

PAC-Untersuchungen an poly- und einkristallinen Indiumoxidschichten

Diplomarbeit in Physik von Henning Kuhn
angefertigt am Helmholtz Institut für Strahlen- und Kernphysik
vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Oktober 2012

Referent: PD. Dr. R. Vianden

Korreferent: Prof. Dr. K. Maier

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie alle Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 19.Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	1
II Grundlagen	3
1 Indium(III)-Oxid.....	3
1.1 Die Bixbyitstruktur.....	3
1.2 Elektrische Eigenschaften.....	5
2 Die gestörte Winkelkorrelation - PAC.....	6
2.1 Die Sonde ¹¹¹ In.....	7
2.2 Der verwendete Aufbau.....	7
2.3 Entstehung der Spektren.....	9
2.4 Die Auswertung der Spektren.....	13
3 Startwerte für die Auswertung.....	16
3.1 Simulationen mit dem Punktladungsmodell (PCM).....	16
3.2 Unterschiedliche Probenausrichtungen.....	20
III Messungen an polykristallinen Schichten	23
1 Alte Proben.....	23
1.1 Indiumoxid auf Si.....	24
1.2 Die anderen Proben auf dem Träger.....	31
2 Proben aus eigener Herstellung.....	34
IV Messungen an einkristallinen In₂O₃-Schichten	37
1 Die Proben.....	37
2 Vorgehen.....	38
3 Auswertung.....	38
4 Ergebnisse.....	40
V Fazit und Ausblick	45
Anhang	47
Literaturverzeichnis.....	48

I Einleitung

Indium(III)-Oxid in Bixbyitstruktur ist durch seine Eigenschaften als transparentes leitfähiges Oxid ein interessanter Werkstoff für technische Anwendungen. So findet es Verwendung als Beschichtung auf Flachbildschirmen und Solarzellen, wo es als transparente Elektrode eingesetzt wird. Da es für einen Halbleiter eine sehr große Bandlücke besitzt, werden seine elektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur stark durch Gitterdefekte beeinflusst. Eine geeignete Methode zur Untersuchung von Fehlstellen im Kristall ist die Gestörte γ -Winkelkorrelation (PAC), die auch für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen verwendet wird.

Die ursprüngliche Motivation dieser Arbeit ist, neben der Verbesserung des Verständnisses von polykristallinen In_2O_3 -Schichten, einen Beitrag zur Aufklärung sogenannter Electron Capture After Effects (ECAE) zu liefern. Es soll der Einfluss verschiedener Untergrundmaterialien auf das Auftreten von ECAE in darauf liegenden Schichten beschrieben werden.

Wie sich herausstellt sind die dafür zur Verfügung stehenden Proben ungeeignet. Darum wird, erfolgreich, eine einfache Methode zur Herstellung polykristalliner In_2O_3 -Schichten getestet.

Im Zweiten Teil der Arbeit werden PAC-Messungen an einkristallinen In_2O_3 -Schichten beschrieben. Dazu werden Einkristalle hoher Qualität und unterschiedlicher Dotierung von Dr. Oliver Bierwagen vom Paul Drude Institut für Festkörperphysik zur Verfügung gestellt. Die Auswertung von PAC-Messungen in der komplexen Bixbyitstruktur wird mit Punktladungsmodellsimulationen vorbereitet und erfolgreich angewendet. Der Einfluss unterschiedlicher Dotierung auf ECAE wird untersucht.

II Grundlagen

1 Indium(III)-Oxid

Indium ist ein Metall der dritten Hauptgruppe, hat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von 156,6 °C [ITS-90] und behält an Luft bei Normalbedingungen (NB) seine metallisch glänzende Oberfläche. Bei der Oxidation kann es Bindungen unterschiedlicher Wertigkeit eingehen. Die einzig stabile und damit technisch nutzbare Form ist Indium(III)-Oxid. Dieses kommt in mehreren kristallinen Phasen vor, wobei sich das industrielle Interesse auf die Bixbyitstruktur konzentriert [PASQ]. In dieser Form ist In_2O_3 ein III-VI-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,75 eV [GROß]. So kann es zum Beispiel zum Bau von weiß oder ultraviolett leuchtenden LEDs verwendet werden. Als transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (transparent conducting oxide TCO) bietet In_2O_3 eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten, wie eine als Elektrode fungierende Beschichtung auf Flachbildschirmen oder Solarzellen. Meist wird dabei bis zu 10 % SnO_2 als n-Dotierung beigemischt, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Das so erzeugte Material wird als ITO (indium tin oxide) bezeichnet.

Diese Arbeit soll sich jedoch mit reinem, oder zumindest reinerem, In_2O_3 beschäftigen, was abhängig von der Art der Herstellung schon ein breites Spektrum an elektrischen und optischen Eigenschaften aufweisen kann.

1.1 Die Bixbyitstruktur

Die Kristallstruktur, die in dieser Arbeit untersucht werden soll, ist nach einem Mangan-Eisen-Oxid, dem Bixbyit benannt. Seine Raumgruppenbezeichnungen lauten T_h^7 in Schönflies-Notation, $Ia\bar{3}$ in Hermann-Mauguin-Symbolik und # 206 nach International Tables for Crystallography [ITC]. Es zählt also zu den kubisch-raumzentrierten Systemen und hat eine Gitterkonstante von 10,117(1) Å, wobei die kubische (primitive) Einheitszelle 80 (40) Atome beinhaltet [MARE] (**Abb.II 1**). Dabei befinden sich die Sauerstoffatome auf den nach Wyckoff mit 48e bezeichneten Plätzen. Die Indiumatome besetzen alle Plätze der Gruppen 8b und 24d [FUCHS] (**Abb.II 2**), für die in der PAC bezogenen Literatur eine weitere Bezeichnung üblich ist, die auch in dieser Arbeit verwendet werden soll. So ist die Bezeichnung „D“ äquivalent zu 8b und Gitterplätze

„C“ wurden eben als 24d eingeführt. Dies mag unnötig verwirrend erscheinen, findet seine Begründung aber in den zugehörigen Punktsymmetrien D_{3d} bzw. C_2 .

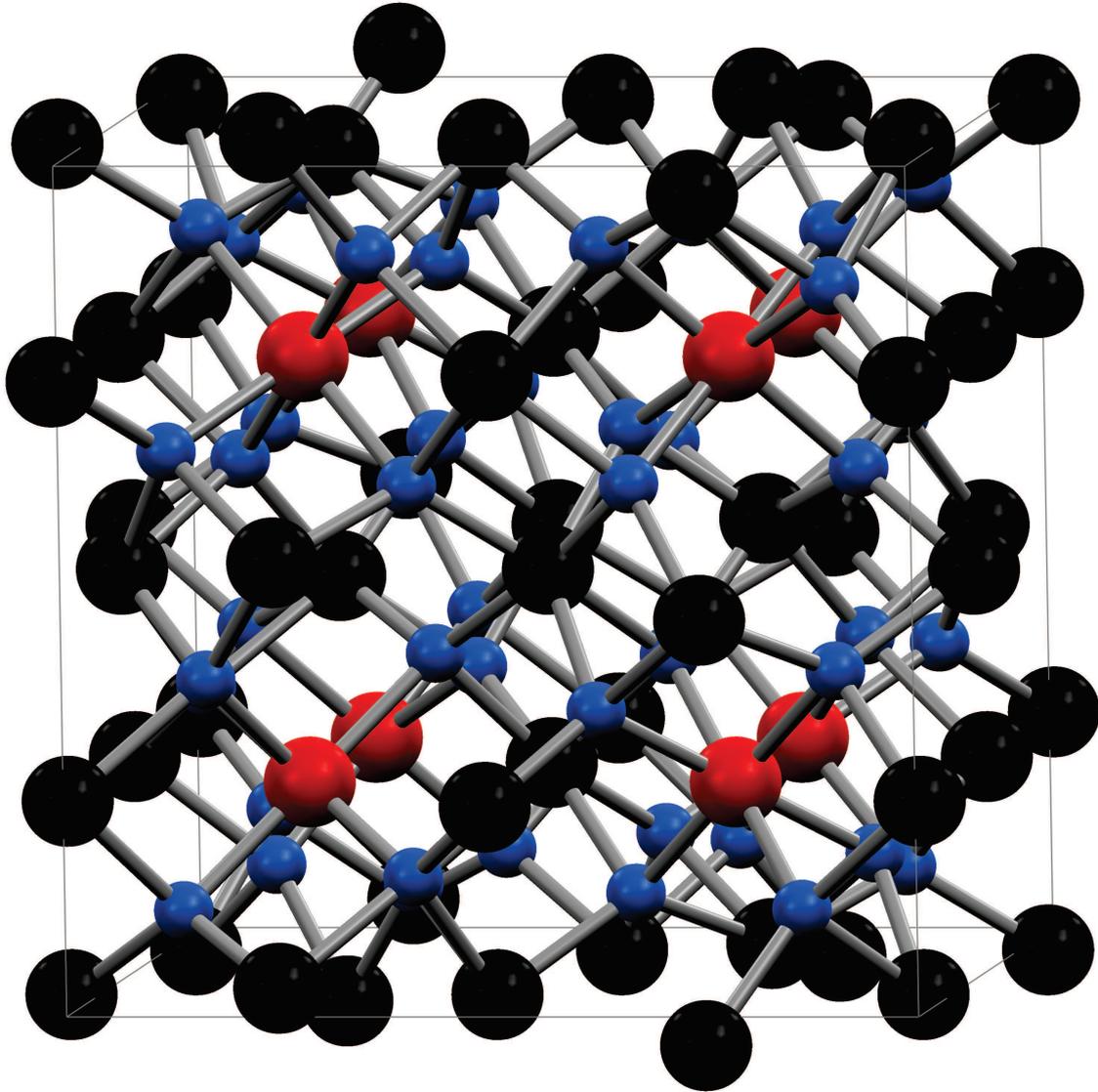


Abbildung II 1 Einheitszelle des In_2O_3 in Bixbyitstruktur: Sauerstoffatome in Blau gezeichnet, Indiumatome auf Platz D (8b) in Rot und auf Platz C (24d) in schwarz. Dargestellt sind mehr als die 80 Atome der Basis, diese wurde um Indium C-Plätze an den Rändern der Zelle erweitert.

Man kann sich die Einheitszelle in acht gleichgroße Würfel zerteilt vorstellen, deren Zentren die Plätze D darstellen. Die Plätze C befinden sich dann etwas von den Mittelpunkten der Kanten dieser Würfel verschoben, was durch den Parameter u Ausdruck findet [WYCK]. Die Plätze kommen entsprechend der Zahl in der Wyckoff-Bezeichnung 8 bzw. 24 mal pro Zelle vor.

Abbildung II 2 zeigt In-Atome auf beiden Positionen D und C, jeweils mit den umgebenden sechs O-Atomen, welche die in dieser Arbeit untersuchten Feldgradienten maßgeblich beeinflussen.

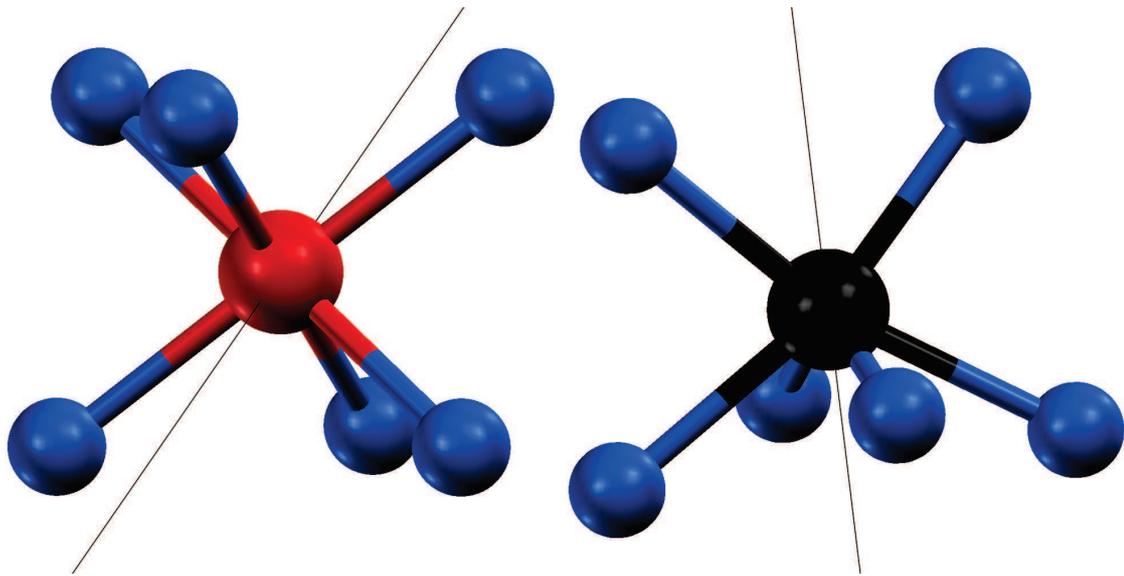


Abbildung II 2 links: Position D mit 3-zähliger Symmetrieachse; rechts: Position C mit 2-zähliger Symmetrieachse (annähernd parallel zur Zeichenebene)

1.2 Elektrische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt sind die elektrischen Eigenschaften von In_2O_3 entscheidende Faktoren für seine technische Nutzbarkeit. Wie weiter unten erklärt wird, spielen sie auch für die Auswertung der PAC-Messungen eine wichtige Rolle. Darum sollen einige, für den Ladungstransport entscheidende Größen hier kurz skizziert werden.

Durch seine große Bandlücke kommen in ideal einkristallinem In_2O_3 bei Zimmertemperatur praktisch keine freien Ladungsträger vor. Das Auftreten einer messbaren Leitfähigkeit ist auf Gitterdefekte zurückzuführen. So können z.B. Elemente der vierten Hauptgruppe substitutionell auf In-Plätzen als Donatoren fungieren (ITO). Des weiteren tragen Sauerstoffdefekte stark zur Leitfähigkeit bei, denn für jedes defizitäre O-Atom verbleiben zwei ungebundene Elektronen im Kristall zurück, die als Leitungselektronen dienen können (Ionisierungsenergie ca. 17 meV [BIER2]). So wird in [PREIS] gezeigt, dass der Widerstand von In_2O_3 -Schichten durch Tempern in O_2 -Atmosphäre, bei gleichzeitiger Steigerung der Hall-Beweglichkeit, wächst. Andererseits kann die Leitfähigkeit stark erhöht werden, indem durch Temperaturbehandlung im Vakuum O-Fehlstellen erzeugt werden [DIXIT][PREIS][BIER].

2 Die gestörte γ - γ Winkelkorrelation - PAC

Das hier verwendete Messverfahren TDPAC (für time differential perturbed angular correlation spectroscopy oder noch kürzer PAC) hat sich in den letzten Jahrzehnten als wirkungsvolle Methode zur Untersuchung der direkten Umgebung bestimmter Plätze innerhalb eines Kristallgitters erwiesen.

Dazu wird ein radioaktives Isotop, welches über eine geeignete γ - γ -Kaskade (**Abb.II 3**) in einen Grundzustand übergeht, als Sonde in der zu untersuchenden Probe deponiert. Die Probe wird ins Zentrum mehrerer, meist vierer, γ -Detektoren befestigt und mittels mehrerer Koinzidenzschaltungen werden, gleichzeitig für verschiedene Winkel Θ (**Abb.II 4**) zwischen den Abstrahlrichtungen, Lebensdauerspektren des Zwischenzustands I, M der Kaskade aufgenommen. Findet in diesem Zwischenzustand eine Wechselwirkung (Störung) zwischen Sondenkern und seiner Umgebung statt, führt dies zu einer zeitabhängigen Abweichung der Abstrahlcharakteristik des zweiten Quants, welches den Zwischenzustand entvölkert. Man misst also leicht modulierte Zerfallskurven.

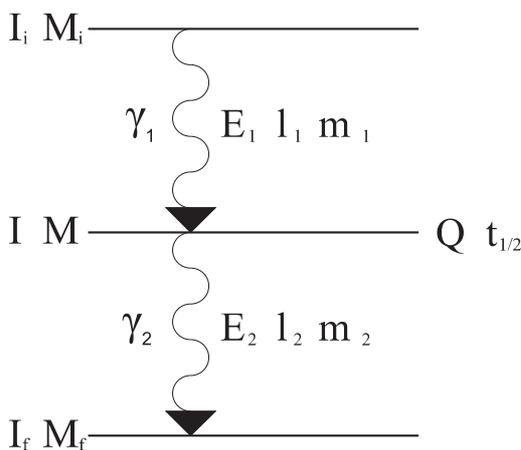


Abbildung II 3 allgemeine γ - γ -Kaskade

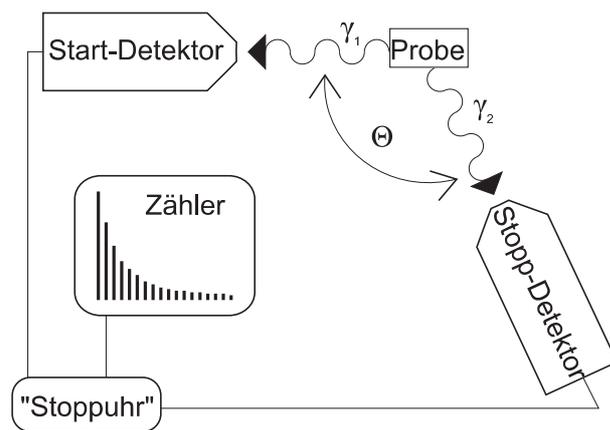


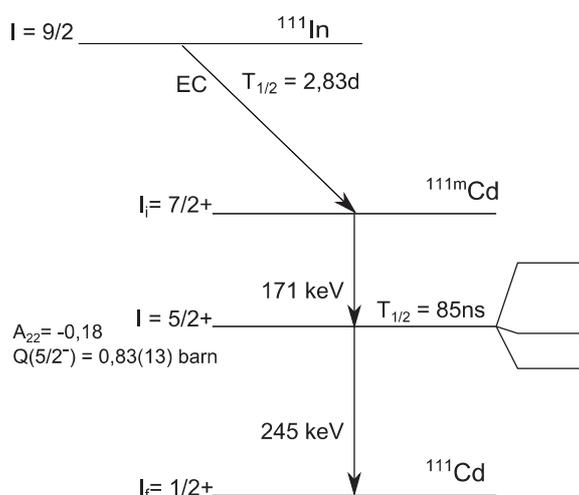
Abbildung II 4 Schema der Versuchsanordnung

Die gemessenen Spektren werden so verrechnet, dass zum einen der exponentiell abfallende Anteil eliminiert wird und zum anderen die Abweichungen von dieser reinen Zerfallskurve hervorgehoben werden. So erhält man eine sogenannte Anisotropiefunktion oder auch R-Wert (-Spektrum) $R(t)$. Durch Anpassen einer der Wechselwirkung (Störung) entsprechenden Störfunktion mit einem geeigneten Fitprogramm wird versucht, die direkte Umgebung der Sondenkerne zu rekonstruieren.

2.1 Die Sonde ¹¹¹In

Für die Untersuchung von Indiumoxid bietet sich die Sonde ¹¹¹In an, weil davon ausgegangen werden kann, dass ein Großteil der implantierten Atome, nach angemessener Temperaturbehandlung, auf wohldefinierten Gitterplätzen verweilt. Sonden auf Zwischengitterplätzen, sowie damit verbundene Verzerrungen des Wirtsgitters, können also vernachlässigt werden.

Abgesehen davon ist ¹¹¹In auch für die Untersuchung anderer Systeme eine weit verbreitete PAC-Sonde. Die Gründe hierfür seien nun kurz dargestellt. Die eigentliche



Kaskade findet erst nach dem EC zu ^{111m}Cd (**Abb.II 5**) statt. Dieser Zustand hat aber nur eine Halbwertszeit von 49 min [PACW], was für praktische Anwendungen ¹¹¹In, mit einer Halbwertszeit von fast drei Tagen, als Mutterisotop bevorzugt. Für die Winkelkorrelationsmessungen entscheidend ist der Zwischenzustand mit $I = 5/2$. Die Anisotropie der ausgestrahlten Quanten findet in den Anisotropiekoeffizienten A_{ij} (**Tabelle II 1**) Ausdruck. Das relativ große Quadrupolmoment Q ermöglicht eine intensive Wechselwirkung des Kerns mit umgebenden Feldgradienten. Zur Vorbereitung der Messungen werden die ¹¹¹In- Atome am Bonner Isotopenseparator ionisiert, mit bis zu 160 kV

Abbildung II 5 γ - γ -Kaskade der Sonde ¹¹¹In. Ganz recht ist (überzeichnet) die Triplettaufspaltung des Zwischenzustandes im E-Feld angedeutet.

beschleunigt und in die zu untersuchenden Proben implantiert.

A_{22}	A_{24}	A_{42}	A_{44}
-0,180	-0,204	-0,001	+0,002

Tabelle II 1 theoretische Anisotropiekoeffizienten der Sonde ¹¹¹In [TDPAC]

2.2 Der verwendete Aufbau

Die Anlage, welche für die Messungen benutzt wird, besteht aus vier γ -Detektoren, die in einer Ebene mit einem Winkel von 90° zum jeweiligen Nachbarn montiert sind. Ihr Abstand zum Mittelpunkt, wo die Proben befestigt werden, kann variiert werden, um der momentanen Aktivität der Probe entsprechend einen Kompromiss zwischen Zählrate und Totzeit bzw. zufälligen Koinzidenzen zu finden. Außerdem kann ein Ofen mit Graphitheizer und einer sehr dünnen Wand aus Aluminium ins Zentrum gefahren werden, um Messungen bei erhöhten Temperaturen im Vakuum (ca.10⁻⁵ mbar) oder

unter Stickstofffluss vorzunehmen.

Die Detektoren bestehen aus LSO:Ce-(Cer-dotiertes Lutetiumoxyorthosilicat) Szintillationskristallen in Form von Kegelstümpfen mit einer Höhe von 2 cm und die Durchmesser ihrer Flächen betragen 3,8 cm und 1,3 cm. Mit dieser Geometrie wird im Energiebereich der nachzuweisenden Strahlung (170-250 keV) dank der hohen Dichte von LSO eine Ansprechwahrscheinlichkeit von annähernd 100 % erzielt. Da in natürlichem Lutetium zu geringen Anteilen (2,6 %) auch der Betastrahler ^{176}Lu vorkommt, wird bei jeder Messung auch dessen Eigenaktivität registriert, was wegen der geringen Aktivität aber kein größeres Problem darstellt.

Die Szintillatoren sind durch eine dünne Schicht Silikonöl optisch mit Photomultipliern des Typs *XP2020* verbunden, zur Abschirmung vor elektrischen Feldern mit Alufolie umwickelt und mit schwarzem Klebeband fixiert und vor Streulicht geschützt. Ein Schaltbild der verbauten Detektorbasen ist im Anhang zu finden.

Da für die Lebensdauerermessung jeder der vier Detektoren das Startsignal liefern kann und wegen der Regenerationsphase dieses Kristalls dann noch drei Detektoren für das Stoppsignal bleiben, werden immer zwölf Spektren gleichzeitig aufgenommen. **Abbildung II 6** zeigt ein Blockschaltbild der dazu verwendeten Koinzidenzschaltung. Die einzelnen Komponenten werden in der Bildunterschrift erläutert.

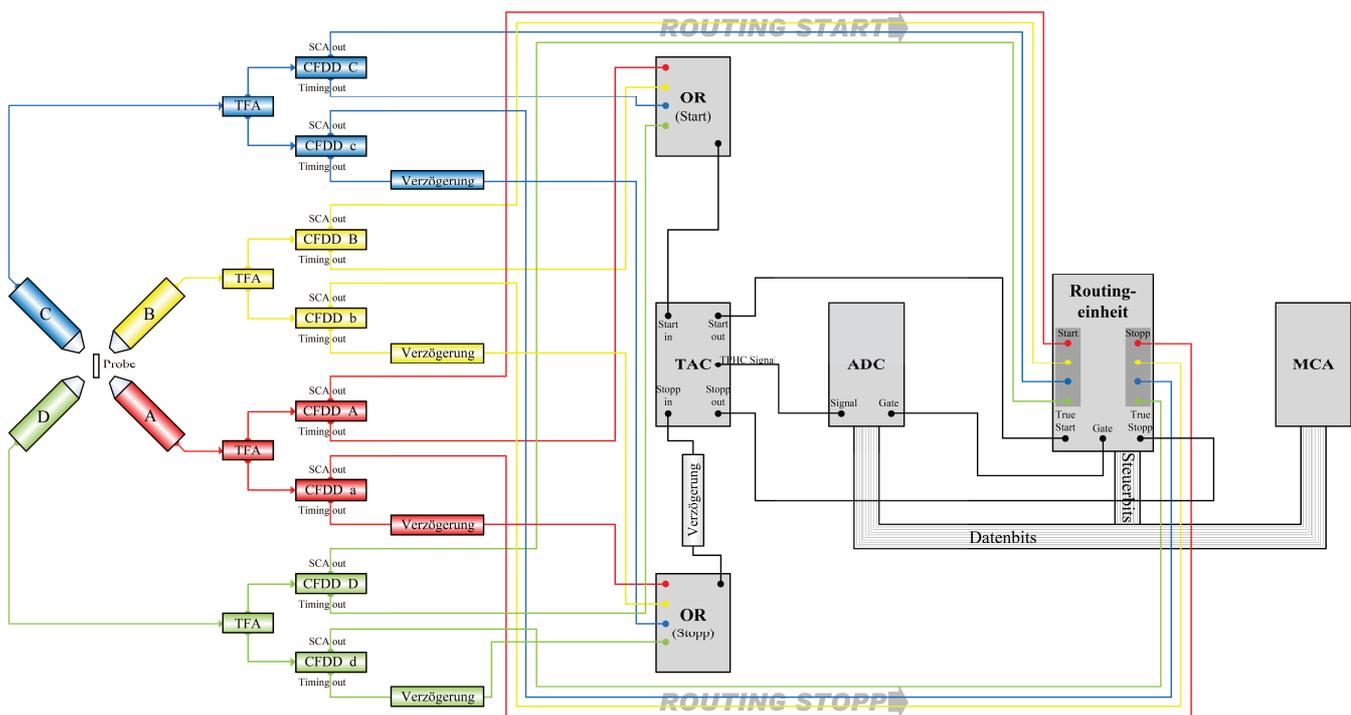


Abbildung II 6 Blockschaltbild des verwendeten Messaufbaus. Die vier Detektoren A,B,C und D liegen in einer Ebene im 90°-Winkel zu den Nachbarn. Ihre Signale werden von den TFA in jeweils einen Start- und einen Stoppskreis gespeist. Die CFDD sind Kombinationen aus Einkanalanalysatoren (SCA) und CFD (constant fraction discriminator), die den Zeitpunkt der Registrierung eines Signals weitgehend unabhängig von seiner Intensität machen. Die SCA-Schwellen werden für das Startsignal (durch Großbuchstaben gekennzeichnet) auf den Bereich des 171 keV-Peaks und die des Stoppsignals (Kleinbuchstaben) um die 245 keV-Linie im Energiespektrum gelegt. Der TAC (time-amplitude-converter) gibt ein Signal aus, dessen Spannung proportional zur zwischen Start und Stopp vergangenen Zeit ist. Dieses wird vom Analog-Digital-Konverter (ADC) in einen digitalen Wert umgewandelt, der von der Routingeinheit dem richtigen Spektrum zugewiesen und an die MCA-Karte (multi channel analyzer) des Messrechners geleitet. (Grafik aus Diss. Dr. Riccardo Valentini, Bonn 2011)

2.3 Entstehung der Spektren

An dieser Stelle soll etwas näher auf die Theorie der gestörten γ - γ Winkelkorrelation mit der Sonde ^{111}In eingegangen werden. Alle Formeln sind soweit nicht anders gekennzeichnet aus [SIEG], wo die Theorie, auch für andere Winkelkorrelationsmessungen (z.B α - γ , β - γ) ausführlich dargestellt ist.

Grundvoraussetzung für PAC-Messungen ist die anisotrope Ausstrahlung beider beteiligter Quanten. Wird γ_1 von einem Detektor nachgewiesen, lässt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(\Theta)$, γ_2 unter dem Winkel Θ zur ersten Abstrahlrichtung (**Abb.II 4**) nachzuweisen, nach Legendre-Polynomen entwickeln:

$$W(\Theta) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \text{ gerade}}}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos \Theta) \quad \text{F1}$$

Dabei ist die Summe aus Gründen der Paritätserhaltung auf gerade Zahlen k beschränkt und läuft bis $k_{\max} \leq \text{Min}(2I, 2 \cdot \text{Max}\{I_1\}, 2 \cdot \text{Max}\{I_2\})$. Die Winkelabhängigkeit ist also durch Polynome mit ausschließlich geraden Potenzen von $\cos(\Theta)$ gegeben, die alle Maxima bei 0° bzw. 180° und Minima bei $\pm 90^\circ$ besitzen, was die oben beschriebene Detektoranordnung motiviert.

Die Koeffizienten A_{kk} werden Anisotropiekoeffizienten genannt, sie hängen nur von Spin und Multipolmoment der beiden Übergänge γ_1 und γ_2 ab, mit der Normierungsbedingung $A_{00} = 1$. Bei realen Messungen lassen sich jedoch nicht die vollen Anisotropiekoeffizienten beobachten, weil jede Quelle eine räumliche Ausdehnung hat und auch die Detektoren nicht nur Strahlung unter genau einem Winkel registrieren. Beides führt im Allgemeinen zu einer Verminderung der Anisotropie, was durch effektive Anisotropiekoeffizienten (kleiner als die theoretischen) berücksichtigt wird, welche für gegebene Probe-Detektorkonfigurationen gemessenen oder in Tabellen nachgeschlagen werden können.

Da der Zwischenzustand von ^{111}In einen Spin von $I = 5/2$ hat und bei beiden Übergängen $l = 2$ das größte vorkommende Multipolmoment ist, wird $k_{\max} = 4$. Die theoretischen A_{kk} finden sich in **Tabelle II 1**.

Die Störung durch EFG

Befindet sich der ^{111}In -Kern in einer Umgebung, die keine kubische Symmetrie aufweist, so kann er während der Lebensdauer des Zwischenzustands I,M über dessen elektrisches Quadrupolmoment Q mit elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort wechselwirken. Dabei wird durch das elektrische Feld die Entartung der Unterzustände mit unterschiedlichem Betrag von M aufgehoben und durch den EFG Übergänge zwischen ihnen induziert.

Veranschaulichen kann man sich die Situation am Fall eines im Magnetfeld präzedierenden magnetischen Moments. Das Maximum der Emissionswahrschein-

lichkeit, für von ihr ausgehende Strahlung, wird mit der (doppelten) Larmorfrequenz um die Ladungsverteilung rotieren. Bei der Quadrupolwechselwirkung tritt an die Stelle des Vektors der Magnetfeldstärke der Tensor des EFG, welcher als Hessematrix des elektrischen Potentials $\Phi(\vec{r})$ am Ort des Kerns die Form

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \quad \text{mit } i,j=1,2,3 \quad \text{hat.} \quad \text{F2}$$

Dabei sind die x_i beliebige Raumkoordinaten. Mittels Transformation in sein Hauptachsensystem X,Y,Z lässt sich der EFG diagonalisieren und durch seine drei Hauptkomponenten darstellen, wobei die Achsenbezeichnung so gewählt wird, dass gilt: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ und der Basisvektor X ist Eigenvektor zum Eigenwert V_{xx} , Y zu V_{yy} und Z zu V_{zz} . Da sich am Ort des Kerns keine Ladung befindet, die zum EFG beiträgt, folgt aus der Laplace-Gleichung $\Delta \Phi = 0$, dass nur zwei der drei Hauptkomponenten voneinander unabhängig sind. Dies ermöglicht es, den EFG durch seine Maximalkomponente V_{zz} und einen so genannten Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{F3}$$

zu beschreiben, was die mathematische Behandlung und das Anpassen der Störfunktion erleichtert.

Weil die Bestimmung von Q in der Praxis problematisch ist, werden oft zu V_{zz} proportionale Messgrößen angegeben, die als solche nicht mehr davon abhängen. Mit der Elementarladung e , dem Plank'schen Wirkungsquantum h ($\hbar = h/2\pi$) und dem Kernspin des Zwischenzustands I gelten die Bezeichnungen:

Quadrupolkopplungskonstante:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad \text{F4}$$

Quadrupolwechselwirkungsfrequenz:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)} \quad \text{F5}$$

niedrigste Wechselwirkungsfrequenz für fermionische Kerne:

$$\omega_0 = \omega_1(\eta=0) = 6\omega_Q \quad (\text{für } \omega_1 \text{ s.u.}) \quad \text{F6}$$

Für die Winkelkorrelationsfunktion (F1) bedeutet die Störung eine Erweiterung um eine zeitabhängige Störfunktion $G_{ij}^{gh}(t)$, welche Informationen über die Wechselwirkung im Zwischenzustand enthält und um Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ an den Stellen der beiden abgestrahlten Photonen (Richtungen der Wellenvektoren $\vec{k}_{1/2}$ von $\gamma_{1/2}$). Ihre allgemeine Form ist dann:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{g,h,i,j} A_{ij} G_{ij}^{gh}(t) Y_i^{g*}(\theta_1, \phi_1) Y_j^h(\theta_2, \phi_2) \quad \text{F7}$$

Auf die Angabe der allgemeinen Form der Störfunktion wird hier bewusst verzichtet, da die zwei für die Auswertung der Messungen relevanten Spezialfälle zu erheblichen Vereinfachungen führen:

Bei polykristallinen Proben sind die Feldgradienten in alle Richtungen orientiert (die Eigenvektoren X,Y,Z isotrop verteilt), dadurch erhält W wieder die Zylindersymmetrie von F1 und die Störfunktion hängt nur vom Winkel zwischen den beiden Emissionsrichtungen Θ ab. Da wie oben erwähnt für ^{111}In gilt: $k_{max} = 4$ und $A_{44} \ll \text{Max}(A_{ij})$ verkürzt sich die Summe auf zwei Terme:

$$W(\Theta, V_{zz}, \eta, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{22}(V_{zz}, \eta, t) \cdot P_2(\cos \Theta)$$

mit
$$G_{22}(V_{zz}, \eta, t) = s_{20}(\eta) + \sum_{n=1}^3 s_{2n}(\eta) \cdot \cos(\omega_n(V_{zz}, \eta) \cdot t) \quad \text{F8}$$

Die Koeffizienten s_{2n} lassen sich analytisch berechnen und die Frequenzen ω_n entsprechen den Übergängen zwischen den Hyperfeinniveaus des Zwischenzustands.

Für einkristalline Proben mit kubischem Kristallsystem lässt sich F7 auf eine ähnliche Form bringen [BARTE], nur dass hier mehr Abhängigkeiten zu beachten sind und im Allgemeinen $\eta \neq 0$ lässt sich keine geschlossene Form für die s-Koeffizienten finden:

$$W(PDK, V_{zz}, \eta, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{22}(PDK, V_{zz}, \eta, t)$$

mit
$$G_{22}(PDK, V_{zz}, \eta, t) = s_0(PDK, \eta) + \sum_{n=1}^3 s_n(PDK, \eta) \cdot \cos(\omega_n(V_{zz}, \eta), t)$$

und
$$PDK = \left(\frac{\vec{k}_1}{k_1}, \frac{\vec{k}_2}{k_2}, \frac{A_{24}}{A_{22}}, \frac{A_{42}}{A_{22}}, \frac{A_{44}}{A_{22}} \right) \quad \text{F9}$$

Weil die Feldgradienten durch ihre Eigenvektoren definierte „Richtungen“ besitzen, die im Einkristall natürlich auch geordnet sind, geht die Probe-Detektor-Konfiguration (PDK) mit in die Amplituden s_n ein.

Die ω_n in F8 und F9 sind Übergangsfrequenzen zwischen den Hyperfeinniveaus des Zwischenzustands I,M. **Abbildung II 7** zeigt, wie die Entartung der Zustände mit unterschiedlichem Betrag der magnetischen Quantenzahl, durch Anwesenheit eines E-Feldes, aufgehoben wird.

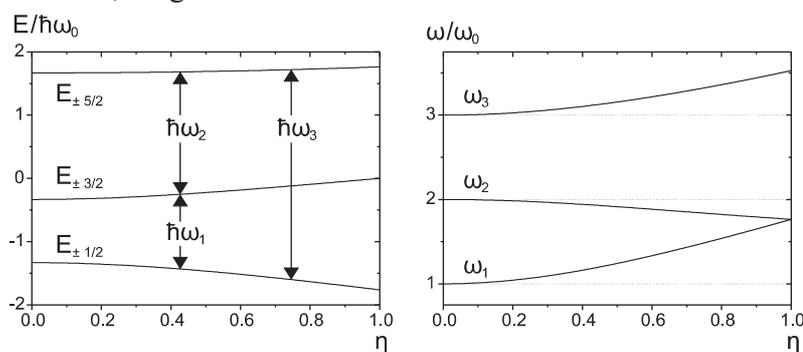


Abbildung II 7

Aufspaltung und Übergangsfrequenzen des 5/2-Zustandes von ^{111}Cd im E-Feld. Die Darstellung zeigt, dass die Oberfrequenzen von ω_0 nur von dem Asymmetrieparameter η abhängen. Im symmetrischen Fall, $\eta = 0$ sind es die ersten drei Harmonischen von ω_0 .

Im realen Gitter sind Entfernungen und Winkel zwischen den einzelnen Atomen immer leicht um die idealen Werte gestreut. Ursache davon können Verspannungen im Kristall oder entfernte Gitterfehler sein (z.B Fremdatom auf Platz des zweit oder dritt nächsten Nachbars oder Korngrenze „in der Nähe“). Dies führt zu statistischen Verteilung von Stärke und Richtung der EFG um die Zentralwerte V_{ii} ($i=X,Y,Z$) und X,Y,Z und damit nach F5 und F6 auch zu einer Verteilung der Frequenzen ω_{θ} , was durch die Dämpfung δ erfasst wird. Sie gibt die Breite der Frequenzverteilung um die ω_i in Prozent der Zentralfrequenz an und führt mit der Zeit zu einer Abnahme der Amplitude von $R(t)$.

Zur beschriebenen und wohlverstandenen statischen Wechselwirkung können bei Sonden wie ^{111}In noch dynamische Wechselwirkungen vorkommen. Diese sind Folgen des Elektroneneinfangs, welcher der Kaskade vorausgeht und werden dementsprechend als ECAE (electron capture after effect) bezeichnet. Als Folge des EC bleibt ein Loch in der K-Schale der Sonde, welches nach etwa 1 ps aus höheren Schalen gefüllt wird, also deutlich kürzer „lebt“, als der 7/2-Zustand von ^{111}Cd und damit keinen Einfluss auf die Messung hat. Durch dabei entstehende Auger- und Röntgenstrahlung werden aber Löcher in äußeren Schalen erzeugt, die fluktuierende EFG erzeugen, die zu zeitabhängigen Hamiltonoperatoren führen. Diese können, wenn keine ausreichende „Elektronenverfügbarkeit“ vorhanden ist, lange genug existieren, um die Kaskade zu beeinflussen. Der Begriff „Elektronenverfügbarkeit“ ist in diesem Zusammenhang gebräuchlich, ist jedoch nicht genau definiert. Motiviert ist diese Bezeichnung durch die Tatsache, dass bei vergleichbaren Messungen, bei denen sich die Sonden in Metallen befinden kein ECAE beobachtet wird, was damit begründet wird, dass ausreichend freie Elektronen zur Verfügung stehen, welche die Schalen ausreichend schnell auffüllen können. Bei Messungen in Halbleitern können die Einflüsse des ECAE durch Bereitstellung zusätzlicher freier Elektronen eliminiert werden. Dies kann durch Erhöhung der Messtemperatur oder durch n-Dotierung geschehen [PASQ][HABEN].

Der Effekt für die Messung ist eine rasche Abnahme der Amplitude der Anisotropiefunktion. Diese kann ganz ohne Veränderung der gemessenen Frequenzen auftreten. Es existieren verschiedene Ansätze zur Beschreibung dynamischer Störfunktionen. Eine einfache Möglichkeit diese anzunähern führt nach [PASQ] auf die Form:

$$G_{22}(t) = [f_d \cdot \exp(-\lambda \cdot t) + f_{\text{red}}] \cdot G_{22}^S \quad \text{mit} \quad f_d + f_{\text{red}} = 1 \quad \text{F10}$$

Dabei ist G_{22}^S die statische Störfunktion, ohne dynamische Wechselwirkungen. f_d , f_{red} und λ sind positive Konstanten. Zu großen Zeiten t geht der R-Wert also in den der rein statischen Wechselwirkung, jedoch mit reduzierter Amplitude f_{red} über.

2.4 Die Auswertung der Spektren

Nach jeder Messung, die mit der in 2.1 beschriebenen Anlage aufgenommen werden, liegen zwölf Lebensdauerkurven vor, vier ($\Theta=$)180°-Spektren und acht 90°-Spektren. Von jedem einzelnen wird mit Hilfe des Programms *TZCal* der Zeitnullpunkt bestimmt indem das Maximum der Prompte gesucht wird, welche von Sekundärereignissen des Betazerfalls von ^{176}Lu entsteht. Dann werden sie mit dem Programm *Showfit* vom Untergrund bereinigt und zum $R(t)$ -Wert verrechnet:

$$R(t) = 2 \cdot \frac{N_{180}(t) - N_{90}(t)}{N_{180}(t) + 2 N_{90}(t)} \approx A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad \text{F11}$$

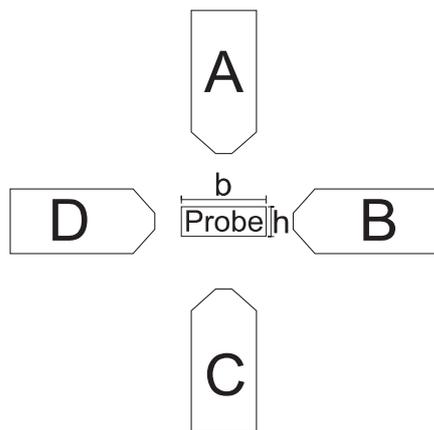
N_{180} und N_{90} sind die geometrischen Mittel aller äquivalenter 180°- bzw. 90°-Spektren, das bedeutet:

- bei polykristallinen Proben alle Spektren, die unter dem selben relativen Winkel Θ aufgenommen wurden.
- bei einkristallinen Proben jene beiden 180°-Spektren zweier gegenüberliegender Detektoren und alle vier 90°-Spektren, zu denen einer der eben genannten Detektoren die Startsignale liefert. Begründung findet diese Äquivalenz in der 180°-periodischen Winkelabhängigkeit mit Symmetrie um 0°(also auch um 180°) von G_{22} in F9.

Die Anpassung einer Störfunktion folgt mit dem Programm *Nightmare* nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dieses ist eine grafische Oberfläche für *NN-Fit*. Nach der Eingabe von I und der effektiven Anisotropiekoeffizienten ist es in der Lage Störfunktionen für statische EFG zu berechnen. Man kann für den Fit einen Startpunkt und die Zahl der verwendeten Kanäle wählen. Die obere Grenze liegt hier bei 1000, was bei der für diese Arbeit meist verwendeten Zeitkalibrierung (ca. 0,8 ns/Kanal) 800 ns, also über neun Halbwertszeiten des untersuchten Zwischenzustands entspricht.

Als globale Fitparameter bietet *Nightmare* eine additive und eine multiplikative Konstante A_K und M_K . Letztere wird zum Beispiel benötigt, wenn im Ofen gemessen wird, weil Streuung in Heizvorrichtung und Ofenwand zu einer Absenkung der messbaren Anisotropie führt. Diese lässt sich durch einen konstanten Faktor (i.Allg. < 1) berücksichtigen, der für eine der verwendete Apparatur baugleichen zu $M_K^{\text{Ofen}} = 0,819$ bestimmt wurde [LORE].

A_K wird benötigt, wenn die Probe nicht genau im Zentrum oder in der Ebene der Detektoren angebracht wurde. Ein weiteres Beispiel für die Ursache einer additiven Konstante ist die in **Abbildung II 8** gezeigte Probenausrichtung. Die Probe habe, wie alle für diese Arbeit verwendeten, die Form eines Plättchens, also näherungsweise eines Quaders, dessen eine Kantenlänge (h) deutlich kleiner ist als in die anderen (b ; und die dritte senkrecht zur Zeichenebene). Wenn mit dieser Ausrichtung eine Messung am Einkristall durchgeführt wird, bei der die 0°-Richtung von der A-C-Achse definiert wird (die Startsignale von Detektor A und C werden verwendet), muss Strahlung, die in



Detektor B oder D nachgewiesen werden soll mehr Weg durch die Probe zurücklegen, als der Rest. Damit verbunden sind anisotrope, Proben-interne Streuung und Absorption, welche die 180°-Spektren gegenüber den 90°-Spektren bevorzugen. Wie man an F11 sieht, führt das zu einer (näherungsweise konstanten) Verschiebung des R-Werts ins Positive, also zu einer $A_K > 0$.

Verwendet man stattdessen die anderen sechs zur Verfügung stehenden Spektren zur R-Wertbildung, folgt aus einer entsprechenden Argumentation eine $A_K < 0$.

Abbildung II 8 Probenausrichtung kann zu additiven Konstanten im R-Wert führen

Für jede im Kristall vorkommende, nicht äquivalente Sondenumgebung U kann ein „Anteil“ hinzugefügt werden, der durch einen Satz Parameter definiert wird, die vorgegeben oder durch den Fit angepasst werden können. Dazu zählen die schon beschriebenen Größen $\omega_\theta(V_{zz})$ (F6), $\eta(V_{zz}, V_{yy}, V_{xx})$ (F3) und der Prozentsatz f_U der Sonden, die sich in dieser Umgebung befinden. Der gesamte R-Wert setzt sich dann

$$\text{nach} \quad R(t) = A_{22} \cdot \sum_U f_U \cdot G_{22}^U \quad \text{mit} \quad \sum_U f_U = 1 \quad \text{F12}$$

zusammen, wobei über alle nicht äquivalenten Umgebungen U summiert wird.

Für die Auswertungen werden Frequenzverteilungen angenommen, welche durch Lorentzverteilungen angenähert werden können. Der Parameter, der die Breite dieser Verteilung angibt, ist die Dämpfung δ

Ein paar praktische Zusatzfunktionen bietet *Nightmare*, die bei der Auswertung ebenfalls verwendet werden. So kann man einzelne Parameter verschiedener Anteile beliebig kombinieren, das bedeutet, es können zum Beispiel an zwei Anteile identische Frequenzen angepasst werden, ohne andere Parameter direkt zu beeinflussen.

Auch sehr hilfreich kann es sein, zwei Anteilen die f_U fest vorzugeben und dann ein drittes f_U für den Fit offen zu lassen. Weil die Summe aller f_U gleich 1 sein muss (F12), werden effektiv auch die ersten beiden mit variiert, wobei aber ihr Verhältnis zueinander beibehalten wird.

Für jeden Anteil kann man wählen, ob er ein- oder polykristallin behandelt werden soll. Im ersten Fall kommen zu den genannten fitbaren Größen noch die drei Winkel θ, ϕ, ρ , welche die Orientierung der EFG im Detektorsystem A,B,C beschreiben. **Abbildung II 9 a)-d)** zeigt, wie diese Winkel definiert sind. θ und ϕ beschreiben Drehungen um die (Minus-)B- und die C-Achse des Detektorsystems. ρ dreht um die so entstandene Z-Achse und spielt nur im Fall eines nicht verschwindenden Asymmetrieparameters η eine Rolle.

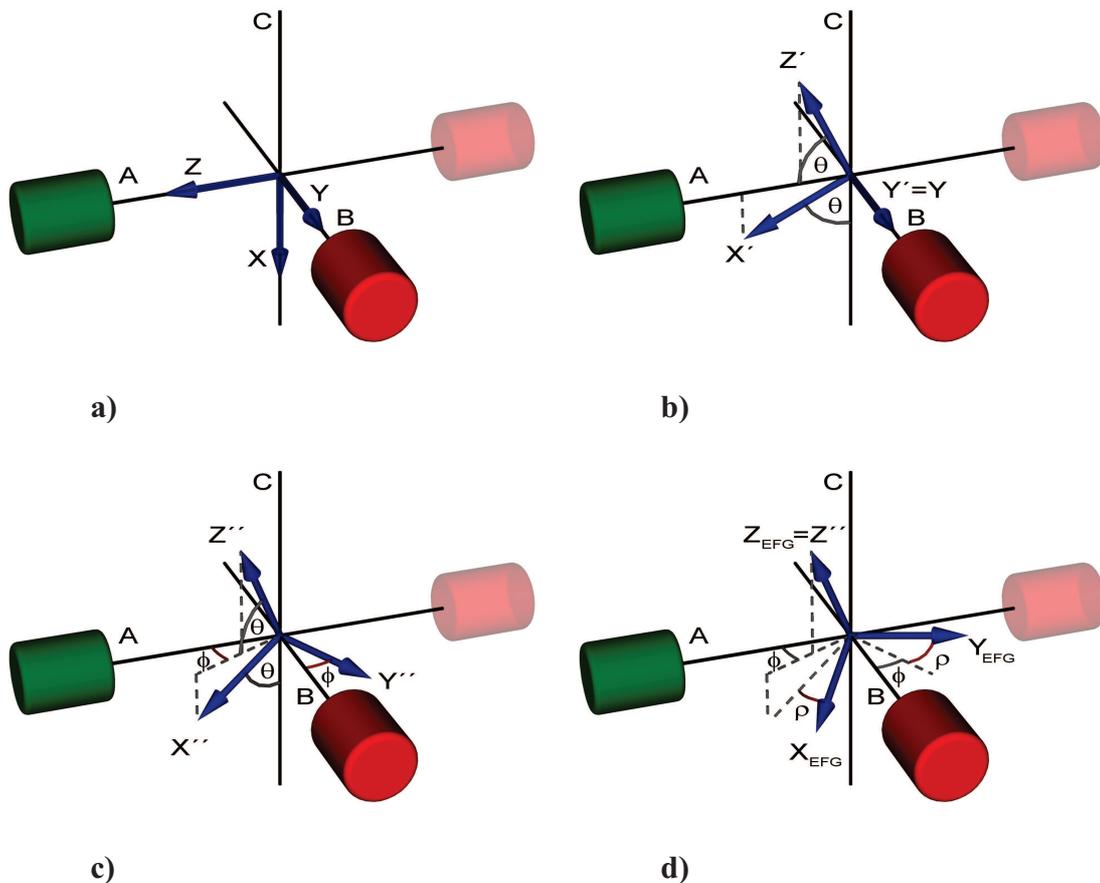


Abbildung II 9 a)-d) Grafische Darstellung der Winkel θ, ϕ und ρ , mit denen Nightmare arbeitet. Die Eigenvektoren des EFG, X, Y und Z werden im Detektorsystem A, B, C gedreht. Der Grüne Detektor in A -Richtung ist Start-Detektor. Aus Gründen der gegebenen Symmetrien ist die Behandlung des halbtransparenten Detektors in $\text{minus-}A$ -Richtung als Start-Detektor dazu äquivalent. Der vierte Detektor in negativer B -Richtung ist nicht gezeichnet. (Grafik aus „The Nightmare Manual“ Dr. Ronan Nédélec)

Für die Berechnungen im nächsten Abschnitt ist es hilfreich, eine geeignete mathematische Darstellung dieser Operationen zu finden: Jeder beobachtbare Eigenvektor $E = X_{\text{EFG}}, Y_{\text{EFG}}, Z_{\text{EFG}}$ ergibt sich durch die Operation $R = Z_\rho C_\phi B_{-\theta}$ aus einem der

Einheitsvektoren $\hat{E} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ bzw. $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ (in dieser Reihenfolge), wenn R das

Produkt dreier Drehmatrizen ist, die nach der Achse, um die gedreht wird benannt und mit dem Rotationswinkel indiziert sind. Vereinfacht wird die Darstellung, wenn die letzte Rotation um die Z vor den anderen Beiden ausgeführt wird, da sie dann einer Rotation um die A -Achse des Detektorsystems entspricht:

$$R = C_\phi B_{-\theta} A_\rho = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \rho & -\sin \rho \\ 0 & \sin \rho & \cos \rho \end{pmatrix}$$

Es gilt also für jeden Vektor E das System drei linearer Gleichungen:

$$E = R \hat{E} = C_\phi B_{-\theta} A_\rho \hat{E} \tag{F13}$$

Damit können aus der Lage der EFG die Winkel für *Nightmare* berechnet werden.

3 Startwerte für die Auswertung

Wie F12 beschreibt, erweitert jeder Anteil, der zum Fitten verwendet wird, die Störfunktion um einen konstanten und drei Cosinus-Terme, die insgesamt durch bis zu sieben Freiheitsgrade festgelegt sind (ω_0 , η , δ , f_U und im einkristallinen Fall die drei Winkel θ , φ und ρ). Befinden sich alle Sonden auf äquivalenten Gitterplätzen, existiert also nur ein $f_U = 1$, ist es in der Regel für *Nightmare* möglich alle Parameter mit beliebigen Startwerten recht zuverlässig zu bestimmen. Liegen mehrere, im speziellen einkristalline Umgebungen vor, benötigt man möglichst gute Startwerte für die Fitgrößen, da χ^2 dann viele lokale Minima besitzt, in denen sich der Fit festsetzen kann.

Für polykristallines In_2O_3 existieren zahlreiche Literaturangaben, die aus Korrelationsmessungen, sowie aus Simulationen stammen und sich meist in recht guter Übereinstimmung decken [PASQ][UHRM][HABEN]. So ist bekannt, dass ^{111}In in In_2O_3 zwei Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen erzeugt, da sich die Sonde auf den beiden Wyckoff-Positionen 24d (C) und 8b (D) befinden kann.

Für den symmetrischen ($\eta = 0$) Platz D werden Werte um $\omega_0 = 145$ MHz angegeben. Teilweise werden auch kleine Asymmetrien gemessen, die aber meist etwa in der Größe ihrer eigenen Unsicherheit liegen. Auch schwache Verspannungen im Probenmaterial können schnell zu solchen Ergebnissen führen.

^{111}In -Kerne, die am Platz C zerfallen, zeigen asymmetrische EFG mit $\eta = 0,7$ und $\omega_0 = 113$ MHz. Die Ergebnisse zeigen auch eine gewisse Temperaturabhängigkeit, weitere Abweichungen der Messergebnisse entstehen hauptsächlich durch Unterschiede bei der Probenpräparation, sowie Unsicherheiten bei der Zeiteichung der zum Messen verwendeten Anlagen.

Von den genannten Faktoren weitgehend unabhängig sollte das Verhältnis sein, in dem die beiden Anteile vorkommen. So erwartet man, entsprechend der Häufigkeit der Positionen das Verhältnis

$$\frac{\#C}{\#D} = \frac{f_C}{f_D} = \frac{3}{1} \quad \text{F14}$$

3.1 Simulationen mit dem Punktladungsmodell (PCM)

Für die Orientierungen der EFG in In_2O_3 in einkristalliner Form konnte keine Literatur gefunden werden, wobei für Wechselwirkungsfrequenz und Asymmetrie wohl die selben Werte zu erwarten sind. Um Startwerte für die Winkel θ , φ , ρ zu bekommen werden daher Simulationen durchgeführt, die auf einem einfachen Näherungsverfahren, dem Punktladungsmodell (PCM für point charge model) beruhen. Dies bringt für In_2O_3 dank seiner fast rein ionischen Bindung [BARTO] [PASQ] ausreichend gute Ergebnisse hervor.

Das PCM nimmt, unter Vernachlässigung der Elektronenverteilung, an der Position jedes Ions im Gitter eine entsprechende Punktladung $Z_i e$ an. Um den Gitteranteil des EFG-Tensors V zu berechnen wird über alle Positionen $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, mit Ausnahme des Aufpunktes $\vec{r} = (0,0,0)$, für den der EFG berechnet werden soll, summiert:

$$V^{Gitter} = \frac{Z_i e}{4\pi \epsilon_0} \sum_i r_i^{-5} \begin{pmatrix} 3x_i^2 - r_i^2 & 3x_i y_i & 3x_i z_i \\ 3x_i y_i & 3y_i^2 - r_i^2 & 3y_i z_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & 3z_i^2 - r_i^2 \end{pmatrix} \quad \text{F15}$$

Durchgeführt werden die Simulationen mit einem *FORTRAN*-Programm, welches in [ABMAN] näher beschrieben wird. Die Leistung des Programms besteht darin, die Summe in F15 sinnvoll zur Konvergenz zu bringen, dazu benötigt es die Eingabe eines Konvergenzparameters D , welcher sich mit der Gitterkonstanten (der kubischen Einheitszelle) a nach $D = 2a^2$ berechnet. Für Indiumoxid wird er mit $a = 10,117 \text{ \AA}$ zu $D = 204,7 \text{ \AA}^2$.

Es werden die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle angegeben und mit den Ladungen $Z_o = -2$ bzw. $Z_{In} = +3$ versehen. Bei der Eingabe des Punktes an dem der EFG bestimmt werden soll ist darauf zu achten, dass die inversen Koordinaten verlangt werden, also der Vektor $(-x, -y, -z)$ eingegeben werden muss, um den EFG am Punkt (x, y, z) zu berechnen. Im Programm wird V numerisch diagonalisiert und die Eigenvektoren berechnet. Bei der Ausgabe der Ergebnisse darf nicht übersehen werden, dass die Eigenwerte zwar der Größe nach sortiert werden, jedoch nicht wie im Zusammenhang mit F2 erklärt nach der Größe des Betrags. Dies kann zu Verwirrungen bei der Bezeichnung und darauf folgenden Rechnungen führen.

Simuliert werden die EFG zum einen mit Daten, die in [DACHS] mit Hilfe von Röntgenbeugung an natürlich vorkommendem Bixbyit gemessen werden. Zum anderen werden Daten aus [BARTO] verwendet, die durch den Vergleich von PCM-Simulationen mit PAC-Messungen an ^{111}In -dotierten In_2O_3 -Pulverproben gewonnen werden und die Ergebnisse von [MARE] im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigen bzw. präzisieren. Die verwendeten Werte sind in **Tabelle II 2** auf die nötigen Freiheitsgrade reduziert zusammengefasst. Zu beachten ist, dass die Werte x, y, z von [DACHS] nicht direkt übernommen, sondern zur besseren Vergleichbarkeit von 0,5 abgezogen und umsortiert dargestellt sind. Ein fertiger Satz Koordinaten, welcher auf Grundlage dieser Werte erzeugt ist, war zum Zeitpunkt der Bearbeitung auf [NAVY] zu finden, was im Moment der Niederschrift nicht gegeben ist.

Zur Rekonstruktion der Atompositionen nach [BARTO] werden die Vorschriften aus [WYCK] verwendet.

Kristall		u	x	y	z
Bixbyit	[DACHS]	-0,0344(3)	0,400(1)	0,164(1)	0,375(1)
Indiumoxid	[BARTO]	-0,03373(5)	0,3909(3)	0,1523(2)	0,3847(4)

Tabelle II 2 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstante a.

Die Ergebnisse der Simulationen mit beiden Koordinatensätzen für die Richtungen Z_D der Positionen D stimmen bis auf Punktspiegelungen am Ursprung überein. Das Vorzeichen der Vektoren kann weder durch die durchgeführte Simulation, noch durch die späteren Messungen bestimmt werden, da im einen Fall eine homogene Differentialgleichung gelöst wird und im anderen Fall die Paritätserhaltung zu den schon beschriebenen Symmetrien führt. Aufgrund der Punktsymmetrie, zB. um das Zentrum der in **Abb.II 1** gezeigten Einheitszelle, muss davon ausgegangen werden, dass zu jeder aus der Simulation erhaltenen Richtung auch die entgegengesetzte, ebenso oft, auf anderen D-Positionen im Kristall vorhanden ist.

Tauscht man dementsprechend doppelte Einträge für Z_D gegen $-Z_D$ aus, so erhält man acht Vektoren, welche in die Richtungen aller Raumdiagonalen der Einheitszelle zeigen. **Abbildung II 10** stellt die Richtungen der Eigenvektoren Z_D grafisch dar. Die Ausrichtung der Vektoren X und Y spielt keine Rolle, da die Simulationen in Übereinstimmung mit der Literatur einen Asymmetrieparameter $\eta_D = 0$ ergeben. Durch die Gleichheit von V_{XX} und V_{YY} wird auch der Winkel ρ , der die Lage der zugehörigen Eigenvektoren innerhalb der Ebene senkrecht zu Z beschreibt, bedeutungslos.

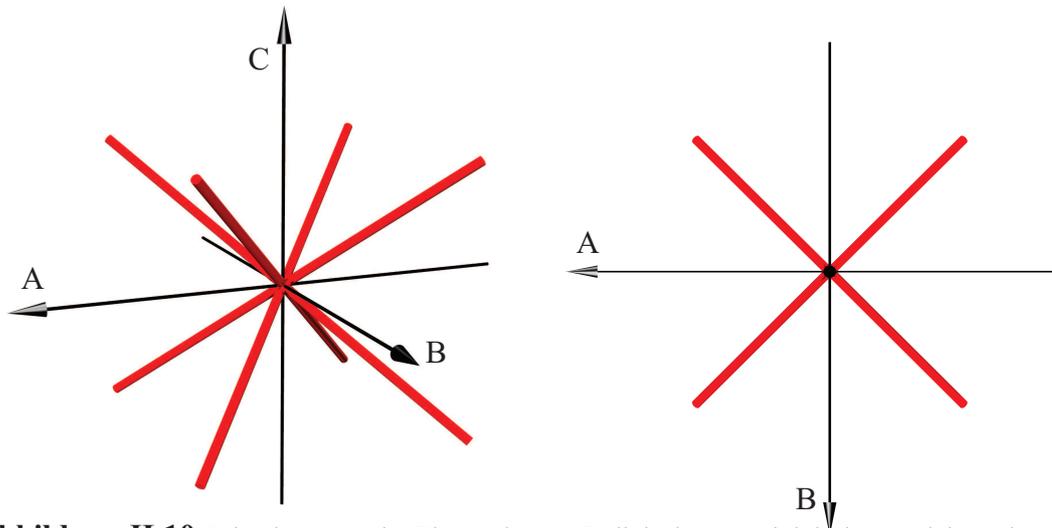


Abbildung II 10 Orientierungen der Eigenvektoren Z_D links in perspektivischer Ansicht und rechts in Aufsicht. Die Achsen spannen die kubische Einheitszelle auf. Liegen sie (wie ihre Bezeichnung andeutet) parallel zu den Achsen des Detektorsystems, fallen alle Z_D zu einem Anteil im R-Wert zusammen.

In der gezeigten Ausrichtung werden alle Z_D durch einen einzigen Anteil $f_D = 25\%$ mit den Winkeln $\theta = 35,264^\circ$ und $\phi = 45^\circ$ repräsentiert.

Für den Platz C, mit niedrigerer Symmetrie verhält es sich etwas anders, hier ergeben die Simulationen sechs, prinzipiell unterscheidbare Orientierungen der Eigenvektoren Z_C , für die sich in Übereinstimmung mit oben genannten Quellen immer ein Asymmetrieparameter $\eta_C = 0,68$ ergibt. **Abbildung II 11** zeigt die Lage der Z_C , inklusive ihrer am Ursprung gespiegelten Bilder. Die Achsen stellen Basisvektoren der kubischen Einheitszelle dar, stimmen sie mit denen des Detektorsystems überein, tragen jeweils vier Orientierungen zu insgesamt drei unterscheidbaren Anteilen im R-Wert zusammen. Dieser Sachverhalt ist in der Grafik durch drei unterschiedliche Grautöne dargestellt. Zwei Sätze nicht-äquivalenter Richtungen, die aus der Simulation stammen, sowie die mit Hilfe von F13 berechneten Winkel, sind in **Tabelle II 3** zusammengefasst. Die

unteren drei Winkelsets C4 - C6 ergeben aufgrund der Symmetrie dieser Probenorientierung die selben Anteile, wie die Oberen, können also zu drei Anteilen $f_{Ci} = 25\%$ (mit $i = 1,2,3$ oder $4,5,6$) zusammengefasst werden.

	Z			Y			X			Nightmare-Winkel			$f_u / \%$
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	$\theta / ^\circ$	$\varphi / ^\circ$	$\rho / ^\circ$	
C1	0	0,70684	0,70738	0	0,70738	-0,70684	1	0	0	45,0221	90	-90	12,5
C2	0,70738	0	0,70684	-0,70684	0	0,70738	0	1	0	44,9784	0	90	12,5
C3	0,70684	0,70738	0	0,70738	-0,70684	0	0	0	1	45,0219	180	180	12,5
C4	0	-0,70684	0,70738	0	0,70738	0,70684	1	0	0	45,0221	-90	90	12,5
C5	0,70738	0	-0,70684	0,70684	0	0,70738	0	1	0	-44,978	0	90	12,5
C6	-0,70684	0,70738	0	0,70738	0,70684	0	0	0	1	134,978	180	180	12,5

Tabelle II 3 Ergebnisse der PCM-Simulationen und daraus mit F13 berechnete Winkel.

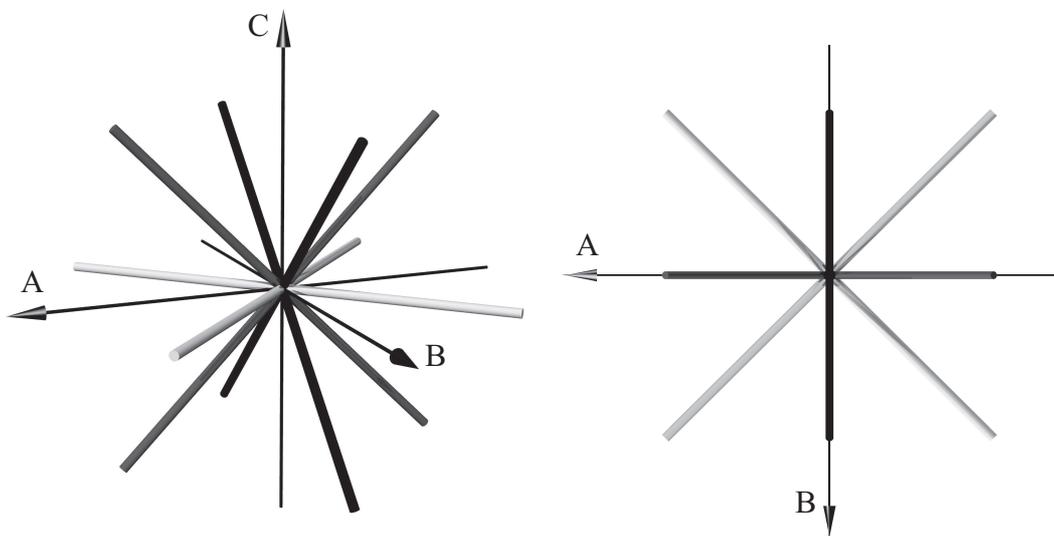


Abbildung II 11 links perspektivische Ansicht und rechts Aufsicht der Vektoren Z_C . Die drei Grautöne, in denen sie dargestellt sind symbolisieren die Anteile, zu denen der jeweilige Feldgradient beiträgt.

Die beiden weißen Orientierungen in **Abb. II 11**, C4 und C6 liegen in der A-B-Ebene und nur minimal von der Winkelhalbierenden dieser (bzw. der minus-A-B-Ebene) verdreht, gleiches gilt für C1 und C4 in der B-C-Ebene und für C2 und C5 in der A-C-Ebene. Die nur etwa $0,022^\circ$ betragenden Abweichungen von 45° entstehen nicht etwa durch Rundungsfehler oder Ähnliches, sondern sind voll mit den gegebenen Kristallsymmetrien verträglich. Wie PCM-Simulationen mit den Atomkoordinaten des Bixbyits nahelegen, ist dagegen die Nähe zu 45° ein praktischer Sonderfall des In_2O_3 -Gitters. So ergeben sich die Z_C -Orientierungen in Bixbyit aus **Tabelle II 3**, wenn jeder Winkel $45^\circ \pm 0,022^\circ$ durch $45^\circ \pm 5,57^\circ$ ersetzt wird. Wie im folgenden Abschnitt dargestellt, können sich Situationen ergeben, die sich in guter Näherung durch zusätzliche Symmetrien beschreiben lassen. Diese können dazu führen, dass die Anzahl der für den Fit benötigten Anteile in ebenso guter Näherung reduziert werden kann.

3.2 Unterschiedliche Probenausrichtungen

Alle die bisher gezeigten Orientierungen beschreibenden Winkel, basieren auf der Annahme, die Probe sei so im Detektorsystem A,B,C orientiert, dass dessen Achsen parallel zu den Kanten der kubischen EZ liegen. Für PAC-Untersuchungen ist diese Ausrichtung wohl zu bevorzugen, da so am meisten Symmetrien genutzt werden, sodass sich die Anzahl der für den Fit anzusetzenden Anteile, wie oben erläutert, auf vier reduziert. Da zu Beginn der Messungen an einkristallinen In_2O_3 -Schichten sowohl dieser Sachverhalt, wie auch die genaue Orientierung der Kristallachsen in den Schichten noch nicht geklärt ist, werden Messungen mit drei unterschiedlichen Ausrichtungen der Proben durchgeführt.

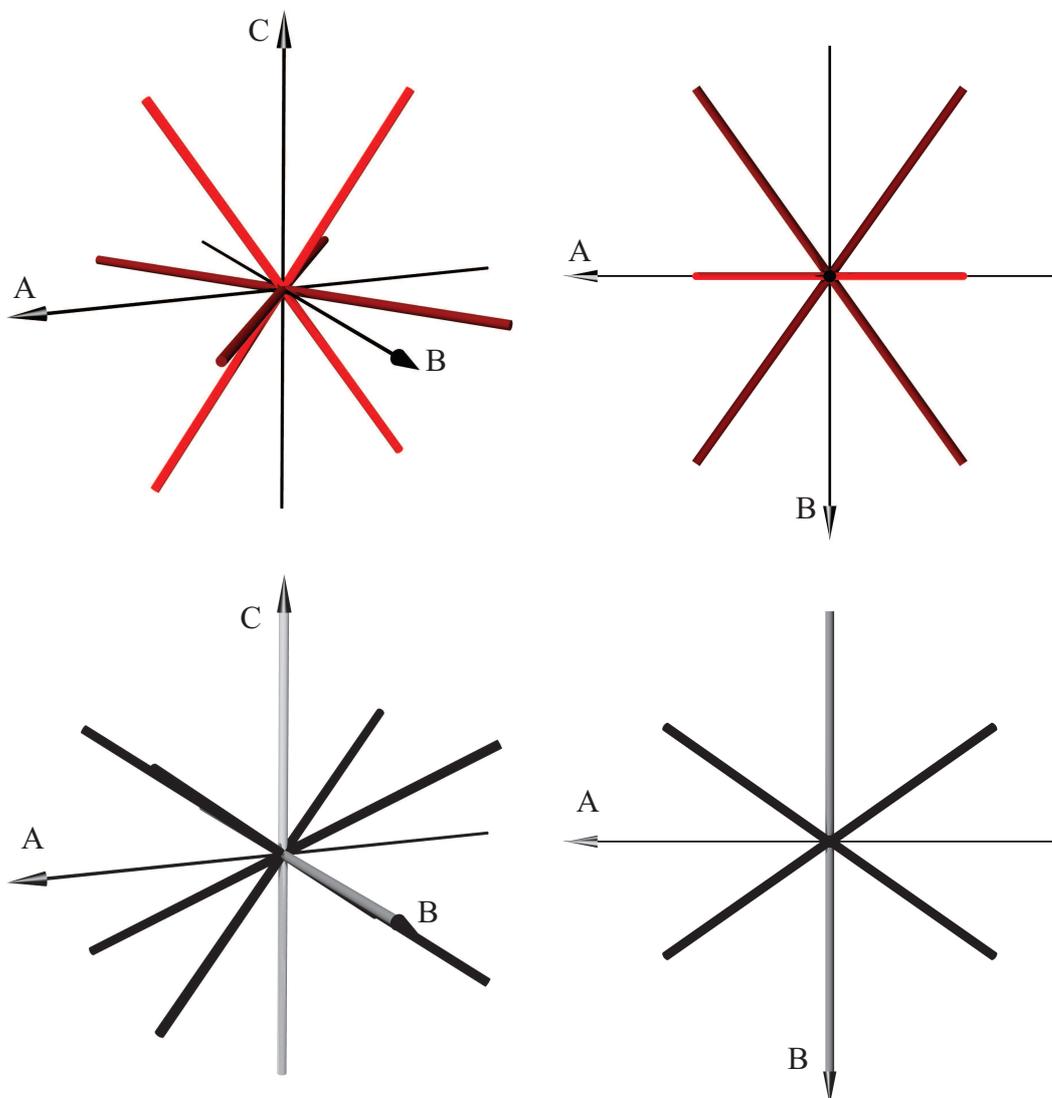


Abbildung II 12 Ausrichtung 2 (A_{45}); oben: Z_D in zwei unterscheidbaren Orientierungen (hell- und dunkelrot); unten: Z_C in vier unterscheidbaren Orientierungen, zwei davon sind schwarz gezeichnet, weil sie durch die unter **Abb.II 11** beschrieben nur minimal im Winkel θ unterscheiden.

Außer in der schon beschriebenen (von nun an als Ausrichtung 1 bezeichnet) wird in Ausrichtungen gemessen, die sich aus Ersterer durch eine 45° -Rotation um die A-Achse bzw. einer darauf folgenden 45° -Rotation um die C-Achse ergeben. Um die entsprechenden Winkel zu erhalten, werden die zugehörigen Drehmatrizen (A_{45} bzw. $C_{45}A_{45}$) an die linke Seite von F13 multipliziert und das so entstandene Gleichungssystem nach θ , φ und ρ aufgelöst.

Abbildungen II 12 und **13** zeigen alle Orientierungen der Vektoren Z nach den Rotationen A_{45} bzw. $C_{45}A_{45}$ jeweils aus den selben zwei Perspektiven, wie in **Abb. II 11**. In gleichen Rot- bzw. Grautönen dargestellt sind Orientierungen, welche durch die Messungen nicht unterschieden werden können. Dies gilt auch im Fall unechter Symmetrie, wie sie in Ausrichtung 2 und 3 auf Platz C vorkommen. Die Richtungen, für die das zutrifft, sind in **Abb. II 12** schwarz und in **Abb. II 13** dunkelgrau und schwarz dargestellt.

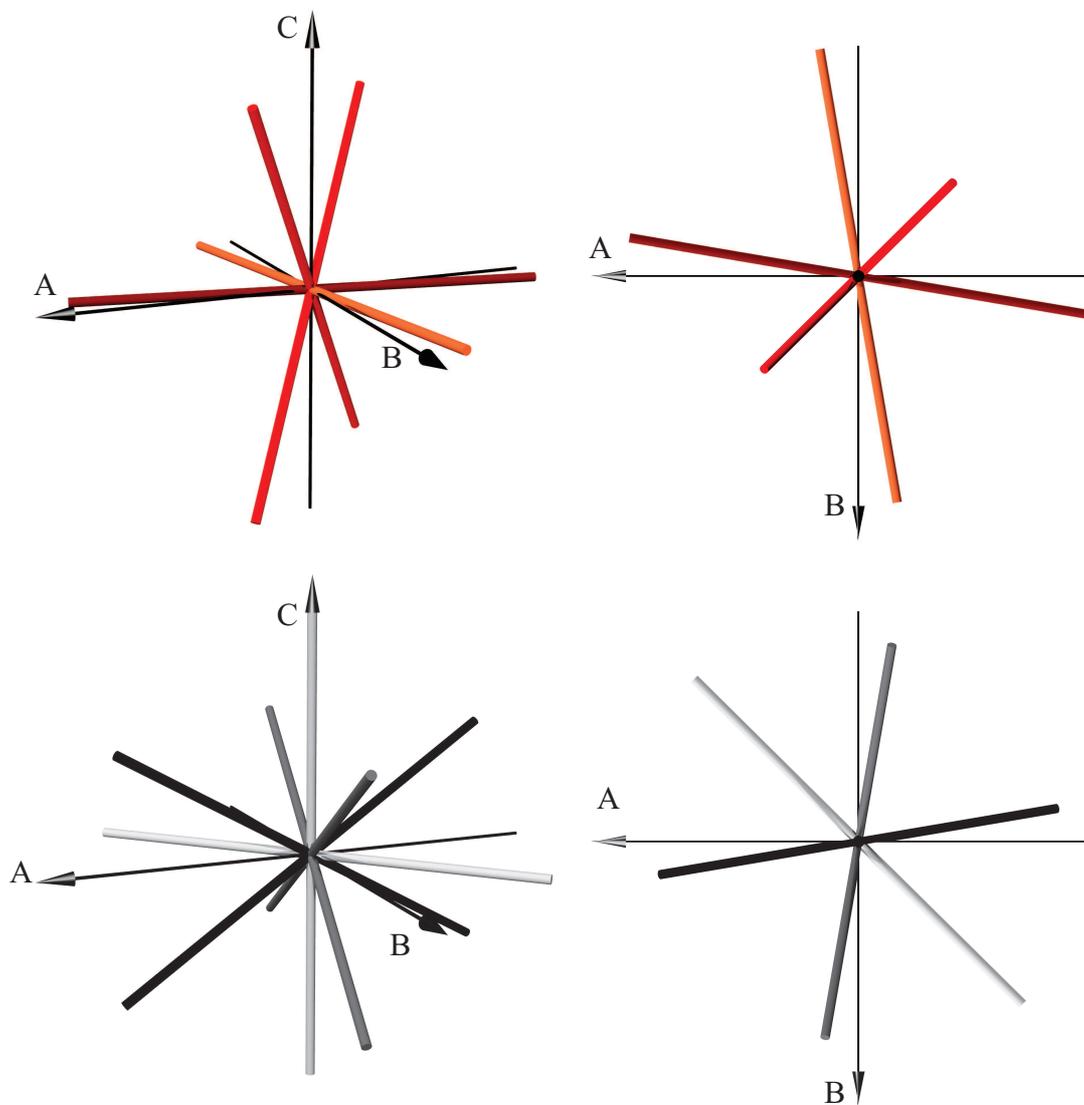


Abbildung II 13 Ausrichtung 3 ($C_{45}A_{45}$); oben: Z_D in drei unterscheidbaren Orientierungen; unten: Z_C in vier unterscheidbaren Orientierungen, schwarz und dunkelgrau liegen beide fast symmetrisch zur A-B-Ebene, hellgrau und weiß müssen gesondert behandelt werden.

Wie in Abschnitt 2.3 erklärt, besteht eine gewisse Freiheit bei der Wahl der Spektren, welche zur R-Wertbildung verwendet werden. Prinzipiell existieren nach einer Messung 12 Spektren, von denen je 6 zu einer Wahl der beiden 0°-Richtung gehören. Betrachtet man eine der zwei Möglichkeiten, so ergibt sich der selbe R-Wert, wie nach Rotation der Probe um 90° in der Detektorebene bei gleichzeitiger Verwendung der anderen sechs Spektren. Ist diese Drehung (inklusive Spiegelungen an Hauptebenen des Detektorsystems) eine Symmetrioperation des EFG-Systems, können also alle 12 Spektren für den R-Wert verwendet werden, da beide Kombinationen von 6 Spektren zu den gleichen Ergebnissen führen würden. Der Vorteil der Erhöhung der Zahl der verwendeten Spektren ergibt sich durch bessere Statistik und damit genaueren Messungen.

Bei den Ausrichtungen 1 und 3 führen die beschriebenen Fast-Symmetrien dazu, dass für die Auswertung alle 12 Spektren verwendet werden können. Bei Ausrichtung 2 ist dies nicht gegeben, hier führt die Verwendung anderer Lebensdauerspektren auch zu unterschiedlichen R-Werten. Diese können jedoch beide ausgewertet werden, wenn die Winkel φ entsprechend angepasst werden.

<i>Nightmare-Winkel</i>							
Ausrichtung	Position D (8b)			Position C (24d)			
	$\theta / ^\circ$	$\varphi / ^\circ$	$f_u / \%$	$\theta / ^\circ$	$\varphi / ^\circ$	$\rho / ^\circ$	$f_u / \%$
1	35,26	45	25	45,02	90	-90	25
				44,98	0	90	25
				0	45,02	180	25
2	54,74	0	12,5	89,82	-90	90	12,5
	0	54,73	12,5	0,02	-90	90	12,5
				29,99	-35,24	144,75	25
				30,01	35,28	-144,75	25
3	54,74	45	12,5	89,82	-45	90	12,5
	0	99,74	6,25	29,99	9,75	144,75	12,5
	0	-9,74	6,25	30,01	-170,28	144,75	12,5
				0,02	-45	90	12,5
				30,01	80,28	-144,75	12,5
				-29,99	80,28	144,75	12,5

Tabelle II 4 Berechnete Winkel für beide Positionen und alle drei verwendeten Ausrichtungen. Von Orientierungen, die wegen Symmetrien im R-Wert zusammen fallen ist immer nur eine angegeben. Besteht keine echte Symmetrie, sind die Anteile trotzdem im R-Wert nicht unterscheidbar, sind sie direkt untereinander geschrieben und grau hinterlegt.

III Messungen an polykristallinen Schichten

1 Alte Proben

Zu Beginn der Messungen steht ein Satz von alten Proben zur Verfügung, über die bekannt ist, dass sie mit In_2O_3 beschichtet sein sollen, über deren Herstellung jedoch keine Dokumentation zu finden ist. Sie bestehen aus einem Stück Si-Wafer, sowie Folien aus Au und Al, die mit kleinen Stücken Klebeband auf einem Glasträger befestigt und mit einer deutlich sichtbaren Schicht überzogen sind. Die Idee ist, die Auswirkungen unterschiedlicher Untergrundmaterialien auf die Hyperfeinwechselwirkungen in darauf liegenden In_2O_3 -Schichten zu untersuchen.

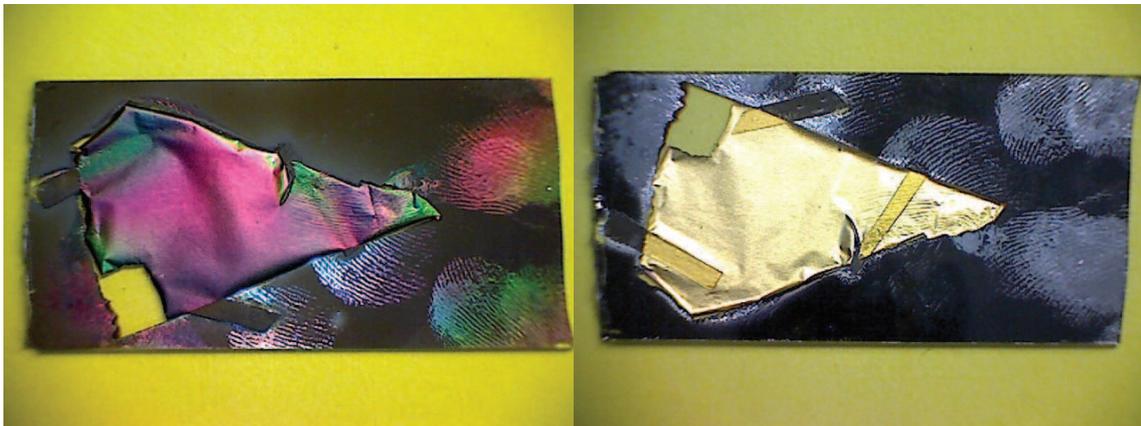


Abbildung III 1 Glasträger mit Goldfolie von oben (links) und von unten (rechts) betrachtet

Wie **Abb.III 1** zeigt, ist die Schicht sehr inhomogen und weit davon entfernt ein transparentes Oxid zu sein. Etwa die Hälfte der Oberfläche ist matt grau mit einem ungleichmäßig ausgeprägten Brauntönen. An anderen Stellen, im speziellen überall da, wo deutlich Fingerabdrücke zu erkennen sind, zeigen sich schillernde Farben aus dem gesamten Spektrum des sichtbaren Lichts.

Wo man durch das Glas die Unterseite der Schicht sehen kann (rechte Hälfte von **Abb.III 1**), erkennt man eine relativ homogene schwarze Fläche und an den Stellen der Fingerabdrücke metallisch spiegelnde Areale.

An der Stelle, wo die gelbe Unterlage zu sehen ist, wird ein Stück der Goldfolie für die Messungen entnommen. Die Teile des Glasträgers, auf denen die anderen Proben

befestigt sind, stellen sich sehr ähnlich dar, darum wird auf ihre Abbildung verzichtet.

Wie man [WEIH] oder [GROß] entnehmen kann, hat In_2O_3 eine blass-gelbe Farbe. Man würde für dünne Schichten also, wenn überhaupt, eine gelbe Färbung erwarten. Das Auftreten anderer Farben kann nach [GROß] zumindest teilweise mit der Existenz anderer Oxidationsstufen von In erklärt werden. Dort werden blaugüne und schwarzbraune Mischungen aus InO und In_2O_3 erwähnt, auch von einem schwarzen Indiumoxid ist die Rede, dessen Stöchiometrie unbekannt ist (In_2O oder InO).

Die beschriebene Situation ist für PAC-Messungen äußerst ungeeignet, da Wechselwirkungen, die neben der in der Literatur beschriebenen Wechselwirkung von ^{111}In auf substitutionellen Indiumplätzen, mangels Kenntnis der Zusammensetzung nicht zugewiesen werden können. Aussagekräftig sind bei diesen Proben also nur die erwarteten Wechselwirkungen. Die nun folgenden Messungen werden durchgeführt, um zu prüfen inwiefern das Probenmaterial für die Untersuchungen geeignet ist.

1.1 Indiumoxid auf Si

Als erstes wird ein etwa $(4 \times 5) \text{ mm}^2$ großes Stück des Siliziumwafers abgetrennt, mit ^{111}In bei 160 keV implantiert und für die „wie implantiert“-Messung im Zentrum der Detektoren befestigt. Nach der ersten Messung wird sie im offenen Rohrofen bei 350°C eine Stunde lang getempert, um Strahlenschäden zu beseitigen, die bei der Implantation entstehen. Der offene Ofen wird gewählt, damit Sauerstoffzufuhr dabei Sauerstoffdefizite zumindest teilweise wieder ausgleichen kann. Diese Temperatur wird gewählt, da aus [GIRT] bekannt ist, dass In-Filme ab 350°C komplett oxidiert werden können. Zunächst findet eine Messung bei Raumtemperatur statt, dann wird bei 350°C beginnend in 50°C -Schritten die Temperatur bis 750°C erhöht. Weitere Ausheilsschritte finden vor jeder Messung bei erhöhter Temperatur statt, indem der Ofen jeweils vor Messbeginn schon 10 min auf Temperatur gehalten wird. Dabei ist nicht mit weiterer Oxidation zu rechnen, weil im Ofen unter Stickstofffluss gemessen wird, um bei hohen Temperaturen den Graphitheizer zu schützen. Das Temperprogramm wird durchgeführt, um jeweils den Erfolg des Ausheilens mit möglichst wenig störenden Einflüssen durch ECEA beobachten zu können. Bessere Vergleichbarkeit der Daten könnte gewährleistet werden, indem die Messtemperatur konstant gehalten würde. Richtwerte für den Temperaturbereich werden der Literatur entnommen, so wird für ähnliche Messungen von Ausheiltemperaturen von 350°C [LOHS] bis 700°C [BARTO] berichtet.

Um die Reversibilität auftretender Veränderungen zu testen, wird für die letzten Messungen die Temperatur wieder sukzessiv erniedrigt und da noch genug Aktivität vorhanden ist auch der Bereich zwischen 350°C und Raumtemperatur miteinbezogen.

In **Abbildung III 2** ist, mit dem Ergebnis der ersten Messung, ein typisches „wie implantiert“-Spektrum gezeigt. Durch die Schäden, welche bei der Implantation entstehen, befinden sich die Sonden größtenteils in fast amorphen Umgebungen. Vergleichbare Nahordnungen führen zu schnellen, symmetrischen Frequenzen (hellblau und orange), die wegen der starken Dämpfung schon nach etwa einer halben Periode im Untergrund verschwinden. Die Frequenzverteilungen sind sehr breit und die Ergebnisse für die Zentralfrequenzen sind nicht sehr aussagekräftig, zumal sie, nachdem man sie verstellt, nicht mehr vom Fitprogramm reproduziert werden. Man erkennt auch, dass die in rot dargestellte Summe der drei Anteile nicht die Spitze des ersten Maximums erreicht. Dies lässt sich durch das Verwenden des zweiten Anteils mit relativ hoher Frequenz zwar etwas, durch zusätzliche aber nicht weiter verbessern. Auch Herabsetzen der Dämpfungen führt nicht zu einer Optimierung der Anpassung, weil dadurch Strukturen jenseits der 50 ns entstehen, die nicht mit der Messung übereinstimmen.

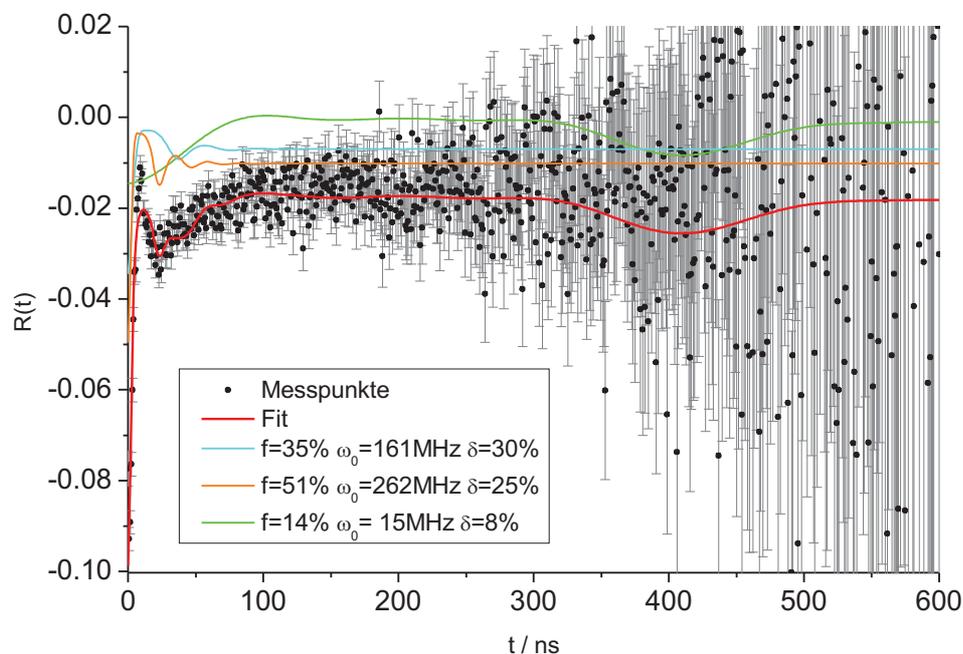


Abbildung III 2 Indiumoxid auf Si: wie implantiert (A_{22} auf Höhe der t-Achse)

Ein kleiner Teil der Sonden registriert auch einen kleineren Feldgradienten, der zu einer langsamen und scheinbar weniger stark gedämpften Frequenz führt (hellgrün). Sie liegt mit $\omega_0 = 15,5(5) \text{ MHz}$ nahe an dem in [BODEN] für ^{111}In in elementarem Indium angegebenen Wert von $\omega_{0m}(RT) = 17 \text{ MHz}$. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Sonden in vollkommen zu In reduzierten Bereichen zerfällt, was in Anbetracht der metallisch aussehenden Areale auf dem Glaträger naheliegt.

Wenn man davon ausgeht, dass sich die Sonden in In_2O_3 befinden, wird nach dem Ausheilen bei 350°C erwartet, dass die zwei für In_2O_3 charakteristischen Frequenzen zu beobachten sind. Sie sollten aufgrund dynamischer Wechselwirkungen bei Raumtemperatur nur etwa die Hälfte der maximalen Amplitude zeigen, aber deutlich zu identifizieren sein. Dies ist bei der Messung, die bei Raumtemperatur aufgenommen wird, nicht der Fall (**Abb.III 3**). Es sind wenige Unterschiede zum ersten Spektrum zu

erkennen. Die Streuung ist, wie erwartet, kleiner. Es lassen sich aber kaum mehr Strukturen erkennen. Die langsame Frequenz taucht nicht mehr auf und die erste Halbschwingung wird von etwas kleineren, nicht ganz so stark gedämpften Frequenzen gebildet (ω_{01} und ω_{04} in **Abb.III 4**). Diese reichen aus, um einen Fit mit $\chi^2 = 1,17$ zu erzeugen.

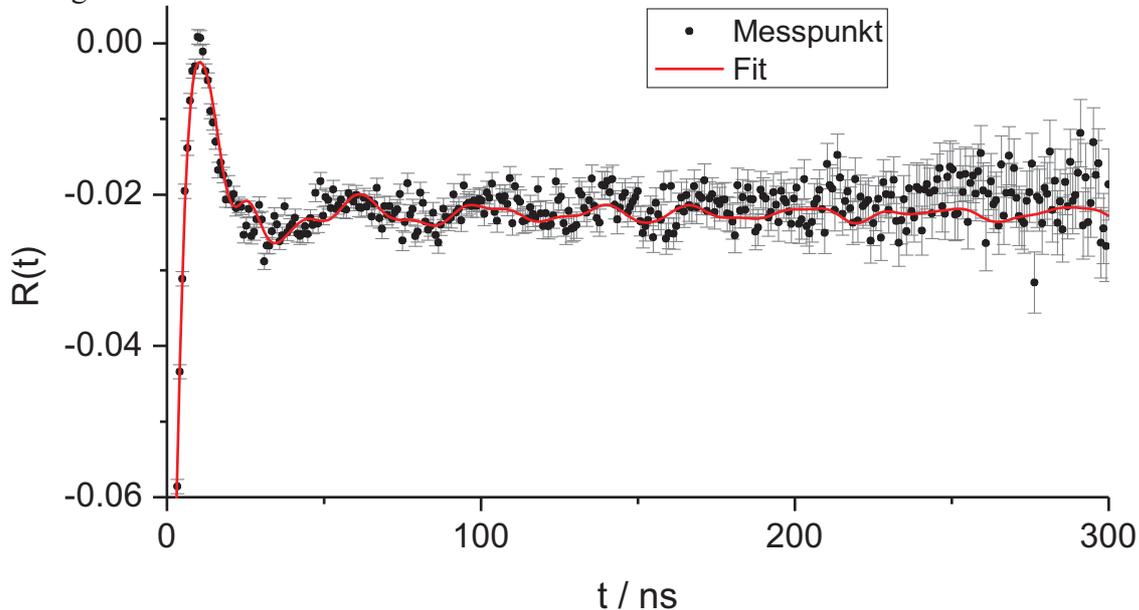


Abbildung III 3 Indiumoxid auf Si: Messung bei Raumtemperatur nach erstem Tempersschritt (1h @ 350°C)

Weil davon ausgegangen wird, dass sich wenigstens etwas In_2O_3 in den Schichten befindet, werden zusätzlich zwei Anteile C und D mit erwartungsgemäßen Parametern hinzugefügt, deren Verhältnis $f_C : f_D = 3 : 1$ festgehalten wird. Diese Maßnahme findet Rechtfertigung in der Äquivalenz von Sonden- und In-Wirtsgitter-atomen. Bei der Reorganisation des Gitters während des Temperns ist kein Isotop für die Besetzung eines der Plätze bevorzugt und bei über 10^{12} implantierten Sonden sollte sich das ideale Verhältnis in guter Näherung einstellen. Hilfreich ist dieses Vorgehen, wenn sich stark überlappende Frequenzverteilungen auftreten, darum wird es mehrfach in der Messreihe angewendet. Bei der beschriebenen Messung führt es zu einem Gesamtanteil $f_{\text{In}_2\text{O}_3} = f_C + f_D \approx 5\%$. Einen Fehler gibt *Nightmare* auf diese Weiße leider nicht aus.

Schon die erste Messung im Ofen, bei 350°C, enthüllt deutlich mehr ausgeprägte Maxima und Minima und der In_2O_3 -Anteil nimmt auf $f_{\text{In}_2\text{O}_3} \approx 35\%$ zu. ω_{04} lässt sich nicht mehr beobachten, eine sehr langsame Frequenz $\omega_{02} \approx 0 \text{ MHz}$ taucht auf. Im Verlauf der nächsten Messungen nehmen Anteil und Frequenz von ω_{02} etwas zu, so dass sie sich im Bereich von ω_{01n} befinden. Da Indium bei diesen Temperaturen flüssig ist, sollte sich diese Frequenz nicht beobachten lassen, allerdings liegt im gesamten Temperaturbereich, wo ω_{02} deutlich von 0 MHz abweicht δ_2 um 260%. f_1 nimmt mit steigender Temperatur ab, wobei die Dämpfung dieses Anteils relativ konstant bei Werten um 21% bleibt. Die grundsätzliche Situation bleibt bis etwa 600°C erhalten.

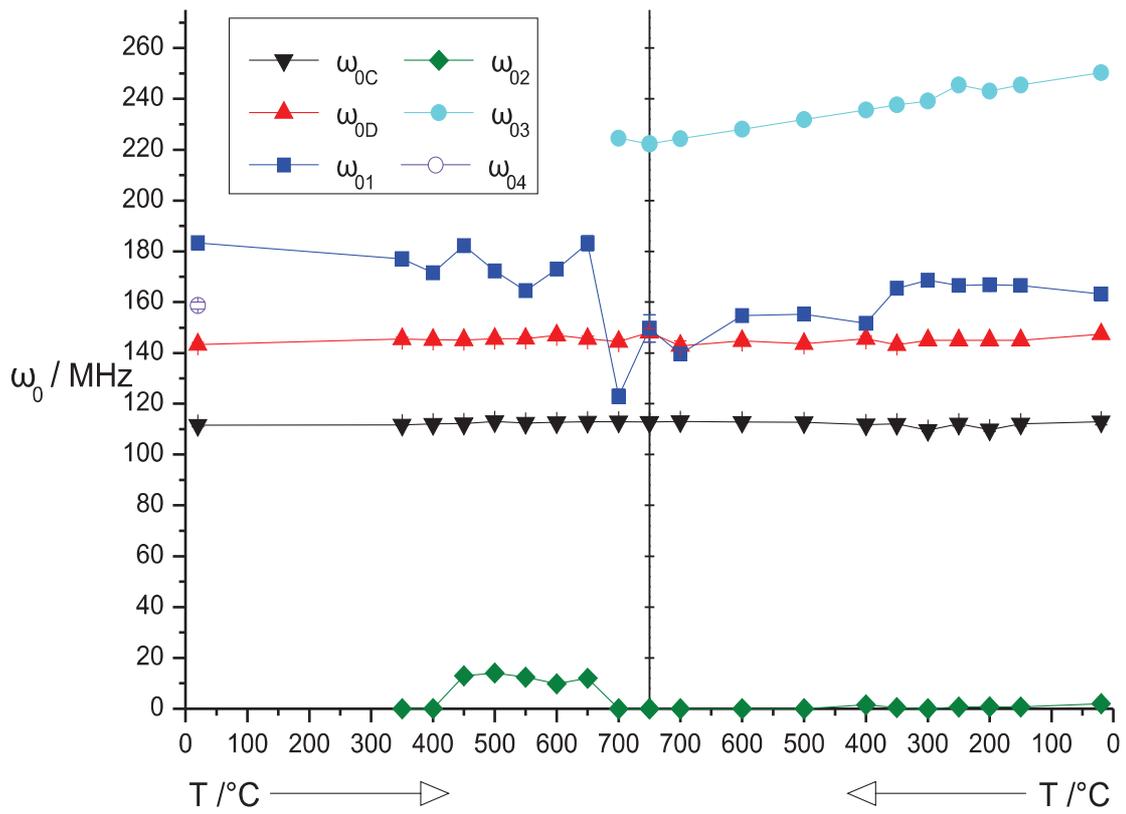


Abbildung III 4 Frequenzen ω_0 der Messreihe Indiumoxid auf Si

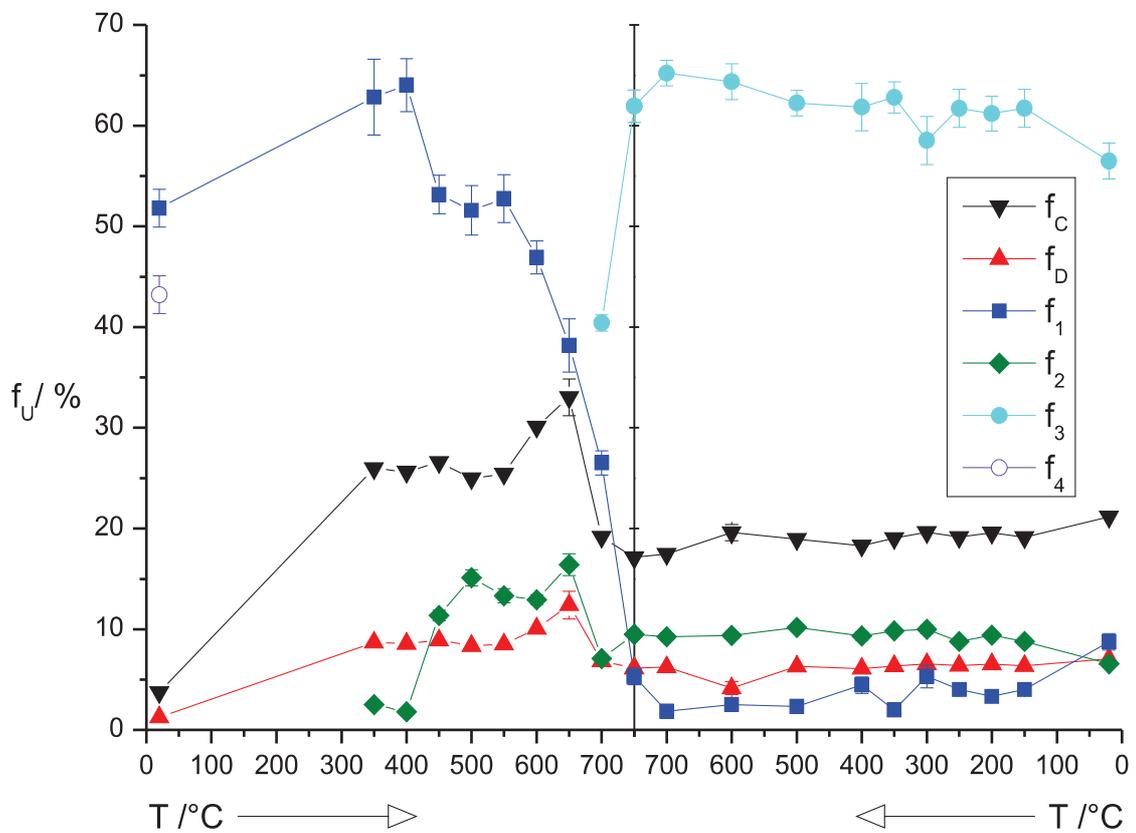


Abbildung III 5 Anteile f_U der Messreihe Indiumoxid auf Si

Abbildung III 4 zeigt den Verlauf der Frequenzen und **Abbildung III 5** die Gewichtungen f_U , mit der sie zum R-Wert beitragen. Die Daten zeigen deutlich, dass im Bereich über 600°C nicht reversible Prozesse auftreten, die ab 700°C zur Bildung der neuen Sondenumgebung „3“ führen. Diese erzeugt die Frequenz $\omega_{03} \geq 222 \text{ MHz}$ (hellblau), die im Laufe der nächsten Messungen zunehmend die Form des Spektrums dominiert und dabei ansteigt. Im rechten Teil von **Abb. III 4** ist, mit Ausnahme eines Punktes bei 250°C , klar ein linearer Anstieg von ω_{03} bis hin zu $\omega_{03}(20^\circ\text{C}) = 250(3) \text{ MHz}$ zu erkennen. Aus **Abb. III 5** wird deutlich, dass der anfangs dominante Anteil 1 zu Gunsten von f_3 fast verschwindet. Auch der In_2O_3 -Anteil wird im Laufe der Messungen bei relativ hohen Temperaturen im Vergleich zu dem Plateau auf der linken Seite um etwa 10% (absolut) auf $f_{\text{In}_2\text{O}_3} \approx 25\%$ reduziert. Ob der Anstieg von $f_{\text{In}_2\text{O}_3}$ bei 600°C und 650°C auf eine Zunahme des In_2O_3 -Gehalts der Schicht zurückzuführen ist, bleibt unklar, da insbesondere bei 650°C die Unsicherheiten des Fits sehr groß sind. Insgesamt ist nicht klar, was in diesem Temperaturbereich geschieht. Es ist wohl davon auszugehen, dass Stoffumwandlungen in der Probe stattfinden. **Abbildung III 6** zeigt das bei 600°C (ansteigend) aufgenommene Spektrum, welches repräsentativ für alle Ofenmessungen vor der Umwandlung (350°C bis 600°C aufsteigend) steht.

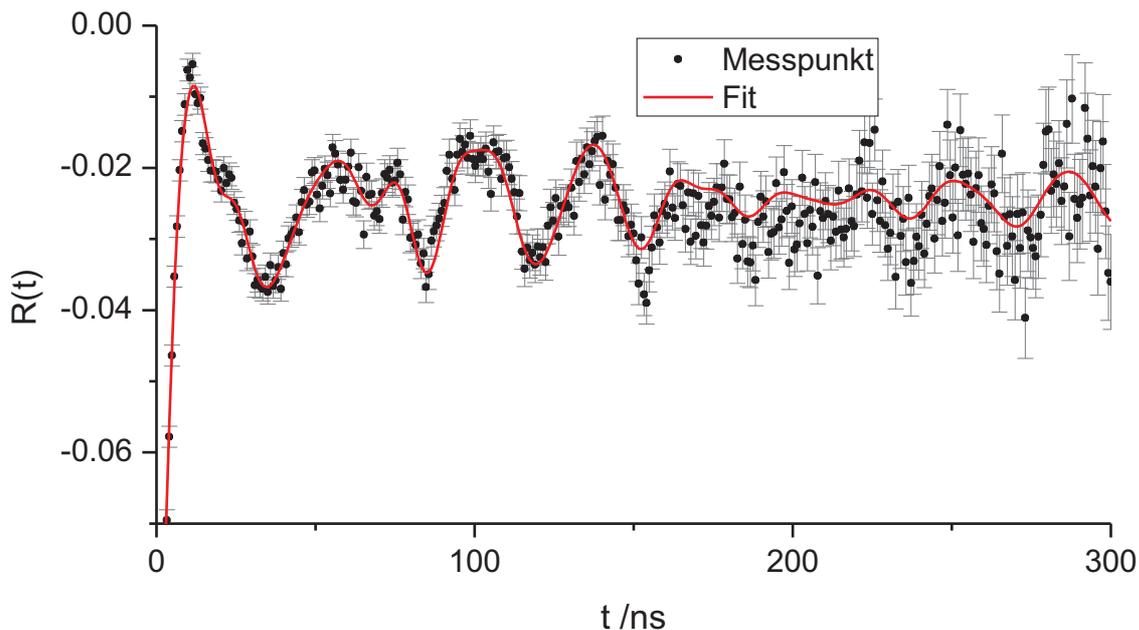


Abbildung III 6 Indiumoxid auf Si: Messung bei $T = 600^\circ\text{C}$ ansteigend

Man sieht, dass die angepasste Kurve die Messdaten recht gut wiedergibt, nur im Bereich des Schwebungsminimums um $t = 200 \text{ ns}$ scheint sie etwas zu hoch zu liegen.

Im Vergleich dazu zeigt **Abb. III 7** das Ergebnis der zweiten Messung bei 700°C , also nach den irreversiblen Vorgängen. Deutlich zeigt sich, dass der hinzugekommene Anteil 3 neue Strukturen im Spektrum erzeugt, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem Fit sind.

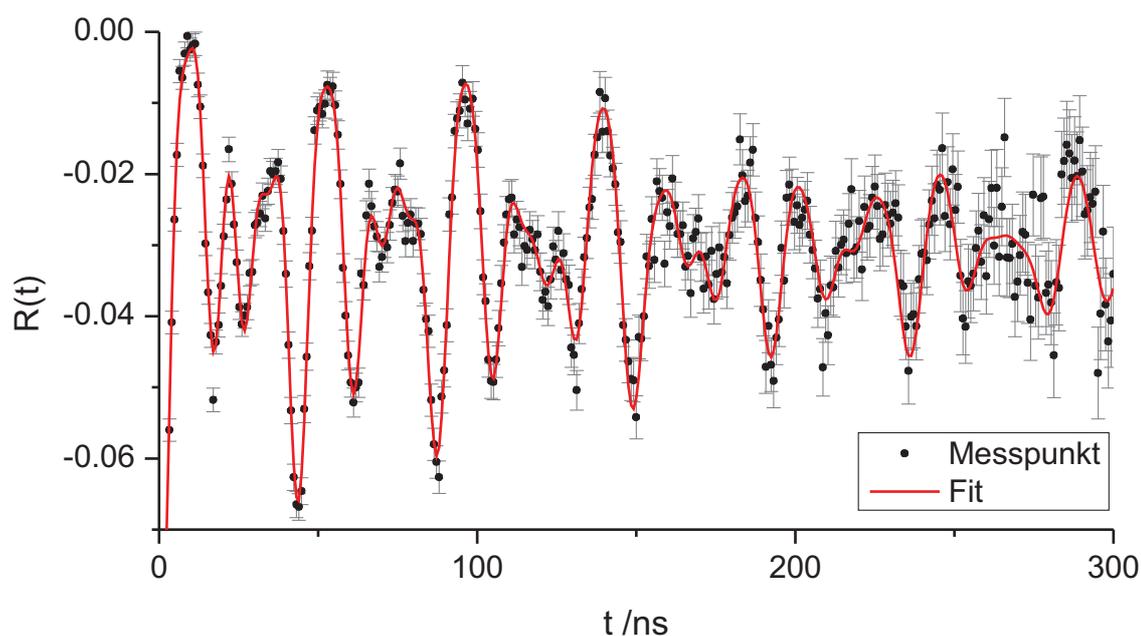


Abbildung III 7 Indiumoxid auf Si: Messung bei $T = 700^\circ\text{C}$ abfallend

Anteil 3 zeigt sich hier mit $f_3(700^\circ\text{C}) = 65(1)\%$ am deutlichsten und nimmt mit fallender Temperatur bis $f_3(150^\circ\text{C}) = 62(2)\%$ leicht ab, bleibt aber die dominante Größe im Spektrum. Seine Dämpfung liegt bei allen Messungen über Raumtemperatur zwischen 1% und 2% und er zeigt eine konstante Asymmetrie von $\eta_3 = 0,58(1)$. Passt man eine Gerade an den Frequenzverlauf von ω_{03} im rechten Teil von **Abb.III 4** an, erhält man mit einer Standardabweichung von 9 MHz die Gleichung:

$$\omega_{03}(T) = 251,8(8) \text{ MHz} - T \cdot 0,039(2) \text{ MHz}/^\circ\text{C}$$

Lässt man dabei den fragwürdigen Wert $\omega_{03}(250^\circ\text{C})$ weg, so ergibt sich mit einer deutlich kleineren Standardabweichung von 1,4 MHz die Beziehung:

$$\omega_{03}(T) = 251,0(1) \text{ MHz} - T \cdot 0,0382(2) \text{ MHz}/^\circ\text{C}$$

Sie legt beide Parameter etwa um eine Größenordnung genauer fest. Die zweite Gleichung ist wohl zu bevorzugen, wenn man nicht nur die Abweichung von der Geraden in **Abb.III 4**, sondern auch den Knick in $f_3(T)$ in **Abb.III 5** betrachtet. Es erscheint unwahrscheinlich, dass der Anteil bei fallendem T derart abfällt und bei noch kleinerem T wieder zunimmt. Dies legt nahe, dass auch andere Ergebnisse dieses speziellen Fits nicht korrekt sind. Entsprechende Werte können nicht in der Literatur gefunden werden. Denkbar ist, dass eine Verbindung aus Indium, Silizium und Sauerstoff beobachtet wird.

Die Frequenzen ω_C und ω_D , die eigentlich untersucht werden sollten, zeigen im Mittel ein umgekehrtes Temperaturverhalten, wie es auch in der Literatur berichtet wird. So bewegt sich ω_C zwischen 110(1) MHz und 113(1) MHz und hat stets eine Asymmetrie zwischen $\eta_C = 0,65(2)$ und $\eta_C = 0,75(1)$. Für die Frequenz der Position D werden Werte zwischen 143(2) MHz und 148(2) MHz mit Asymmetrieparametern $\eta_D \leq 0,02$ bestimmt.

Insgesamt sind die Schwankungen aber zu groß, um stichhaltige Aussagen treffen zu können. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass $f_{\text{In}_2\text{O}_3}$ zu niedrigen

Temperaturen hin praktisch konstant und gleichzeitig die Dämpfungen beider Anteile unter 2% bleibt. Dies ist ein klares Indiz, dass dynamische Wechselwirkungen stark abnehmen. **Abbildung III 8** zeigt das letzte, bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum, welches diesen Sachverhalt verdeutlicht.

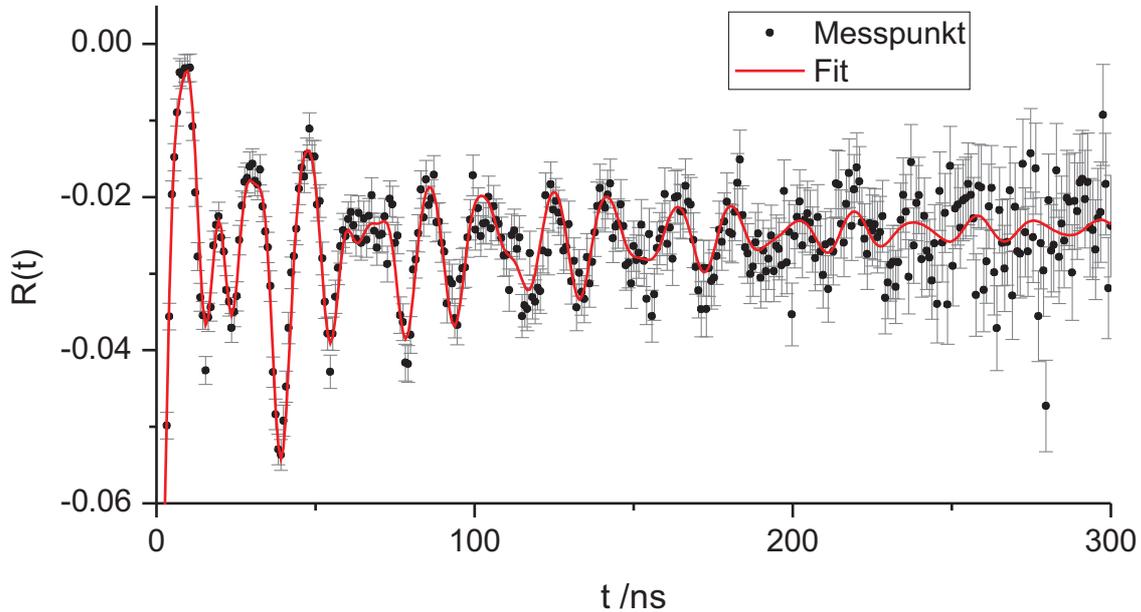


Abbildung III 8 Indiumoxid auf Si: Raumtemperatur absteigend

Zur besseren Vergleichbarkeit wird hier und für **Abb.III 3** die gleiche Skalierung gewählt. Für die Auswertung aller Messungen im Ofen wird der effektive (für den Ofen korrigierte) Anisotropiekoeffizient $A_{22} = -0,09872$, für die wie implantiert Messung und die nach dem ersten Temperschnitt $A_{22} = -0,10028$ verwendet.

Ein weiteres Temperprogramm wird mit einem Stück des Si-Wafers durchgeführt. Diesmal wird immer für 10 min im offenen Rohrofen ausgeheilt, bei $T = 100^{\circ}\text{C}$ begonnen und in 50°C -Schritten bis 600°C fortgeführt. Nach jedem dieser Schritte wird eine Messung an Luft, bei Normalbedingungen (NB) durchgeführt um den Erfolg beurteilen zu können.

Die Ergebnisse decken sich größtenteils mit denen, die bei den oben beschriebenen vor den irreversiblen Prozessen erzielt wurden. Höhere Temperaturen werden nicht gewählt, da die Untersuchung der dort entstandenen Umgebung nicht das Ziel dieser Arbeit ist.

Von Anfang an ist die In-Frequenz von etwa 17 MHz zu beobachten. Ihr Anteil nimmt anfangs mit steigender Ausheiltemperatur zu, ist bei dem Spektrum, das nach dem Temperschnitt bei 250°C aufgenommen wurde (**Abb.III 9**) mit etwa 32% am größten und nimmt über 300°C rasch ab. Spektren, die nach Behandlungen mit höheren Temperaturen aufgenommen wurden, sind alle sehr ähnlich zu dem in **Abb.III 3** dargestellten. Stets zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum, das von stark gedämpften relativ hohen Frequenzen herrührt, die schnell im Untergrund verschwinden. Wie oben beschrieben, sind diese nicht sehr aussagekräftig und deuten darauf hin, dass wenn überhaupt nur ein kleiner Teil der Schicht aus Indium(III)-Oxid in Bixbyitstruktur besteht.

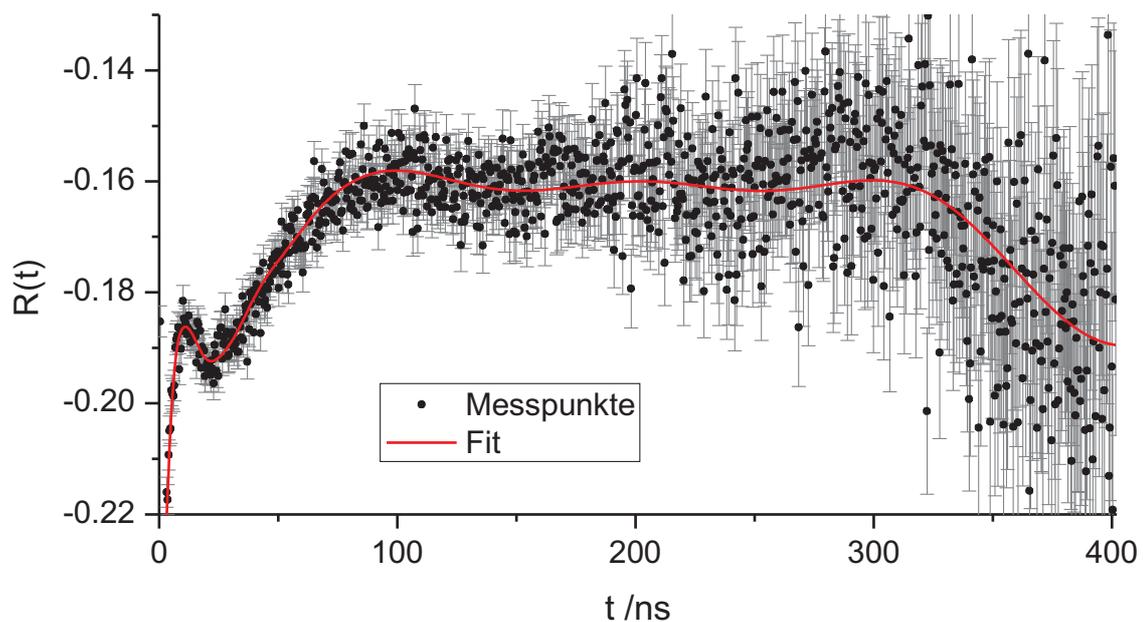


Abbildung III 9 Indiumoxid auf Si₂: Ausgeheilt 10 min bei 250°C; Gemessen in Luft bei NB; Vermutlich durch Fehljustierung und ungleichmäßig eingestellte Energiefenster entsteht hier eine (vom Betrag) sehr große additive Konstante $A_K = -0,1415$

Darum wird darauf verzichtet, mit dieser Probe Messungen bei erhöhten Temperaturen durchzuführen. Statt dessen wird mit den anderen Probenmaterialien weitergearbeitet, um zu überprüfen, ob diese die Entwicklung der Beschichtungen zu Gunsten des In₂O₃-Anteils beeinflussen.

1.2 Die anderen Proben auf dem Träger

Nachdem die Versuche der Temperaturbehandlung an Luft wenig Erfolg zeigen, werden die nächsten Proben im Vakuum von ca. 10^{-5} mbar getempert. Von den beschichteten Au- und Al-Folien wird jeweils ein etwa $(7 \times 5) \text{ mm}^2$ großes Stück abgeschnitten und zur besseren Handhabung einen Rahmen aus Ta- beziehungsweise Cu-Blech darum gefaltet. Auch ein Teil des Glasträgers, mit ähnlichen Abmessungen, wird abgetrennt und zur Implantation gegeben. Dabei wird ein Stück gewählt, dessen Beschichtung von beiden Seiten, mit bloßen Augen betrachtet, schwarz erscheint, weil hier die Wahrscheinlichkeit auf In₂O₃ zu stoßen am größten erscheint.

Es sei schon an dieser Stelle erwähnt, dass die charakteristischen Frequenzen von In₂O₃ nicht nachgewiesen werden. Nach jedem Tempersschritt wird eine Messung an Luft bei NB durchgeführt. Es zeigt sich stets die bekannte Situation sehr stark gedämpfter, schneller Frequenzen, die rasch in ein konstantes Spektrum oder eine sehr langsame Schwingung übergehen. Nachdem dies nicht den erwünschten Erfolg darstellt werden alle Temperprogramme vorzeitig abgebrochen und es wird auf Messungen im Ofen verzichtet.

Trotzdem soll hier etwas näher auf die Messungen eingegangen werden. Die Schicht auf Aluminium zeigt nach dem ersten Ausheilschritt (**Abb.III 10**) am deutlichsten die Frequenz $\omega_{\text{In}} = 16,4(2)$ MHz, die auf die Anwesenheit von elementarem Indium schließen lässt. Sie hat hier einem Anteil von $f_{\text{In}} = 70(1)\%$ und nimmt im Laufe der nächsten Temperschritte etwas ab, sodass er nach der Behandlung bei 400°C immer noch bei $58(1)\%$ liegt.

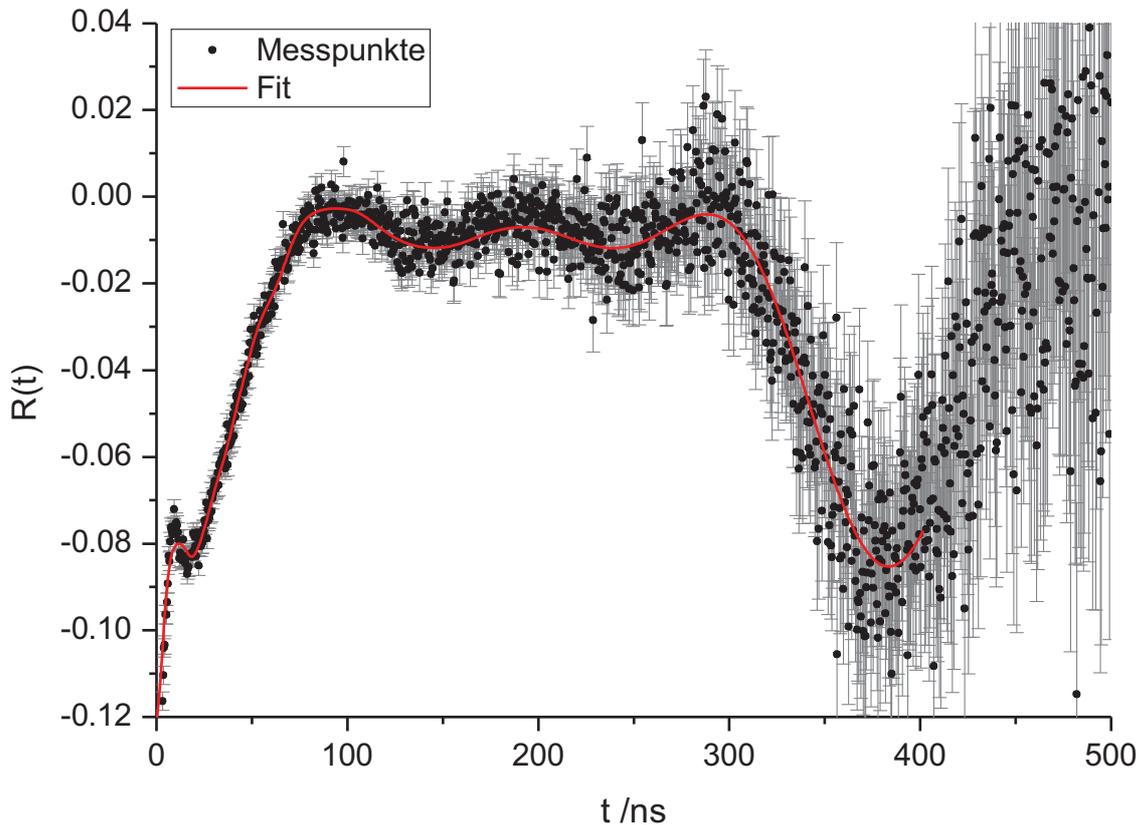


Abbildung III 10 Hauptsächlich elementares In auf Al in Luft bei NB; getempert 10 min @ 10^{-5} mbar

Die kleine Welle ganz links in **Abb.III 10** wird von Frequenzen von $161(3)$ MHz mit $\delta = 15(2)\%$ und $204(8)$ MHz mit $\delta = 13(2)$ gebildet. Nach dem letzten Temperschritt bei 400°C ist sie zu einem Knick geschrumpft und die ihn bildenden Frequenzen zu einer breiten Frequenzverteilung mit $\delta = 56(4)\%$ um $\omega_0 = 176(5)$ MHz zusammengewachsen.

Ganz ähnlich ist die Situation bei dem Stück Glasträger, welches für Messungen verwendet wird. Im Unterschied zur Al-Probe liegt der Anteil f_{In} stets tiefer, nimmt mit jedem Temperschritt aber zu, sodass er nach dem letzten, bei 300°C durchgeführten bei $46,2(6)\%$ liegt. So sind höhere Frequenzen zwar etwas stärker vertreten, aber auch sehr stark gedämpft, was ihre Interpretation äußerst wage machen würde.

Bei der beschichteten Au-Probe beobachtet man wieder stark gedämpfte, schnelle Frequenzen und eine langsame, die jedoch nicht mit Sonden in metallischem Indium in Verbindung gebracht werden kann. Sie liegt bei der ersten verwertbaren Messung, die nach der Temperaturbehandlung bei 200°C aufgenommen wurde, mit $f_{\text{Au}} = 15,6(3)\%$ bei $\omega_{\text{Au}} = 5,3(1)$ MHz und wird nach weiteren Ausheilschritten bei gleichzeitig wachsendem

f_{Au} etwas größer. Nach der Behandlung bei 400°C ergibt sich das in **Abbildung III 11** gezeigte Spektrum, die Ergebnisse des Fits zeigt **Tabelle III 1**.

U	ω_0 / MHz	f_U / %	η	δ / %
Au	6,4(1)	26,7(2)	0,00(2)	36,2(2)
?	143(2)	49,8(5)	0,44(1)	44(2)
?	307(42)	23,5(6)	1,0(4)	85(13)

Tabelle III 1

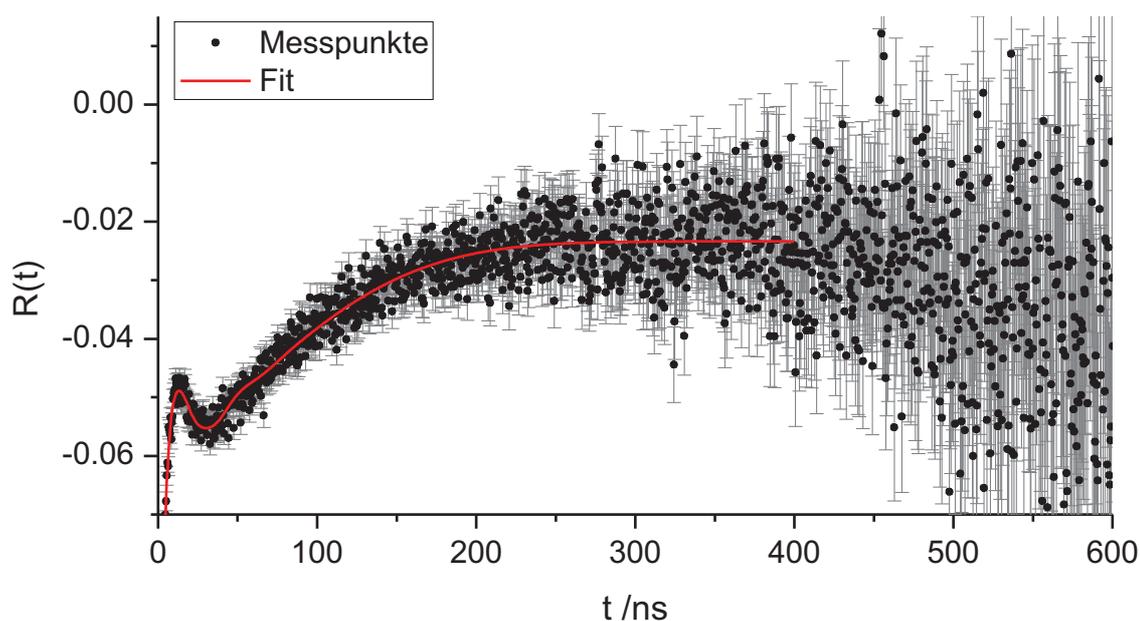


Abbildung III 11 Schicht auf Au; gemessen bei NB; getempert je 10 min @ 200°C, 300°C und 400°C

Der Fit endet, wie auch schon in **Abb. III 10** bei 402 ns, weil hier mit höherer Zeitauflösung als sonst gemessen wird, *Nightmare* aber nur 1000 Kanäle verarbeiten kann, führt das in diesem Fall dazu, dass die abfallende Flanke der langsamen Frequenz nicht mitberücksichtigt wird, obwohl die Messung dafür zumindest eine Tendenz böte. Durch Kanaladdition der Messdaten wäre wahrscheinlich eine exaktere Bestimmung von ω_{Au} möglich, doch wird darauf aus mangelnder Relevanz verzichtet. Klar wird, dass es sich nicht um die In-Frequenz handelt. Wahrscheinlich ist, dass es sich um ^{111}In -Sonden handelt, die in die Au-Folie diffundieren. Zwar hat dieses fcc-Struktur und damit jeder Gitterplatz kubische Symmetrie, was dazu führt, dass an diesen kein EFG vorhanden ist, doch können schon leichte Verspannungen im Material zu kleinen Abweichungen führen. Diese zeigen sich bei PAC-Messungen als Frequenzen in der Größenordnung von ω_{Au} .

Weil die Ausbeute an In_2O_3 so gering ist, wird die Untersuchung der alten Proben an dieser Stelle abgebrochen.

2 Proben aus eigener Herstellung

Um Messungen an polykristallinen In_2O_3 -Schichten durchführen zu können und um die oben erwähnten Aussagen aus [GIRT] zu überprüfen, werden auf die dort beschriebene Art Proben erzeugt. Dazu wird je ein Streifen aus Au-Blech und Si-Wafer mit Klebeband auf einem Glaträger befestigt und mit einer ca. 100 nm dicken Schicht aus reinem (4N) Indium bedampft. Das verwendete Au ist, in der Annahme, dass es sich nicht auf die Messung auswirkt, mit etwa einem Atomprozent stabilen Indium versetzt. Verwendet wird diese Legierung aus Kostengründen, weil sie noch von anderen Messreihen übrig geblieben ist. Durchgeführt wird die Bedampfung mit freundlicher Unterstützung von Bert Kann, im Targetlabor des HISKP.

Das Ergebnis zeigt sich von oben betrachtet als relativ homogen matt graue Schicht und durch den Glaträger beobachtet als Spiegel, ohne erkennbare Unregelmäßigkeiten. Die Adhäsion der Beschichtung ist sehr schwach, was sich daran zeigt, dass sie mit einem Labortuch abgewischt werden kann, darum muss bei den folgenden Schritten sehr vorsichtig gearbeitet werden.

Ein Stück des Au-Streifens wird vom Träger geschnitten und mit einer Energie von 160 keV werden ^{111}In -Sonden implantiert. Dann wird die Probe für eine Stunde bei 500°C im offenen Rohrofen oxidiert und im Messofen ein temperaturabhängiges Messprogramm durchgeführt. Wegen Mangel an Zeit fällt dieses sehr knapp aus, zumal die Messungen parallel zu den im nächsten Kapitel beschriebenen durchgeführt werden. Das Ziel ist auch nicht mehr die exakte Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkungen, sondern einzig die Überprüfung der Anwendbarkeit des Herstellungsverfahrens der Schichten. Ein erster Hinweis, der dafür spricht, ist die Verfärbung der beschichteten Seite der Probe nach der Oxidation. Diese stellt sich etwas dunkler dar, als vor der Bedampfung, zeigt aber weder eine graue In-Schicht, noch die im Zusammenhang mit **Abb.III 1** beschriebenen Erscheinungen.

Die Messungen bestätigen die erwartete Bildung von In_2O_3 . Beide Frequenzen werden nachgewiesen und das Verhältnis ihrer Anteile liegt in der richtigen Größenordnung. Erschwert werden exakte Aussagen durch eine dritte, langsame Frequenz im R-Wert, die wohl auf Sonden im Au-Untergrund zurückzuführen ist.

Simulationen mit dem Programm *SRIM* ergeben, dass bei einer Implantation unter den gegebenen Bedingungen etwa 2(1)% der Sonden durch die In-Schicht in die Unterlage eindringen sollten. Dass die gemessenen Werte deutlich darüber liegen, kann zum einen mit möglichen mikroskopischen Unregelmäßigkeiten der In-Schicht erklärt werden. Gitterführung kann wohl ausgeschlossen werden, da die Schicht als polykristallin angesehen wird. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bietet der im Gold vorhandene Indiumanteil. Denkbar ist, dass ein Austausch zwischen im Au gelösten In-Atomen und In-Sonden aus der Oxidschicht stattfindet.

Zur Klärung dieser Fragen böte sich eine Implantation mit geringerer Energie an. Da die Zeit zur Erstellung dieser Arbeit begrenzt ist, wird darauf verzichtet.

Abbildung III 12 und **Tabelle III 2** zeigen die Ergebnisse der Messung bei 600°C .

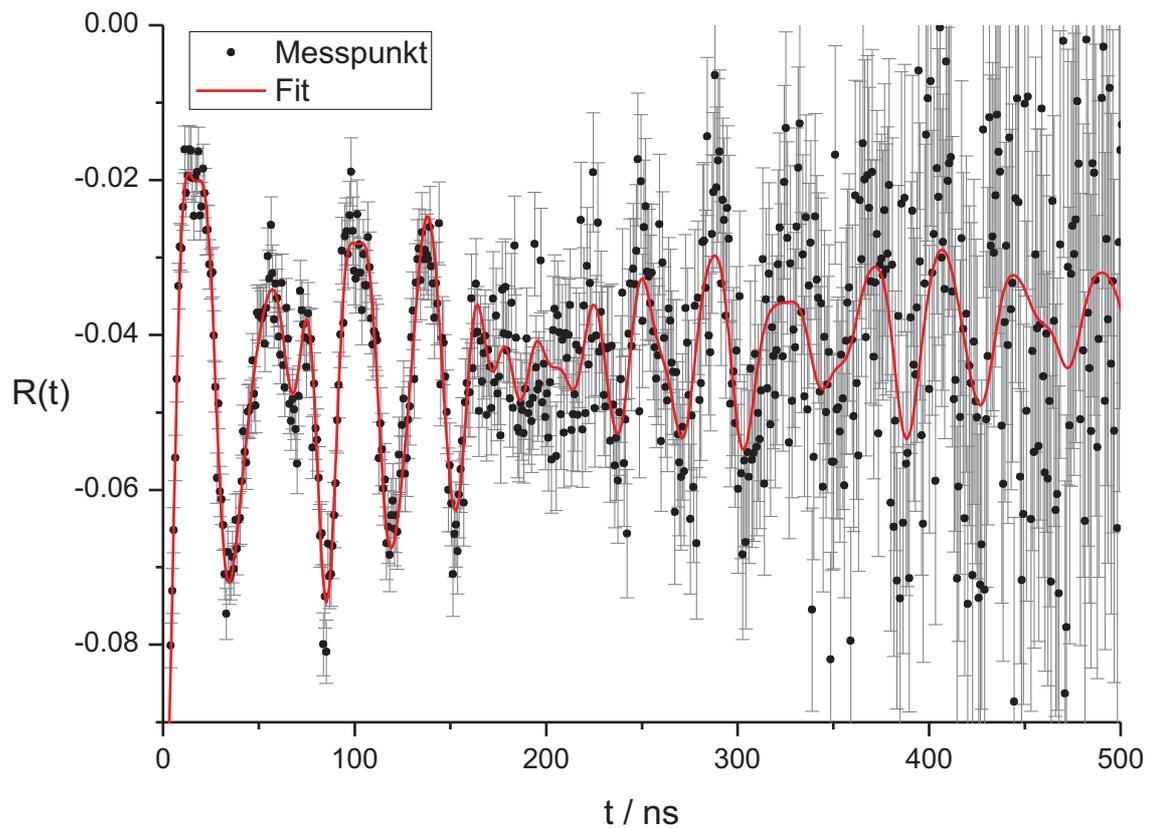


Abbildung III 12 In_2O_3 -Schicht aus eigener Herstellung auf $\text{Au}_{0,99}\text{In}_{0,01}$ gemessen bei 600°C . Der tendenzielle Anstieg zu großen Zeiten hin rührt von der langsamen Frequenz ω_{Au} her. Dominiert wird das Spektrum von den beiden für ^{111}In , auf den Plätzen C und D erwarteten Frequenzen.

U	ω_0 / MHz	f_U / %	η	δ / %
C	112,6(1)	63(2)	0,70(1)	2,1(1)
D	146,1(3)	21(1)	0,04(4)	1,2(2)
Au	1,6(1)	16(1)	0(1)	31(9)

Tabelle III 2 In_2O_3 -Schicht auf $\text{Au}_{0,99}\text{In}_{0,01}$ gemessen bei 600°C

IV Messungen an einkristallinen In₂O₃-Schichten

1 Die Proben

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen stehen einkristalline In₂O₃-Schichten hoher Kristallqualität zur Verfügung. Produziert und bereitgestellt werden diese freundlicher Weise von Dr. Oliver Bierwagen vom Paul-Drude-Institut für Festkörperphysik in Berlin. Alle Schichten sind zwischen 400 nm und 600 nm dick, (001)-orientiert und befinden sich auf Trägern aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ). Durch die Zugabe von Yttrium wird die kubische Phase des Trägermaterials stabilisiert, wobei sich eine Gitterkonstante, etwa halb so groß, wie die von In₂O₃ ergibt. Dies ermöglicht das epitaktische Aufwachsen des Indiumoxids durch PA-MBE (plasma assisted molecular beam epitaxy). Zu Einzelheiten über Herstellungsverfahren und Wachstumsbedingungen sei auf [BIER2] und [BIER3] verwiesen.

Die Proben liegen in vier unterschiedlichen, in **Tabelle IV 1** zusammengefassten Qualitäten vor. Zwei davon sind nicht absichtlich dotiert, zeigen aber trotzdem unterschiedliche Konzentrationen an verschiedenen Verunreinigungen (gekennzeichnet durch UID für unintentionally doped), was durchaus ihre elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Bei den anderen geschieht dies gezielt durch Temperaturbehandlung und Dotierung. Indem etwa 1/3 % des Indium durch Zinn ersetzt wird, liegen Proben mit deutlich erhöhter Leitfähigkeit vor. Der gegenteilige Effekt wird erzielt, indem Schichten für 60 s in reinem Sauerstoff bei 750°C ausgeheilt werden (mit O₂ gekennzeichnet). Dadurch wird ein Teil der Sauerstoffleerstellen aufgefüllt, verbleibende werden durch Zugabe von Mg kompensiert.

Bezeichnung Proben	Beschreibung	n_{2D} [10 ¹³ cm ⁻²]	ρ [Ω cm]	μ_H [cm ² /Vs]
YSZ 4 (2)	O ₂ $C_{Mg} = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	----	10 ⁴	----
YSZ 5 (1)	UID $C_{Mg} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	1,7	10 ⁻¹	155
YSZ 3 (2)	UID $C_{Sn} = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	8,1	3,2 · 10 ⁻²	134
YSZ 2 (3) YSZ 6 (1)	$C_{Sn} = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	530	5,2 · 10 ⁻⁴	94

Tabelle IV 1 Daten der einkristallinen In₂O₃-Schichten. In der ersten Spalte steht, wie die Proben im folgenden Text bezeichnet sind und in Klammern die Ausrichtung. Unter Beschreibung ist vermerkt, ob die Schicht in Sauerstoff ausgeheilt (O₂) und die Dotierung unbeabsichtigt (UID) zugefügt wird, zudem ist die höchste nachgewiesene Konzentration an Fremdatomen C_i angegeben. Die drei rechten Spalten geben zweidimensionale Konzentration n_{2D} und Hall-Beweglichkeit μ_H der Ladungsträger, sowie spezifischen Widerstand ρ der Schicht an. Alle Angaben nach einer privaten Mitteilung von Dr. Bierwagen. Die fehlenden Werte konnten nicht durch Hall-Messungen bestimmt werden.

2 Vorgehen

Die Proben werden zuerst mit einer Diamantdrahtsäge auf die richtige Größe für Messungen im Ofen (ca. $(4 \times 5) \text{ mm}^2$) zugeschnitten. Nach der Implantation der ^{111}In -Sonden wird immer eine „wie implantiert“-Messung durchgeführt. Zum Ausheilen der Strahlungsschäden wird jede Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 0,2 bar, für 120 s bei 700°C in den offenen Rohrofen gelegt. Nach diesem Schritt wird eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt und dann, im Messofen, bei erhöhten Temperaturen gemessen. Dabei werden unterschiedliche Intervalle von 50°C bis 200°C gewählt. Ausführliche Messprogramme mit kleinen Temperaturintervallen können wegen Mangel an Zeit nicht mit allen Proben durchgeführt werden. Die maximale Messtemperatur liegt stets bei 500°C bis 600°C , da aus der Literatur bekannt ist, dass bei Temperaturen über 400°C kein ECAE mehr auftritt [LOHS]. Höhere Temperaturen werden nicht gewählt, um Veränderungen am Material, speziell durch Diffusion von Sauerstoff aus dem Material möglichst gering zu halten. Zum Test der Reversibilität auftretender Veränderungen wird zumindest noch eine Messung bei RT durchgeführt. Bei den Proben YSZ 2 und YSZ 6 geschieht dies in mehreren Schritten, jeweils mit abgesenkter Temperatur.

3 Auswertung

Zunächst sei erwähnt, dass alle grundsätzlichen Erwartungen durch die Messungen bestätigt werden. Gefunden werden ausschließlich die beiden für In_2O_3 erwarteten Frequenzen mit Asymmetrieparametern in den richtigen Größenordnungen. Auch durch Einsetzen der berechneten Winkel in die Störfunktionen, können die Messwerte gut reproduziert werden (**Abbn.IV 1-3**). Fittet man sie mit, verändern sie sich jedoch derart, dass sie nicht mehr die vom Kristall gegebenen Symmetrien repräsentieren. Dies kann man damit erklären, dass die s-Koeffizienten in den Störfunktionen über weite Winkelbereiche nur schwach von den Winkeln abhängen [WEGN], sich also nur flache Minima in χ^2 ausbilden. Außerdem müssen für die Fits meist mehrere Anteile gleicher Frequenz und Asymmetrie angesetzt werden. Das bedeutet, dass auch die selben Oberfrequenzen mehrfach in der Störfunktion auftauchen, jedoch mit unterschiedlichen Koeffizienten gewichtet sind. Diese wiederum hängen von Winkeln ab, die über Kristallsymmetrien Abhängigkeiten voneinander besitzen, welche vom Programm *Nightmare* nicht berücksichtigt werden.

Um die Anzahl der zu variierenden Parameter möglichst gering zu halten und die eben beschriebenen Effekte zu vermeiden, werden für die folgenden Auswertungen alle Winkel entsprechend **Tabelle II 4** und $\eta_D = 0$, wie es aus den Simulationen folgt, festgehalten. Auch die f_U werden, in der Annahme, dass sich die Sonden gleichmäßig auf die unterschiedlich orientierten Plätze C und D verteilen, nicht variiert.

Um ECAE nach F10 zu erfassen, wird die Auswertung, in der Annahme, dass λ ausreichend groß ist, erst im ersten Maximum (ca. 8-10 ns) gestartet und eine

multiplikative Konstante mit variiert. Diese, normiert auf den höchsten Wert M_K der selben Messreihe, ergibt die reduzierte Amplitude f_{red} .

Abbildungen IV 1-3 zeigen je einen R-Wert, aufgenommen bei 500°C , in den drei unterschiedlichen Ausrichtungen 1-3.

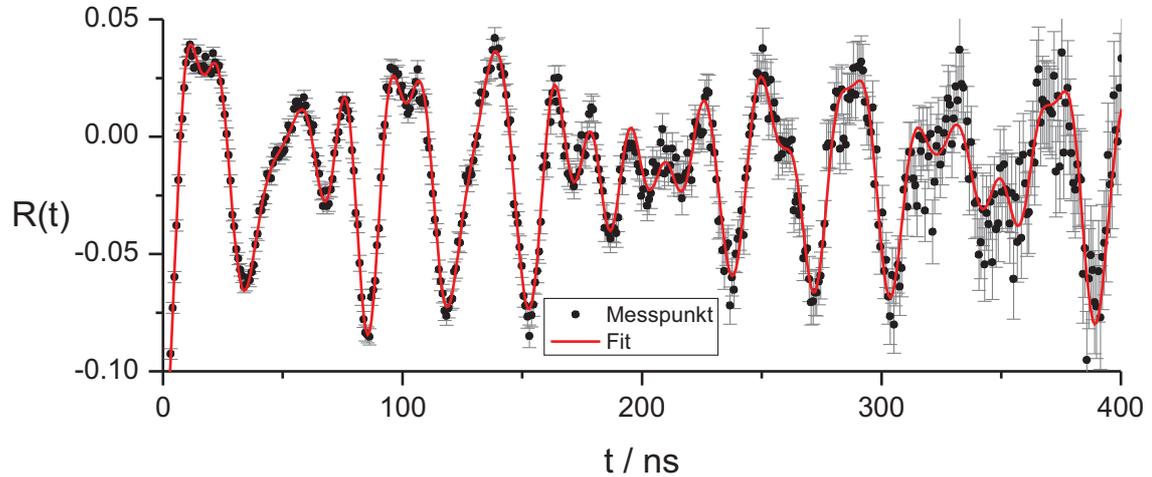


Abbildung IV 1 Probe YSZ 5: Ausrichtung 1, bei $T = 500^\circ\text{C}$ gemessen

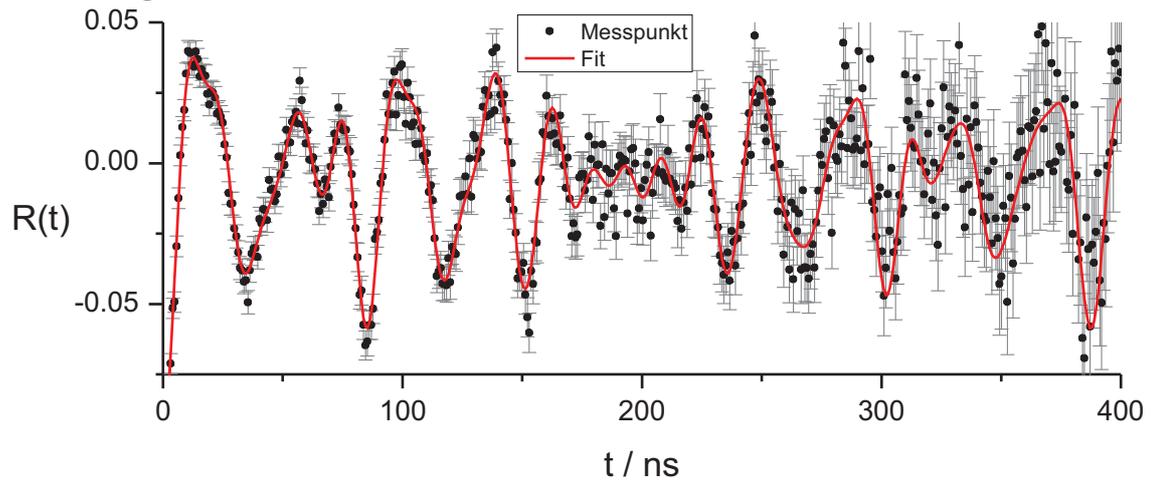


Abbildung IV 2 Probe YSZ 3: Ausrichtung 2 bei $T = 500^\circ\text{C}$ gemessen

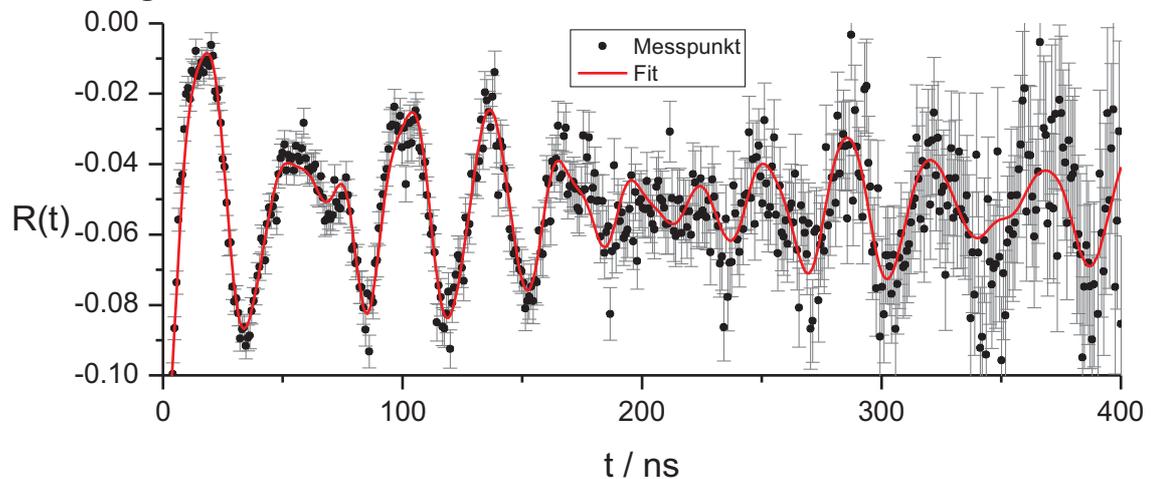


Abbildung IV 3 Probe YSZ 2: Ausrichtung 3 bei $T = 500^\circ\text{C}$ gemessen

4 Ergebnisse

Die gemessenen Frequenzen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von den unterschiedlichen Dotierungen, sehr wohl aber von der Messtemperatur. Beide Frequenzen nehmen in etwa linear mit steigender Temperatur zu, was in klarem Widerspruch zum Punktladungsmodell steht. Nach diesem sinkt die Stärke der EFG mit der dritten Potenz der Abstände zu den Nachbaratomen (F_{15}). Je nach thermischem Ausdehnungsverhalten des Gitters wäre, nach dem PCM also mit steigender Temperatur eine Verringerung von ω_0 erwartet.

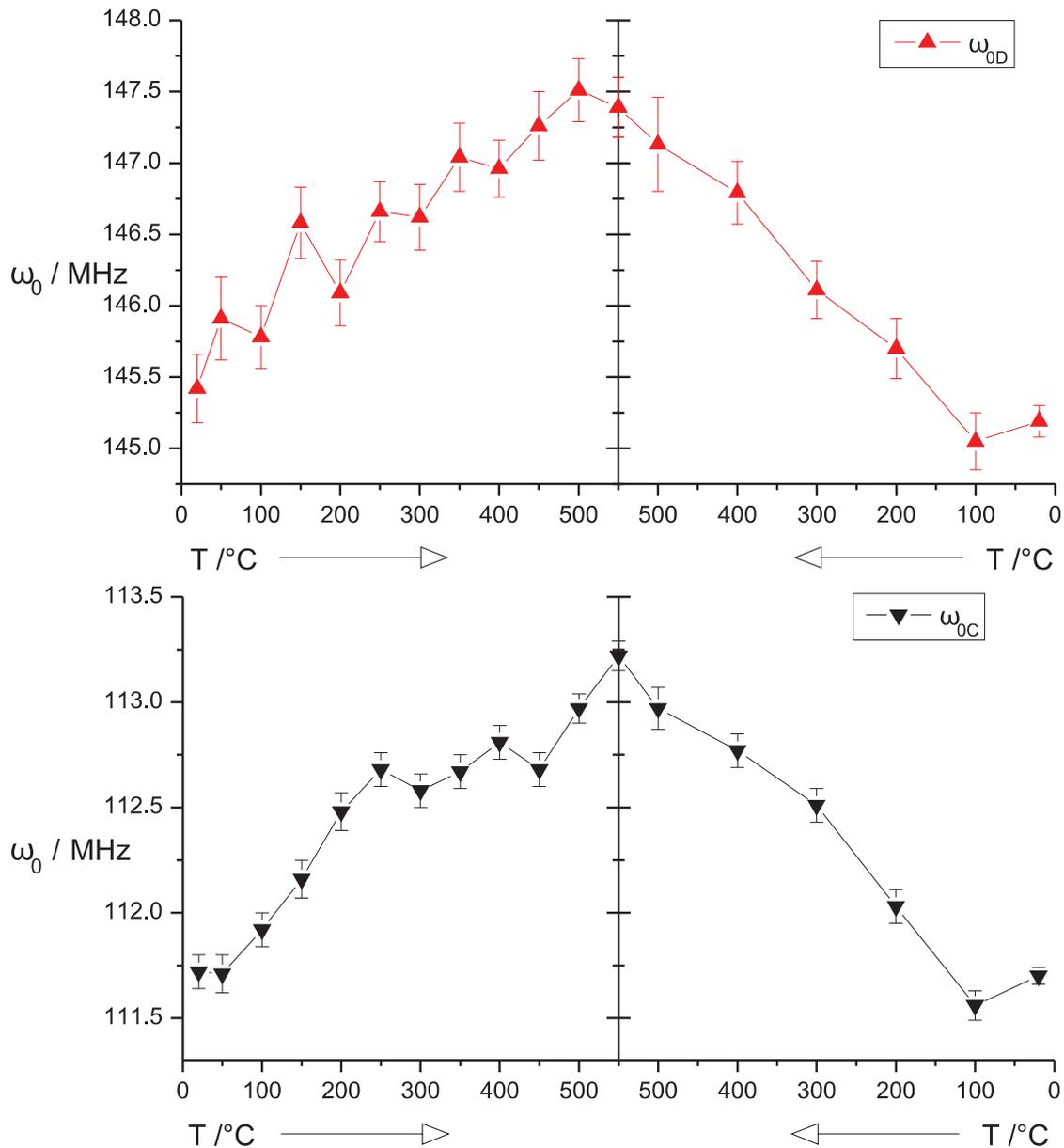


Abbildung IV 4 YSZ 2: Verlauf von ω_{0D} (oben) und von ω_{0C} (unten), bei steigender und wieder fallender Messtemperatur; die Maximaltemperatur, in der Mitte liegt bei 550 $^{\circ}\text{C}$.

Abbildung IV 4 zeigt den Verlauf von ω_{0D} und ω_{0C} der Probe YSZ 2 bei steigender und dann wieder fallender Temperatur. Beide Verläufe zeigen, mit Ausnahme der Messpunkte bei RT, deutlich die Tendenz mit steigender Temperatur anzuwachsen. Die Abweichungen bei RT sind mit hier auftauchenden, dynamischen Wechselwirkungen zu erklären, welche die Ergebnisse leicht verfälschen, aber zu schwach sind, um mit einer multiplikativen Konstante erfasst zu werden. Da die Messungen mit einer relativ stark mit Sn dotierten Probe aufgenommen wird, machen sie sich erst bei RT bemerkbar. Grundsätzlich zeigen beide Frequenzverläufe Reversibilität, liegen aber bei fallenden Temperaturen teilweise etwas tiefer, als bei steigenden. Auch die Abweichungen vom monotonen Verhalten verschwinden (mit Ausnahme des letzten Messpunktes) nach Durchfahren der maximalen Temperatur von 550°C. Beides deutet darauf hin, dass während der Messungen weitere Ausheilprozesse stattfinden.

Deutliche Unterschiede zeigen die Ergebnisse der Messungen mit unterschiedlichen Proben bei der reduzierten Amplitude. In **Abbildung IV 5** ist ihr Verhalten für alle vier Proben typen dargestellt. Klar unterscheidet sich f_{red} der Zinn-dotierten Probe von den anderen, da hier keine signifikante Abnahme der Amplitude beobachtet werden kann. Sie zeigt zwar kleine Schwankungen, doch sind diese wohl auf Ungenauigkeiten der Fits zurückzuführen. Fehlerbalken sind nicht eingezeichnet, da *Nightmare* stets 1% (absolut) als Unsicherheit angibt, was deutlich zu klein erscheint, zumal zwischen der Dämpfung durch Frequenzverteilungen und jener durch ECAE nicht klar unterschieden werden kann. Der geschätzte Fehler liegt bei etwa 5%. Erklärbar ist die gleichbleibende Amplitude der Messreihe mit der erhöhten Ladungsträgerkonzentration (YSZ 6), welche durch die Dotierung verursacht wird. Diese sorgt dafür, dass die Elektronenhüllen der Sondenatome schnell aufgefüllt werden, was dynamische Wechselwirkungen während der $\gamma\gamma$ -Kaskade verhindert. Zumindest qualitativ lassen sich so

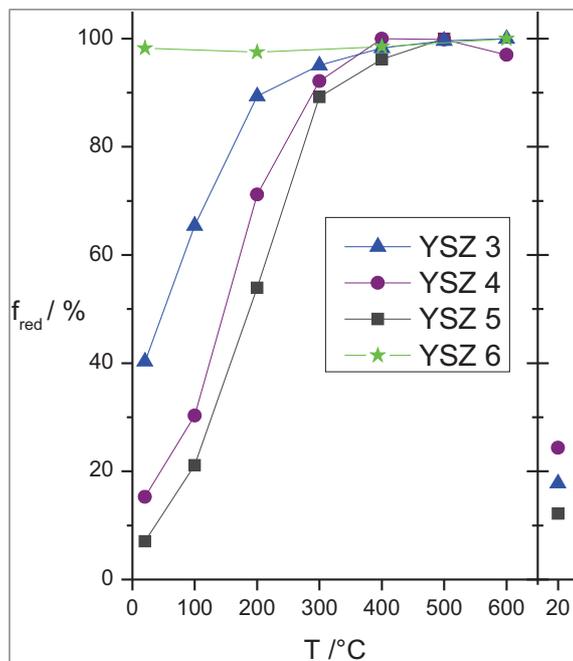


Abbildung IV 5 Reduzierte Amplituden f_{red} aller vier untersuchter Probenarten bei unterschiedlichen Messtemperaturen

auch die Verläufe der Messreihen YSZ 3 und YSZ 5 erklären. Nicht in dieses Bild passt jedoch die Reihe YSZ 4, welche nach dieser Erklärung deutlich unter allen anderen liegen müsste. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Elektronenverfügbarkeit, von der in der Literatur die Rede ist, nicht mit der Konzentration freier Elektronen gleichzusetzen ist. Eindeutige Aussagen können aber nicht getroffen werden, da nicht überprüft wurde, inwiefern die Messung selber Einfluss auf die Ladungsträgerdichte hat. Ein Hinweis, dass dieser nicht zu vernachlässigen ist, liefern die Punkte ganz rechts in **Abb. IV 5**. Diese stammen von Messungen bei RT, nach Durchfahren der erhöhten Temperaturen. Hier zeigt sich, dass irreversible Prozesse während der Messung stattfinden. Die Zunahme von f_{red} der Messreihen YSZ 3 und 5 kann damit

erklärt werden, dass bei hohen Temperaturen im Vakuum Sauerstoff aus der In_2O_3 -Schicht diffundiert und so freie Ladungsträger hinterlässt. Doch passt hier nicht die Messreihe YSZ 3 ins Bild, da ihre Amplitude nach Durchlaufen der hohen Temperaturen deutlich abnimmt.

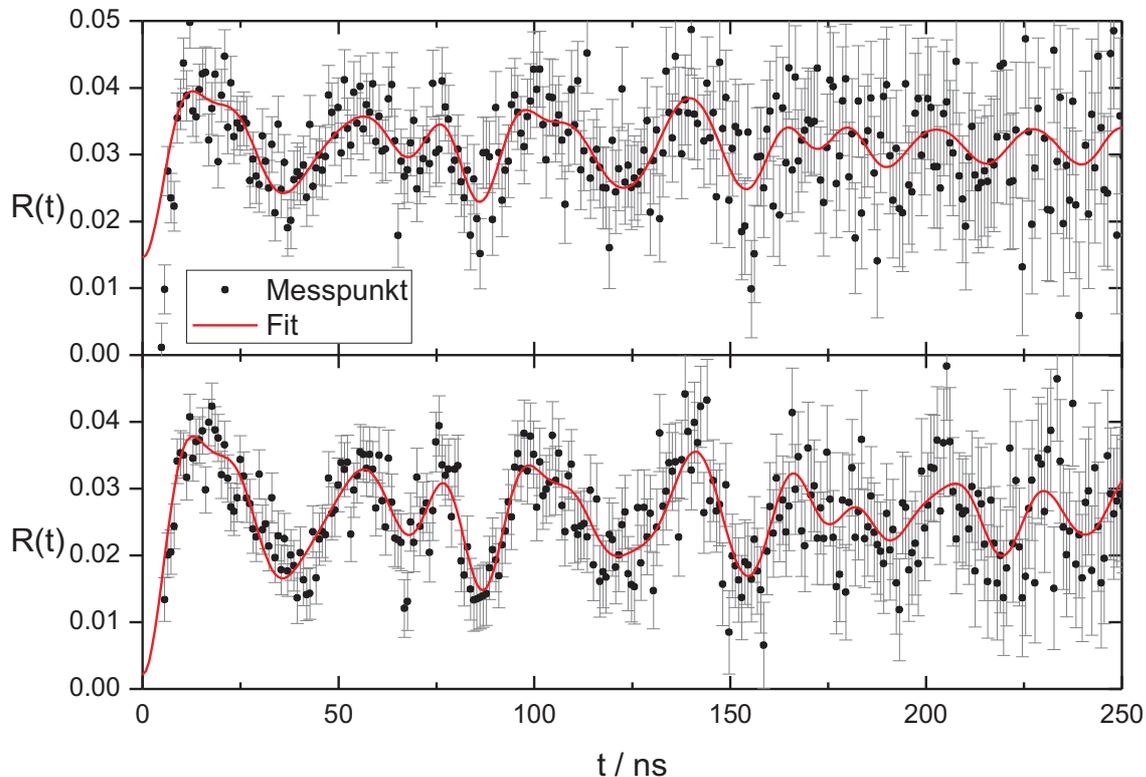


Abbildung IV 6 YSZ 4 bei RT oben vor und unten nach Messungen bei erhöhten Temperaturen. Man erkennt eine leichte Zunahme der Amplitude und Abnahme der Streuung um die Fitkurve.

Die Unterschiede in der Amplitude der Messreihe YSZ 4 vor und nach dem Erhitzen im Messofen zeigt **Abbildung IV 6**.

Man erkennt auch, dass die Streuung um die Fitkurve abnimmt, was für das Auftreten von nachträglichen Ausheilprozessen spricht. Wenn man von solchen ausgeht, kann man auch eine nicht-reversible Verringerung der Dämpfungen erwarten. Die ermittelten Dämpfungen betragen vorher $\delta_D = 0,3(5)\%$ und $\delta_C = 1,6(5)\%$ und nachher $\delta_D = 0,00(1)\%$ und $\delta_C = 1,9(3)\%$. Bei Messungen bei höheren Temperaturen sinkt δ_C bis auf $0,75(6)\%$ ab. Dieses reversible Verhalten von δ_C ist nicht mit Frequenzverteilungen erklärbar. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Dämpfungen der anderen Proben, wie **Abbildung IV 7** zeigt. Alle Kurven zeigen teilweise reversibles Verhalten. Zu höheren Temperaturen nähern sich beide Kurven δ_D und δ_C an und δ_C wird deutlich flacher.

Nimmt man nun an, dass außer dem Rückgang dynamischer Wechselwirkungen keine reversiblen Prozesse auftreten, liegt es nahe, jeweils die bei der höchsten Temperatur gemessene Dämpfungen für die Auswertung der Messung bei RT absteigend zu verwenden und festzuhalten. Die Ergebnisse zeigt **Tabelle IV 2**. Signifikante Unterschiede ergeben sich nur bei YSZ 3, wo die so korrigierte reduzierte Amplitude noch tiefer liegt, als die unkorrigierte. Dieses Verhalten kann mit den vorliegenden Daten nicht erklärt werden.

	$f_{\text{red}}(20^\circ\text{C}) / \%$		
	vorher	ohne Korr.	mit Korr.
YSZ 5	6	11	11
YSZ 4	15	24	24
YSZ 3	41	18	13

Tabelle IV 2 Reduzierte Amplitude bei RT. Links, vor dem Durchfahren erhöhter Temperaturen, in der Mitte ohne die Korrektur durch festhalten der Dämpfungen, die bei der höchsten Temperatur gemessen werden und rechts mit diesen. Eine Veränderung durch die Korrektur tritt nur bei YSZ 3 auf.

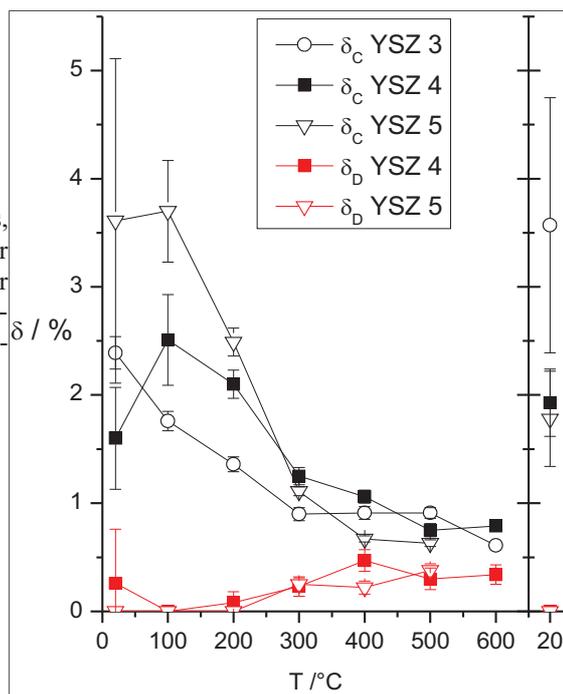


Abbildung IV 7 reversibles Temperaturverhalten der Dämpfungen beider Plätze bei verschiedenen Proben. Nicht eingezeichnet ist δ_D YSZ 3, da es über die gesamte Messreihe zu 0,00(1)% bestimmt wird.

Anders verhält sich die Dämpfung bei den Proben YSZ 2 und 6, die einen hohen Sn-Anteil besitzen. Zum Beispiel bei der zuletzt genannten bleibt die δ_D fast über die gesamte Messreihe konstant bei 0,8(1)% und δ_C nimmt von 2,1(1)% auf 1,9(1)% ab. Das Wegbleiben von reversiblen Kurvenverläufen zeigt, dass hier Dämpfung, gemessen wird, die auf Frequenzverteilungen zurückzuführen ist. Diese liegt etwas höher, als die bei weniger dotierten Proben, bei hohen Temperaturen beobachtete. Auch das ist ein Hinweis darauf, dass die Dämpfung von den Gitterfehlern, welche die Sn-Atome darstellen, herrührt.

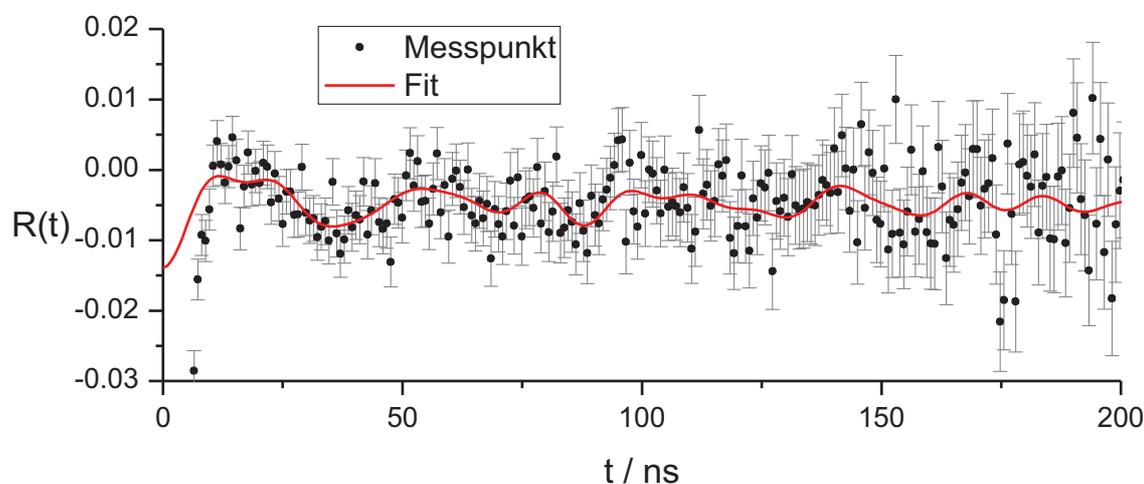


Abbildung IV 8 YSZ 5 bei RT (aufsteigend) mit der kleinsten beobachteten $f_{\text{red}} = 6\%$. Hier verschwindet die Amplitude fast ganz im Untergrund.

Zum Abschluss zeigt **Abbildung IV 8** das Spektrum der Messung YSZ 5 bei RT, bei der die stärksten Reduzierung der Amplitude durch ECAE zu beobachten sind und **Abbildung IV 9** den gesamten Verlauf von minimaler zu maximaler Amplitude.

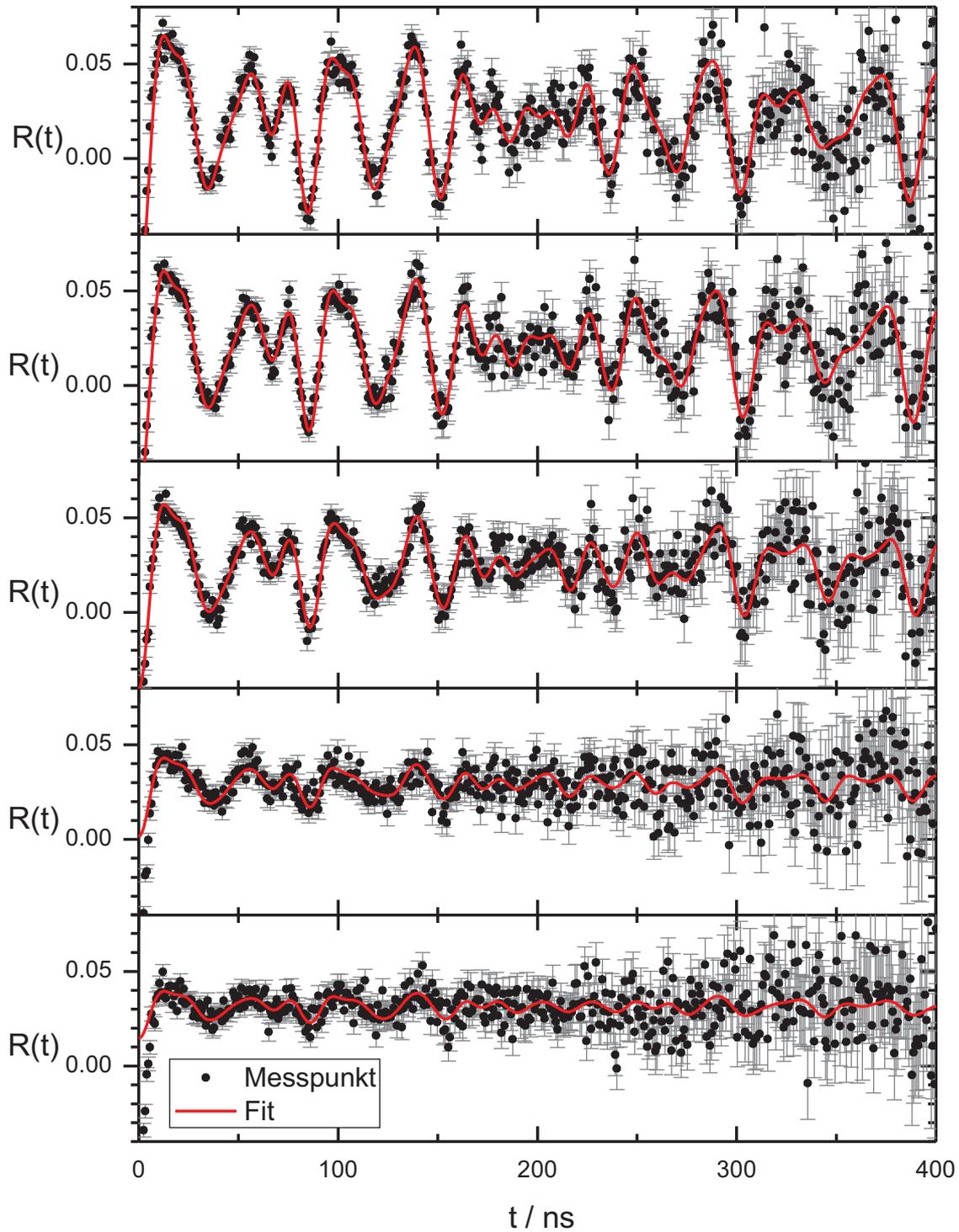


Abbildung IV 9 YSZ 4 bei (von unten nach oben) 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C. Deutlich erkennt man die Reduzierung der Amplitude durch ECAE

V Fazit und Ausblick

Mit den vorliegenden Messungen wird gezeigt, dass die „alten Proben“ nur sehr wenig Indium(III)-Oxid enthalten und sich damit nicht für die ursprünglich geplanten Untersuchungen eignen. Eine noch nicht im Zusammenhang mit PAC-Messungen beobachtete Sondenumgebung wird beschrieben. Um das eigentliche Ziel, die Untersuchungen von In_2O_3 -Schichten, zu verfolgen, böte sich die Möglichkeit nachträglich, länger und/oder bei höheren Temperaturen zu oxidieren.

Es wird aber eine einfachere Weise gezeigt, In_2O_3 -Schichten zu erzeugen. Durch Beschichten mit elementarem Indium und Oxidation an Luft bei 500°C ist dies mit relativ wenig Aufwand und kostengünstig möglich.

Die Messungen an einkristallinen Schichten zeigen deren hohe Kristallqualität und bestätigen im Rahmen der Messgenauigkeit alle Erwartungen. Es werden Simulationen mit dem stark vereinfachenden Punktladungsmodell durchgeführt, um die Orientierungen der elektrischen Feldgradienten auf den Positionen C und D zu finden. Diese können grob bestätigt, aber nicht weiter präzisiert werden. Dies wäre mit einem Fitprogramm möglich, welches die Winkel unterschiedlicher Anteile, entsprechend der vom Kristall gegebenen Symmetrien, miteinander verknüpft. Dies würde es evtl. sogar erlauben zusätzliche Winkel einzubauen, die Fehlorientierungen der gesamten Probe im Detektorsystem berücksichtigen.

Es wird gezeigt, dass dynamische Wechselwirkungen im In_2O_3 -Einkristall stärkeren Einfluss haben, als vom gleichen Material in polykristalliner Form berichtet. Das zeigt, dass sich Einkristalle deutlich besser eignen, um den daraus resultierenden ECAE zu untersuchen. Es zeigt sich, dass sich zu diesem Zweck ein Versuchsaufbau, der es erlaubt Messungen an Luft, bei erhöhten Temperaturen durchzuführen, besser eignet, als der zur Verfügung stehende. Außerdem sollte die verwendete Methode noch intensiver mit anderen Messmethoden, wie Halleffektmessungen und Röntgendiffraktion kombiniert werden. Dieses Vorgehen erlaubte die Einflüsse von Implantation und Verweilen der Proben bei hohen Messtemperaturen, auf Kristallqualität und elektrische Eigenschaften besser abschätzen zu können.

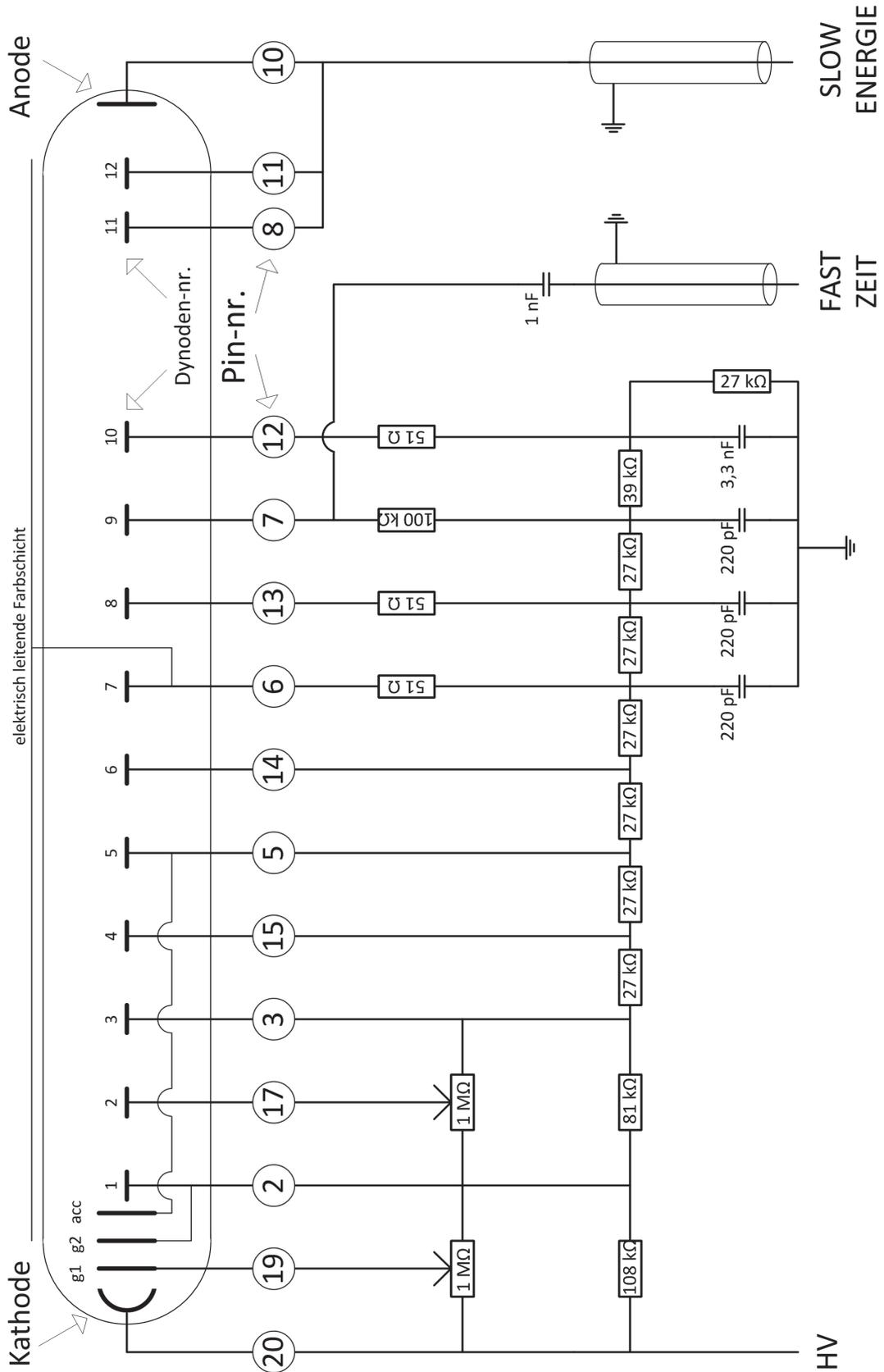


Abbildung A Schaltbild der in den Detektoren verbauten Detektorbasis. Für die Messungen wird nur der SLOW/ENERGIE-Ausgang verwendet

Literaturverzeichnis

- [AßMAN] **M.Aßmann** *Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell.* Examensarbeit Universität Bonn (1985)
- [BARTE] **J.Bartels:** *Fremdatome in Silizium-Kavitäten untersucht mit der gestörten Winkelkorrelation.* Dissertation Universität Bonn (2002)
- [BARTO] **A.Bartos:** *Refinement of Atomic Positions in Bixbyte Oxides using Perturbed Angular Correlation Spectroscopy.* Acta Cryst (1993) B49, S.165-169
- [BIER] **O.Bierwagen:** *Mg acceptor doping of In_2O_3 and overcompensation by oxygen vacancies.* Appl.Phys.Lett. 101, 102107 (2012)
- [BIER2] **O.Bierwagen:** *High electron mobility $In_2O_3(001)$ and (111) thin films with nondegenerate electron concentration* Appl.Phys.Lett. 97, 072103 (2010)
- [BIER3] **O.Bierwagen:** *Nucleation of islands and continuous high-quality $In_2O_3(001)$ films during plasma-assisted molecular beam epitaxy on Y-stabilized $ZrO_2(001)$* Journal of Appl. Phys. 107, 113519 (2010)
- [BODEN] **E.Bodenstedt:** *Perturbed -Angular-Correlation Studies of the Quadrupole Interactions of ^{111}Cd in Different Metallic Environments and the Electric Quadrupole Moment of the 247-keV State* Phys.Rev.B 6,8 (1972) S.2909-2922
- [DACHS] **H.Dachs:** *Die Kristallstruktur des Bixbyits $(Fe,Mn)_2O_3$* Zeitschr.f.Kristall. 107 (1956) S.370-395
- [DIXIT] **A.Dixit:** *Undoped vacuum annealed In_2O_3 thin films as a transparent conducting oxide.* Appl.Phys.Lett. 95, 192105 (2009)
- [FUCHS] **F.Fuchs:** *Ab-initio-Methoden zur Berechnung der elektronischen Anregungseigenschaften von Halbleitern und Isolatoren unter Berücksichtigung von Vielteilchen- Effekten* Dissertation Universität Jena (2008)
- [GROß] **M.Groß:** *Druckbare, nanopartikuläre Indiumzinnoxidschichten für optoelektrische Anwendungen* Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (2009)
- [HABEN] **S.Habenicht:** *PAC-Studies of Sn-doped In_2O_3 : electronic defect relaxation following the $^{111}In(EC)^{111}Cd$ -decay.* Z.Phys.B 101, S.187-196 (1969)
- [ITC] *International Tables for Crystallography:* it.iucr.org

- [ITS-90] **H.Preston-Thomas:** *The International Temperature Scale of 1990*
www.its-90.com/its-90.html
- [LORE] **K.Lorenz:** *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden*
Dissertation Universität Bonn (2002)
- [MARE] **M.Marezio:** *Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at two Wavelengths* Acta Cryst. (1966) 20, S.723
- [NAVY] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d5_3.html
- [PACW] http://pacweb.hiskp.uni-bonn.de/mediawiki/index.php?title=Comparison_of_Probes
- [PASQ] **A.Pasquevich:** *Impurity Centers in Oxides Investigated by γ - γ Perturbed Angular Correlation Spectroscopy and ab initio calculations*
- [PREIS] **N.Preissler:** *Electrical and Electrothermal Transport Properties of Intentionally and Unintentionally doped In_2O_3*
Masterarbeit Humboldt-Universität Berlin (2012)
- [SIEG] **H.Frauenfelder und R.Steffen:** *Angular Distribution of Nuclear Radiation.* In **K.Siegbahn:** *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy,* North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
- [TDPAC] tdpac.hiskp.uni-bonn.de/pac/indium-111.html
- [UHRM] **M.Uhrmacher:** *TDPAC STUDY OF INDIUM OXIDE*
Hyp.Int.15/16 (1983) S.445-448
- [WEGN] **D.Wegner:** *CALCULATED PERTURBED ANGULAR CORRELATIONS FOR ^{111}In DOPED CUBIC SINGLE CRYSTALS* Hyp.Int.23(1985)179-210
- [WEIH] **R.L.Weih:** *Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide*
Journal of Appl.Phys 33,9 (1962) S.2834-2839
- [WYCK] **R.W.G.Wyckoff** *Crystal Structures V2 Inorganic Compounds 2nd. Ed.*
Interscience Publishers (1964)