
- [207] M. Pomorski, E. Berdermann, A. Caragheorghopol, M. Ciobanu, M. Kiš, A. Martemiyarov, C. Nebel, and P. Moritz, “Development of single-crystal CVD-diamond detectors for spectroscopy and timing,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 203, no. 12, pp. 3152–3160, 2006.
- [208] *Manual: Model 6517B Electrometer*, Feb. 2016.
- [209] D. M. Caughey and R. Thomas, “Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 55, no. 12, pp. 2192–2193, 1967.
- [210] M. Pomorski, *Electronic properties of single crystal CVD diamond and its suitability for particle detection in hadron physics experiments.* PhD thesis, Wolfgang von Goethe Universität, Frankfurt am Main, 2008.
- [211] M. Mihm, “*Heteroepitaktisches Wachstum von EuTiO_3 und LaVO_3 mittels Pulsed Laser Deposition und deren elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften.*” Master’s thesis, Universität Augsburg, 2022.
- [212] A. Bussmann-Holder, K. Roleder, B. Stuhlhofer, G. Logvenov, I. Lazar, A. Soszyński, J. Koperski, A. Simon, and J. Köhler, “Transparent EuTiO_3 films: A possible two-dimensional magneto-optical device,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 40621, 2017.
- [213] P. Pappas, M. Calamitidou, M. Polentarutti, G. Bais, A. Bussmann-Holder, and E. Liarokapis, “Magnetic field driven phase transitions in EuTiO_3 ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 34, no. 2, p. 02LT01, 2021.

Publikationsliste

- Schreck, Matthias; Ščajev, Patric; Trager, Michael; Mayr, Michael; Grünwald, Theodor; Fischer, Martin; Gsell, Stefan (2020): Charge carrier trapping by dislocations in single crystal diamond. In: *Journal of Applied Physics* 127, 125102.
- Topaltzikis, Dimitrios; Wielunski, Marek; Hörner, Andreas L.; Küß, Matthias; Reiner, Alexander; Grünwald, Theodor; Schreck, Matthias; Wixforth, Achim; Rühm, Werner (2021): Detection of x-rays by a surface acoustic delay line in contact with a diamond crystal. In: *Applied Physics Letters* 118, 133501.
- Grünwald, Theodor; Schreck, Matthias (2021): Photoconductive gain in single crystal diamond detectors. In: *Journal of Applied Physics* 129, 124502.
- Grünwald, Theodor; Bestebe, Christina; Bosak, Maximilian; Zhao, Jiahui; Newton, Mark E.; Schreck, Matthias (2023); X-ray induced photoconductivity and its correlation with structural and chemical defects in heteroepitaxial diamond. In: *Journal of Applied Physics* 134, 135106. (nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienen)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen Danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

- **Prof. Dr. Manfred Albrecht** für die Betreuung dieser Arbeit als Erstgutachter und die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufertigen.
- **Prof. Dr. Ferdinand Haider** für die Bereitschaft das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.
- **Dr. Matthias Schreck** für die Aufnahme in die Diamantgruppe, die Bereitstellung des Themas und besonders für die, zu jedem Zeitpunkt hervorragende, Betreuung dieser Arbeit.
- **Dr. Martin Fischer** für die Unterstützung bei zahlreichen technischen Problemen.
- **Christina Beste** und **Maximilian Bosak** für die Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten.
- **Dr. Florian Jung** für die Anfertigung der REM Aufnahmen und EDX Messungen.
- **Dr. Patrik Ščajev** für die optischen Messungen der Detektorkristalle.
- **Prof. Dr. Mark Newton** und **Dr. Gloria Zhao** für die Durchführung der ESR Messungen.
- **Michael Träger** für die elektrischen Transportmessungen.
- **Dr. Dimitrios Topaltzikis** für Dämpfungsmessungen an SAW-Diamant-Strukturen unter Bestrahlung.
- **PTW Freiburg Dr. Pychlau GmbH** für das zeitweise zur Verfügung stellen eines UNIDOS Elektrometers.
- **Maximilian Mihm** für die Zusammenarbeit beim Test des UV-VIS Photostrommessstands.
- **Dr. Andreas Hörner, Stefan Eberle** und **Dr. Matthias Küß** für die Lithographie und das Bonden der IDT Proben.
- **Birgit Knoblich, Wolfgang Reiber** und **Fabian Hirschberger** für die Unterstützung bei der Durchführung nass-chemischer Verfahren sowie die Unterstützung bei technischen Problemen.

- **Bettina Schestak** und **Claudia Löflath** für die Hilfe bei allen bürokratischen Problemen.
- Den Mitarbeitern der feinmechanischen und der Elektronik-Werkstatt.
- Meinen Bürokollegen **Dr. Florian Jung** und **Dr. Aladin Ullrich** für die schöne Zeit und zahlreiche Diskussionen.
- Der finanziellen Unterstützung durch die DFG.
- Allen weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls und denjenigen, die ich vergessen habe.