

**„Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für
¹¹¹In in Al₂O₃ (Saphir)“**

von

Jakob Penner

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im

Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

im August 2003

Referent: Priv. Doz. Dr. R. Vianden

Korreferent: Prof. Dr. M. Forker

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

Bonn, 6. August 2003

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	4
1 Aluminiumoxid Al₂O₃	6
1.1 Anwendungen	7
1.2 Implantation	7
2 Die Methode	9
2.1 Die PAC-Methode	9
2.1.1 Die Theorie	10
2.1.2 Der Aufbau der Messapparatur.	16
2.1.3 Die Datenanalyse	19
3 Probenpräparation	25
3.1 Implantation	25
3.2 Bestrahlungsdefekt	29
3.3 Tempern (Ausheilung) der Probe	30
4 PAC-Messungen	31
4.1 Orientierungsmessungen	31
4.2 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde	33
4.3 Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes	38
4.3.1 Helium-Bad Messungen	38
4.3.2 Messungen in einem Kryo-Refrigerator	39
4.3.3 Messungen im PAC-Ofen	40
4.3.4 Datenauswertung	41
4.3.5 Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils	41
4.3.6 Verhalten der gestörten Sonden	43
4.3.7 Diskussion	44

5 Zusammenfassung und Ausblick	53
Anhang: PAC Spektren	
A1 Ausheilverhalten	55
A2 Temperaturabhängigkeit	56

Einleitung

Bei der Entwicklung neuer Bauelemente in der Halbleiterelektronik, wie beispielsweise in der Hochtemperaturelektronik, wird intensiv an neuen Materialien geforscht. Besonders in der Optoelektronik, integrierten Schaltkreisen und Lasertechnik zeichnet sich ein großes Potential für elektronische Bauelemente mit großen Bandlücken ab. Eine Leuchtdiode (Light Emitting Diode, LED) benötigt bei gleicher Helligkeit nur 13% der Energie [Hof99] einer Glühlampe und hat zudem noch etwa die 100-fache Lebensdauer gegenüber einer herkömmlichen Glühlampe [Nak97]. Allerdings werden zur Erzeugung von weißem Licht die drei Grundfarben rot, grün und blau benötigt. Die Entwicklung von Halbleiterlasern mit kürzeren Wellenlängen im Bereich des blauen Lichtes würde das Schreiben und Auslesen kleinerer Strukturen auf Datenträgern wie z.B. CDs und DVDs ermöglichen und erweitert so die Möglichkeiten der Informations- und Unterhaltungstechnik durch eine höhere Speicherdichte. Für eine Kommunikation durch Wasser wäre wegen der geringen Absorption ein grüner Laser ideal.

Als aussichtsreiche Einsatzkandidaten auf diesen Gebieten können, aufgrund der stürmischen Entwicklung in den letzten Jahren, die Gruppe III-Nitride betrachtet werden. Die direkte Bandlücke dieser Materialien und die Bandlückenenergie von GaN kann durch Zulegieren von Aluminium oder Indium gezielt variiert werden. Ausgehend von Indiumnitrid (InN) mit $E_{g,\text{InN}} = 1,9\text{eV}$, über Galliumnitrid (GaN) mit $E_{g,\text{GaN}} = 3,4\text{eV}$ bis auf $E_{g,\text{AlN}} = 6,2\text{eV}$ bei reinem Aluminiumnitrid (AlN) [Sei99], erscheint es möglich, LED's und LD's jeder gewünschten Wellenlänge zwischen grün und violett herzustellen.

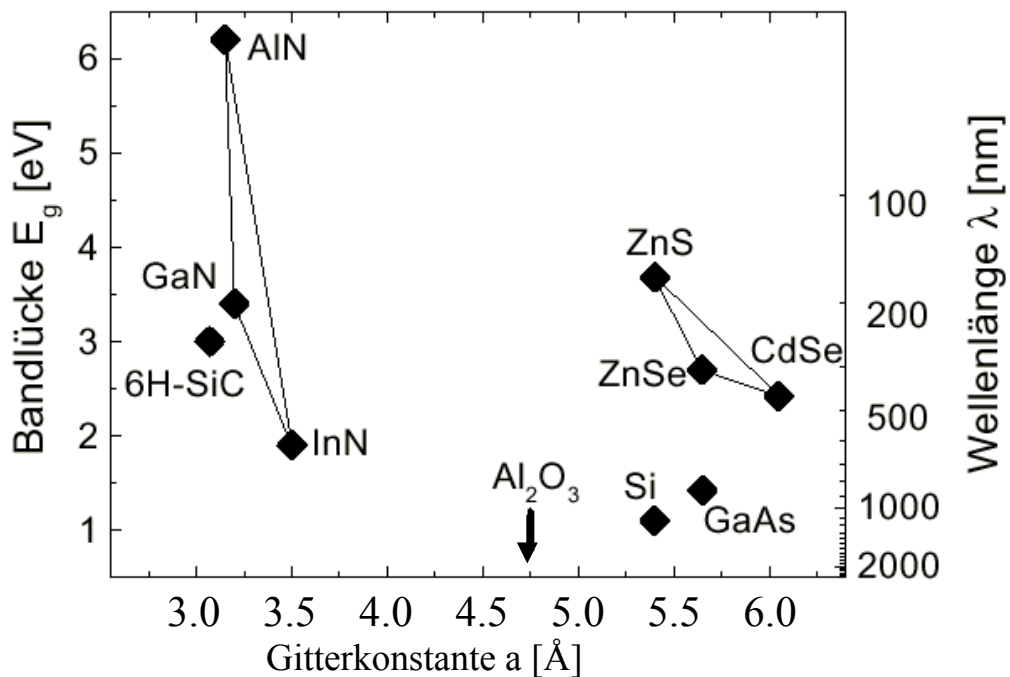


Abbildung 0.1: Bandlücken verschiedener Halbleiter aufgetragen über der Gitterkonstante a . Zusätzlich ist als senkrechter Marker die Gitterkonstante von Al_2O_3 eingetragen. Al_2O_3 stellt momentan das am meisten verwendete Substrat für GaN dar [Sei99].

Die Nitride sind auch ein vielversprechendes Material für Anwendungen in der Hochtemperatur- und Hochleistungselektronik, wo bei herkömmlichen Halbleitern die Betriebstemperatur durch den intrinsischen Bereich begrenzt ist. Bei zu hohen Temperaturen geht der Halbleiter in die Eigenleitung über und verliert dadurch die halbleitenden Eigenschaften. Die Nitride, insbesondere GaN mit seinem hohen Schmelzpunkt von mehr als 1700°C, seiner sehr hohen Wärmeleitfähigkeit und einer großen Durchbruchfeldstärke, sind unter diesen Aspekten für zukünftige Anwendungen ideal.

Voraussetzungen für sinnvolle physikalische Untersuchungen an komplexen Heterostrukturen ist eine hohe, reproduzierbare Materialqualität von z.B. GaN-Einzelschichten. Da die Herstellung von GaN-Substrat nach wie vor auf Stücke von wenige Quadrat-zentimeter beschränkt ist, ist man in der GaN-Epitaxie auch in nächster Zeit auf Fremdsubstrate angewiesen.

Als Substrat für die heteroepitaktische Abscheidung von GaN werden mit Abstand am häufigsten Saphir (Al_2O_3) und Siliziumkarbid (SiC) verwendet. Durch die Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und GaN-Schichten kommt es jedoch zu Versetzungen beim Wachstumsprozess, die sich limitierend auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten auswirken. Man ist aber durch die Aufbringung einer sogenannten Pufferschicht aus Aluminiumnitrid (AlN) zwischen dem eigentlichen GaN-Film und Substrat in der Lage, Schichten hoher Qualität herzustellen, die die elektrische und optische Anforderungen an das Material erfüllen.

Mit der Zeit hat sich Saphir (Al_2O_3) aufgrund seines hohen Widerstandes, besonders guter Kristallqualität und der kommerziellen Erhältlichkeit als Substratmaterial durchgesetzt.

Zur Herstellung von Hochtemperatur- und Hochleistungsbau-elementen und deren Einsatz in integrierten Schaltkreisen wird eine laterale Strukturierungsmethode benötigt. Für diese Zwecke wird hauptsächlich die Ionenimplantation eingesetzt. Die Ionenimplantation bietet die Möglichkeit, nahezu alle gewünschten Dotieratome unter genauer Kontrolle der Konzentration und Tiefe in einem Wirtskristall einzubringen. Es treffen hochenergetische Ionenstrahlen auf das Wirtsmaterial und dringen in dieses ein. Leider werden dadurch Strahlenschäden erzeugt. Diese Implantationsschäden müssen anschließend durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt werden.

Viele untersuchte Proben haben gezeigt, dass die Möglichkeit besteht, dass die implantierten Sonden je nach Implantationsenergie und Dicke des Nitridfilms im Übergangsbereich zwischen Schicht und Substrat oder sogar erst im Saphir selbst gestoppt werden. Deshalb wurden in dieser Diplomarbeit Messungen der temperaturabhängigen Änderung des elektrischen Feldgradienten (EFG) im reinen Saphir durchgeführt.

Für die Bewertung des Erfolges des Ausheilens der Probe beim Temperprogramm und der Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes der radioaktiven Sonde ^{111}In in Al_2O_3 ist die Methode der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation-PAC) gut geeignet (Kapitel 2). Hier wird vor allem die Wechselwirkung zwischen dem Sondenkernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort untersucht.

Als PAC-Sonde wurde ausschließlich ^{111}In (Kapitel 3) verwendet. Die Resultate der Messungen sind in Abschnitt 4.2, das Ausheilverhalten und in 4.3.5 bzw. 4.3.6, die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten, beschrieben worden.

Kapitel 1

Aluminiumoxid Al_2O_3

Die einkristalline Form von Al_2O_3 ist der Saphir. Er besteht aus Kationen Al^{3+} mit der Koordinationszahl = 6 und einem Ionenradius $R_1 = 0.51[\text{\AA}]$ und Anionen O^{2-} mit der Koordinationszahl = 4 und einem Ionenradius $R_1 = 1.32[\text{\AA}]$.

Die Sauerstoffanionen im Saphir bilden wenig deformierte dichtest besetzte Ebenen, welche hexagonal gestapelt sind (A-B-A-B). Die Kationen besetzen zwei Drittel der zwischen den Sauerstoffebenen vorhandenen Oktaederlücken.

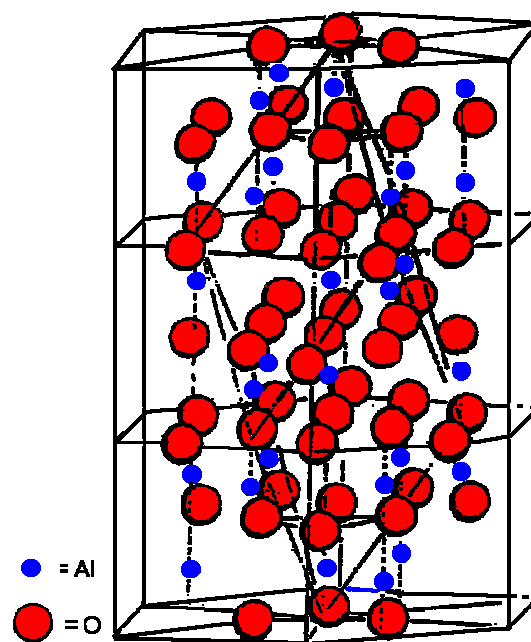


Abbildung 1. Die hexagonale Wurtzitstruktur des Al_2O_3 .

Das Gitter wird durch die Gitterparameter a und c beschrieben. Eine Eigenschaft, die noch besonders wichtig für das Saphir als Substratmaterial in den Untersuchungen an Nitriden ist, ist der thermische Expansionskoeffizient. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Expansionskoeffizienten zwischen dem Substrat und der aufgewachsenen Schicht (je nach Orientierung der Schicht relativ zum Substrat 9% bis 25% [Rom98])

kann es beim Abkühlen der Probe von den Aufwachstemperaturen (bis zu 1000°C) auf Raumtemperaturen zu Verspannungen in den erhaltenen Schichten kommen.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Saphirs sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Daten	Al ₂ O ₃ -Saphir
Reinheit [%]	99,9999
Gitterparameter a [Å]	4,75
Gitterparameter c [Å]	12,99
Dichte [g/cm ³]	3,98
Bandlücke [eV]	10
Schmelzpunkt [K]	2423,15
Wärmeleitfähigkeit λ [W/m K]	36 (RT)
Wärmeausdehnung [10^{-6} K ⁻¹]	5,4-6,2
Erweichungspunkt [K]	2073,15

Tabelle 1.1: Einige physikalische Eigenschaften des Al₂O₃-Saphirs
[Victor Kyburz AG, Safner]

1.1 Anwendungen

Die Gruppe-III-Nitride sind für viele technologische Anwendungen, die auf der großen direkten Bandlücke des Halbleiters oder auf der Möglichkeit durch Zulegieren von Aluminium oder Indium die Bandlücke gezielt zu variieren beruhen, wichtig. Was die Nitride zu einem idealen Material für die Optoelektronik, Hochleistungs- und Hochtemperaturbauelemente, wie z.B. als LEDs, Laser im blauen Wellenbereich, UV-Detektoren oder zur Elektronik für Mikrowellenanwendungen macht. Für die Heteroepitaxie von GaN benötigt man als Substrat ein Trägermaterial mit einem dem GaN möglichst angepassten Gitter, d.h. dass das Substrat im günstigsten Fall in Wurtzit-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $\approx 3.17 \text{ \AA}$ vorliegen sollte. Ein Substrat mit optimal angepassten Gitterparametern steht zur Zeit nicht zur Verfügung. Momentan wird hauptsächlich Siliziumkarbid (SiC) und Saphir (Al₂O₃) als Trägermaterial verwendet. Obwohl die Fehlanpassung für Al₂O₃ viel größer als für SiC ist, wird heute überwiegend Al₂O₃ als Substrat benutzt, da es weitaus billiger in der Herstellung ist und eine hohe Reinheit besitzt.

1.2 Implantation

Da Ergebnisse der Messungen der temperaturabhängigen Änderung des elektrischen Feldgradienten (EFG) für ¹¹¹In in reinem Saphir eine wichtige Ergänzung für die

Auswertung der Messungen in den Nitrid-Schichten bedeuten kann, wurde auch Saphir, einer Ionenimplantation unterzogen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das radioaktive Isotop ¹¹¹In als Implantationssonde verwendet, da es allen Anforderungen (Kapitel 3) zur Durchführung von Perturbed-Angular-Correlation (PAC) erfüllt.

Kapitel 2

Die Methode

2.1 Die PAC-Methode

Die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsspektroskopie oder englisch „**Perturbed Angular Correlation**“(PAC) ist eine Messmethode der nuklearen Festkörperphysik.

Die Methode beruht auf einer Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten implantierter radioaktiver Sondenkerne mit den elektromagnetischen Hyperfeinfeldern in der Probe. Dadurch erhält man Aufschluss über den elektrischen Feldgradienten (EFG) und über das magnetische Hyperfeinfeld am Platz der Sonde. Aus der Tatsache, dass der EFG mit dem Kehrwert der dritten Potenz des Abstandes abnimmt, wird verständlich, dass der elektrische Feldgradient nur sensitiv auf die direkte Umgebung des Sondenatoms (Defekte, Fremdatome, Verzerrungen im Kristall) ist. Dadurch kann man Informationen über die Eigenschaften von Festkörpern auf mikroskopischer Ebene gewinnen. Aus dieser Weise kann man verschiedene Defekte in einer Probe durch ihren charakteristischen EFG unterscheiden. Über das magnetische Hyperfeinfeld können magnetische Eigenschaften bestimmt werden.

Da das in dieser Diplomarbeit untersuchte System keinen Magnetismus zeigt, wird im folgenden nur auf die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmomentes des Sondenkerns mit dem elektrischen Feldgradienten im Saphir, eingegangen.

In einem nicht kubischen Material z.B. in der hexagonalen Kristallstruktur des Saphirs, können EFGs durch die Kristallstruktur des Wirtsgitters selber erzeugt werden. So wird in Saphir, wenn sich die Sonde auf einem substitutionellen Gitterplatz befindet, aufgrund der Symmetrie der Struktur ein axialsymmetrischer Feldgradient entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls erwartet. Außerdem können EFGs durch Defekte in der Umgebung der Sonde, wie Leerstellen oder angelagerte Zwischengitteratome erzeugt werden. Die Wechselwirkung bewirkt eine Änderung der Winkelkorrelation zweier von der Sonde ausgesandter γ -Quanten, die gemessen werden kann. Daraus können Schlüsse auf den EFG und damit auf die Ladungsverteilung in unmittelbarer Umgebung der Sonde gezogen werden.

Das Prinzip der PAC-Methode wird in diesem Kapitel nur im Rahmen der notwendigen Grundlagen zum Verständnis der gemessenen Effekte beschrieben. In allgemeiner Form werden die theoretischen Grundlagen von H. Frauenfelder und R.M. Steffen dargestellt [Fra65], auch bei G. Schatz und A. Weidinger findet sich eine Einführung in die Messmethode [Sch92].

2.1.1 Die Theorie

Die ungestörte Winkelkorrelation

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregter Kern ein γ -Quant emittiert, ist abhängig von dessen Emissionsrichtung relativ zum Kernspin I . Da die Spins eines Ensembles mehrerer Kerne normalerweise keine Vorzugsrichtung besitzen, ist die Aussendung von γ -Quanten einer radioaktiven Probe isotrop.

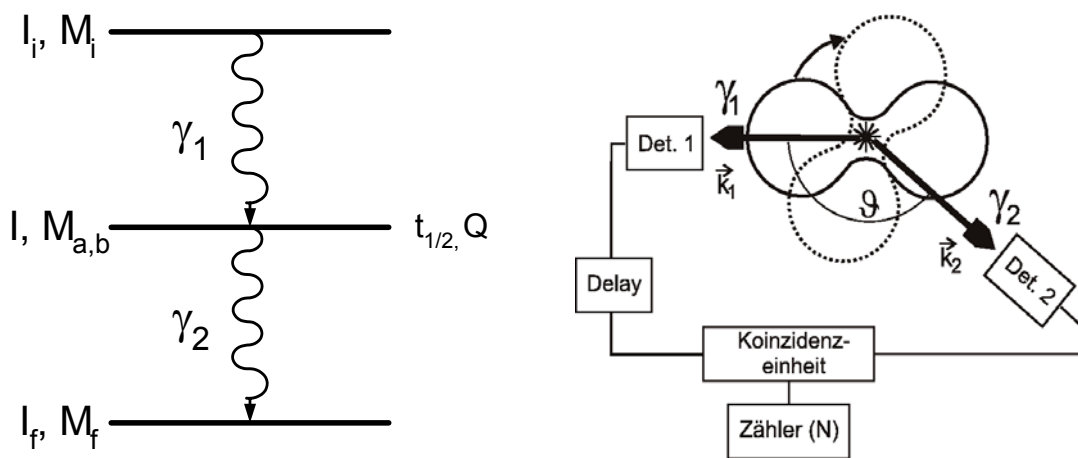


Abbildung 2.1: Zerfallskaskade, wie sie typischerweise für Winkelkorrelationsmessungen verwendet wird (links). Prinzip einer PAC-Messung (rechts).

In Winkelkorrelationsmessungen wird im allgemeinen eine $\gamma\gamma$ -Kaskade ausgenutzt, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Der Anfangszustand $|I_i, M_i\rangle$ zerfällt unter Emission von γ_1 in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ und dieser unter Emission von γ_2 in den Endzustand $|I_f, M_f\rangle$. Gemessen wird die Lebensdauer des Zwischenlevels durch koinzidente Messung von γ_1 und γ_2 . Durch den Nachweis von γ_1 in einer festen Richtung \vec{k}_1 wird ein Ensemble von Kernen ausgewählt, deren Spin bevorzugt in eine Richtung orientiert ist. Dies bewirkt eine ungleiche Besetzung der M -Unterniveaus des Zwischenzustands, und die Ausstrahlcharakteristik für γ_2 wird anisotrop bezüglich \vec{k}_1 . Für die Wahrscheinlichkeit einer Emission von γ_2 in Richtung \vec{k}_2 gilt

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{M_i M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2, \quad (2.1)$$

wobei H_1 und H_2 in den Übergangsmatrixelementen die Wechselwirkungsoperatoren für die Emission von γ_1 und γ_2 und $\sigma_{1,2}$ die Polarisation der γ -Quanten darstellen.

Berechnungen der Matrixelemente und Ausführung der Summationen führt nach Frauenfelder zu folgender Winkelkorrelation [Fra65].

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.2)$$

Der Laufindex k kann die Werte $0 \leq k \leq \min(2I, l_1 + l_1', l_2 + l_2')$ annehmen, wobei I der Kernspin des Zwischenzustandes und $l_{1,2}$ bzw. $l'_{1,2}$ die Multipolaritäten der Übergänge darstellen. Dies folgt aus der Drehimpulserhaltung. Aufgrund der Paritätserhaltung kann k nur gerade Werte annehmen. Der Koeffizient $A_k(1)$ ist nur vom ersten und $A_k(2)$ nur vom zweiten Übergang abhängig. Für $I=5/2$ und $l_{1,2}=1$ oder 2 , wie es für die in dieser Arbeit verwendete Sonde (s. Abb. 2.5) gilt, ist $k_{\text{max}}=4$.

Die Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten

Obige Betrachtung gilt nur, wenn sich die Besetzung der M -Unterzustände des Zwischenzustandes während seiner Lebensdauer nicht ändert, d.h. nur in Abwesenheit einer Wechselwirkung. Dies wäre der Fall, wenn sich die Sonde auf einem Gitterplatz eines idealen kubischen Kristalls befindet. Ist aber z.B. ein Fremdatom auf einem Nachbarplatz im Gitter eingebaut, so führt der EFG am Ort des Sondenkernes zu einer zeitlichen Modulation der Winkelkorrelation. Die Quadrupolwechselwirkung des EFG mit dem Sondenkern im Zwischenniveau $|I, M\rangle$ äußert sich in einer Umbesetzung der M -Unterzustände, beschrieben durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$:

$$\begin{array}{l} |I, M\rangle \rightarrow \Lambda(t) |I, M\rangle \\ \text{ohne EFG} \quad \text{mit EFG} \end{array} \quad (2.3)$$

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_Q t} \quad (2.4)$$

Der Hamiltonoperator H_Q der Quadrupolwechselwirkung bewirkt also eine Phasenänderung des Zustandes $|I, M\rangle$.

Eine Einführung dieser Wechselwirkung in Gleichung 2.1 ergibt:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 \Lambda(t) | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2$$

Daraus erhält man folgende allgemein gültige Form der zeitabhängigen $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation [Fra65].

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (2.5)$$

mit dem Störfaktor $G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t)$:

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \times \quad (2.6)$$

$$\times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M_a' & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M_b' & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M_b' | \Lambda(t) | M_a' \rangle$$

mit dem Zwischenzustand $|M_a\rangle$ direkt nach dem Aussenden von γ_1 und dem Zustand $|M_b\rangle$, aus dem γ_2 ausgesendet wird. Es gelten die Nebenbedingungen $k_i = 0, 2, \dots, \min(2I, l_i + l_i')$ und $|N_i| \leq k_i$, wobei $N_i = M_i' - M_i$. Die Winkel θ_i und ϕ_i sind in Abbildung 2.2 definiert. $Y_{k_i}^{N_i}$ sind Kugelflächenfunktionen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Störung der Winkelkorrelation ausschließlich durch elektrische Quadrupolwechselwirkungen hervorgerufen. Der wechselwirkende Kern befindet sich im statischen Potenzial der ihn umgebenden Ladungsverteilung. Dieses Potential kann in Multipole entwickelt werden. Der erste Entwicklungsterm repräsentiert die Coulombenergie einer Punktladung im Feld. Er ist unabhängig von der Quantenzahl M und bewirkt deshalb keine Aufspaltung sondern nur eine Verschiebung der Unterniveaus. Der zweite Term verschwindet, da Kerne aufgrund der Paritätserhaltung kein beobachtbares elektrisches Dipolmoment besitzen. Der erste relevante Term ist somit der Quadrupolterm, der als Produkt zweiter Ordnung beschrieben werden kann.

$$E_Q = \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} \quad (2.7)$$

Q_{ij} ist der Operator für das Kernquadrupolmoment. V_{ij} ist der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG). Er ist die zweite partielle Ableitung des klassischen elektrostatischen Potentials Φ am Kernort. Durch Subtraktion von $1/3 \cdot Sp(\phi_{ij})$ kann der Tensor des elektrischen Feldgradienten V_{ij} spurlos gemacht werden. Weil aus der Laplace Gleichung $\Delta\Phi = 0$ unter Ausschluss der Elektronen mit sphärischer Ladungsverteilung am Kernort (z.B. s-Elektronen), die keinen Beitrag zum EFG leisten, darauf geschlossen werden kann, dass V_{ij} spurlos ist ($\sum V_{ij} = 0$).

$$V_{ij} = \phi_{ij} - \frac{1}{3} Sp(\phi_{ij}) \cdot \delta_{ij} \quad (2.8)$$

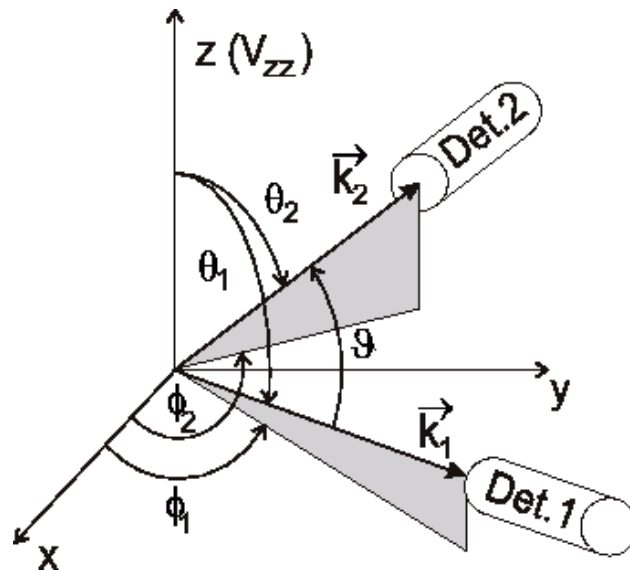


Abbildung 2.2: Allgemeines Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. \vec{k}_1 und \vec{k}_2 bezeichnen die Emissionsrichtungen von γ_1 bzw. γ_2 .

Die Achsen werden im allgemeinen so gewählt, dass $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ist.

Daher genügen zur Beschreibung des EFG die zwei Komponenten V_{zz} und der Asymmetrieparameter η , der die Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie angibt:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.9)$$

Aus $\sum V_{ij} = 0$ folgt, dass für kubische Punktsymmetrie, wie sie in kubischen Kristallen vorliegt, in denen die Richtungen x, y und z äquivalent sind, keine Wechselwirkung auftritt. Im axialsymmetrischen Fall sind x und y äquivalent, und es ergibt sich $\eta = 0$. Für geringere Symmetrien ist $V_{xx} \neq V_{yy}$ und η nimmt Werte zwischen null und eins an. Im Spezialfall, dass ein EFG auf einen Kern mit Kernspin $I > 1/2$ und Quadrupolmoment Q wirkt, wird die Entartung der M-Unterszustände des Kernspins durch folgende Energie-Aufspaltung aufgehoben (hier $\eta = 0$) [Sch92]:

$$E_Q(M) = \frac{3M^2 - I \cdot (I + 1)}{4I \cdot (2I - 1)} \cdot eQV_{zz} \quad (2.10)$$

(e = Elementarladung, $M = -I, -I+1, \dots, I-1, I$)

Die Energiewerte für $\eta \neq 0$ lassen sich i.allg. numerisch bestimmen. Für den Kern ^{111}Cd ($I=5/2$) ist die Abhängigkeit der Energieaufspaltung von η in Abb. 2.3 dargestellt. Die Energiedifferenz $\Delta E = \hbar\omega$ zweier Niveaus $|I, M\rangle$ und $|I, M'\rangle$ beträgt (für $\eta = 0$) :

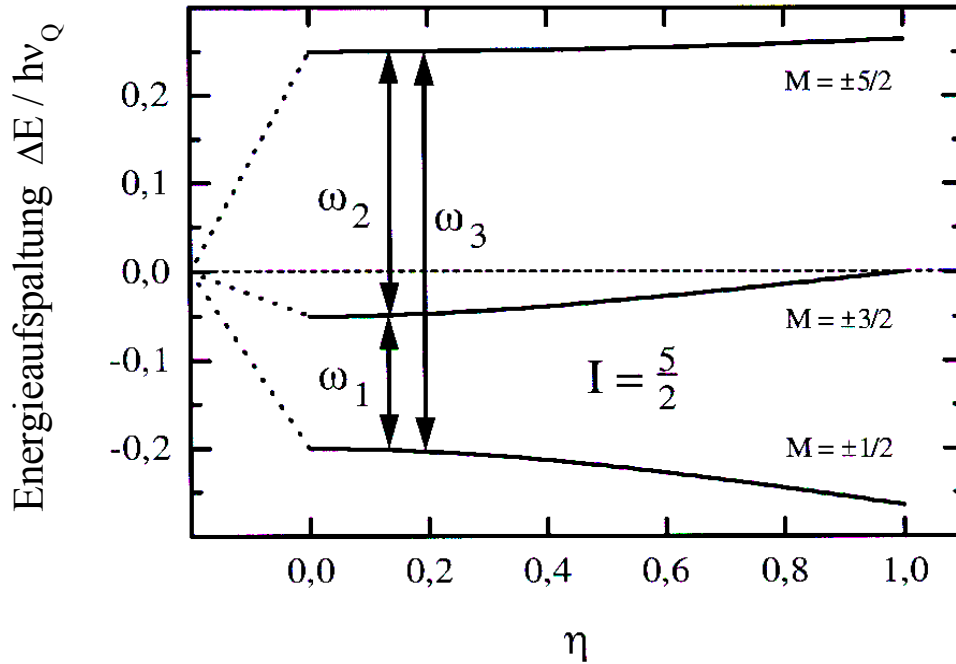


Abbildung. 2.3 Energieaufspaltung eines Kernniveaus ($I=5/2$) unter dem Einfluss der elektrischen Quadrupolwechselwirkung als Funktion des Asymmetrieparameters η . Die zu den Übergangsfrequenzen ω gehörenden Niveaus sind durch Pfeile verbunden.

$$E_Q(M) - E_Q(M') = 3 \cdot |M^2 - M'^2| \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (2.11)$$

Wegen $|M^2 - M'^2| \in \mathbf{N}$ stehen die Übergangsfrequenzen für $\eta = 0$ im ganzzahligen Verhältnis zueinander. Die Stärke der Quadrupolwechselwirkung wird i. allg. durch die vom Kernspin unabhängige Quadrupolkopplungskonstante ν_Q beschrieben. Für den Fall $I = 5/2$ kann jedoch ein geschlossener Ausdruck für Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameters η und der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_Q angegeben werden [Ger69].

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.12)$$

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (2.13)$$

Die Aufspaltung eines Kernniveaus durch die Quadrupolwechselwirkung ist also abhängig vom Spin I des Zustandes. Die Niveaus für $\pm M$ bleiben entartet.

Für die Aufspaltung der Unterniveaus des $5/2^+$ -Zustandes ergibt sich damit:

$$\omega_n(V_{zz}, \eta) = c_n(\eta) \cdot \omega_0(V_{zz}) \quad (2.14)$$

mit $\omega_0 = \frac{3}{20\hbar} \cdot eQV_{zz} = \frac{3\pi}{10} \nu_0$ und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

Im Falle eines axialsymmetrischen Feldgradienten ergibt sich für die Vorfaktoren $c_n(\eta)$:

$$c_1 = 1, c_2 = 2 \text{ und } c_3 = c_1 + c_2 = 3. \quad (2.15)$$

Hat man keinen axialsymmetrischen Feldgradienten vorliegen, werden die Vorfaktoren durch den Asymmetrieparameter bestimmt. Damit erhält man nun folgende Winkelverteilung:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_k A_{kk} \cdot P_k(\cos \theta) \cdot G_{\text{eff}}(\theta, t) \quad (2.16)$$

$$\text{mit } G_{\text{eff}}(\theta, t) = \sum_n s_n(\eta, \theta, \alpha, \beta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_0 t).$$

Die drei Winkel α, β, θ ergeben sich aus der Detektoranordnung und der Orientierung des Kristallsystems relativ dazu. A_{kk} sind die Anisotropiekoeffizienten und P_k die Legendre-Polynome. G_{eff} ist die effektive Störfunktion und enthält die gesamte Zeitabhängigkeit. Falls die Sonde mehrere verschiedene Feldgradienten spürt, setzt sich G_{eff} aus mehreren Anteilen zusammen:

$$G_{\text{eff,gesamt}} = \sum_i f_i \cdot G_{\text{eff},i} \quad \text{mit der Normierung } \sum_i f_i = 1 \quad (2.17)$$

Anforderungen an Sondenkerne

Damit ein Radioisotop als PAC-Sonde einsetzbar ist, muss es über einige wichtigen Eigenschaften verfügen:

1. Der Kern muss über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade zerfallen, deren Zwischenniveau eine Lebensdauer zwischen einigen ns und einigen μs hat. Für kürzere Beobachtungszeiträume wird die Anwendung durch die Zeitauflösung der Apparatur begrenzt. Bei zu langen Zeiträumen nimmt der Untergrund wegen der zufälligen Koinzidenzen zu.
2. Der zugehörige Anisotropiekoeffizient A_{22} der Winkelkorrelation muss möglichst groß sein, damit die Störfunktion deutlich messbar ist.
3. Das Kerquadrupolmoment Q sollte so groß sein, dass die zugehörige Wechselwirkungsfrequenz innerhalb des Beobachtungszeitraums, der durch die Lebensdauer des Zwischenniveaus der $\gamma\gamma$ -Kaskade vorgegeben wird, beobachtet werden kann. Da die in Festkörpern auftretenden EFG in der Größenordnung von $V_{zz} \approx 10^{17 \pm 1} \text{ V/cm}^2$ liegen,

sollte $Q \geq 0.1$ barn sein. Die beobachteten Wechselwirkungsfrequenzen liegen im MHz-Bereich.

4. Die Energie der γ -Quanten sollte ca. 80 keV nicht unterschreiten, damit Selbstabsorption in der Probe vernachlässigt werden kann.
5. Die Halbwertszeit des Mutterisotops sollte groß genug sein, um die Probenpräparation und ein ausreichendes Messprogramm zu ermöglichen.

Die Auswahl an verwendbaren Radioisotopen zur Durchführung von Perturbed-Angular-Correlation (PAC) Messungen ist aufgrund der gestellten Anforderungen, gering. Unter diesen nimmt das radioaktive Isotop ^{111}In , mit dem alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gemacht wurden, die führende Rolle ein, da es über die besten geforderten Eigenschaften im Sinne der PAC verfügt, leicht herzustellen und zu erhalten ist. Auch ist es unter Berücksichtigung der Anforderungen des Strahlenschutzes einfach zu handhaben (mehr dazu in Kapitel 3).

Beim Einbau in das Al_2O_3 Gitter sollte die auftretende Störung minimal sein, denn Indium ist isoelektronisch zu Aluminium. Die chemischen Eigenschaften sind ähnlich, und als einzige Störung treten die unterschiedlichen Atomradien auf.

2.1.2 Der Aufbau der Messapparatur

Für die Messungen dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine 4-Detektoranlage verwendet, die im Anschluss beschrieben wird. Für Raumtemperaturmessungen wurde ein Probenhalter benutzt, der fest mit den Detektoren verbunden ist und eine genaue Justierung der Probe erlaubt.

Für temperaturabhängige Messungen standen ein Graphitheizer-Ofen und ein Kryorefrigerator zur Verfügung, welche die Temperatur über mehrere Stunden bis Tage konstant halten können. Sie werden in der Mitte zwischen den Detektoren eingebaut.

Die Messapparatur

In Abbildung 2.4 ist der Aufbau der verwendeten 4-Detektoranlage dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich bei H. Koch [Koc92]. Die Apparatur besteht aus vier BaF_2 Szintillationsdetektoren, da in diesem Material bei Absorption von γ -Quanten zusätzlich zum normalen Lichtsignal zur Energiemessung eine Komponente im UV-Bereich mit sehr kurzer Lebensdauer angeregt wird. Damit wird eine gute Zeitauflösung erreicht, was den gestellten Anforderungen der PAC gerecht wird. Die Szintillationsdetektoren sind in einem Winkel von 90° zueinander in einer Ebene angeordnet.

Um einen möglichst kleinen Abstand zwischen Probe und Detektoren zu gewährleisten, aber insbesondere um die γ -Emission der Probe in einem möglichst großen Raumwinkel

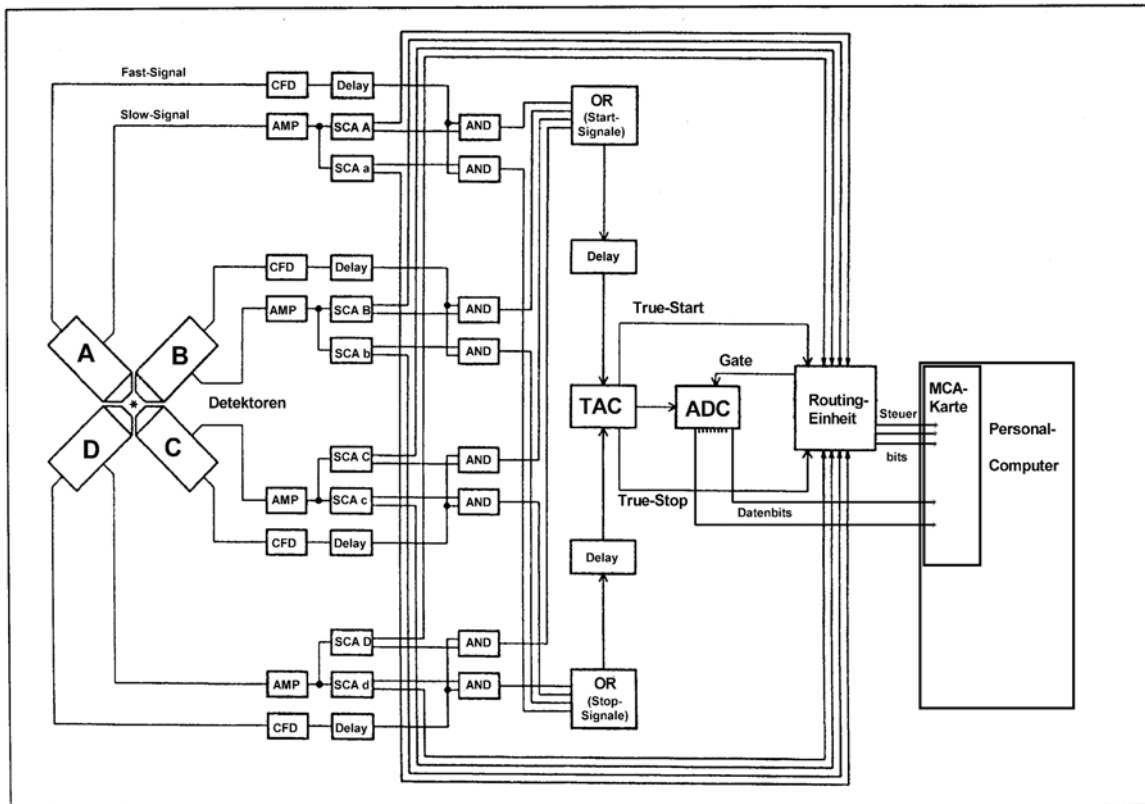


Abbildung 2.4 Aufbau der 4-Detektor-Apparatur

zu erfassen, wurde für die Szintillationskristalle eine konische Form gewählt. Auf diese Weise wird auch erreicht, dass die geometrische Absorptionswahrscheinlichkeit der von der Probe ausgesandten γ -Quanten durch die Detektoren weitgehend isotrop ist.

Den Szintillationskristallen sind Photomultiplier (PM) angeschlossen von denen zwei Signale abgegriffen werden: Das Zeitsignal, welches an der neunten Dynode ausgekoppelt wird, dient zur Festlegung der Zeit, die zwischen dem Nachweis eines Start (γ_1)- und eines Stop (γ_2)-Quants der $\gamma\gamma$ -Kaskade (vergleiche Bild 2.1) vergeht. Es wird auf Grund seiner Verwendung sowie seiner schmalen Peakbreite (typisch 10-20 ns) auch als Fast-Signal bezeichnet.

An der Anode wird der verstärkte Elektronenschwarm gesammelt und als Energiesignal abgegriffen. Das Integral über diesen Impuls ist proportional zur Energie des auslösenden γ -Quant und dient somit zu dessen Identifizierung. Diese Signale werden auch als SLOW-Signale bezeichnet. Ihre Dauer liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden. Das Zeit(FAST)-Signal wird verzögert und in einem CFD (Constant Fraction Discriminator) in einen Normimpuls umgewandelt, welches unabhängig von der Eingangsamplitude ist.

Parallel zum abgegriffenen Fast-Signal wird das korrespondierende SLOW-Signal über einen Verstärker geleitet, dessen Ausgangssignal auf zwei Einkanalanalysatoren SCA (Single Channel Analysator) gegeben wird. Die SCA dienen der Feststellung ob das auslösende γ -Quant energetisch als Start- oder Stop-Quant der in Frage kommenden $\gamma\gamma$ -Kaskade identifiziert werden kann, indem überprüft wird, ob es in ein vom Experimentator eingestelltes Energiefenster passt. Dann wird durch das negative Ausgangssignal des jeweiligen (Start bzw. Stop) SCA über eine AND-Verknüpfung das korrespondierende FAST-Signal freigeschaltet.

Über zwei OR-Gatter werden die Start- und Stoppsignale der vier Detektoren zusammengefasst und auf die jeweiligen Eingänge des TAC (Time to Amplitude Converter) gegeben, der ein Ausgangssignal erzeugt, dessen Amplitude proportional zur Zeitspanne zwischen den beiden Impulsen ist. Nach Digitalisierung der Höhe dieses Signals durch den ADC (Analog to Digital Converter) wird dieses Signal auf die Vielkanalkarte des MCA (Multi Channel Analyser) des PC weitergeleitet, wenn ein entsprechendes Gate-signal vorliegt. Dieses Gate liefert die Routing Einheit, die eingerichtet ist, um die Zeit-signale aus den verschiedenen Detektorkombinationen den richtigen Kanälen und Lebensdauerspektren zuordnen zu können. Wenn beide detektierte Quanten vom gleichen Zerfall stammen, hat man es mit einer echten Koinzidenz zu tun. Nur echte Koinzidenzen geben Auskunft über die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. Stammen γ_1 und γ_2 von zwei verschiedenen Kernen, spricht man von zufälliger Koinzidenz. Sie bildet den Untergrund des Spektrums.

Mit der zur Verfügung stehender Apparatur werden acht Lebensdauerspektren aufgenommen. Jeweils vier Spektren mit Start- und Stopdetektor in einem Winkel von 90° bzw. 180° .

Der PAC-Ofen

Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur steht ein im Institut gebauter PAC-Ofen zur Verfügung [Shu93]. Ein Graphitheizer in Form eines geschlitzten Rohrs befindet sich innerhalb einer Ofenkammer, welche evakuiert werden kann und zum Schutz der Detektoren von außen mit Wasser gekühlt wird. Dabei ist der Aufbau platzsparend genug, um die Detektoren bis auf 14mm an die Probe heranschieben zu können. Durch den Graphitheizer wird ein bestimmter Strom geschickt, der eine Aufheizung bewirkt.

Da in dieser Arbeit ausschließlich an Saphir, also an Einkristallen gemessen wurde, musste auch die Orientierung sichergestellt werden. Dazu wird die Probe senkrecht an einem Quarzröhrchen befestigt, in welches zu diesem Zweck eine Ausbuchtung gefräst wurde. Das Quarzröhrchen wird dann in den Graphitheizer eingelassen und auf die Spitze eines Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelements gestellt. Die Temperatur, die von einem Steuerprogramm [Wei93] über den Stromfluss geregelt wird, wird somit kontinuierlich gemessen. Zum besseren thermischen Kontakt zwischen dem Thermoelement und der Probe wurde in die Ofenkammer etwas Stickstoff eingelassen. Obwohl die relative Temperaturänderung innererhalb einer Messung sehr klein bleibt

(< 0,5°C), ist der Absolutwert der Temperatur mit einem relativ großen Fehler behaftet (wahrscheinlich $\approx 15^\circ\text{C}$). Dieser beruht auf dem Abstand des Probenortes zum Thermoelement und dem unzureichenden thermischen Kontakts. Besonders groß ist der Hitzegradient im Graphit-röhrchen bei hohen Temperaturen. Für die Auswertung der hier durchgeführten Messungen ist die absolute Temperatur jedoch weniger wichtig. Es wird vor allem die relative Temperaturänderung betrachtet.

Der Kryo-Refrigerator

Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur wurde ein Kryo-Refrigerator der Firma Leybold-Heraeus benutzt. Er besteht aus einem Kompressor und einem zweistufigen Kaltkopf und beruht auf einem geschlossenen Heliumzyklus. Dieser Prozess besteht aus einem Kreislauf von isochoren und isobaren Einzelschritten bei denen das Helium bei hohem Druck vom Kompressor an den Kaltkopf geleitet wird, der dann durch die Expansion des Heliums gekühlt wird.

Die Zurückführung vom Kaltkopf zum Kompressor erfolgt des weiteren dann mit niedrigem Druck [LEYB]. Um besseren thermischen Kontakt zu erhalten wird die Probe in eine Kupferfolie eingeschlagen und aufrecht in einem ebenfalls aus Kupfer bestehenden Probenhalter, der durch ein Aluminiumröhrchen nach außen gegen Wärmestrahlung abgeschirmt wird, befestigt. Somit ist eine aufrechte Position der Probe sichergestellt. Die Orientierung der \hat{c} -Achse konnte durch Drehen des Kaltkopfes verändert werden. Der Aufbau erlaubt die Detektoren bis auf 10mm an die Probe heranzufahren.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe einer speziellen Temperaturmessdiode, die durch Widerstandsmessung Temperaturen zwischen 1,4 und 100K bestimmen kann. Für höhere Temperaturen steht noch ein Thermistor im oberen Teil des Kaltkopfes zur Verfügung. Damit können dann Messungen bis 300K durchgeführt werden.

Die tiefste Temperatur, die mit diesem Aufbau erreicht wurde, betrug 16,5 K. Höhere Temperaturen konnten mit Hilfe einer Stromheizung erreicht werden. Ein Regelkreislauf stabilisiert dabei den gewünschten Widerstandswert, sorgt also für eine konstante Temperatur

2.1.3 Die Datenanalyse

Die Berechnung der R-Werte

Theoretisch können mit einem Aufbau aus vier Detektoren bis zu zwölf Lebensdauer-spektren mit unterschiedlichen Kombinationen von Start- und Stopdetektoren aufgenommen werden. In unserem Fall werden davon nur acht Spektren verwendet, jeweils vier, bei denen zwei Detektoren in 180° bzw. 90° zueinander stehen. Diese Spektren werden in geeigneter Weise miteinander verrechnet, um die sogenannten R-Werte, die eigentlichen PAC-Spektren, zu bilden.

Die Spektren müssen zur Bestimmung von $R(t)$ aber entsprechend präpariert werden. Um Phasengleichheit der einzelnen Spektren zu garantieren, müssen die gemessene Koinzidenzen auf einen gemeinsamen Zeitnullpunkt t_0 verschoben werden. Weiterhin muss der Untergrund abgezogen werden.

Die Zählrate in den einzelnen Koinzidenzspektren mit dem Winkel ϑ zwischen den zwei angesprochenen Detektoren ist:

$$N(\vartheta, t) = D \cdot \left(N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot W(\vartheta, t) + U \right) \quad (2.18)$$

Dabei beschreibt die e-Funktion den exponentiellen Zerfall der Sonde mit der Zählrate N_0 im Zeitnullpunkt und der Lebensdauer τ des Zwischenniveaus. Diese Lebensdauerkurve ist mit der Winkelkorrelationsfunktion $W(\vartheta, t)$ moduliert. U ist der konstante Untergrund der zufälligen Koinzidenzen und D ein Dejustierungsfaktor. Er berücksichtigt die Dejustierung der Probe relativ zu den Detektoren sowie eine richtungsabhängige Absorption von γ -Quanten in der ausgedehnten Probe und wird aus dem Verhältnis der Zufälligenzählraten ermittelt.

Die Zufälligenzählrate kann entweder in einem Teil des Spektrums bestimmt werden, in dem die echte Koinzidenz keine Rolle mehr spielt, also entweder vor dem Zeitnullpunkt oder ganz am Ende des Spektrums oder durch einen Fit von Lebensdauerkurve + Untergrund an das Spektrum.

Zur Kontrolle dieser Bereinigung der Einzelspektren wird die wechselwirkungsfreie Größe A_0 gebildet, deren halblogarithmische Darstellung nach der Zählratenkorrektur eine Gerade ergibt, wenn $A_{44} \approx 0$ ist.

$$A_0(t) = \frac{2N(90^\circ, t) + N(180^\circ, t)}{3} = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.19)$$

Nach der Untergrundkorrektur der einzelnen Energiespektren wurde dann der sogenannte R-Wert nach

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} \quad (2.20)$$

gebildet. Eine Diskussion über verschiedene Methoden zur Bildung des R-Werts findet sich in [Are80]. Zur Eliminierung der verschiedenen Ansprechwahrscheinlichkeiten der verwendeten Detektoren bei der Aufnahme der oben erwähnten vier 90° - bzw. vier 180° Spektren wird jeweils der geometrische Mittelwert gebildet:

$$\bar{N}(\vartheta, t) = \left(\prod_{i=1}^4 (N_i(\vartheta, t) - U_i) \right)^{1/4} \quad \text{mit } \vartheta = 90^\circ \text{ oder } 180^\circ \quad (2.21)$$

Das gemessene $R(t)$ -Spektrum erhält dann für polykristalline Proben nur noch den Anisotropiekoeffizienten A_{22} und die Störfunktion $G_{22}(t)$.

$$R(t) = A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad (2.22)$$

Für einkristalline Proben erhält man analog

$$N(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} (1 + A_{22} G(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t)) \quad (2.23)$$

mit $G(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t)$ definiert wie in (2.16). Für ^{111}In ist jedoch

$$s_n(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t / \theta_1 = 90^\circ) = -\frac{1}{2} s_n(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t / \theta_2 = 180^\circ). \quad (2.24)$$

Deshalb gilt in diesem Fall ebenfalls Gleichung (2.22).

Anpassungen an die theoretische Störfunktion

Nur in seltenen Fällen befinden sich alle Sondenatome in einer gleichartigen Umgebung, so dass eine Überlagerung mehrerer einheitlichen Wechselwirkungen beobachtet wird. Dieses führt dazu, dass die Störfunktion $G(t)$ sich in der Regel aus mehreren Komponenten zusammensetzt.

$$G(T) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \text{ mit der Normierungsbedingung } \sum_i f_i = 1 \quad (2.25)$$

Im kubischen Einkristall können folgende Anteile unterschieden werden:

0) Für einen Anteil f_0 von substitutionellen Sonden, deren Umgebung auch im Abstand einiger Gitterkonstanten nicht gestört ist, tritt am Sondenort kein EFG auf und für ihren Anteil an der Störfunktion gilt:

$$f_0 \cdot \hat{G}_0(t) = f_0 \cdot 1 \quad (2.26)$$

1) Ein Anteil f_1 von Sonden, der einer einheitlichen Wechselwirkung mit einem statischen EFG mit Asymmetrieparameter η unterliegt, wird durch die Störfunktion:

$$f_1 \cdot \hat{G}_1(t) = f_1 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_Q \cdot t) \quad (2.27)$$

beschrieben. Eine einheitliche Wechselwirkung tritt z.B. auf, wenn sich an ein substitutionell eingebautes Sondenatom ein Defekt (Leerstelle, Fremdatom oder Zwischengitteratom) in definierter Weise (d.h. ausschließlich in Richtung gleich indizierter Achsen und stets in gleichem Abstand zur Sonde) anlagert.

Ist der EFG axialsymmetrisch $\eta = 0$, so gilt speziell

$$f_1 \cdot \hat{G}_1(t) = f_1 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff} \cdot \cos(n \cdot 6\omega_Q \cdot t) \quad (2.28)$$

2) Unterscheiden sich die einzelnen Sondenumgebungen durch den Einfluss weiter entfernter Gitterfehler jedoch geringfügig, so tritt keine einheitliche Störung auf. Ein solcher uneinheitlicher EFG führt zu einer lorentzförmigen Verteilung der Wechsel-

wirkungsfrequenz um einen Mittelwert $\bar{\omega}_0$ mit der Halbwertsbreite δ . Dies führt zu einer statischen Dämpfung des R(t)-Spektrums, die sich in einem zeitlich exponentiellen Abklingen der Amplitude äußert. Für den allgemeinen Fall $\eta \neq 0$ gilt für einen solchen Anteil f_2 :

$$f_2 \cdot \hat{G}_2(t) = f_2 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(g_n(\eta) \cdot \varpi_0 \cdot t) \cdot \exp(-g_n(\eta) \cdot \varpi_0 \cdot \delta \cdot t) \quad (2.29)$$

Bei geringen Abweichungen von einer regelmäßigen Gitterstruktur, wie z.B. bei Verunreinigungen, ist der Dämpfungsparameter δ klein (typisch einige Prozent von ϖ_0). Bei starker Gitterstörung, die zum Beispiel unmittelbar nach der Ionenimplantation auftritt, treten stark uneinheitliche EFG auf. Der Dämpfungsparameter δ ist in diesem Fall so groß, dass das Wechselwirkungsmuster direkt exponentiell auf den sogenannten „Hard-Core“ Wert abfällt, der durch $\sigma_0^{eff}(\eta)$ bestimmt ist (den Grenzwert der Störfunktion aus (2.29) für $t \rightarrow \infty$).

3) Sind die den EFG erzeugenden Gitterdefekte weiter von der Sonde entfernt, so ist $\varpi_0 \approx 0$ und eine solche Teilmenge f_3 von Kernen lässt sich beschreiben durch.

$$f_3 \cdot \hat{G}_3 = f_3 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \exp(-n \cdot \delta \cdot t) \quad (2.30)$$

Bei der Berechnung der Störfunktionen als Fitfunktion für ein gemessenes Spektrum muss berücksichtigt werden, dass die Szintillationsdetektoren über einen gewissen Raumwinkel integrieren. Dies führt zu einer Abschwächung der theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{kl} . Daher werden die apparativen Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} verwendet, welche sich als Produkt der theoretischen Koeffizienten mit den Dämpfungskoeffizienten berechnen lassen:

$$A_{kl}^{app} = A_{kl} \cdot Q_{kl} \\ \text{mit } A_{kl} = A_k(\gamma_1) \cdot A_l(\gamma_2) \text{ und } Q_{kl} = Q_k(\gamma_1) \cdot Q_l(\gamma_2) \quad (2.31)$$

Die Dämpfungskoeffizienten Q_k und Q_l werden numerisch berechnet. Allgemein gilt [YATE65]:

$$Q_k = \frac{\int_0^\alpha P_k(\cos \beta) \cdot \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{\int_0^\alpha \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta} \quad (2.32)$$

mit dem Winkel β zwischen der Emissionsrichtung des γ -Quants und der Detektorachse.

Der maximal mögliche Winkel ist α . $\varepsilon(\beta)$ ist die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für einen bestimmten Eintrittswinkel des γ -Quants.

Die Berechnung der Q_k -Koeffizienten kann i.A. durch eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt werden. Hierbei wird für einzelne zufallsgenerierte γ -Quanten einer festen Energie auf Basis der Wirkungsquerschnitte für Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildung berechnet, ob diese zum Photopeak beitragen oder nicht. Der Abschwächungskoeffizient kann dann durch Summation über die simulierten Einzelprozesse berechnet werden.

Die apparativen Anisotropiekoeffizienten für die Sonde ^{111}In , die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden im Raumtemperaturprobenhalter, im PAC-Ofen und im Kryostaten gemessen [Rus 01]. Dazu wurde eine Silberfolie am Bonner Isochron-Zyklotron für einige Minuten mit α -Teilchen der Energie 33 MeV bestrahlt und anschließend in der Kurzzeitanlage (RTA) für 120 s bei 500°C ausgeheilt. Durch die Reaktion $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ wurde die Sonde ^{111}In hergestellt. Der Temperschnitt diente dem Ausheilen der Strahlenschäden und dem Einbau der Sonden auf kubischen Gitterplätzen. Die Sonden unterliegen also keiner Wechselwirkung, und bei gutem Ausheilen der Silberfolie zeigt das PAC-Spektrum eine flache Linie bei der Anisotropie A_{22} . Durch die vermehrte Streuung an den Außenverkleidungen und dem Probenhalter im PAC-Ofen und Kryostaten ist die effektive Anisotropie kleiner als im Raumtemperaturprobenhalter. Die Anisotropiekoeffizienten der erhaltenen Spektren wurden mit einer multiplikativen Konstante a gefittet. Aus dieser Konstanten und den Literaturwert für die Anisotropiekoeffizienten können dann die effektiven Anisotropiekoeffizienten berechnet werden.

Für den PAC-Ofen ergab sich der multiplikative Koeffizient $a = 0,819$, und für den Kryostaten $a = 0,796$. Für die Messung unter flüssigem Helium bei 4K wurde der Koeffizient $a = 0,631$ angenommen [Feu90]. Weiter unten folgt eine Abbildung der berechneten Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} der 4-Detektor-Apparatur für die Sonde $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ in Abhängigkeit des Proben-Detektor-Abstandes (Abb.2.5).

In dieser Arbeit wurde der R-Wert mit dem LabVIEW Programm (F. Ruske) berechnet. Das Programm passt den auf die gemessene Zeitnullpunkte verschobenen Spektren eine Funktion der Form (2.18) an. Da es aufgrund der beobachteten Wechselwirkung zu Fehlern bei der Bestimmung des Untergrundes kommen kann, bietet das Programm die Möglichkeit, den ermittelten Untergrund per Hand zu korrigieren. Die anschließende Auswertung der R-Wert Spektren erfolgt dann mit Hilfe des Computerprogramms NNFit [Bar92]. Dabei werden bei vorgegebener Geometrie jede Sondenumgebung die Parameter ω , δ , η und der Anteil der Sondenkerne f der diesen Parameter unterliegt angepasst. Hierfür werden natürlich schon die effektiven Anisotropiekoeffizienten verwendet.

Öffnungswinkelkorrigierte
Anisotropiekoeffizienten
(4 - Det. Apparatur, ^{111}In)

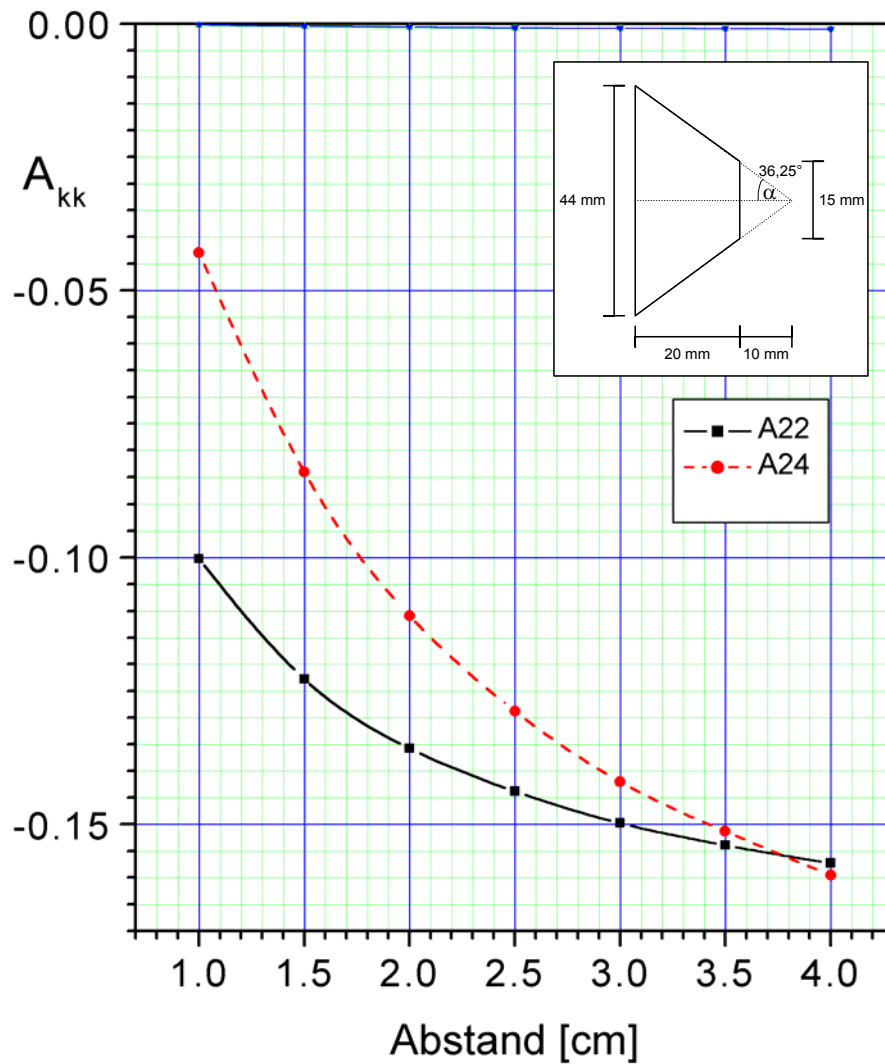


Abbildung 2.5 Apparative Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} der 4-Detektor-Apparatur für die Sonde ^{111}In (^{111}Cd) in Abhängigkeit des Probe-Detektor-Abstandes und der oben skizzierter Form des BaF_2 Kristalls.

Kapitel 3

Probenpräparation

Das Saphir für die vorliegenden Messungen stammt von der Firma eSCeTe¹. Es sind Standard Al₂O₃ Wafer mit der Orientierung (0001) und Größe 2" × 430 μm . Es ist ein Material mit sehr hoher Reinheit ≈ 99,9999 % und den Gitterparametern a = 4,75 [Å] bzw. c = 12,99 [Å].

Für die Implantation wurden mit einer Diamantdrahtsäge aus dem Wafer 5 × 5 mm² große Stücke herausgeschnitten. Anschließend wurde in Trichlorethylen, Äthanol und destilliertem Wasser die Oberfläche von Verunreinigungen bestmöglichst gereinigt.

3.1 Implantation

Beim Beschuss von Festkörpern mit Ionen gibt es zwei Mechanismen, die diese abbremsen oder streuen: zum einen die elastische Stöße mit den Kernen, zum anderen die Wechselwirkung mit den Elektronen. Welche der beiden Effekte überwiegt, hängt von der Energie und der Masse der Projektile sowie von der Masse der Targetatome ab. Bei Ionen mit hoher kinetischer Energie bzw. kleiner Kernladungszahl Z überwiegt die elektronische Wechselwirkung, auch „electronic stopping“ genannt. Sie bestimmt die mittlere Eindringtiefe der Projektile. Bei kleineren kinetischen Energien bzw. großen Kernladungszahlen Z überwiegt die Rutherford Streuung (nuclear stopping) am Coulombpotential der Kerne. Diese Streuung bewirkt den Gitterschaden, denn ist die auf das Kristallatom übertragene Energie größer als seine Verlagerungsenergie, so verlässt das Kristallatom seinen Gitterplatz und kann unter Umständen weitere Gitteratome verlagern. Ebenso kann das eingeschossene Ion bei seiner weiteren Bewegung erneut Verlagerungsstöße ausführen, bis es zur Ruhe kommt und eine Defektkaskade entlang seiner Bahn hinterlässt. Das Implantationsprofil hängt also auch von der Verlagerungsenergie der Kristallatome ab.

Die Verlagerungsenergie der Gitteratome entspricht ungefähr der vierfachen Bindungsenergie [Sig69] und beträgt in Halbleitern typischerweise 10-30 eV. Das bedeutet, dass eine Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel-Defekte) sowie

¹ ESCeTe- Single Crystal Technology b.v.; Ir. Schiffstraat 220, NL-7547 Eschede

komplexer Gitterdefekte (Versetzungslinien, etc.) insbesondere in der direkten Umgebung des implantierten Ions gebildet werden, da das „nuclear stopping“, wie oben erwähnt, bei kleinen Energien dominiert.

In meiner Arbeit wird ausschließlich das radioaktive Isotop ^{111}In implantiert. Die Begründung dafür ist in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

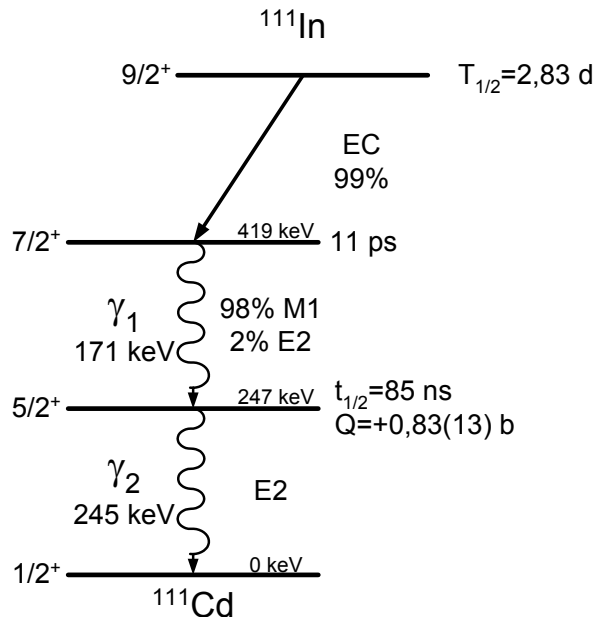


Abbildung 3.1 Termschema des Zerfalls der PAC-Sonde ^{111}In zu ^{111}Cd .

Der Zerfall des Mutterisotops $^{111}\text{Indium}$ erfolgt unter Elektroneneinfang (EC=Electron Capture) mit einer Halbwertszeit $T_{1/2}$ von 2,83 Tagen. Für die PAC-Messung wird die 171 keV-245 keV $\gamma\gamma$ -Kaskade ausgenutzt, über die das ^{111}In in nahezu hundert Prozent aller Fälle zerfällt. Um eine Präzession des ^{111}In -Kernspins beobachten zu können, ist es notwendig, dass die Emission des γ -Quanten anisotrop ist. Bei statistischer Orientierung des Kernspins I eines Kerns in einem angeregten Zustand ist die Winkelverteilung der ausgesandten elektromagnetischen Strahlung beim Übergang in ein tieferliegendes Niveau allerdings isotrop.

Eine anisotrope Winkelverteilung erhält man nur, wenn der Zustand, aus dem die Emission erfolgt, polarisiert oder zumindest ausgerichtet ist, d.h. wenn die M-Unterzustände ungleich besetzt sind. Beobachtet man γ_1 und γ_2 in Koinzidenz, so wählt man bereits durch den Nachweis von γ_1 eine bestimmte Untermenge aller Sondenkerne aus. Diese Untermenge besitzt quantenmechanisch ausgedrückt eine ganz bestimmte Ungleichheit in der Besetzung der M-Unterzustände des isomeren $I = 5/2^+$ -Niveaus. Der anschließende Nachweis von γ_2 zeigt folglich räumliche Anisotropie.

Angenehm ist auch, dass im Zerfallsspektrum des ^{111}In keine weitere Zerfälle mit großer Intensität oder (zur $\gamma\gamma$ -Kaskade) benachbarten Energien auftreten. Durch ersteres

wird eine Blockierung des Detektorsystems durch nicht relevante Ereignisse ausgeschlossen. Zum anderen wird das Entstehen von zufälligen bzw. falschen Koinzidenzen vermindert bzw. verhindert.

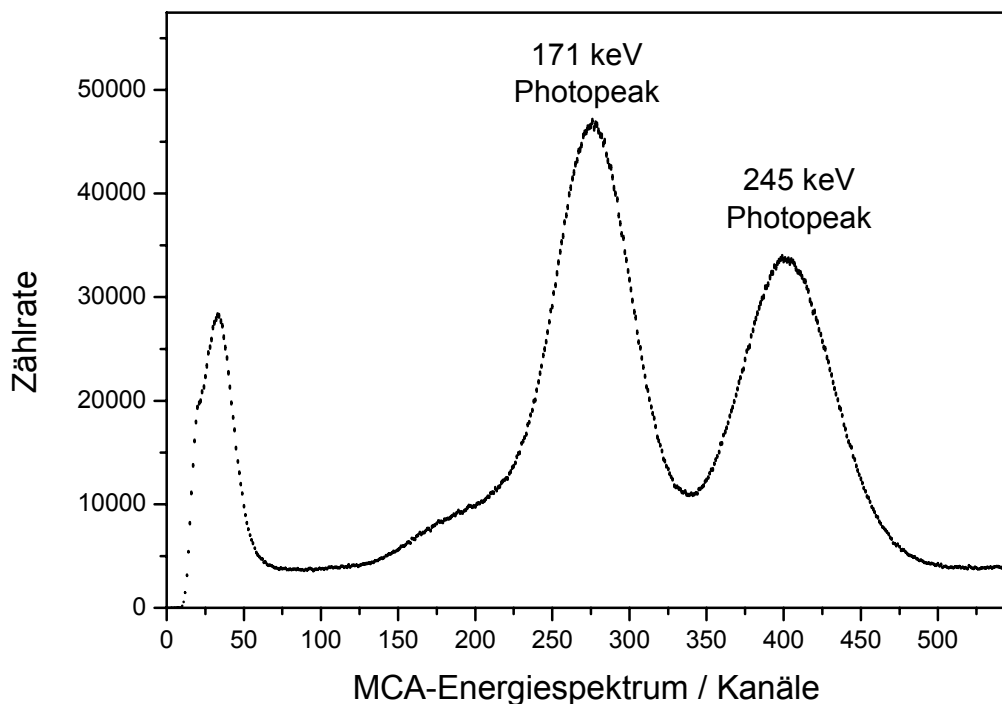


Abbildung 3.2 Energiespektrum des Radioisotops ^{111}In aufgenommen mit einem BaF_2 - Szintillationsdetektor. Die Photopeaks der $\gamma\gamma$ -Kaskade treten getrennt und ohne Konkurrenz auf, was eine Energieeichung zum Einstellen der PAC-Messgrenzen für Indium erleichtert.

Die für meiner Arbeit benötigten Implantationen wurden am Bonner Isotopenseparator durchgeführt. Hier besteht die Möglichkeit, Ionen stabiler und radioaktiver Isotope mit einer Energie von bis zu 160 keV auf einen Probehalter zu beschleunigen. Dazu werden die Atome zunächst verdampft, ionisiert und durch Anlegen eines positiven Potentials an die Ionenquelle auf bis zu 80 keV beschleunigt, bevor die entstandenen Ionen durch einen Separationsmagneten nach dem Verhältnis von Ladung zu Massenzahl getrennt werden. Der Probehalter lässt sich dann noch auf eine Spannung von bis zu -80 keV legen, so dass die maximale Energie der Ionen 160 keV beträgt.

Eine gängige Methode um Gitterführung in Einkristallen zu verhindern, ist die Verkipfung des Einfallswinkels um 7° gegen die Normale. Zudem haben einige Studien gezeigt, dass die Strahlschäden minimiert werden können, wenn die Implantation entlang einer Hauptkristallachse erfolgt [Van01]. Das Isotop ^{111}In wird aus InCl_3 gewonnen, welches von der Firma tyco² geliefert wurde. Die Chloridlösung mit einer Aktivität von ca. 3 mCi wird in einem Graphitofen eingefüllt und unter einer Heizlampe egedamft.

² tyco Healthcare Deutschland GmbH

Der Graphitofen wird dann in die Ionenquelle eingebaut. Bei der Implantation wird neben dem Isotop ^{111}In auch ^{111}Cd implantiert, das aus dem Zerfall des Indiums nach der Herstellung herrührt. Da $^{111}\text{In}^+$ - und $^{111}\text{Cd}^+$ -Ionen aufgrund ihrer identischen Massenzahl vom Separator nicht getrennt werden können, wird eine hohe Implantationsdosis bzgl. der Masse 111 erreicht, wobei aber nur ein geringer Prozentsatz aus radioaktiven ^{111}In -Atome besteht. Dadurch besteht einerseits die Möglichkeit einer Kontamination der Probe mit Cadmium, andererseits wird dadurch die zulässige Implantationsdosis, unterhalb deren Strahlenschäden i.A. noch ausheilbar sind, früher erreicht.

Die Reichweite der Indiumatome im Saphir wurde mit dem Programm SRIM2000 [Bie80] simuliert. Es berechnet mit Hilfe eines Monte-Carlo-Algorithmus die Effekte einer Ionenimplantation in Schichten verschiedener Materialien wie z.B. Defektkaskaden und Sputtereffekte. Dieses Programm ist jedoch nicht auf Einkristalle abgestimmt, und Effekte wie Gitterführung können nicht berücksichtigt werden. Trotzdem geben die Simulationen einige wichtige Anhaltspunkte über die Implantationstiefen und Konzentrationen der In-Atome bei Implantation einer bestimmten Dosis.

Das Beispiel eines Implantationsprofils simuliert mit dem Programm SRIM2000 für ^{111}In implantiert in Al_2O_3 (Saphir) bei einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{13} \text{ at} / \text{cm}^{-2}$ ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

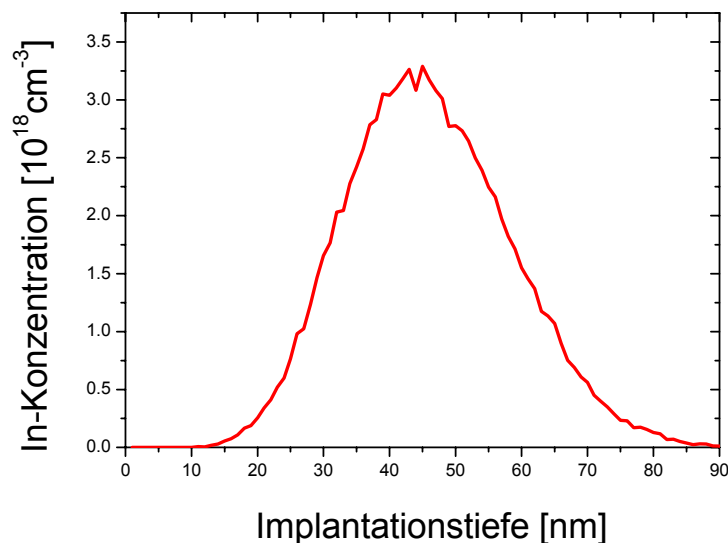


Abbildung 3.3 SRIM2000-Simulation für die Konzentrationsverteilung von ^{111}In implantiert in Al_2O_3 (Saphir) mit einer Implantationsenergie von 160 keV und der Dosis $1 \cdot 10^{13} \text{ at} / \text{cm}^{-2}$.

Als Ergebnis dieser Simulation erhalten wir für die mittlere Eindringtiefe der Ionen (Range) gleich 45,5 [nm] und die halbe Halbwertsbreite des Implantationspeaks (Straggling) gleich 12,3 [nm]. Bei einer implantierten Dosis von 10^{13} cm^{-2} wird also die maximale Volumenkonzentration bei 45,5 nm erreicht und sie beträgt $\approx 3,3 \cdot 10^{18} \text{ Atome} / \text{cm}^3$.

3.2 Bestrahlungsdefekte

Die Ionenimplantation hat aber auch einen schwerwiegenden Nachteil. Sie produziert Punktdefekte, die nach Diffusion auch zu ausgedehnteren Objekten bis hin zu Versetzungsringen agglomerieren können. Bei hohen Implantationsdosen kann sogar Amorphisierung des Wirtsgitters auftreten.

Defekte entstehen während der Ionenimplantation nur, wenn es zur Verlagerung von Targetatomen kommt (siehe Abb. 3.4). Eine solche Verlagerung findet immer dann statt, wenn es bei den elastischen Stößen zu Energieübertragung kommt, deren Beträge größer als die Verlagerungsenergie T_d eines Gitteratoms sind. Liegt die übertragene Energie T im Bereich $T_d \leq T \leq 2T_d$, wird nur ein einzelnes Frenkel-Paar erzeugt. Nur wenn die Entfernung zwischen den Frenkel-Partnern groß genug ist, wird ein stabiles Frenkel-Paar im Kristall verbleiben. Der Bereich, in dem die Frenkel-Partner sofort wieder mit-einander reagieren, wird spontanes Rekombinationsvolumen (siehe Abb. 3.4) genannt.

Im Fall $T \gg T_d$, der für Ionenimplantation meist erfüllt ist, verzweigen sich die Ersetzungsstoßfolgen in Subkaskaden und es bleibt ein stark gestörtes Gittergebiet zurück. Die Dichte der Schädigung hängt vom Massenverhältnis Ion zu Targetatom, von der Dosis, der Dosisleistung und der Temperatur ab.

Es können leerstellenartige Defekte entstehen und aus Bilanzgründen auch Defekte, die sich im Zwischengitter befinden. Isolierte Zwischengitteratome können sich natürlich auch zu Agglomeraten zusammenlagern. Solche Agglomerate können bei der Ausheilung wachsen, bis sich ausgedehntere Defektanordnungen wie z.B. Versetzungsringe oder Stapelfehler bilden.

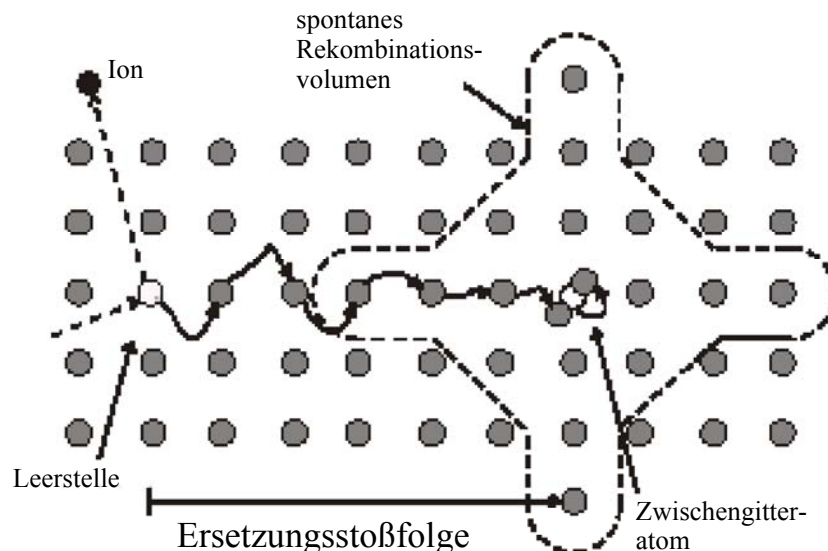


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Erzeugung eines Frenkel-Paares durch Ersetzungsstoßfolge bei Ionenimplantation. Das Frenkel-Paar ist nur stabil, wenn die Leerstelle sich außerhalb des spontanen Rekombinationsvolumens des Zwischengitteratoms befindet. Die Größe des spontanen Rekombinationsvolumens ist temperaturabhängig.

3.3 Tempern (Ausheilung) der Probe

Als Ausheilung bezeichnet man das Verschwinden von Nichtgleichgewichtsdefekten während einer Temperaturbehandlung. Die Ursache hierfür liegt im Streben des Systems nach dem thermodynamischen Gleichgewicht oder zumindest nach energetisch günstigeren Konfigurationen.

Für Implantation im Bereich von einigen 100 keV ist bekannt, dass die Strahlenschäden durch Temperaturbehandlung weitestgehend ausgeheilt werden können, wenn die Probe auf etwa die halbe Schmelztemperatur erhitzt wird.

Ein Überschuss an zwischengitterartigen oder leerstellenartigen Defekten, die sich in verschiedenen Tiefenbereichen des Materials befinden, sollte nicht vollständig rekombinieren, da die Rekombinationen ein lokaler Prozess ist.

Zum Ausheilen der Proben für diese Arbeit stand eine RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) zur Verfügung [Mar90].

Die Anlage besteht dabei aus einem evakuierbaren Rezipienten und zwei wassergekühlten Kupferelektroden. Die Probe wird zum Tempern zwischen zwei Graphitstreifen mit einer Breite von 2 oder 3 cm gelegt, die in die Elektroden eingeklemmt werden.

Beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden können durch die Joule'sche Wärme hohe Temperatursteigerungen von Raumtemperatur bis auf über 1200°C in wenigen Sekunden erreicht werden.

Die aktuelle Temperatur wird dabei über ein Thermoelement kontrolliert. Beim Erreichen einer eingestellten Solltemperatur wird die Heizleistung verringert und eine elektronische Regelung [Moe92] hält die Temperatur konstant.

Bei Temperaturen über 1200°C muss die Temperatur mit einem Pyrometer kontrolliert und die Regelung von Hand vorgenommen werden.

Beim Ausheilen der in dieser Arbeit untersuchten Al₂O₃-Proben wurde die RTA zunächst evakuiert und dann mit Stickstoff geflutet. Das Tempern fand dann unter konstantem Stickstofffluss (75 l/min) statt. Typische Temperzeiten betragen 120 s.

Kapitel 4

PAC-Messungen

4.1 Orientierungsmessungen

Bei der Messung an Einkristallen hat die Ausrichtung des Feldgradienten relativ zum Detektorsystem einen großen Einfluss auf den gemessenen R-Wert. Bei den Messungen in Saphir liegt die Richtung des Feldgradienten, den ungestörte substitutionelle Sonden aufgrund der Kristallsymmetrie erfahren, entlang der \hat{c} -Achse ($V_{zz} \parallel \hat{c}$). In Relation zum Detektorsystem wurden dabei drei Orientierungen gemessen.

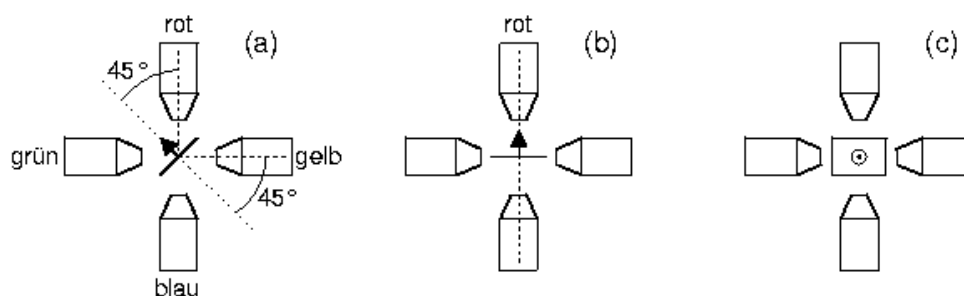


Abbildung 4.1 Zeigt unterschiedliche Möglichkeiten der Orientierung des Feldgradienten V_{zz} (\uparrow) relativ zum Detektorsystem: Raghavan-Geometrie (a), auf Startdetektor (b) und senkrecht zur Detektorebene (c) [Rus01].

Die meisten Messungen wurden in Raghavan-Geometrie durchgeführt. Dabei wird die Richtung des Feldgradienten in der Detektorebene im 45°-Winkel zwischen zwei Detektoren ausgerichtet. Da das Vorzeichen des Feldgradienten nicht bestimmt wird, ist der Winkel zu allen gleich 45° und alle Detektoren sind als Startdetektoren äquivalent. Die Raghavan-Geometrie hat den Vorteil, dass die zweite Frequenz ω_2 besonders betont ist und im Spektrum so die doppelte Periode zu sehen ist (Abbildung 4.2a).

Zur Überprüfung der Orientierung eines Feldgradienten bietet sich eine zweite Geometrie an, in der der Feldgradient genau auf einen Detektor gerichtet ist. Bei den hier besprochenen Messungen wurde der Detektor (*rot*) ausgewählt. Dieser und der Detektor gegenüber (*blau*) dienen dann als Startdetektoren und man nutzt zur Datenauswertung nur jeweils zwei 90°-(rot-grün und blau-gelb) und zwei 180°- Spektren.

Bei der Schaltung der MCA-Karte sind das die Spektren 1,2,3 und 6. Bezüglich der durch die Startdetektoren eingeführten Quantisierungsachse bewirkt die Wechselwirkung dann keine Umbesetzung der m -Zustände, und man erhält im R -Wert-Spektrum eine konstante Anisotropie, also eine flache Linie (Abbildung 4.2c).

Schließlich ist noch die vertikale Geometrie üblich; hier wird der Feldgradient senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet. In dieser Geometrie sind wieder alle Detektoren äquivalent und die einfache Frequenz ω_1 ist Hauptbestandteil des Signals (Abbildung 4.2b).

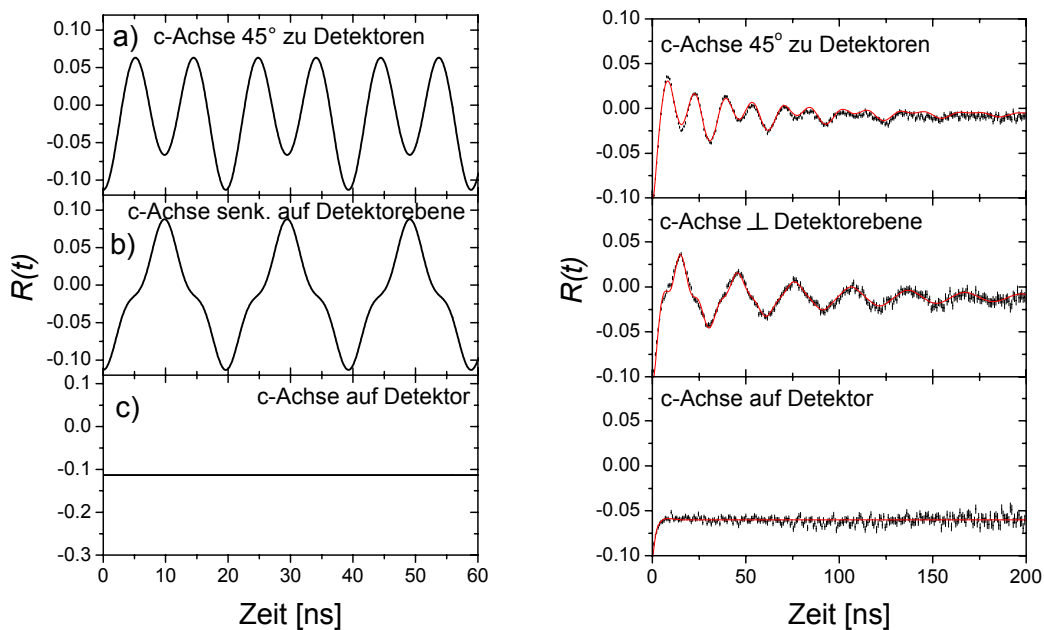


Abbildung 4.2 Links: Simulation der PAC-Spektren für unterschiedliche Orientierungen des Feldgradienten $V_{zz}(\uparrow)$ relativ zum Detektorsystem (vgl. Abb. 4.1): Raghavan-Geometrie (a), senkrecht zur Detektorebene (b) und auf den Startdetektor (c) (links) [Lor 02]. Rechts: PAC-Orientierungsmessungen von Saphir implantiert mit ^{111}In direkt nach der Implantation (rechts).

Sowohl die simulierte PAC-Spektren mit $\omega_1 = 300 \text{ MHz}$, als auch die gemessene PAC-Spektren mit der Grundfrequenz $\omega_1 = 202 \text{ MHz}$ zeigen eindeutig, dass in Raghavan-Geometrie die Wechselwirkungsfrequenz ω_2 für einen axialsymmetrischen EFG überwiegt. Mit dem EFG senkrecht zum Detektor ist vor allem ω_1 sichtbar. Zeigt der EFG auf den Startdetektor, so ist keine Wechselwirkung zu beobachten. Darum kann eindeutig geschlossen werden, dass der Gitterfeldgradient entlang der \hat{c} -Achse des Saphirgitters ausgerichtet ist. Deshalb wurden alle folgende Messungen in Raghavan-Geometrie durchgeführt.

4.2 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die meisten Saphir-Proben, nach der Implantation mit der radioaktiven Sonde ^{111}In , in der RTA 120s lang bei 1000°C unter N_2 ausgeheilt.

Der Grund dafür war, dass bei den vorangegangenen Messungen in den Nitriden, Saphir als Substratmaterial diente und die Proben bei dieser Temperatur ausgeheilt wurden. Mit den Ergebnissen, der in reinem Saphir durchgeführten Messungen, erhoffte man zusätzliche Informationen zu erhalten, um damit die Ergebnisse der Nitridmessungen besser interpretieren zu können.

Zusätzlich wurde mit einer Probe ein isochrones Temperprogramm bis 1200°C durchgeführt, um das Ausheilverhalten des Saphirgitters zu studieren. Dabei wurde die Probe sukzessiv für 120 Sekunden erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur gemessen. Einige der im Verlauf des Temperprogramms erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Das komplette Ergebnis des Temperprogramms ist in Anhang A abgebildet.

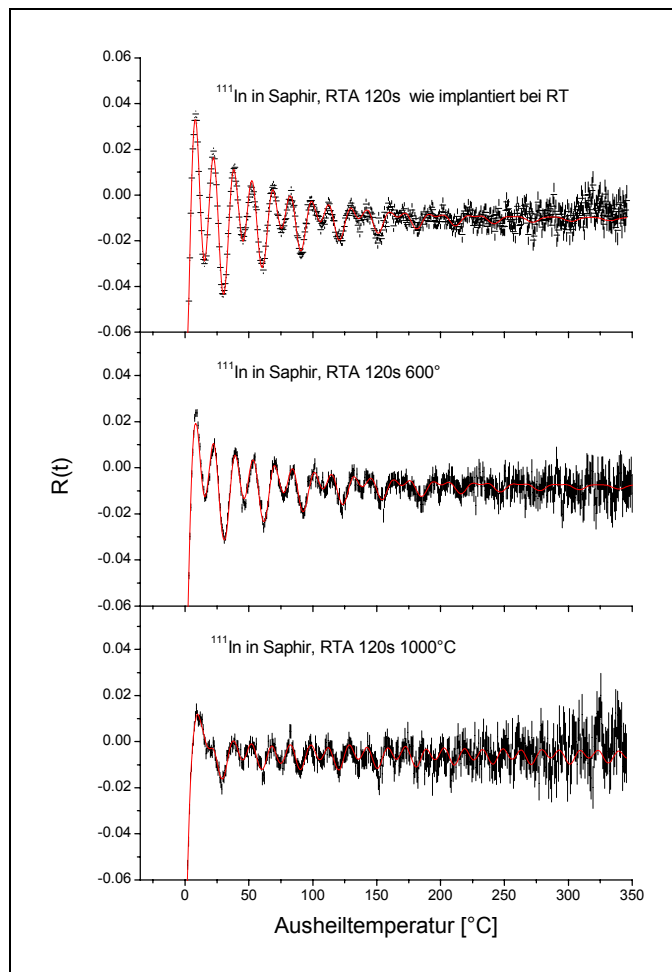


Abbildung 4.3 Ausheilverhalten von Saphir implantiert mit der Sonde ^{111}In . PAC-Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 600°C und 1000°C in der RTA 120s unter N_2 .

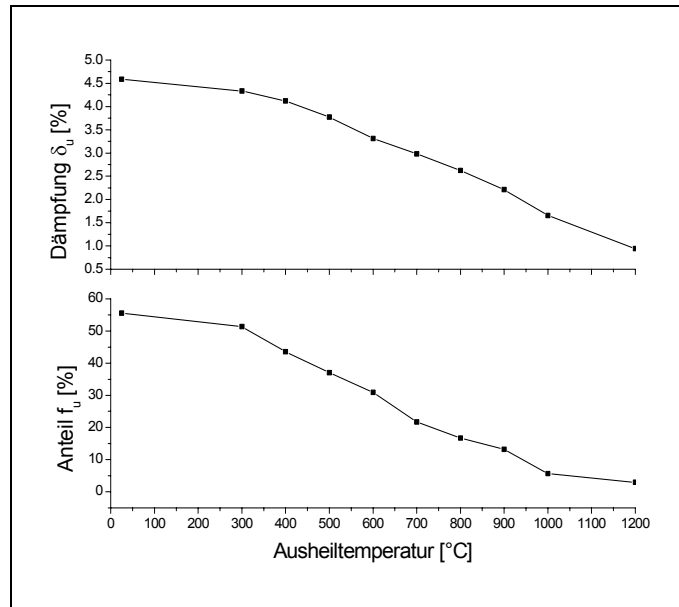


Abbildung 4.4 Resultate der PAC-Messungen in Saphir mit der Sonde ^{111}In . Anteil f_u der ungestörten Sonden und die Dämpfung δ der Frequenz.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Die optische Veränderung der Spektren spiegelt sich hauptsächlich in einer Verschiebung der prozentualen Anteile der verschiedenen Frequenzen wieder. Direkt nach der Implantation befinden sich bereits 55,5 % der Sonden in einem ungestörten Zustand, ausgezeichnet durch eine QWF von $\nu_u^{\text{In}} = 216(1)\text{MHz}$ bei einer relativ kleinen Dämpfung von $\delta = 4,6\%$, die durch die gestörte Umgebung erzeugt wird, und $\eta = 0$. Die Richtung des Feldgradienten liegt wiederum entlang der \hat{c} -Achse. Die restlichen Sondenatome befinden sich in einem Zustand, der eine zur ersten sehr ähnliche QWF $\nu_g^{\text{In}} = 212(10)\text{MHz}$ hat, aber eine starke Dämpfung von $\delta = 27\%$ besitzt, was auf einen gestörten Zustand der Sonde hindeutet weshalb sie polykristallin gefitet wurde. Während des isochronen Ausheilens der Probe wird eine Zunahme des gestörten Anteils f_g auf Kosten des ungestörten Anteils f_u beobachtet. Nach Tempern bei 1200°C beträgt f_u nur noch 3 %. Gleichzeitig fällt die Dämpfung dieser Frequenz weiter ab, von 4,6% bei Raumtemperatur auf 0,9 % nach dem 1200°C Ausheilschritt.

Der Platz, den In in Saphir einnimmt, ist bisher nicht mit anderen Methoden untersucht worden. Jedoch weist der axialsymmetrische Feldgradient darauf hin, dass In substitutionell eingebaut ist. Aufgrund des kleinen kovalenten Radius von O verglichen mit Al und der chemischen Ähnlichkeit zwischen Indium und Aluminium (beide in der gleichen Hauptgruppe des Periodensystems) ist ein Einbau von In auf Al-Plätze zu erwarten. Die Ähnlichkeit der Frequenzen für den ungestörten und gestörten Anteil lässt darauf schließen, dass es sich bei beiden Sondenpositionen um ähnliche Gitterplätze handelt. Die hohe Dämpfung der gestörten Frequenz weist dann auf gestörte Sondenzustände hin. Die Abnahme des ungestörten Anteils beruht also wahrscheinlich nicht auf einer Diffusion des Indiums und der Bildung von Indium Präzipitaten im Zwischengitter, sondern liegt eher daran, dass diffundierende Defekte (z.B. Leer-

stellen oder Zwischengitteratome) die sich zunächst in der Nähe der Sonden befinden, abnehmen. Für die Sonden, die sich nach dem Ausheilen immer noch auf einem ungestörten Platz befinden, nimmt die Dämpfung aufgrund des allgemeinen Ausheilens der Gitterschäden in ihrer Umgebung ab. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Kesten und Habenicht et al. [Kes89, Hab99] gemessen, allerdings benötigt Kesten zum Anpassen der Daten einen weiteren Anteil, vermutlich wegen der schlechten Kristallqualität seiner Proben.

Wie aus den Abbildungen 4.5 und 4.6 ersichtlich wird, zeigen Messungen bei 790 K nach dem Tempern dagegen ein ganz anderes Verhalten. Die ungestörte Frequenz beträgt jetzt $\nu_u = 215$ MHz und ist kaum noch gedämpft mit der Orientierung des Feldgradienten entlang der \hat{c} -Achse. Im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur, erhalten wir in den Messungen bei 790 K, mit steigender Ausheiltemperatur, auch eine Steigerung des ungestörten Anteils von 50 % nach dem Ausheilen bei 600 °C, auf 58 % nach dem Tempern bei 1000 °C.

Die gestörte Frequenz ist dagegen auf $\nu_g = 214(2)$ MHz angestiegen. Die Dämpfung dieser Frequenz fällt von etwa $\delta_g = 31$ % beim Ausheilschritt von 600 °C auf etwa $\delta_g = 15$ % beim Tempersschritt von 1000 °C. Da die Sonden, die den gestörten Anteil ausmachen, sich wiederum in einer gestörten Zustand befinden, ausgezeichnet durch die starke Dämpfung und einer undefinierten Orientierung des QWF, wird sie wiederum polykristallin beschrieben.

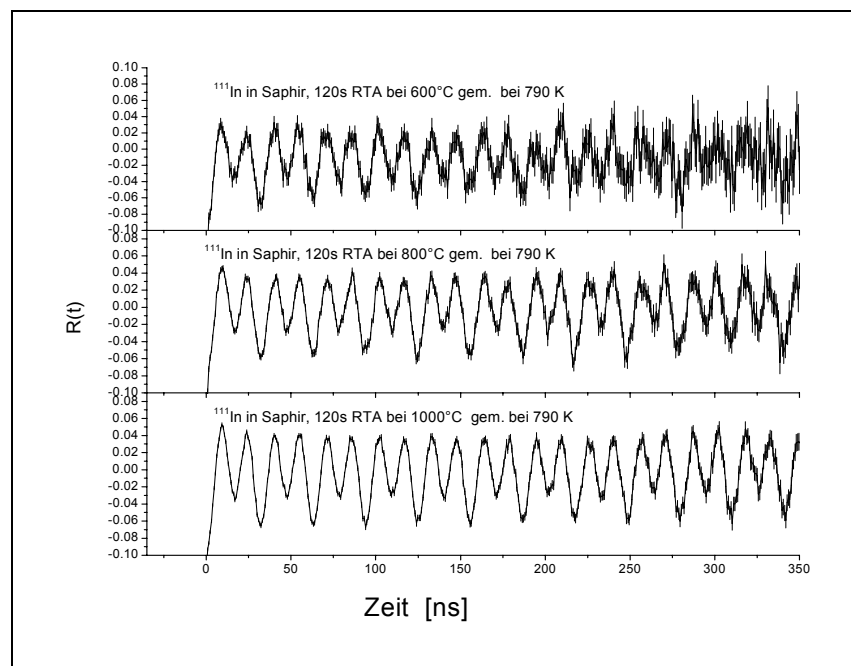


Abbildung 4.5 PAC-Spektren für ^{111}In in Saphir nach unterschiedlichen Ausheiltemperaturen bei anschließender Messung bei 790K.

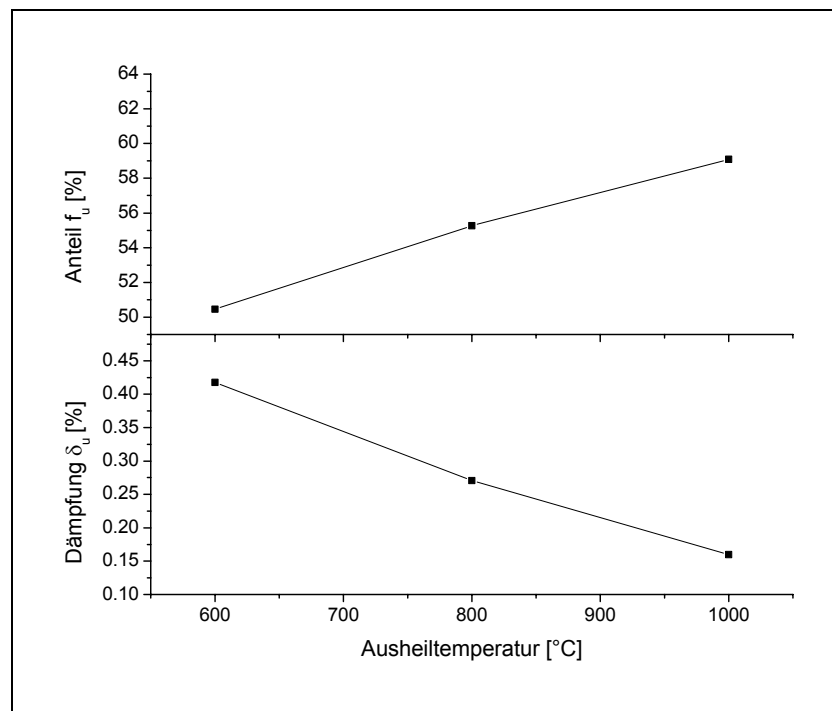


Abbildung 4.6 Resultate der PAC-Messungen in Saphir mit der Sonde ^{111}In . Anteil f_u der ungestörten Sonde und die Dämpfung δ dieser Frequenz.

In der Arbeit von Stefan Eichler [Eic 98] wird gezeigt, dass beim Heizen unter Vakuum Sauerstoffleerstellen erzeugt werden. Deshalb wurden zwei Proben in unterschiedlichen Atmosphären bei 1200 °C getempert, die eine unter Stickstoff, die zweite in Vakuum und anschließend bei Raumtemperatur gemessen. Aus den PAC-Spektren wird deutlich, dass beim Tempern in Vakuum, der ungestörte Anteil etwas ansteigt. Zwar ist die Frequenz ν_u^{In} auf 220 MHz angestiegen, aber gleichzeitig auch der ungestörte Anteil von praktisch 0 % unter Stickstoff auf etwa 9 % beim Tempern im Vakuum mit einer relativ kleiner Dämpfung dieser Frequenz von etwa $\delta_u = 0,56\%$.

Mit der Annahme, dass beim Tempern im Vakuum zusätzliche Sauerstoffleerstellen erzeugt wurden, die sich an den gestörten Sonde anlagern, und dadurch als Elektronenquellen fungieren können. Damit wurde ein Teil der Sonden in den ungestörten Zustand übergehen, womit sich der ungestörte Anteil f_u auf Kosten des gestörten Anteils f_g erhöht. Was wir auch beobachten. Nur ist die Anzahl, der zusätzlich erzeugten Sauerstoffleerstellen zu gering, um eine deutliche Erhöhung des ungestörten Anteils zu erreichen oder gar die Probe Auszuheilen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

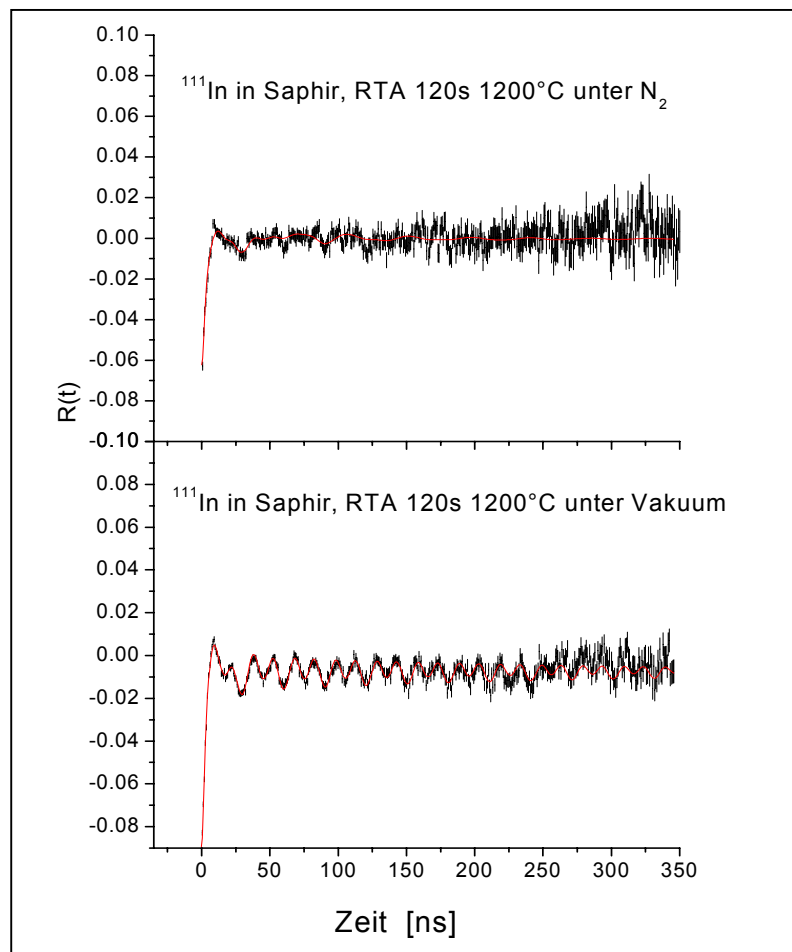


Abbildung 4.7 PAC-Spektren für ^{111}In in Saphir nach dem Tempern bei 1200 °C unter Stickstoff (oben) und in Vakuum (unten), gemessen bei Raumtemperatur.

4.3 Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes

Im Hauptteil der vorgelegten Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes der substitutionellen, ungestörten Sonde untersucht. Dabei erhoffte man sich eine Änderung des EFG aufgrund der thermischen Expansion des Gitters zu sehen und damit Informationen über das Verhalten der ^{111}In -Sonde in Saphir zu erhalten. Dazu wurden die Proben mit der Sonde ^{111}In , mit einer Implantationsenergie von 160 keV implantiert und anschließend für 120 s bei 1000°C ausgeheilt. Die Messungen wurden dann bei Temperaturen zwischen 4 K im Helium-Bad-Kryostaten und 973 K im Ofen durchgeführt.

4.3.1 Helium-Bad Messungen

Die Tieftemperaturmessung bei 4 K wurde mittels eines Helium-Bad-Kryostaten durchgeführt. Der Kryostat besitzt einen mit flüssigem Helium gefüllten inneren Tank und einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten äußeren Tank, die durch eine Vakuumschicht getrennt sind. Um eine ausreichende Statistik zu erhalten, musste man wegen der starken Absorption der γ -Quanten diese Messung über mehrere Tage durchführen.

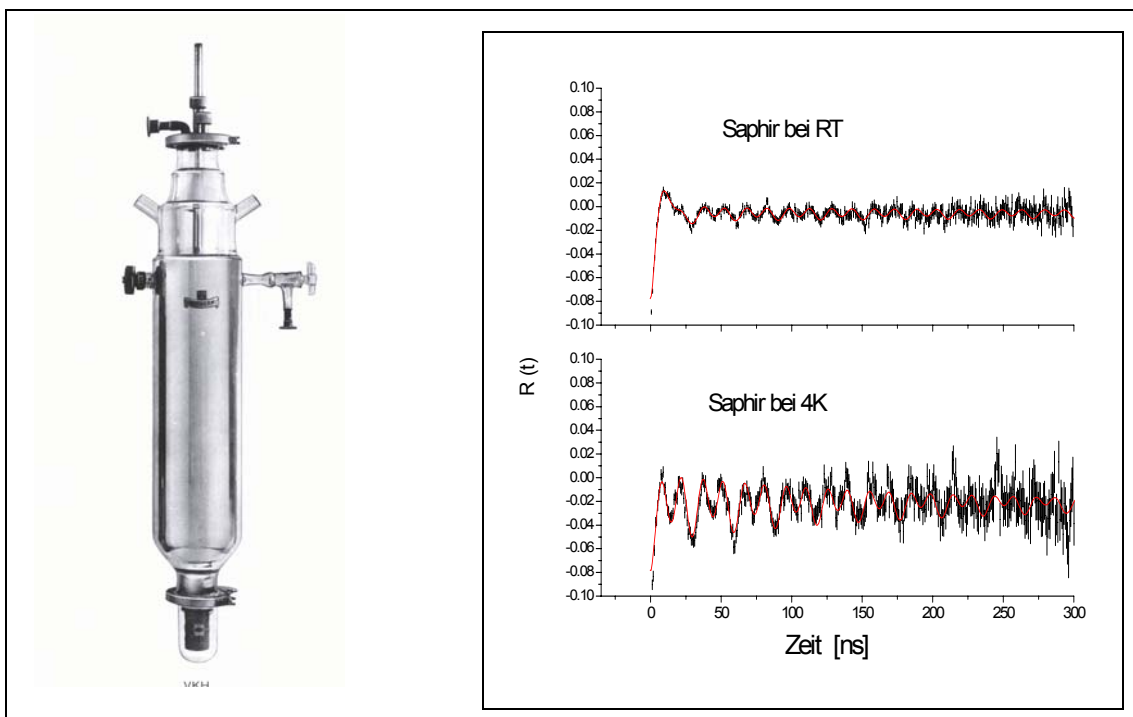


Abbildung 4.8: Links der Helium-Bad-Kryostat und rechts die R-Wert-Spektren für ^{111}In in Saphir bei Raumtemperatur und bei 4 K.

4.3.2 Messungen in einem Kryo-Refrigerator

Messungen zwischen 26,5 K und Raumtemperatur wurden in einem Kryo-Refrigerator (siehe Abschnitt 2.1.2) durchgeführt. Die Spektren für verschiedene Messtemperaturen sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

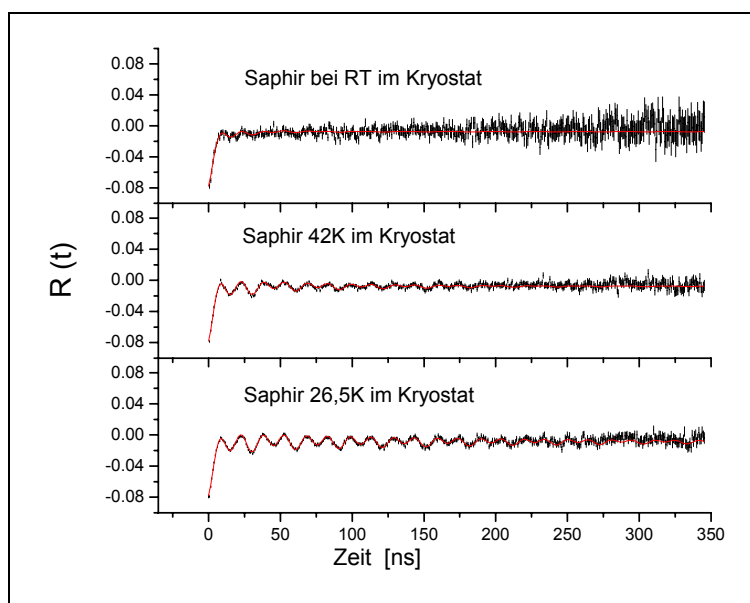


Abbildung 4.9: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in Saphir: PAC-Spektren im Kryo-Refrigerator.

Die Spektren bei Raumtemperatur unterscheiden sich von den Messungen im Helium-Bad-Kryostaten und wie man anschließend sehen wird auch von denen im Ofen. Die Frequenz ν_u bleibt aber in allen drei Systemen die gleiche und man erkennt in allen drei Systemen einen Rückgang des ungestörten Anteils unter 10 %. Man sieht aber auch den Unterschied der experimentellen Anisotropie durch die Comptonstreuung der γ -Quanten an den verschiedenen Kryostaten und am Ofen, weshalb die Spektren bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen multiplikativen Konstanten angepasst wurden, die dann für alle anderen Messungen beibehalten wurden.

Die Fehler bei der Bestimmung der Anisotropie und bei der Orientierung der Probe in den unterschiedlichen Probenhaltern spielen dabei eine wesentliche Rolle. Besonders problematisch erwies sich bei der Aufnahme der Spektren vor allem die Orientierung der Saphir-Probe, die für die unterschiedlichen Systeme mit unterschiedlicher Genauigkeit eingestellt werden konnte. Nachteilig könnte sich hier auch ein Fehler bei der Zentrierung der Probe im He-Bad auswirken, die per Augenmaß erfolgen musste.

4.3.3 Messungen im PAC-Ofen

Messungen oberhalb der Raumtemperatur wurden mittels einem PAC-Ofens [For93] durchgeführt. Einige der aufgenommenen R-Wert Spektren sind in Abbildung 4.10 wiedergegeben. Das komplette Messprogramm ist im Anhang B dargestellt.

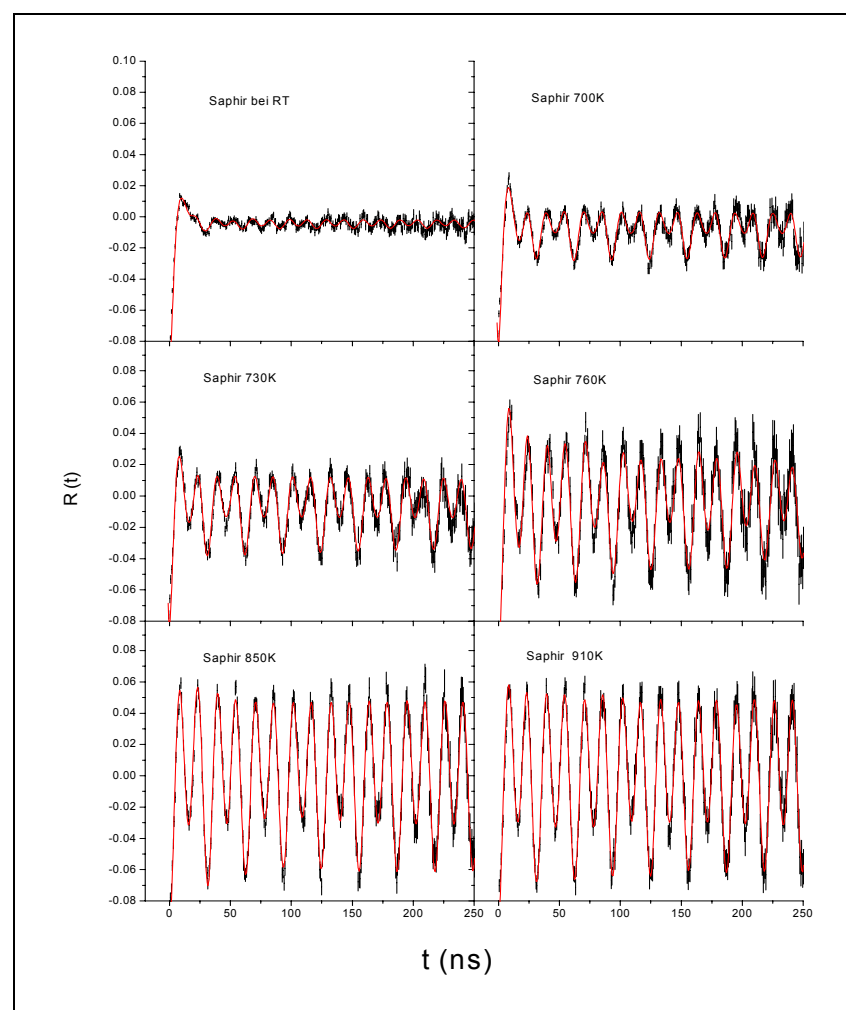


Abbildung 4.10: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in Saphir: PAC-Spektren im PAC-Ofen.

Bei der optischen Prüfung der erhaltenen R-Wert-Spektren erkennt man deutlich einen Anstieg der Amplitude der beobachteten Frequenz zu höheren Temperaturen hin.

4.3.4 Datenauswertung

Für die Fits wurden die Anisotropiekoeffizienten benutzt, die für den Kryostaten bzw. für den Ofen in der Arbeit von F. Ruske [Rus01] und für den Helium-Bad-Kryostaten von U. Feuser [Feu90], bestimmt worden sind.

Wie schon oben angedeutet, wurden dann an die Messungen in den Kryostaten und im Ofen oberhalb 700 K zwei Anteile angefitet. Der einkristalline Anteil f_u beschreibt dabei den Anteil der substitutionellen, ungestörten Sonden. Hierfür wurde von einer erfolgreichen Orientierung der Probe sowohl im Kryostaten, Displex, als auch im Ofen ausgegangen ($\varphi = 45^\circ$, Raghavan-Geometrie). Der zweite Anteil f_g beschreibt ähnlich wie beim Temperprogramm die Sondenkerne in gestörter Umgebung. Dieser Anteil wird polykristallin beschrieben, da diese Sondenkerne Defekten mit unterschiedlicher Orientierung des EFG in direkter Nachbarschaft ausgesetzt sind.

4.3.5 Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils

Eine Änderung der R-Wert-Kurve bei höheren Temperaturen, die auf der Änderung der Quadrupolkopplungskonstante ν_u der ungestörten Sonde herrührt, ist mit dem Auge nicht zu erkennen. Es liegt daran, dass die Frequenz nur zwischen 223,1 (1) MHz bei 4 K und 213,5 (1) MHz bei 973 K variiert. In den Verlauf passen sich dabei auch Werte verschiedener Proben gut ein.

Des Weiteren wird ein Anstieg des Anteils der ungestörter Sonden zu höheren Temperaturen aber auch zu tieferen Temperaturen hin beobachtet (Abbildung 4.11). Alle verwendeten Proben zeigen übereinstimmend bei Raumtemperatur einen Anteil der ungestörten Sonden von weniger als 8 % allerdings mit einer relativ niedrigen Dämpfung von < 2 %. Beim anschließendem Abkühlen der Probe mit Zwischenschritten auf 4 K, beobachten wir einen Anstieg des ungestörten Anteils auf etwa 46 %. Gleichzeitig geht die Dämpfung δ auf 0,8 % zurück. Zu bemerken ist noch, dass die Frequenz sich in diesem Temperaturintervall von 220 (1) MHz auf 223 (1) MHz erhöht. Beim Aufheizen der Probe stellt man ebenfalls einen Anstieg des ungestörten Anteils ab etwa 700 K fest. Der Anteil der nahezu ungestört eingebauten Sonden schwankt zwischen 18 % bei 700 K und etwa 73 % bei 973 K, die Dämpfung nimmt dabei kontinuierlich ab, von 0,7 % auf 0,05 %. Während des Anstiegs des ungestörten Anteil, beobachten wir ein Absinken der Gitterfrequenz von 218 (1) MHz bei 700 K auf 213 (1) MHz bei 973 K (siehe Abbildung 4.11).

Das gesamte Verhalten, des nahezu ungestörten Anteils, ist dabei reversibel, wie die Messungen an den Proben Alo4 und Alo8 gezeigt haben. Dabei wurde die Probe Alo4 zunächst bei 500 K gemessen anschließend beim Aufheizen der Probe bei 700 K, 730 K und 760 K. Anschließend wiederum bei 500 K, danach zwischen 790 K und 973 K in 30 K Schritten und am Ende der Messreihe noch einmal bei 500 K.

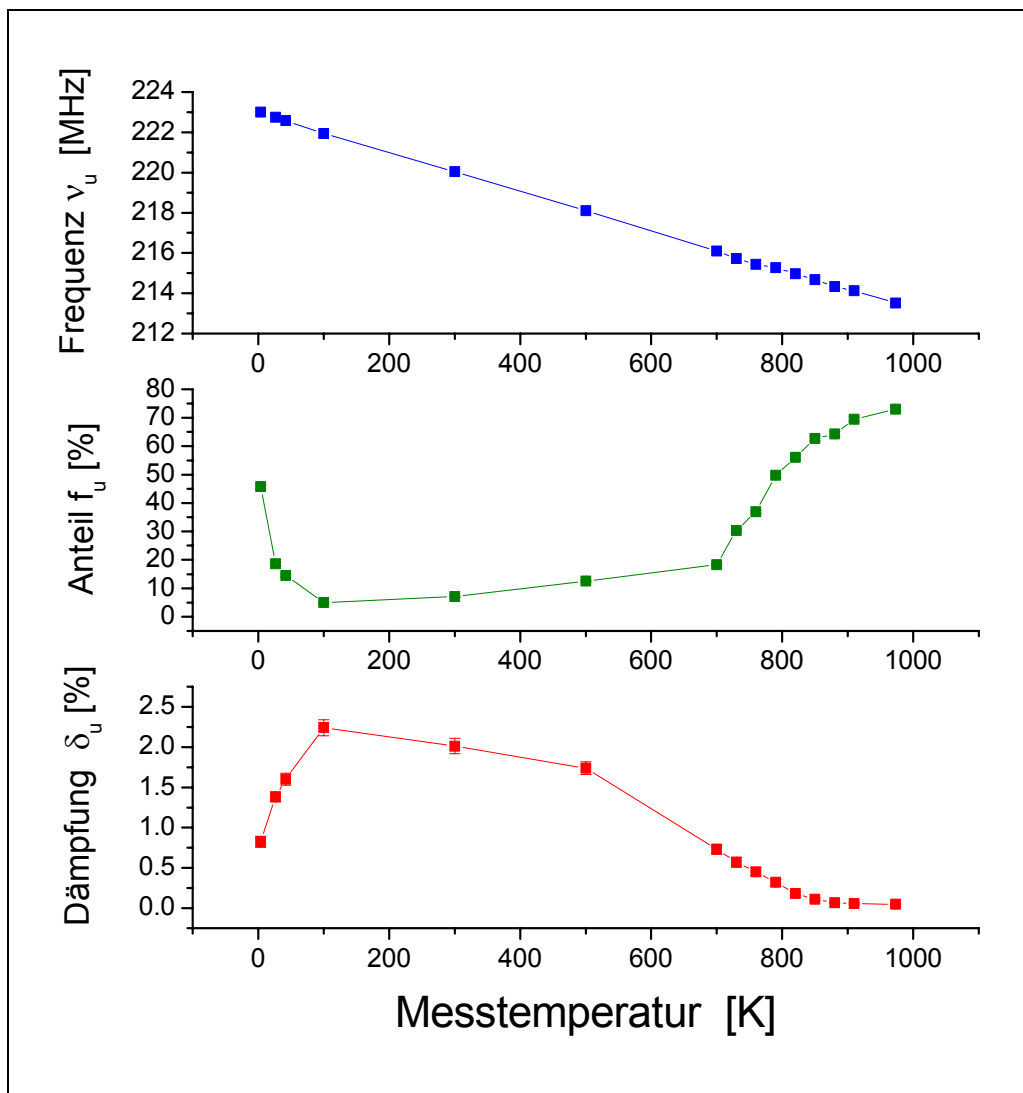


Abbildung 4.11: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in Saphir: Verlauf der ungestörten Frequenz, ihres Anteils und der Dämpfung.

Für die Probe Alo8 wurde vor der Helium-Bad Messung und nach der Messung je ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei unterscheiden sich die beiden Raumtemperaturmessungen bzw. die drei 500 K Messungen in allen Werten im Rahmen der Fehler nicht.

4.3.6 Verhalten der gestörten Sonden

Analog zum Anwachsen des Anteil nahezu ungestörter Sonden reduziert sich der Anteil von Sonden in gestörter Umgebung zu höheren bzw. zu niedrigeren Temperaturen hin. Bei 973 K z.B. sind es nur noch weniger als 27 % der Sonden die eine gestörte Umgebung aufweisen.

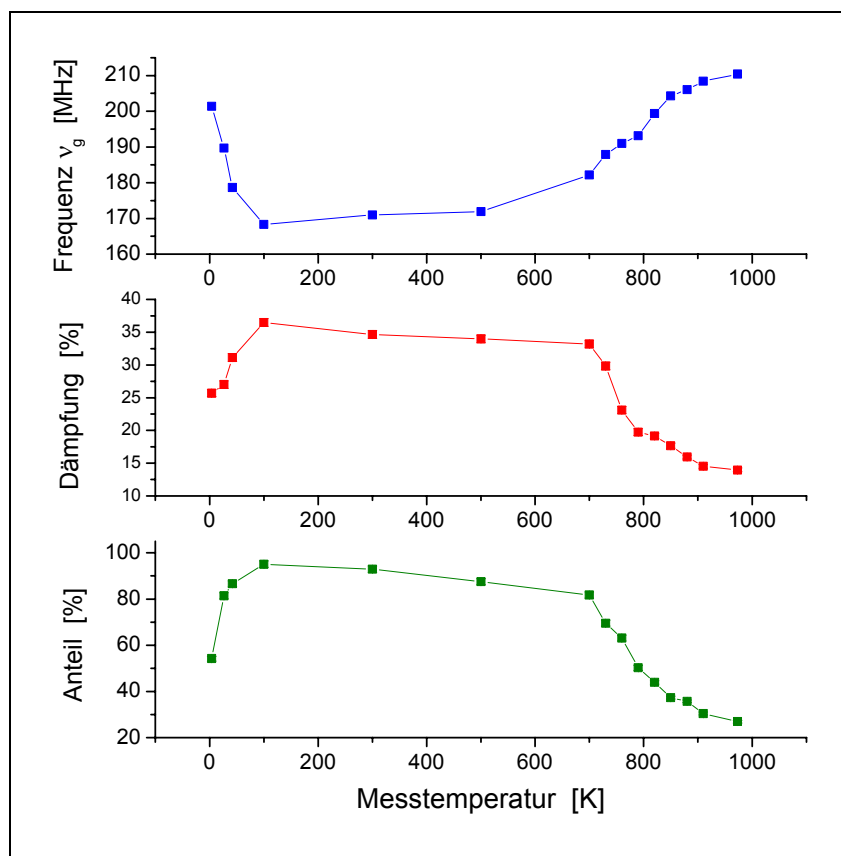


Abbildung 4.12: Temperaturabhängige Messung mit ^{111}In in Saphir: Verlauf der gestörten Frequenz, deren Anteil und der Dämpfung.

Bei der Beobachtung der Quadrupolkopplungskonstante ν_g zeigt sich bei Raumtemperatur zunächst eine Frequenz von 171 MHz. Dieser Wert steigt dann zu höheren bzw. zu niedrigeren Temperaturen immer weiter an bis auf 210 MHz bei 973 K bzw. auf 201 MHz bei 4 K, so dass man die beiden Anteile bei Temperaturen oberhalb 900 K kaum noch zu trennen vermag.

Die Dämpfung der gestörten Frequenz zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Anteil Verlauf. Zwischen 4 K und Raumtemperatur steigen sie erst an, bleiben dann bis 700 K in etwa konstant, nimmt dann zwischen 700 K und 973 K ständig ab und erreicht bei 973 K 14 %, wo sie bei RT noch gut 35 % betrug.

4.3.7 Diskussion

Temperaturabhängigkeit des Gitter-EFG

In der Literatur finden sich keine Daten zur Temperaturabhängigkeit des EFG für ^{111}In in Saphir. Es scheint aber ein relativ einfacher Zusammenhang zu bestehen. D. Lupascu et. al. [Lup96] geben in ihrer Arbeit über ^{111}In in La_2O_3 eine Beziehung an, die auch für ^{111}In in Saphir überprüft wurde.

$$\nu_u(T_m) = \nu_u(0) - B \cdot T_m \quad (4.1)$$

mit $\nu_u(0) = 304 \text{ MHz}$ und $B = 0.069 \frac{\text{MHz}}{\text{K}}$ für ^{111}In in La_2O_3 .

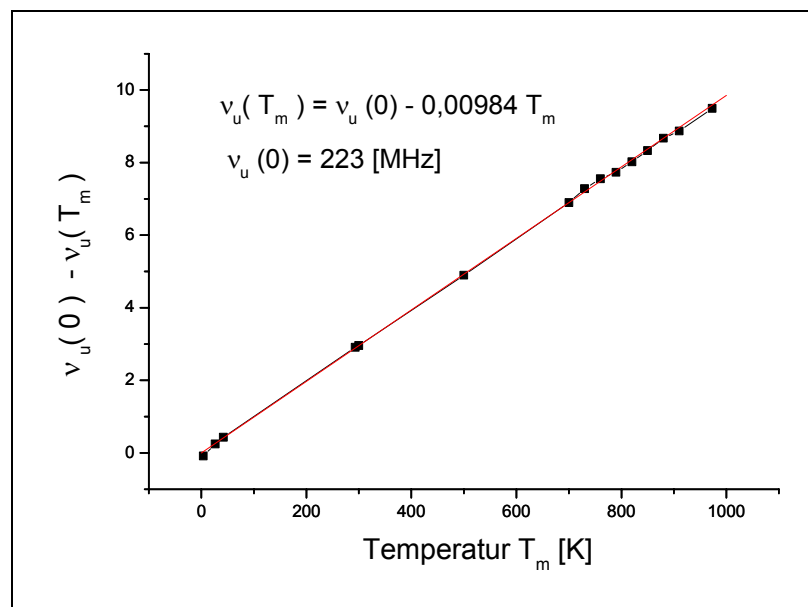


Abbildung 4.13: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für ^{111}In in Saphir.

Daraufhin wurden, die gemessene Werte für die Kopplungskonstante der ungestörten Sonden, ebenfalls auf den Zusammenhang (4.1) hin untersucht (siehe Abbildung 4.13). Ein linearer Fit erbrachte für die Koeffizienten folgende Werte:

$$B = 0,0098(1) \frac{\text{MHz}}{\text{K}}; \quad \nu_u(0) = 223(1) \text{ MHz}$$

Die relative Änderung von ν_u in Saphir zeigt also eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die in La_2O_3 gefundene [Lup96].

Diskussion des gestörten Anteils f_g

Neben den Verlauf von ν_u für ^{111}In ist auch der Verlauf der Anteile sehr interessant. Der gestörte Anteil f_g unterliegt bei Temperaturen zwischen 40 K und etwa 700 K einer langsamen Frequenz, aber einer stärkeren Dämpfung. Mit steigender bzw. sinkender Temperatur steigt die Frequenz an, bis sie bei 973 K bzw. 4 K nahezu mit der ungestörten Frequenz zusammenfällt. Der Anteil und die Dämpfung nehmen in diesen Temperaturbereichen kontinuierlich ab (Abb. 4.12).

Mit einer Diffusion der Sonde in gut ausgeheilte Gebiete oder auf weiteres Ausheilen des Gitters, kann man bei der Temperatur von 730 K wohl noch nicht rechnen und schon gar nicht bei tiefen Temperaturen. Außerdem wird dieser Gedanke durch die Reversibilität des Temperaturverhaltens widerlegt.

Dies lässt entweder auf einen definierten Defekt schließen, der bei Temperaturen zwischen 42 K und 700 K an die Sonde angelagert ist und bei höheren bzw. tieferen Temperaturen von der Probe löst oder sich so schnell um sie herum bewegt bzw. eingefroren wird und dadurch nur einen statischen EFG erzeugt. Diesem kann der Spin der Sonde nicht folgen und im Mittel wird nur noch der Gitter-EFG eine Wechselwirkung erzeugen. Dieser Effekt ist in der NMR unter dem Namen „motional narrowing“ bekannt. Oder aber die Störung wird durch die EFGs, die der ionisierte Zustand des ^{111}Cd erzeugt, die beim EC-Zerfall des ^{111}In zu ^{111}Cd entstehen, gebildet. Die bisherige Annahme, dass es sich bei dem gestörten Anteil um Sonden handelt, die sich in einer von der Implantation noch stark geschädigten Umgebung befinden, muss damit revidiert werden.

Die Natur dieses Defektes ist jedoch bis dahin noch nicht geklärt worden. Deshalb werden im folgenden Modelle, die eine mögliche Erklärung des Defektes geben könnten, diskutiert.

Modell der dynamischen Störstelle

Eine mögliche Ursache für das Verhalten der gestörten Sonden wäre das Vorhandensein einer bei Raumtemperatur beweglichen Störstelle in der Umgebung der Sonde. Dabei wäre eine solche Störstelle bei tiefen Temperaturen zunächst ortsfest eingefroren. Da bei diesen kleinen Temperaturen keine Sprünge zu erwarten sind, handelt es sich bei der Dämpfung, die der gestörte Anteil erfährt, vermutlich um eine statische Dämpfung. Sie kann z.B. durch eine unterschiedliche Anzahl von Defekten an verschiedenen Sonden oder durch nicht äquivalente Plätze, an denen der Defekt „eingefroren“ ist, bewirkt werden. Bevorzugt der „eingefrorene“ Defekt keine bestimmte Kristallrichtung, so sind die Richtungen des erzeugten Feldgradienten verteilt, und man erhält eine polykristalline Verteilung statischer Feldgradienten. Wesentliches Merkmal eines solchen Signals wäre in den PAC-Spektren der Abfall des Signals auf einen Hardcore-Wert, da

auch bei beliebiger Orientierung ein Teil (im Fall $\eta = 0$ ist dieser 1/5 des Ausgangssignals) der Anisotropie erhalten bleibt (Abb. 4.14).

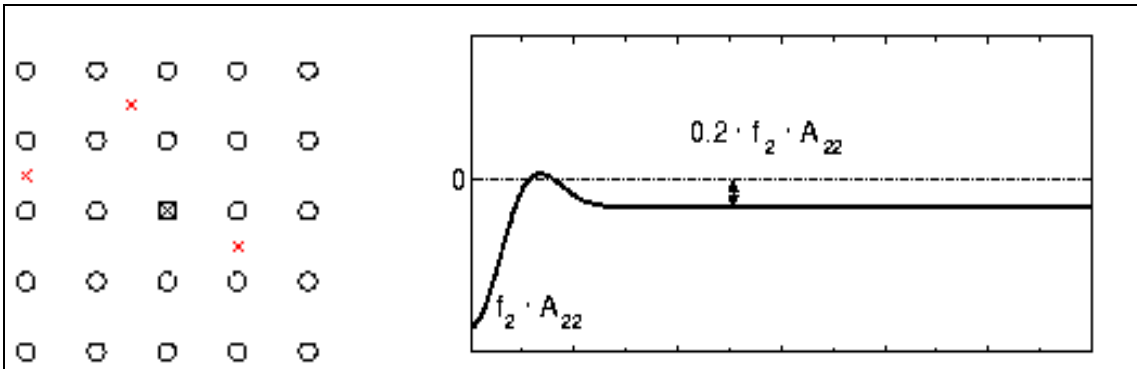


Abbildung 4.14: Statischer Grenzfall: Die Störstelle ist an einem von mehreren möglichen Orten eingefroren, die Sonden unterliegen einer Verteilung statischer Feldgradienten und man erhält ein quasi polykristallines Spektrum [Rus01].

Mit zunehmender Temperatur kann die Störstelle dann aufgrund der thermischen Energie anfangen zu springen. Finden solche Sprünge innerhalb des Beobachtungszeitraums, also während der Lebensdauer des Zwischenzustandes, statt, so folgt der Spin der Sonde dem EFG mit sich plötzlich ändernder Orientierung und die Richtungskorrelation zwischen γ_1 und γ_2 geht verloren. Das Signal wird dann im Gegensatz zum statischen Fall nicht auf dem Hardcorewert sondern auf Null abfallen (Abb. 4.15).

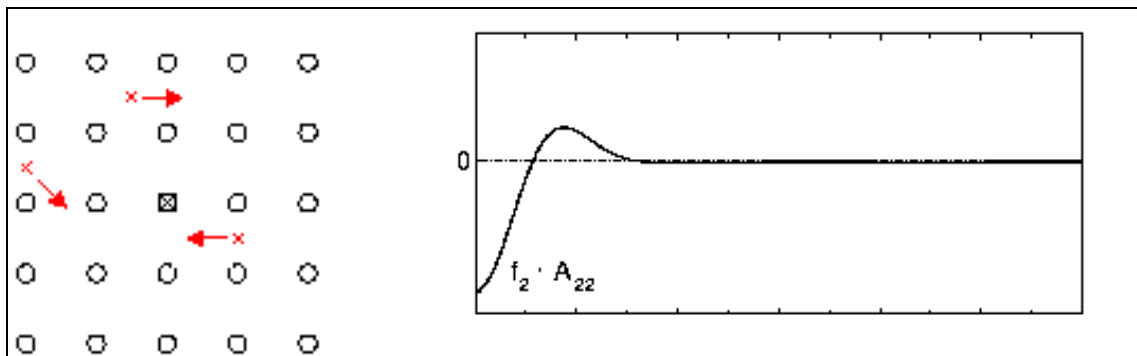


Abbildung 4.15: Dynamischer Bereich: Die Störstelle erreicht eine Sprungfrequenz bei der die Aufenthaltsdauer an einem Ort in den Bereich der Lebensdauer des Zwischenzustandes des Sondenkerns kommt. Die Störstelle kann also während des Beobachtungszeitraums „hüpfen“ und man beobachtet einen Abfall der Anisotropie auf Null [Rus01].

Bei noch höheren Temperaturen wird die Sprungrate der Störstelle schließlich so groß, dass die Sonde nicht mehr an die einzelnen Feldgradienten der Störstelle an einem festen Ort, sondern an einen zeitlichen Mittelwert koppelt. Man befindet sich dann im quasistatischen Grenzfall (Abb. 4.16).

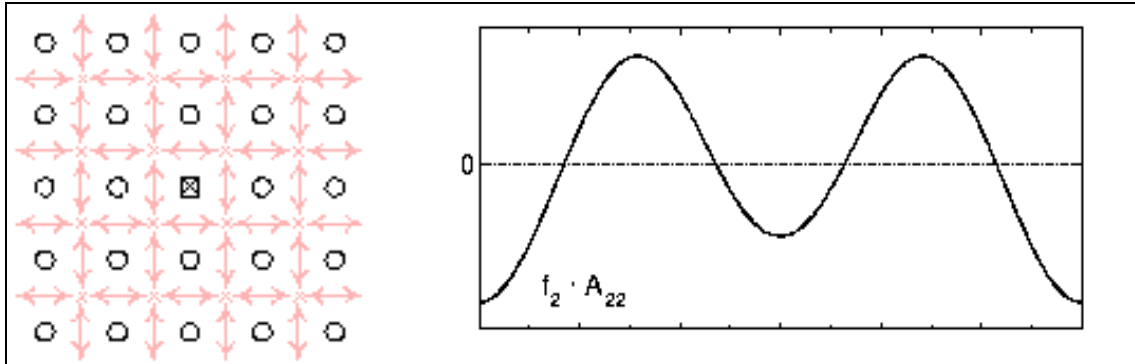


Abbildung 4.16: Im quasistatischen Grenzfall unterliegen die Sonden dem zeitlichen Mittel des EFG. Beträgt der Beitrag der Störstelle im Mittel Null, so beobachtet man den Gitterfeldgradienten der ungestörten Sonden [Rus01].

In den PAC-Spektren würde dies einer Abnahme der Dämpfung entsprechen. Bewegt sich der Defekt auf äquivalenten Plätzen, so mittelt sich der induzierte EFG weg und man misst am Ort der Sonde nur noch den Gitterfeldgradienten.

Das Modell würde erklären, warum die Sonden bei hohen Temperaturen demselben Feldgradienten unterliegen, wie die ungestörten Sonden, und ist im Einklang mit der Reversibilität des Prozesses. Ein wesentliches Merkmal für die Überprüfung dieses Modells wäre die Beobachtung eines Hardcorewertes bei tiefen Temperaturen, der dann bei Raumtemperaturmessungen nicht zu beobachten sein sollte.

Überprüfung des dynamischen Modells

Um das dynamische Modell genauer untersuchen zu können, wurde aus den Daten der bei 4 K bzw. bei Raumtemperatur der ungestörte Anteil absepariert.

Hierzu wurde ein Spektrum unter Beibehaltung des Anteils f_g der gestörten Sonden mit den jeweiligen Werten für die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_g und der Dämpfung δ simuliert und mit den erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.17 für die beiden Messpunkte verglichen.

Im statischen Grenzfall erwarten wir eine Restanisotropie im Spektrum (Abbildung 4.14). Bei einem Anteil f_g von 54 % gestörter Sonden, einer Anisotropie A_{22} im Heliumtank von 0,099 und einem Hardcore von 20 % des Ausgangssignals wäre die erwartete Verschiebung $0,2 \cdot f_g \cdot A_{22}$, d.h. etwa 0,011. Leider ist die Ungenauigkeit bei der Orientierung und Positionierung der Probe zu groß, aber vor allem die Fehler bei der Einstellung der Detektorabstände zu der Probe, um aus den vorliegenden Messungen den Hardcore- Wert mit dieser Genauigkeit zu bestimmen.

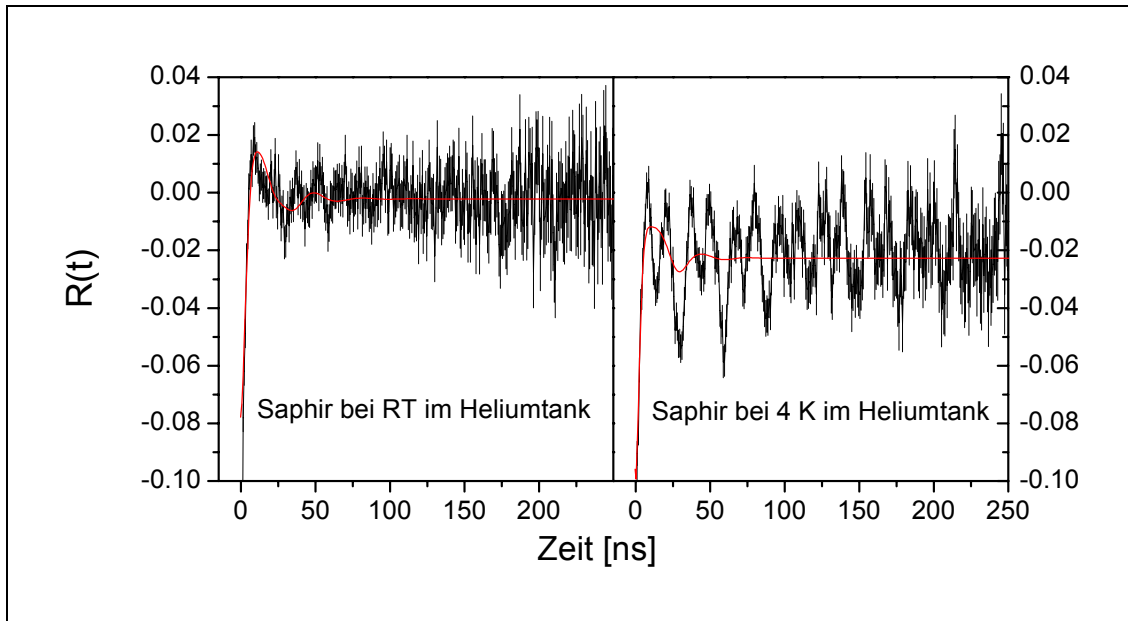


Abbildung 4.17: Der Vergleich des gestörten Anteils im ^{111}In -Spektrum in Saphir.

„after effect“

Eine andere mögliche Erklärung für das Verhalten der gestörten Sonden sind die sogenannten „after effects“. Aus dem Elektroneneinfang beim EC (electron capture) - Zerfall des ^{111}In zum ^{111}Cd resultieren Ionen mit einer Lücke in einer inneren Schale, meistens der K- Schale. Die Hülle der so entstandenen Ionen relaxiert, indem das Loch durch ein Elektron aus einer höher gelegenen Schale innerhalb von etwa 10^{-14}s aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder in Form eines energiereichen Röntgenphotons emittiert, oder sie wird auf ein Elektron aus einer höheren Schale übertragen. Dies wird als Auger-Elektron bezeichnet und verlässt das Ion mit einer der Lage der Niveaus entsprechenden diskreten Energie. Die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Prozesses steigt zu den höheren Schalen, so dass schließlich ein mehrfach ionisiertes Cd Atom vorliegt. Der Übergang zum neutralen Cd erfolgt anschließend durch Aufnahme von Elektronen aus der Umgebung. Deshalb ist die Relaxationszeit, d.h. die Zeit die die Hülle der Cd Sonde benötigt, um ihren neutralen Grundzustand zu erreichen, davon abhängig, wie schnell das umgebene Material Elektronen nachliefern kann.

Bei den hier beschriebenen Experimenten befindet sich die ^{111}Cd Sonde in einem Isolator, d.h. in einem Festkörper bei dem die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband (etwa 10 eV bei Saphir) so groß ist, dass sie durch thermische Anregung nicht mehr zu überspringen ist. Die PAC-Spektren für ^{111}In in Al_2O_3 zeigen zwischen 100 K und 700 K praktisch keine einheitliche Wechselwirkungsfrequenz.

Dagegen unterliegen sowohl bei höheren als auch bei tieferen Temperaturen große Anteile (f_u) der Sondenatome einer einheitlichen Wechselwirkung. Dieses Verhalten ist völlig reversibel. Es weist darauf hin, dass die Gitterumgebung der Sonde weitgehend ungestört ist, d.h. dass die Reduktion von f_u nicht von einer breiten Verteilung statischer EFG's herrührt. Der Effekt kann dann nur durch dynamische Prozesse bei der Relaxation der Elektronenhülle verursacht werden, da die Fähigkeit des umgebenden Materials, Elektronen ausreichend schnell nachzuliefern, stark temperaturabhängig ist.

Der Elektronentransport in Isolatoren ist von Mott ausführlich diskutiert worden [Mot79]. Er nimmt an, dass durch Störstellen zusätzliche Energieniveaus erzeugt werden können, deren Lage vom Defektyp abhängig ist. Nach Klaffky et. al. [Kla80] kommen dafür z.B. Sauerstoffleerstellen (V_O) als Elektronenhaftstellen in einem nicht-stöchiometrischen Oxid in Frage. Diese Defekte bilden im Isolator lokalisierte elektronische Zustände, die knapp oberhalb oder unterhalb der Fermienergie liegen und temporär Elektronen aufnehmen oder abgeben können. Wenn solche Zustände zwischen einer Elektronenquelle und dem Sondenatom liegen, kann man diese Region wie eine Tunnelbarriere der mittleren Dicke d behandeln. Es sind dann zwei Arten von Tunnelprozessen denkbar.

Der eine ist das elastische (kohärente), resonante Tunneln, bei dem ein Elektron unter Erhaltung seiner Energie über mehrere lokalisierte Zwischenzustände gleicher Energie an die Sonde tunneln kann. Danach kann bei tiefen Temperaturen, bei denen die Phononen ausgefroren sind, wird ein direkter Transport der Elektronen über die Defektniveaus stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess wird von Mott und anderen [Keh84] mit $p \propto \exp(T^{-1/2})$ angegeben. Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten D eine Proportionalität zu T^{-1} und die Diffusionslänge s wird proportional zu $T^{-1/2}$.

Bei mittleren Temperaturen sind schon Phononen angeregt, d.h. das kohärente Tunneln wird unterdrückt. Allerdings reichen die Energie und Anteil der Phononen noch nicht aus, um in dem durch die PAC gesetzten Zeitfenster einen nennenswerten Elektronentransport zu bewirken.

Bei höheren Temperaturen setzt ein weiterer Tunnelprozess ein. Allerdings ist es nun ein sequentieller (inkohärenter), aktivierter Tunnelprozess über mehr als einen Zwischenzustand. Dabei tunnelt ein Elektron aus einem lokalisierten Zustand durch Absorption bzw. Emission eines Phonons von einem Defektniveau ähnlicher Energie in der Bandlücke zum anderen, bis es die Sonde erreicht. Dieses bezeichnet man als Mott'schen-Prozess mit variabler Reichweite (eng.: variable range hopping, VRH).

Mott leitet ab, dass die typische Reichweite eines Elektrons bei einem solchen Hüpfen mit variabler Reichweite (eng.: variable range hopping length l_{VRH}) mit steigender Temperatur wie $T^{-1/4}$ abnimmt. Wenn also der mittlere Abstand d zwischen einer Elektronenquelle und dem ionisierten Cd Atom groß ist gegen die Hüpflänge, d.h. $d \gg l_{VRH}$, findet der Elektronentransport über einen Mott'schen Hüpfprozess mit variabler Reichweite statt. Unter diesen Umständen ergibt sich nach Mott eine Leitfähigkeit des Materials σ , die von folgenden Faktoren abhängt:

- einem Boltzman Faktor $\exp(-\frac{W}{kT})$, mit W der Differenz zwischen den Energien der beteiligten Zustände. der von Anzahl und Energie der Phononen abhängigen Hüpfwahrscheinlichkeit ν_{ph} .

- einem weiteren Faktor $\nu_{l_{VRH}}$, der den Überlapp der Wellenfunktionen des Start- und Endzustandes beschreibt. Daher ist die Hüpfwahrscheinlichkeit umso größer, je stärker die Wellenfunktionen überlappen, und damit stark von dem räumlichen Abstand der Zustände abhängig.

Es resultiert folgende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{T^{1/4}}\right).$$

Da die Leitfähigkeit direkt zusammenhängt mit der Fähigkeit des umgebenden Materials Elektronen nachzuliefern leiten Lupascu et. al. [Lup96] ab, dass eine Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit σ und der Relaxationsrate Γ besteht und folgern, dass

$$\Gamma \propto \exp\left(-\frac{1}{T^{1/4}}\right)$$

gilt.

Für das oben erwähnten kohärente Tunneln bei tiefen Temperaturen geben Kehr et. al. nach [Keh84] eine Diffusionslänge s an, die mit $T^{-1/2}$ variiert. Da die Elektronendiffusionslänge ebenfalls der Leitfähigkeit proportional sein sollte, ergibt sich für die Relaxationsrate im Tieftemperaturbereich die folgende Abhängigkeit:

$$\Gamma \propto \exp\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right).$$

Experimentell würde man also in den verschiedenen Temperaturbereichen folgende PAC-Ergebnisse erwarten.

Im Bereich tiefster Temperaturen dominiert das kohärente Tunneln, dessen Effizienz mit steigender Temperatur abnimmt, da die einsetzende Phononensprünge das kohärente Tunneln unterdrücken. Schließlich werden im Zeitfenster der PAC-Messung ($\approx 500\text{ ns}$) keine Elektronen mehr nachgeliefert, so dass keine einheitliche Wechselwirkung mehr beobachtet wird.

In einem mittleren Temperaturbereich findet kein kohärentes Tunneln mehr statt. Gleichzeitig ist die variable Hüpfhöhe l_{VRH} noch so groß, dass auch über den VRH Prozess Elektronen nicht in ausreichender Zahl an die Sonde herangeführt werden, d.h. der ungestörte Anteil f_u bleibt minimal.

Bei höheren Temperaturen wird der VRH Prozess effektiver und man beobachtet eine deutliche Zunahme des Anteils f_u im PAC Spektrum. Der Grund für dieses Verhalten ist nach Lupascu et. al. [Lup96] die charakteristische Abhängigkeit der Amplitude, bzw. des ungestörten Anteils f_u , von der Relaxations-(Erholungs-)Rate Γ , die durch die

Beziehung

$$f_u = \frac{\Gamma(\Delta\delta + \Gamma)}{(\Delta\omega)^2 + (\Delta\delta + \Gamma)^2} \quad (4.2)$$

mit den Größen $\Delta\delta = \delta_g - \delta_u$ und $\Delta\omega = \omega_u - \omega_g$ gegeben wird. Hier bezeichnet δ_g die statische Verteilungsbreite und mit ω_g die mittlere Frequenz des gestörten Zustandes sind und δ_u bzw. ω_u die entsprechende statische Verteilungsbreite bzw. Kopplungskonstante des stabilen Endfeldgradienten EFG des ungestörten Zustandes für Cd im Saphir. Hat der letztere eine sehr schmale Verteilungsbreite ($\delta_u \approx 0$), so kann $\Delta\delta \approx \delta_g$ als Maß für die Verteilung des Ausgangs-EFG_g gelten.

Überprüfung des „after effect“ Modell mit den anschließenden Hüpfprozessen

Um das „after effect“ Modell zu überprüfen, wurde zuerst ein Spektrum der Amplitude r [%] in Abhängigkeit von der Relaxationsrate Γ_r simuliert (Abbildung 4.18). Hierbei wurden für die Änderung der statischen Verteilungsbreite $\Delta\delta$ der Wert aus Lupascu et. al. [Lup96] mit $\Delta\delta = 156(5)$ [MHz] übernommen, da man annehmen kann, dass nach dem EC-Zerfall dieselben Zustände in der Hülle des ^{111}Cd auftreten. Die End-Frequenz für ^{111}In in Saphir ist dagegen mit $\nu_u = 220$ [MHz] deutlich niedriger als die für ^{111}In in La_2O_3 mit $\nu_u = 280$ [MHz], was zu einer Änderung der Kopplungskonstante $\Delta\omega_g$ auf den Wert $\Delta\omega_g = 107(16)$ [MHz] führte.

Anschließend wurde dann die Abhängigkeit der Erholungsrate Γ von der Temperatur für verschiedene Temperaturbereiche untersucht, indem man die Erholungsrate logarithmisch gegen $T^{-1/2}$ für tiefe Temperaturen bzw. gegen $T^{-1/4}$ für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufträgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 wiedergegeben.

Wie man in der Abbildung 4.19 sehen kann, passen die Messdaten sehr gut in den $T^{-1/4}$ bzw. in den $T^{-1/2}$ Fit hinein.

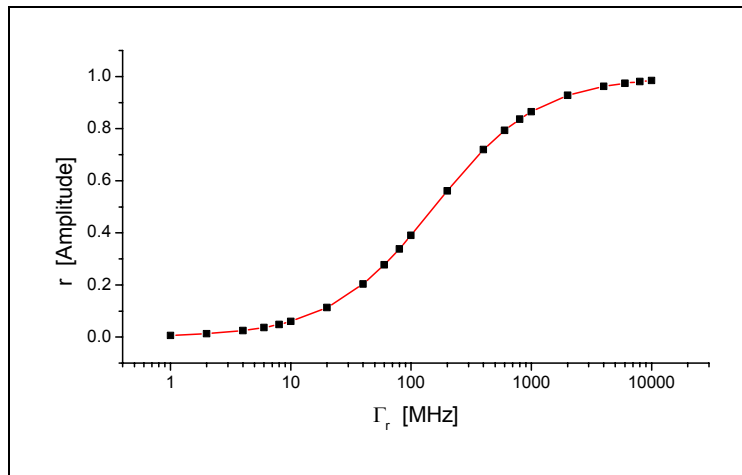


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Amplitude r (f_u) von der Regenerationsrate Γ_r . Die Linie ist ein Fit der Gleichung (4.2).

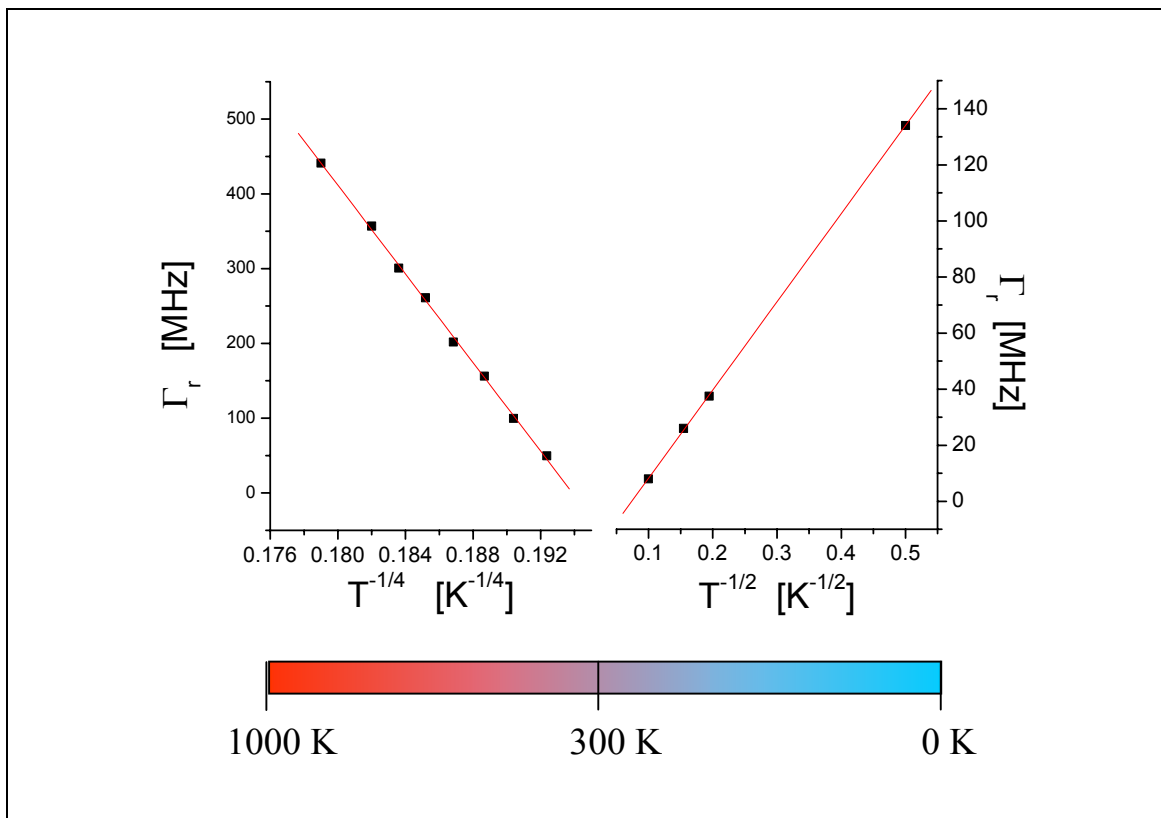


Abbildung 4.19: Ein Fit der Messdaten mit $T^{-1/4}$ bzw. $T^{-1/2}$.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt das Ausheilverhalten und die temperaturabhängige Hyperfeinwechselwirkung der radioaktiven Sonde ^{111}In in reinem Saphir und stellt dazu Messungen mit der PAC-Methode (Perturbed Angular Correlation) vor.

Das Ausheilen des Gitters wurde nach Implantation der Sondenatome und nach isochronem Tempern untersucht. Dazu wurden nach jedem Tempersschritt ein PAC Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise kann ein mikroskopisches Bild davon gewonnen werden, wie sich die Umgebung der Sonde bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen ändert.

Verblüffend ist der Verlauf des substitutionellen Anteils, der zu höheren Temperaturen hin einen Rückgang auf unter 10 % aufweist. Wo es nach der Implantation fast 50 % der Sonden waren, die sich auf einem regulären Gitterplatz befanden. Gleichzeitig reduziert sich auch die Dämpfung dieses Anteils von anfänglichen 5 % auf unter 1 % nach dem Ausheilen bei 1000 °C.

Erwartet wurde ein völlig anderes Verhalten nämlich, dass sich der Anteil der Sonden, die sich auf einem ungestörten regulären Gitterplatz befinden, mit steigender Temperatur deutlich erhöht, da die implantationsbedingten Gitterschäden ausheilen.

Im zweiten Teil meiner Arbeit wurden Messungen des temperaturabhängigen Verhaltens der Hyperfeinwechselwirkung der ^{111}In Sonde in reinem Saphir an gut ausgeheilten Proben durchgeführt.

Nach der Implantation mit ^{111}In und anschließendem Ausheilen bei 1000 °C (2 min unter N_2) liegt der ungestörte Anteil f_u bei Raumtemperatur unter 10 %. Ab einer Messtemperatur von etwa 700 K, und unterhalb etwa 100 K steigt dieser Anteil auf Kosten des gestörten Anteils f_g wieder an. Bei einer Proben temperatur von 4 K zeigen fast 50 %, und bei einer Proben temperatur von 973 K etwa 75 %, der Sonden eine einheitliche Quadrupolwechselwirkung. Diese ändert sich nur geringfügig zwischen 223(1) MHz bei 4 K und 213(1) MHz bei 973 K. Ein entsprechender Feldgradient von $V_{zz} = 1,09 \cdot 10^{22} \text{ V/m}^2$ wird für In auf den Al Platz in Al_2O_3 Korund Gitter erwartet.

Der Anteil der ^{111}In Sonden, der diesem EFG unterliegt, schwankt reversibel zwischen 5 % bei 100 K und 73 % bei 973 K. Dies zeigt, dass der gestörte Anteil nicht Sonden entspricht, die sich in stark geschädigten Material befinden. Vielmehr befinden sich ein Teil der Sonden in einem dynamisch gestörten Zustand.

Eine mögliche Erklärung des Verhaltens des ungestörten Anteils ist durch das, im Kapitel 4 diskutierten, „after effect“ Modell mit den anschließenden Hüpfprozessen ge-

geben. Hier geht man davon aus, dass durch den Elektroneneinfang des EC-Zerfalls des ^{111}In zum ^{111}Cd , mit dem folgenden Auger-Prozess, ionisierte ^{111}Cd Ionen entstehen. Der Übergang zum neutralen Cd erfolgt anschließend durch Aufnahme von Elektronen aus der Umgebung. Deshalb ist die Relaxationszeit, d.h. die Zeit die die Hülle der Cd Sonde benötigt, um ihren neutralen Grundzustand zu erreichen, und damit nur den ungestörten EFG erzeugt, davon abhängig, wie schnell das umgebene Material Elektronen nachliefern kann.

Die Relaxationsrate Γ ist nach Lupascu [Lup96] proportional zur elektrischen Leitfähigkeit σ im Wirtsmaterial. Diese hat nach Mott [Mot79], im Temperaturbereich wo der Elektronentransport durch das Hüpfen der Elektronen über lokalisierte Zustände ähnlicher Energien (inkohärentes Tunneln), mit Unterstützung von Phononen, erfolgt, eine $\exp(-T^{-1/4})$ Abhängigkeit von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen wird das, von Kehr [Keh84] für μ vorgeschlagene Modell des Elektronentransports über lokalisierte Zustände gleicher Energie (kohärentes Tunneln), angenommen. Hier hängt die Leitfähigkeit σ von der Diffusionslänge s ab, womit sich eine $\exp(T^{-1/2})$ Abhängigkeit von der Temperatur ergibt.

In einem mittleren Temperaturbereich wird das kohärente Tunneln durch Phononen unterdrückt. Gleichzeitig ist die variable Hüpfhöhe l_{VRH} noch so groß, dass auch über den Mottschen Prozess Elektronen nicht in ausreichender Zahl an die Sonde herangeführt werden. D.h. der ungestörte Anteil f_u bleibt minimal.

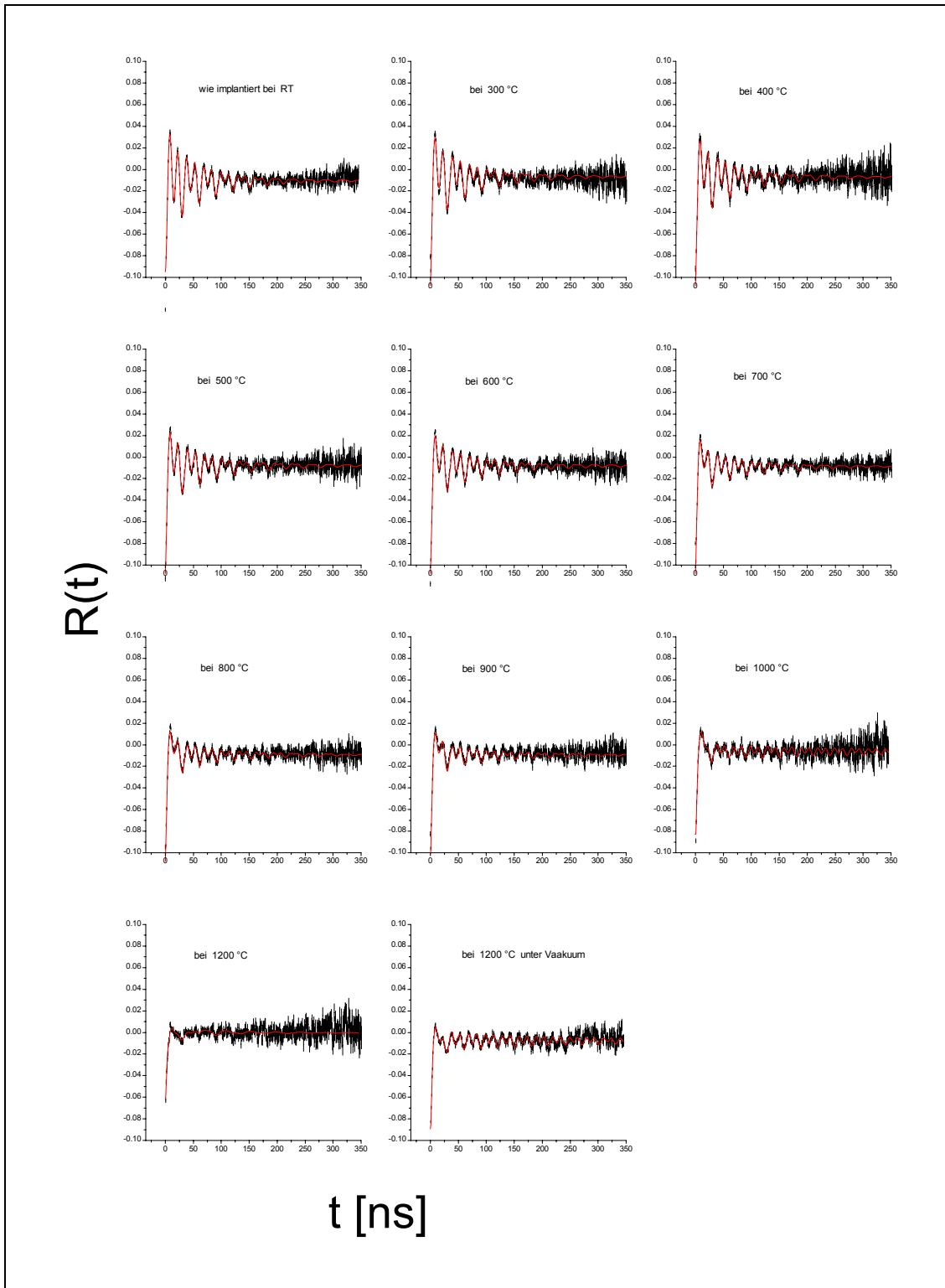
Mit diesem Modell folgt auch, dass das Ausheilen der Implantationsschäden eigentlich effektiver war als zuerst vermutet. Der Rückgang des ungestörten Anteils beim Ausheilen mit höherer Temperatur hängt damit zusammen, dass die Implantationsschäden, die als Elektronenquelle agieren können, immer mehr ausgeheilt wurden.

Ein ähnlicher Verlauf des ungestörten Anteils ist von Lupascu et. al. [Lup96] für die Sonde ^{111}In in La_2O_3 beobachtet worden. Und auch dort wird das Modell des „after effects“ zur Erklärung herangezogen.

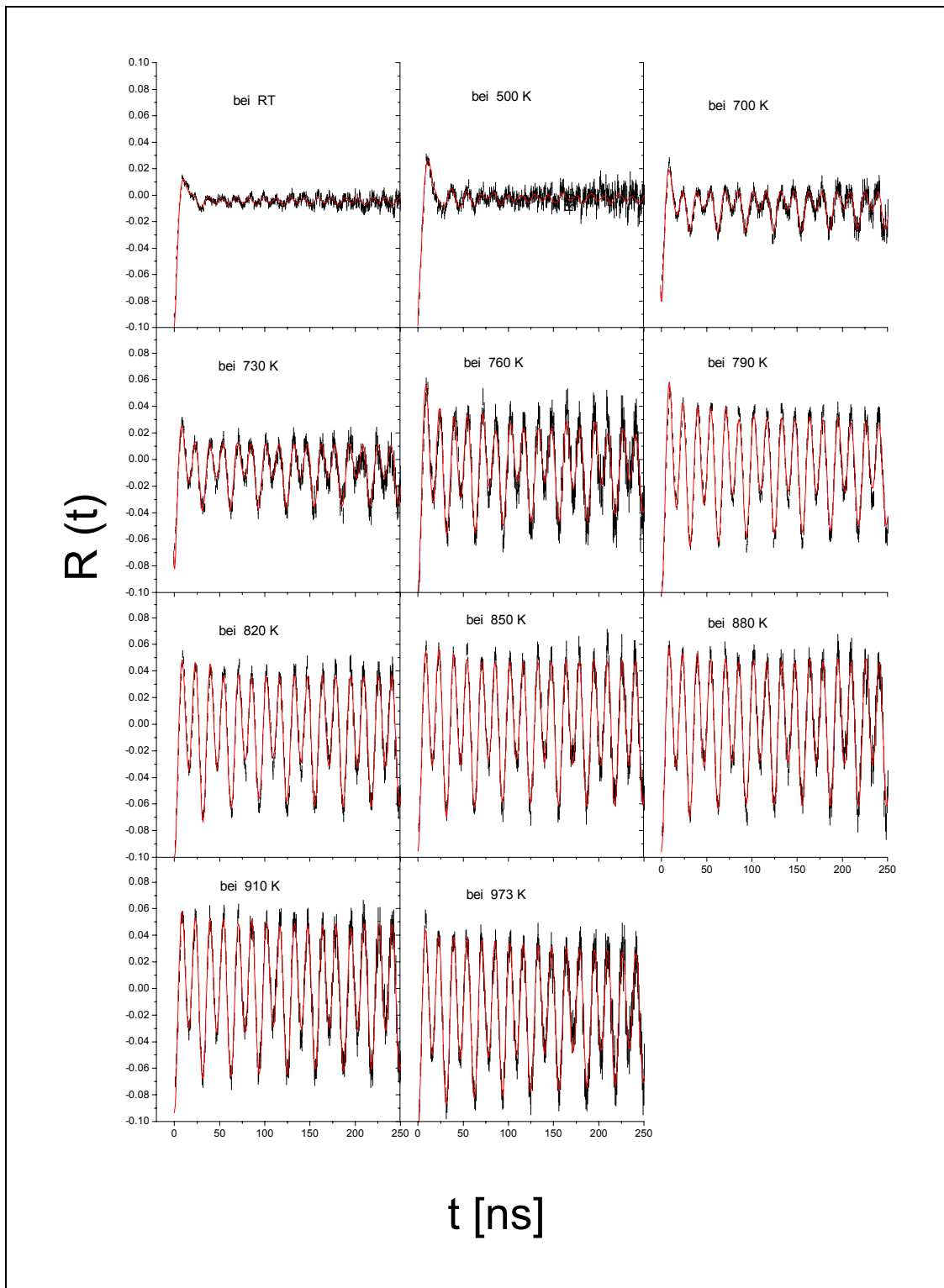
Frühere Messungen mit ^{111}In in Al_2O_3 von J. Kesten [Kes89] bei 300 K zeigen eine starke Dämpfung. Die mit relativ großen Fehlern behafteten Werte ($\nu = 208 \text{ MHz}$, $\delta = 7\%$, $\eta = 0,06$ und einer Ausheiltemperatur von 1000 K) stehen in keinem Widerspruch zu unseren Ergebnissen.

Für ^{111m}Cd nach Implantation in Al_2O_3 beobachtet Habenicht et. al. [Hab99] bei 300 K die gleichen QWW Parameter ($\nu_u = 218 \text{ MHz}$, $\delta < 1\%$, $\eta = 0$). Mit einem ungestörten Anteil von etwa 50 %. Allerdings bei einer schlechten Qualität der Probe.

Bei einer Implantation ^{111m}Cd in hochreinem Al_2O_3 erwartet man eigentlich nach einem guten Ausheilen der Probe, wovon wir bei 1000 °C ausgehen, einen fast 100 % ungestörten Anteil, da hier der Zerfall von ^{111m}Cd zu ^{111}Cd ohne den Elektroneneinfang stattfindet. Deshalb ist in Zukunft eine Messung mit ^{111m}Cd in reinem Saphir geplant.

Anhang A: Spektren des Temperprogramms

Anhang B: Spektren der temperaturabhängigen Messreihe im PAC-Ofen



Literaturverzeichnis

- [Are80] A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow, R.M. Suter; Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments; *Hyperfine Interactions*, vol. 8, (1980) 191-213
- [Bar92] N.P. Barradas; NNFIT the PAC MANual; Lissabon (1992)
- [Bie80] J.P. Biersack, L.H. Haggmark ; A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets; *Nucl. Inst. Meth. Vol. 174* (1980) 257-269
- [Bri98] R.D. Bringans ; Application of blue Laser to Printing; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 482* (1998) 1203
- [Edg99] J.H. Edgar, S.Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel; Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors; INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1999)
- [Eic98] Stefan Eichler; Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern; *Dissertation Universität Halle-Wittenberg* (1998)
- [Feu90] U. Feuser; Untersuchung defektinduzierter elektrischer Feldgradienten im Halbleiter Germanium; *Diplomarbeit Universität Bonn* (1990)
- [For93] M. Forker, W. Herz, U. Hütten, M. Müller, R. Müßeler, J. Schmidberger, D. Simon, A. Weingarten and S.C. Bedi; A furnace for high temperature perturbed angular correlation measurements; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A327* (1993) 456-462
- [Fra65] H. Frauenfelder, R.M. Steffen; in [Sig65] pp. 997-1198 (1965)
- [Ger69] E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkle, J. Braunsfurth; Quadrupole interaction of ^{181}Ta in Hf compounds; *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 311, (1969) 197-200
- [Hab99] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Neubauer, M. Uhrmacher, K.P. Lieb and the ISOLDE-Collaboration; Doping of sapphire single crystals with ^{111}In and $^{111\text{m}}\text{Cd}$ detected by perturbed angular correlation; *Hyperfine Interactions 120/121* (1999) 445-448
- [Hof99] D.M. Hofman; Werkstoffe für blaue Leuchtdioden und Laser; *Physik in unserer Zeit*, 30 Nr.2 (1999) 69

- [Keh84] K.W. Kehr; Empirical information on quantum diffusion; *Hyperfine Interaction* 17-19 (1984) 63-74
- [Kes89] J. Kesten; The electric field gradient of ^{111}Cd in an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystal; *Hyperfine Interactions* 52 (1989) 17-27
- [Kla80] R.W. Klaffky, B.H. Rose, A.N. Goland, and G.J. Dienes; Radiation-induced conductivity of Al_2O_3 : Experiment and theory; *Phys. Rev. B* 21 (1980) 3610-3634
- [Koc92] H. Koch; Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium; *Dissertation Universität Bonn* (1992)
- [Lan55] Landolt-Börnstein; Vol I/4 ed. K. H. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin (1955)
- [Leyb] Kryo-Refrigeratoren; Gebrauchsanweisung; Leybold-Heraeus GmbH
- [Lor02] K. Lorenz; Implantationsstudien an Gruppe-III-Mitride; *Dissertation Universität Bonn* (2002)
- [Lup96] D. Lupascu, S. Habenicht, K.P. Lieb, M. Neubauer, M. Uhrmacher, and T. Wenzel; Relaxation of electronic defects in pure and doped La_2O_3 observed by perturbed angular correlations; *Phys. Rev. B* 54 (1996) 871-883
- [Mar90] G. Marx; Aufbau und Test einer Kurzzeit-Temper-Anlage; *Diplomarbeit Universität Bonn* (1990)
- [Moe92] A. Möller; Aufbau und Test eines elektronischen Temperreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage-Messungen an ^{77}Br in GaAs; *Diplomarbeit Universität Bonn* (1992)
- [Mot79] N.F. Mott, E.A. Davis; *Electronic processes in non-crystalline materials*; Oxford. University Press. New York (1979)
- [Nak97] S. Nakamura, G. Fasol ; *The Blue Laser Diode*; Springer Berlin Heidelberg New York (1997)
- [Rom98] L.T. Romano; General remarks on extended defects in GaN and related materials; in [Edg99] (1998) 209-212
- [Rus01] F. Ruske; Indiumimplantation in GaN untersucht mit der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode; *Diplomarbeit Universität Bonn* (2001)
- [Sei99] O. Seifert; Persistente Photoleitfähigkeit in dünnen GaN- und AlGaIn- Schichten; *Diss. Uni Oldenburg* (1999)

- [Sha92] G. Schatz, A. Weidinger; Nukleare Festkörperphysik; (Teubner Studie-bücher) Teubner Stuttgart (1992)
- [Shu93] M. Schulz-Rojahn; Aufbau und Test eines PAC-Messofens und TDPAC-Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2 ; Diplomarbeit, Universität Bonn (1993)
- [Sie65] Ed.K. Siegbahn; Alpha- beta- and gamma-ray Spectroscopy; North-Holland Publ. Comp. Amsterdam (1965)
- [Sig69] P. Sigmund; On the number of atoms displaced by implanted ions or energetic recoilat atoms; *Appl. Phys. Lett.* 14 (1969) 114
- [Van01] A. Vantomme, S.M. Hogg, M.F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Goodman, D. Auret, K. Iakoubowski, G.J. Adriaensens, K. Jacobs, I. Moerman; Suppression of rare-earth implantationinduced damage in GaN; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 175-177, pp.148-153 (2001)
- [Wei93] A. Weingarten; Optimierung einer computerunterstützten Temperatur-regelung und Test mit Winkelkorrelationsmessungen am System $^{111}\text{In}:\text{Zn}$; Diplomarbeit, Universität Bonn (1993)
- [Yat65] M.J.L. Yates; Finite solid angle corrections; Appendix 9 in [Sie65] pp. 1691 (1965)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden, der mir diese Arbeit ermöglicht hat. Ohne sein Interesse und tatkräftige Unterstützung bei experimentellen Problemen und bei der Interpretation der Messergebnisse wäre diese Diplomarbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Außerdem danke ich Ihn für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit bedanke ich mich sehr bei Herrn Prof. M. Forker.

Der Arbeitsgruppe Vianden danke ich für die tolle Aufnahme und das angenehme Arbeitsklima.

Dabei danke ich Florian Ruske herzlich für die gelungene Einführung in der Techniken zur Probenpräparation und Messung. Ein besonderes Dankeschön gilt Ronan Nédélec, der nicht nur bei der Behebung unzähliger Computerprobleme eine große Hilfe war, sondern stets ein offenes Ohr hatte. Bei Jörn Bartels und Genene Tessema Mola bedanke ich mich für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Ich danke dem Team des Bonner Isotopenseparators, ohne das diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Mein Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Eversheim und ganz besonders Sigggi und Albert, die nicht nur viel Zeit und Kraft in die zahlreiche Implantationen investierten und bei technischen Fragen mit Rat und Tat zur Seite standen, sondern auch für jeden Spaß zu haben sind.

Den vielen Helfern in der feinmechanischen und elektrischen Werkstätten und in den Sekretariaten danke ich von ganzem Herzen.

Mein besonderer Dank gebührt meiner Familie und meinen Freunden, die diese Arbeit auf ihre Weise unterstützten und für die notwendige Ablenkung sorgten. Meinen Eltern, aber vor allem meiner Frau Katharina und den Kindern Waldemar und Carina danke ich dafür, dass sie immer für mich da sind und durch ihre Unterstützung mir es leichter gemacht haben, mich auf das Studium zu konzentrieren.

Allen anderen, die mich im privaten und universitären Bereich auf die eine oder andere Weise unterstützt und motiviert haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Auch wenn Eure Namen hier nicht stehen, ist Eurer Beitrag nicht unvergessen.