

Diplomarbeit in Physik

# **Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO<sub>2</sub>**

vorgelegt von

**Michael Steffens**

aus Mayen

Oktober 2007

angefertigt im

Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

**Referent:** Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden

**Koreferent:** Prof. Dr. Karl Maier

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

Bonn, den 27.10.2007

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Einleitung</b>	<b>i</b>
<b>1 HfO<sub>2</sub> als Gate-Dielektrikum</b>	<b>1</b>
1.1 Kristallstruktur von HfO <sub>2</sub>	1
1.2 Herstellung von HfO <sub>2</sub> -Filmen	3
<b>2 <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math> - Winkelkorrelation (PAC)</b>	<b>5</b>
2.1 Die lokale Sondenumgebung	5
2.2 Theoretische Grundlagen der PAC	6
2.2.1 Die Winkelkorrelation	7
2.2.2 Die ungestörte Winkelkorrelation	7
2.2.3 Die gestörte Winkelkorrelation	9
2.3 Experimentelle Grundlagen	11
2.3.1 Die $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz	11
2.3.2 Die PAC-Sonde <sup>181</sup> Hf	12
2.3.3 Analyse der Messdaten	13
<b>3 Probenpräparation</b>	<b>17</b>
3.1 Beschreibung der Proben	17
3.2 Herstellung der PAC-Sonde <sup>181</sup> Hf	18
3.3 Messungen zum Ausheilverhalten in Rohrofen und RTA	20
3.4 Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen	21
<b>4 Messungen an Hafniumdioxid-Pulver</b>	<b>23</b>
4.1 Temperprogramm	23
4.2 Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen	26
<b>5 Messungen an Hafniumoxid-Filmen</b>	<b>31</b>
5.1 Orientierungsmessungen	31
5.2 Messungen mit der Probe AL900 (ALCVD, 900°C)	32
5.2.1 Ausheilverhalten der Probe AL900	32
5.2.2 Temperaturabhängige Messungen	35
5.3 Messungen mit der Probe AL500 (ALCVD, 500°C)	37
5.3.1 Ausheilverhalten von AL500	37
5.3.2 Temperaturabhängige Messungen	39
5.4 Messungen mit der Probe MO500 (MOCVD, 500°C)	41

5.4.1	Ausheilverhalten der Probe MO500 . . . . .	41
5.4.2	Temperaturabhängige Messungen an der Probe MO500 . . . . .	41
5.5	Messungen mit thermisch nicht nachbehandelten HfO <sub>2</sub> /(100)Si-Proben . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Vergleich der Messergebnisse</b>	<b>49</b>
6.1	Sondenatome in monokliner Gitterumgebung . . . . .	49
6.2	Sonden in anderen Gitterumgebungen . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>57</b>
<b>A</b>	<b>PID-Control: Ein Temperaturregler für den PAC-Ofen</b>	<b>59</b>
<b>B</b>	<b>Tabellen</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b>PID-Control CD-ROM</b>	<b>79</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>85</b>

---

# Einleitung

---

Seit vierzig Jahren ist der Trend ungebrochen, dass die Anzahl Transistoren pro Prozessor bzw. allgemeiner pro Fläche mit einer Verdopplung alle 18 Monate exponentiell anwächst. Dies wurde bereits 1965 von Gordon E. Moore erkannt bzw. prognostiziert (damals allerdings noch optimistisch mit einer jährlichen Periode) [Moor65]. Diese Aussage ist seitdem als Mooresches Gesetz bekannt. Die Bezeichnung „Gesetz“ ist dabei nicht aus physikalischer Sicht zu sehen, sondern vielmehr als Faustregel. Es handelt sich dabei nicht nur um eine empirische Beobachtung, denn die Forschung und Entwicklung wird dahingehend forciert, dass dieses „Gesetz“ auch zukünftig eingehalten werden kann.

Ermöglicht wird dies durch die gezielte Reduktion der Größe des wichtigsten aktiven Bauelements, dem MOSFET (Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor). Infolge dieses, Skalierung genannten, Prozesses war es mit der MOS-Technologie möglich, Schaltelemente für die verschiedensten Anwendungsgebiete zu günstigen Preisen, bei gleichzeitig stetig anwachsender Leistungsfähigkeit herzustellen. Dies führte zu der rasanten Verbreitung von Heim- und Bürocomputern und zu einem Vordringen der Mikroelektronik in alle Lebensbereiche und wird mittlerweile mit dem Schlagwort „digitale Revolution“ bezeichnet.

Bis heute wird amorph gewachsenes  $\text{SiO}_2$  als Gate-Dielektrikum in MOSFETs eingesetzt. Dieses stellt einen sauberen, thermisch stabilen Kontakt mit Silizium her. Es erreicht mit einer großen Bandlücke von 9 eV hervorragende isolierende Eigenschaften zwischen der Gate-Elektrode und dem p-dotierten Substrat des MOSFETs. Im Zuge der Skalierung des MOSFET wurde die Dicke dieser Oxidschicht immer weiter reduziert. Momentan beträgt diese ca. 1,4 nm. Eine so dünne Schicht erhöht jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass Leitungselektronen diese Barriere durchtunneln können. Ein dauerhafter Tunnelstrom erhöht jedoch den Energieverbrauch des Bauteils immens. Zudem können in Folge des Elektronenflusses dauerhafte Belastungen entstehen, welche die Eigenschaften des MOSFETs beeinträchtigen können.

Eine weitere Verkleinerung der Oxidschichtdicke würde die Kapazität zwischen Gate und Substrat erhöhen. Eine höhere Kapazität hat in diesem Fall zur Folge, dass der MOSFET mit gleichen Schalteigenschaften bei einer geringeren Spannung arbeiten kann. Gleichzeitig würde der Tunnelstrom aber stark ansteigen und damit auch der Energieverbrauch. Dies wäre für mobile Endgeräte untragbar, weil sie auf einen möglichst geringen Energieverbrauch angewiesen sind.

Ein Anstieg der Kapazität erfolgt allerdings auch durch Erhöhung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  des Gate-Oxids. Zudem kann bei einem genügend großen  $\epsilon_r$  die Oxidschichtdicke wieder vergrößert werden. Mit einem dickeren Dielektrikum wird gleichzeitig der Tunnelstrom um bis zu  $10^3$  abgesenkt. Soll die Entwicklung dem durch das Mooresche Gesetz gegebenen Pfad folgen, muss daher ein alternatives Material mit hoher dielektrischer Konstante gefunden werden.

Als möglicher Nachfolger hat sich in jüngster Zeit Hafniumdioxid etabliert. Eine Serienproduktion von Prozessoren unter Verwendung der HfO<sub>2</sub>-Technik ist bereits bei einem großen Chip-Hersteller in Planung. Dennoch sind die Eigenschaften dieses Materials noch nicht vollständig erforscht und verstanden.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten von HfO<sub>2</sub> mit der kernphysikalischen Methode der gestörten  $\gamma - \gamma$ -Winkelkorrelation. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der lokalen Umgebung des Hafniums und dem Einfluss thermischer Behandlung auf die Kristallstruktur dieser dünnen Filme.

Im ersten Kapitel sollen kurz die hier relevanten Materialeigenschaften aufgezeigt werden. Das zweite Kapitel widmet sich der verwendeten Messmethode und das dritte Kapitel der Herstellung und Präparation der Proben, sowie einer Beschreibung der vorgenommenen Messschritte. An polykristallinem, pulverförmigen und reinen HfO<sub>2</sub> werden Referenzmessungen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Kapitel 4 dargestellt. In Kap. 5 wird die Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten von HfO<sub>2</sub> untersucht. Dazu stehen Proben aus verschiedenen epitaktischen Herstellungsmethoden zur Verfügung. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5 werden gemeinsam im Kapitel 6 diskutiert.

---

# 1 HfO<sub>2</sub> als Gate-Dielektrikum

---

In diesem Kapitel werden einige Eigenschaften des untersuchten Materials, sowie dessen Herstellung in Form dünner Schichten vorgestellt. Dabei sollen jene Eigenschaften im Vordergrund stehen, die im Rahmen dieser Arbeit qualitativ erfasst werden können.

Hauptaugenmerk soll auf der lokalen Umgebung des Hafniums in dünnen Filmen von HfO<sub>2</sub> liegen. Ein näheres Eingehen auf die elektronischen Eigenschaften einer HfO<sub>2</sub>/(100)Si-Struktur würde die Grenzen dieses Kapitels und dieser Arbeit übersteigen. In der Literatur finden sich u.a. bei [Robe06], [Triy06] und [Wilk01] Übersichtsartikel, die auf die Eigenarten speziell hergestellter und behandelter Filme eingehen, sowie allgemein auf die Anforderungen an diese. Eine Übersicht über die wichtigsten dort vorgestellten Materialeigenschaften ist in Tab.(1.1) dargestellt.

## 1.1 Kristallstruktur von HfO<sub>2</sub>

Die Kristallstruktur von Hafniumoxid bei Raumtemperatur ist jene monoklinen Baddeleyits (Zirkonerde), einem natürlich vorkommenden Mineral des Zirconiumdioxids. Dessen Struktur ist bekannt und bis auf kleine Korrekturen für die ionischen Hf–O - Bindungslängen und -winkel auf die Struktur des HfO<sub>2</sub> übertragbar.

Eine Einheitszelle des Kristalls beinhaltet vier Moleküle HfO<sub>2</sub> (Abb.(1.1)) und besitzt die Gitterparameter  $a = 0,51170(1)$  nm,  $b = 0,51754(2)$  nm,  $c = 0,52915(2)$  nm. Der von 90° abweichende Winkel ist mit  $99,216(2)^\circ$  der Winkel  $\beta$  [Hann85].

Ein Hf-Atom ist im Gitter von sieben Sauerstoffatomen umgeben. Vier davon, in der Literatur  $O_{II}$ -Atome genannt, bilden dabei derart eine Ebene, dass ihre relative Lage zum Hf einer halben Einheitszelle eines kubischen Gitters entspräche. Die übrigen drei  $O_I$  befinden sich nahezu in einer Ebene parallel zur  $O_{II}$ -Ebene. Die Hf–O - Bindungslängen liegen

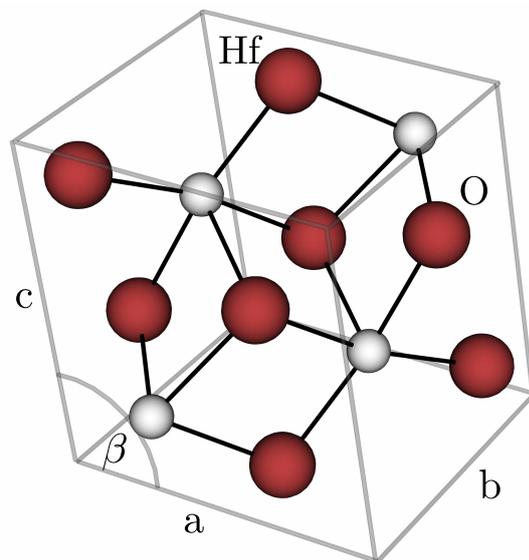


Abbildung 1.1: Die Einheitszelle der monoklinen Phase Hafniumdioxids beinhaltet vier Moleküle HfO<sub>2</sub>. Der Kristall wird dabei mit den Gitterparametern  $a = 0,51170(1)$  nm,  $b = 0,51754(2)$  nm und  $c = 0,52915(2)$  nm aufgespannt, wobei der Winkel  $\beta$  zwischen  $a$  und  $c$   $99,216^\circ$  beträgt.

dabei im Bereich von 0,203-0,217 nm für die O<sub>I</sub> und von 0,215-0,228 nm für die O<sub>II</sub>. Der kleinste Abstand zwischen zwei Hf-Atomen liegt bei ca. 0,27 nm. Die Differenzierung zwischen den beiden Lagen des Sauerstoffs wird dadurch weiter motiviert, dass die O<sub>I</sub> von drei nächsten Nachbarn Hafnium, die O<sub>II</sub> hingegen von vier umgeben sind [Cho06] [Luth98] [Smit65].

Die thermische Expansion der monoklinen Struktur erfolgt anisotrop. Über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C erfahren die Gitterparameter a und c eine Vergrößerung von 0,8-1%, während b nur um 0,3% zunimmt [Pati69]. Bei höheren Temperaturen (unter Normaldruck) wird die Struktur des HfO<sub>2</sub> von mehreren Phasentransformationen bestimmt :



In den tetragonalen und kubischen Phasen ist Hafnium achtfach koordiniert, Sauerstoff liegt in nunmehr vierfacher Koordination vor. Der Übergang vom Monoklinen zum Tetragonalen ist dabei martensitischer Natur. Der Übergang findet also diffusionslos durch eine Lageveränderung in Bruchteilen der Atomabstände verbunden mit einer Scherung der Struktur statt. Die tetragonale Phase entspricht dann einer leicht deformierten CaF<sub>2</sub>-Struktur [Cara88] [Teuf62]. Diese Phasenübergänge spielen sich zwar in einem Temperaturbereich ab, der deutlich über dem Messbereich in dieser Arbeit liegt und sollten daher für pulverförmiges HfO<sub>2</sub> keine Rolle spielen. Für nanokristallines HfO<sub>2</sub> in Form dünner Schichten, mit Korngrößen bis zu ca. 25nm finden sich in der Literatur jedoch Berichte darüber, dass sich schon bei mit deutlich niedrigeren Temperaturen hergestellten Filmen (ca. 500°C) stabile Phasen tetragonalen, kubischen oder sogar von unter Normaldruck instabilen orthorhombischen HfO<sub>2</sub> ausbilden können, die zudem dann auch bei Raumtemperatur stabil bleiben. [Aari99] [Mano02] [Modr06] [Rita94]

Gitterparameter	a [Å]	5,1170(1)	[Hann85]
	b [Å]	5,1754(2)	
	c [Å]	5,2915(2)	
	β [°]	99,216(2)	
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]		
Bandlücke	E <sub>g</sub> [eV]	5,6-5,7	[Afan02] [Pere07]
Brechungsindex	n	2,1	[Balo77] [Rita94]
Dielektrizitätskonstante	ε	22-25	[Balo77] [Robe06]

Tabelle 1.1: Zusammenstellung einiger physikalischen Eigenschaften von monoklinem Hafniumdioxid.

## 1.2 Herstellung von HfO<sub>2</sub>-Filmen

Bei der Herstellung eines dünnen Films von HfO<sub>2</sub> auf einem Substrat wie z.B. dem hier verwendeten Silizium, liegt die Zielsetzung auf einer möglichst umfassenden Kontrolle des Filmwachstums. Da die elektronischen Eigenschaften eines HfO<sub>2</sub>-Films wesentlich von Faktoren wie Schichtdicke, Kristallisation, Größe der entstehenden Körner, sowie Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht abhängen, eignet sich eine Oxidation metallischen Hafniums nicht zur Herstellung eines solchen Films. Eine Übersicht über zur Verfügung stehender Herstellungsprozesse wird aus [Robe06] übernommen und ist in Tab.(1.2) dargestellt. Die Eignung wurde bezüglich diverser Eigenschaften des Endproduktes vom Autor der Veröffentlichung in willkürlichen Einheiten eingeschätzt. Da die in dieser Arbeit diskutierten Proben mit der Methode der CVD hergestellt wurden, soll auf diese als einzige näher eingegangen werden.

Die Vorteile der chemischen Gasphasenepitaxie (chemical vapor deposition - CVD) liegen in einer besonders gut kontrollierbaren Wachstumsgeschwindigkeit, die es erlaubt Filme mit Dicken deutlich unter 10 nm herzustellen. Der Kontakt zur Trägersubstanz wird dabei sehr gleichmäßig und sauber hergestellt. Das Verfahren basiert auf einem Prozesszyklus in dem zunächst eine flüchtige Metallverbindung auf dem Substrat adsorbiert und im weiteren Verlauf oxidiert wird. Je nachdem um welche dieser sogenannten Prekursoren es sich handelt, unterscheidet man zwischen ALCVD (atomic layer CVD, auch atomic layer deposition, ALD) wenn ein Chlorid (hier: Hafniumtetrachlorid, HfCl<sub>4</sub>) oder MOCVD (metal organic CVD) wenn eine organische Metallverbindung als Hafniumquelle verwendet wird (hier: Tetrakis-diethyl-amino-hafnium). Die Oxidation findet bei der ALCVD mit Wasserdampf und bei der MOCVD mit molekularem Sauerstoff statt. [Afan04, Stes03]

**ALCVD:** Während bei anderen CVD-Prozessen (siehe MOCVD) die beiden verwendeten Gase simultan in die Kammer eingelassen werden und dann sowohl miteinander als auch mit der Substratoberfläche reagieren, werden die beiden Komponenten bei der ALCVD abwechselnd in zwei Schritten verwendet. (Abb.(1.2))

Im ersten Schritt adsorbiert ein Hafnium-haltiges Gas (z.B. HfCl<sub>4</sub>) an der Oberfläche des Substrates, die deutlich kühler als die Gasphase ist, und passt sich in seinem Aufbau dessen Gitterstruktur an. Eine Reaktion mit eventuell noch vorhandenen Hydroxylgruppen (-OH) entfernt unter Bildung von gasförmigem HCl schon einige der Liganden. Im zweiten Schritt wird Wasserdampf in die Kammer eingelassen, was zu einer Oxidation des Hafniums führt und so eine

	Abdeckung der Fläche	Reinheit	Defekte	dünne Schichten	Große Fläche
Sputtern	+	++	-	0	++
metallische Oxidation	+	++	+	++	+
MOCVD	++	+	++	++	+++
ALCVD	+++	+	++	+++	+++

Tabelle 1.2: Verfahrensübersicht zur Herstellung dünner Filme mitsamt deren Stärken und Schwächen ausgedrückt in willkürlichen Einheiten (aus [Robe06])

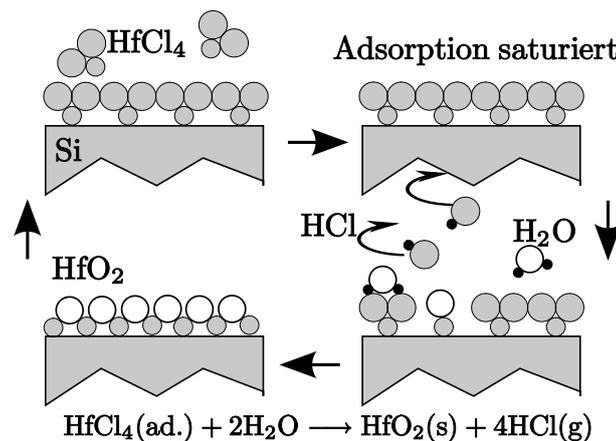


Abbildung 1.2: Schematischer Ablauf des Kreisprozesses bei der Herstellung dünner Schichten mit der ALCVD-Methode. Der Zyklus besteht aus zwei Schritten: im Ersten wird unter Einlassen von HfCl<sub>4</sub> in die Epitaxiekammer Hafnium an der Oberfläche adsorbiert, im zweiten Schritt wird durch Einlassen von Wasserdampf dieses gezielt oxidiert. In jedem Zyklus wächst so eine Monolage HfO<sub>2</sub>. (nach [Robe06])

Monolage HfO<sub>2</sub> an der Oberfläche zurücklässt. Nach jedem dieser beiden Schritte wird die Kammer evakuiert und mit einem neutralen Gas (z.B. Ar) gespült, um nicht mehr benötigte flüchtige Reaktionsprodukte zu entfernen. Danach wiederholt sich dieser Zyklus.

Die Deposition findet bei einer Temperatur von ca. 300°C statt. Bei dieser Temperatur erreichen die optischen Eigenschaften des Materials, bedingt durch eine geringe Oberflächenrauigkeit, ihr Optimum. Bei 300°C gewachsene Filme sind laut Literatur für Filmdicken bis 25 nm amorph, dickere Schichten zeigen polymorphe Strukturen [Aari99].

Dieses schrittweise Aufwachsen des Films durch Monolagen ermöglicht eine genaue Kontrolle des Filmwachstums, insbesondere der Dicke. Die Wachstumsgeschwindigkeit und die erzielbaren Schichtdicken sind dadurch allerdings begrenzt.

**MOCVD:** Bei diesem Verfahren werden die Reaktanden simultan in die Epitaxiekammer eingelassen. Die Gase diffundieren an die Substratoberfläche, wo die eigentliche Reaktion und der Einbau in den Kristall stattfindet. Der Ablauf der Reaktion wird dabei durch einen starken Temperaturgradienten gesteuert. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird dabei abhängig von der Umgebungstemperatur von verschiedenen Faktoren limitiert: bei geringen Temperaturen limitiert eine langsame Dekomposition der Reaktanden an der Substratoberfläche das Wachstum. Dies geschieht bei höheren Temperaturen hinreichend schnell, was zu einem Anstieg der Wachstumsrate führt. Der begrenzende Faktor ist dann die Diffusion weiterer Reaktanden zur Oberfläche. Bei noch höheren Temperaturen verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit wieder, da schon in der Gasphase unerwünschte Vorreaktionen verstärkt stattfinden können. Diese machen das Aufstellen einer Nettoreaktionsformel schwierig.

In der Regel findet die Deposition bei ca. 500°C statt, dies führt dazu, dass die Filme schon nach Herstellung in einem meist monoklinen, polykristallinen Zustand vorliegen [Balo72, Balo77].

---

## 2 $\gamma-\gamma$ - Winkelkorrelation (PAC)

---

Dieses Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit verwendete Messmethode, die gestörte  $\gamma-\gamma$ -Winkelkorrelation (engl. „Perturbed Angular Correlation“, PAC).

Die PAC soll hier kurz beschrieben und die zugrundeliegende Theorie kurz umrissen werden, detailliertere Beschreibungen finden sich u.a. in [Frau65], [Butz89] und [Scha97].

### 2.1 Die lokale Sondenumgebung

Befindet sich ein Atomkern in einer Probe, so ist er von den umgebenden Kernen und den Ladungsverteilungen der Elektronen einem elektrischen Potential  $\Phi(\vec{r})$  ausgesetzt. Zur Berechnung der Energie  $E = \int \Phi(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r$  des Kerns mit Ladungsdichte  $\rho(\vec{r})$  kann die Reihenentwicklung dieses Potentials verwendet werden. In nullter Ordnung ist die Wechselwirkung des Potentials mit der Ladung, also die Coulomb-Energie, für alle Isotope konstant. Die erste Ordnung, die Wechselwirkung des Dipolmoments mit dem elektrischen Feld, verschwindet, da Kerne keine statischen Dipolmomente besitzen. Erst die zweite Ordnung der Entwicklung beinhaltet Informationen über die kristallographische und elektronische Umgebung des Kerns. Sie beschreibt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit der zweiten Ableitung des Potentials am Kernort, dem Gradienten des elektrischen Felds:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \underbrace{\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{r}=0}}_{\Phi_{ij}} \int \rho(\vec{r}) x_i x_j d^3r \quad (2.1)$$

$\Phi_{ij}$  ist ein symmetrischer Tensor 2-ter Stufe, der sich durch eine Hauptachsentransformation auf Diagonalform bringen lässt.  $E^{(2)}$  kann dann mit  $r^2 = \sum_i x_i^2$  geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{6} \sum_i \overbrace{\Phi_{ii}}^{=0} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r + \frac{1}{2} \sum_i \Phi_{ii} \int \rho(\vec{r}) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3r \\ &= \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Unter der Annahme, dass sich keine zum Feldgradienten beitragende Ladung am Ort des beobachteten Kerns befindet, muss das Potential der Laplace-Gleichung genügen  $\Delta\Phi = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  und somit der Tensor  $V_{ii}$  des elektrischen Feldgradienten (EFG) spurfrei sein. Der zweite Term, die elektrische Quadrupolwechselwirkung  $E_q$ , kann durch den Tensor des

Kernquadrupolmoments dargestellt werden ( $Q_{ii} = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) d^3r$ ). Da das Potential antiproportional zum Abstand von der Ladungsquelle ist, fällt der EFG mit der dritten Potenz des Abstandes. Die Wechselwirkung mit dem Kernquadrupolmoment ist deshalb stark lokalisiert. Diese Begrenzung auf die nächste Umgebung des Kerns birgt den Vorteil, dass die Wechselwirkung mit dem EFG sensitiv auf verschiedene Ladungskonfigurationen in Kernnähe reagiert. Die Anwesenheit von Defekten, wie z.B. eine Vakanz, ein interstitielles Gitteratom oder eine Verunreinigung, in der Sondenumgebung ändert das elektromagnetische Feld und erzeugt eine für den Defekt spezifische Änderung des EFG [Wich83].

Die Poisson-Gleichung in Kombination mit der Diagonalisierbarkeit des EFG impliziert, dass der EFG nur zwei voneinander unabhängige Parameter besitzt. Bezeichnet man die Diagonaleinträge des EFG dahingehend, dass gilt  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ , sind diese beiden Parameter  $V_{zz}$  und der Asymmetrieparameter  $\eta$ , der die Abweichung des EFG von einer Axialsymmetrie um  $V_{zz}$  angibt:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.3)$$

Damit ist  $\eta$  per Definition auf den Wertebereich  $0 \leq \eta \leq 1$  festgelegt, wobei der EFG axialsymmetrisch um  $V_{zz}$  ist wenn  $\eta = 0$ . Besitzt der EFG sogar kubische Symmetrie verschwindet nicht nur  $\eta$  sondern auch  $V_{zz}$ , ein EFG existiert dann nicht. Bei niedrigerer Symmetrie (rhombischer EFG) ist  $\eta > 0$ , der EFG und damit auch die Wechselwirkung richtungsabhängig bezüglich  $V_{zz}$ . Gelingt es nun, bei einem Ensemble von Kernen die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Feldgradienten messen zu können, erhält man eine statistische Erhebung über die Gitter- und Defektstrukturen in dem Festkörper in dem sich diese Kerne befinden. Liegen verschiedene nicht äquivalente Sondenumgebungen vor, äußert sich das im Auffinden mehrerer die Wechselwirkung des Ensembles beschreibenden EFGs. Ändert sich der EFG von Kernort zu Kernort nur leicht, evtl. aufgrund des Rückstoßes den der Kern bei  $\gamma$ -Emission erfährt [Matt63], findet man eine Lorentz-förmige Verteilung der EFG [Alve01].

Die gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC), welche im folgenden näher beschrieben werden soll, ist in der Lage die Hyperfeinwechselwirkung eines in die Probe eingebrachten, unter  $\gamma$ -Emission zerfallenden radioaktiven Kerns mit den EFG in der Probe, in messbare Größen zu fassen.

## 2.2 Theoretische Grundlagen der PAC

Während im vorigen Abschnitt die zu messenden Größen und Situationen erläutert sind, soll in diesem Abschnitt auf eine dafür sehr gut geeignete und für diese Arbeit verwendete Messmethodik eingegangen werden.

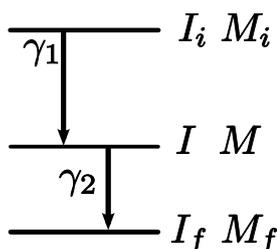


Abbildung 2.1: In der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade folgt auf den Zerfall aus dem Zustand  $|I_i, M_i\rangle \rightarrow |I, M\rangle$  mit einer endlichen Lebensdauer  $\tau$  der Zerfall  $|I, M\rangle \rightarrow |I_f, M_f\rangle$ . Die Besetzung der Anfangszustände  $M_i$  wird vom Boltzmann-Faktor  $e^{-E(M_i)/kT}$  bestimmt, und da  $E(m_i) \ll kT$ , sollten bei Raumtemperatur ohne externes Feld alle  $M_i$  gleich bevölkert sein.

### 2.2.1 Die Winkelkorrelation

Zerfällt ein Kern durch  $\gamma$ -Emission aus einem angeregten Anfangszustand, charakterisiert durch den Kernspin  $I_i$  und die magnetische Quantenzahl  $M_i$ , in einen Zustand mit  $I$  und  $M$ , besitzt die emittierte Strahlung eine definierte Abstrahlcharakteristik bezüglich des Kernspins. Sie ist gegeben durch den Drehimpuls  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$  des emittierten  $\gamma$ . Die möglichen Übergänge sind dabei durch die folgenden Auswahlregeln limitiert [Mayer84]:

$$|I_i - I| \leq l \leq I_i + I \quad m = M_i - M \quad (2.4)$$

Bei der Entwicklung des Strahlungsfeldes nach Multipoltermen ergibt sich, dass jeder dieser möglichen Übergänge eine definierte Raumwinkelverteilung der emittierten Strahlung bezüglich des Kernspins  $I$  hat, darstellbar durch die normierten Vektorkugelfunktionen  $X_{lm}$  (Abb.(2.2)) [Jack02]. Da die Kernspins ohne Wirken eines äußeren Feldes jedoch zufällig ausgerichtet sind, ist die Emissionswahrscheinlichkeit der  $\gamma$  für alle Richtungen gleich, die Emission erfolgt isotrop. Stellt der Endzustand dieses Zerfalls nur einen Zwischenzustand, also den Anfangszustand für einen weiteren  $\gamma$ -Zerfall in einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade dar, so sind die Winkelcharakteristiken des ersten und zweiten  $\gamma$  miteinander korreliert.

Ohne Kenntnis der Emissionsrichtung des ersten  $\gamma$  erscheint auch das zweite räumlich isotrop. Anders sieht es jedoch aus, wenn die Richtung von  $\gamma_1$  bekannt ist, z.B. weil es in einer beliebigen Richtung  $\vec{k}_1$  detektiert wurde. Dann kann für  $\gamma_2$  wieder eine Richtungsabhängigkeit bezüglich der durch  $\vec{k}_1$  vorgegebenen Achse festgestellt werden.

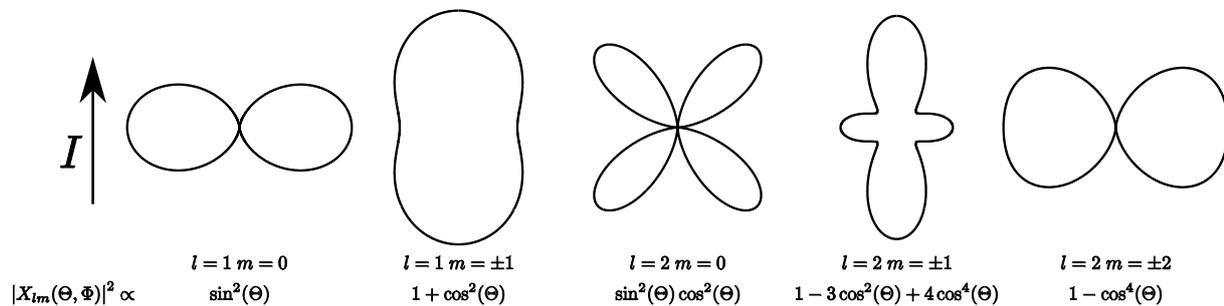


Abbildung 2.2: Darstellung der Winkelverteilung  $|X_{lm}|^2$  elektromagnetischer Strahlung für verschiedene Werte von  $l$ ,  $m$

### 2.2.2 Die ungestörte Winkelkorrelation

Die in Abb.(2.1) dargestellte Situation zweier aufeinanderfolgender  $\gamma$ -Übergänge kann beschrieben werden unter Zuhilfenahme von Übergangsamplituden der Emission von  $\gamma_1$  in eine beliebige Richtung  $\vec{k}_1$  und von  $\gamma_2$  nach  $\vec{k}_2$  (Abb. (2.3)):

$$\langle I, M, \vec{k}_1 | \mathcal{H}_1 | I_i, M_i \rangle := \langle M | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle ; \quad \langle I_f, M_f, \vec{k}_2 | \mathcal{H}_2 | I, M \rangle := \langle M_f | \mathcal{H}_1 | M \rangle$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass beim Kernzerfall  $\gamma_1$  in den Raumwinkel  $d\Omega_1$  um die Richtung  $\vec{k}_1$  und  $\gamma_2$  in  $d\Omega_2$  um  $\vec{k}_2$  emittiert wird, ist gegeben durch  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)d\Omega_1d\Omega_2$  mit der Winkelkorre-

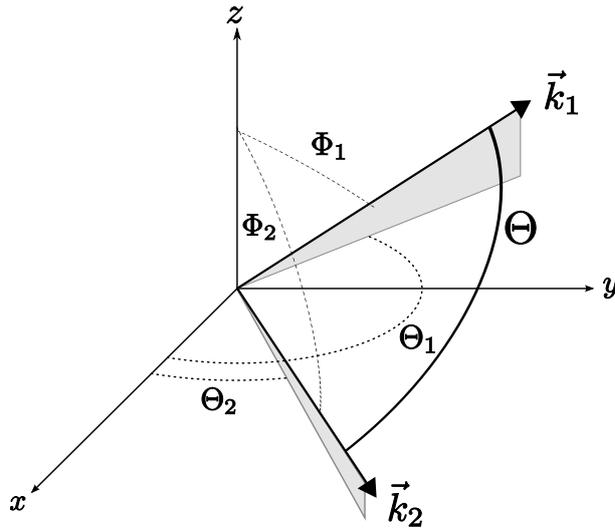


Abbildung 2.3: Beim Durchlaufen der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade werde  $\gamma_1$  in eine beliebige Richtung  $\vec{k}_1$  und  $\gamma_2$  in beliebige Richtung  $\vec{k}_2$  emittiert. Die Winkelkorrelation  $W(\Theta)$  ist dann durch den relativen Winkel  $\Theta$  zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  gegeben. Die Wahl des Koordinatensystems ist dabei willkürlich, mit der Ausnahme das der emittierende Kern im Ursprung zu finden sein muss.

lationsfunktion  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ .

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = e^{-t/\tau} \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | \mathcal{H}_2 | M \rangle \langle M | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Der Vorfaktor  $e^{-t/\tau}$  ergibt sich aus dem radioaktiven Zerfall des Mutterkerns mit der Lebensdauer  $\tau$ . Dieser bevölkert den Anfangszustand des ersten  $\gamma$  der Kaskade. Gemäß dem Boltzmann-Faktor  $e^{-E(M_i)/kT}$  sollten ohne äußeres Feld alle  $M_i$  des Anfangszustandes aufgrund der Energieentartung gleich wahrscheinlich besetzt sein. Die gleiche Entartung tritt auch im Zwischenniveau auf. Da die Zustände hier zudem nicht unterscheidbar sind, wird zur Bildung von  $W(\Theta)$  über diese Zustände kohärent summiert. Die Summation über Anfangs- und Endzustand erfolgt inkohärent. Dies gilt auch für die Polarisierung  $\sigma_i$  der  $\gamma$ . Diese ist prinzipiell messbar, jedoch nicht mit den Mitteln der PAC. Deshalb taucht die Polarisierung im folgenden nicht mehr gesondert auf, die Summation darüber sei schon geschehen. Durch Berechnung der auftretenden Matrixelemente und Ausführung der Summation kann der Ausdruck weiter vereinfacht werden [Frau65]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_k A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.6)$$

Der Summationsindex  $k$  nimmt dabei gerade Werte mit folgender Bedingung an [Stef75]:

$$\begin{aligned} 0 \leq k \leq \text{Min}[2I, \text{Max}(2l_1, 2l'_1), \text{Max}(2l_2, 2l'_2)] & \quad \text{für gemischte Übergänge} \\ 0 \leq k \leq \text{Min}(2I, 2l_1, 2l_2) & \quad \text{für reine Multipolübergänge} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Summation über ausschließlich gerade Werte von  $k$  ist eine Folge der Paritätserhaltung beim  $\gamma$ -Zerfall. Die Legendre-Polynome  $P_k(\cos \theta)$  folgen aus der Parametrisierung der Winkelverteilungen mit Kugelflächenfunktionen. Die  $A_k(i)$  sind Koeffizienten, die nur von den Spins und Multipolaritäten der Übergänge abhängen. Durch die Korrelation der Übergänge können sie zu einem Faktor zusammengezogen werden,  $A_{kk}$ . Die  $l_i$  bezeichnen die Multipolaritäten im Falle gemischter Übergänge. Da die  $M$ -Zwischenniveaus rein statistisch besetzt werden, ist das Endergebnis von ihnen unabhängig. In dieser Arbeit wird als Sondenkern ausschließlich  $^{181}\text{Hf}$  mit  $I = 5/2$  verwendet.  $k$  nimmt keine Werte größer als 4 an.

### 2.2.3 Die gestörte Winkelkorrelation

Bei der Betrachtung der ungestörten Winkelkorrelation geht man davon aus, dass der Zwischenzustand der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade eine hinreichend kurze Lebensdauer aufweist. Besitzt der Zwischenzustand der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade eine endliche Lebensdauer  $\tau$  (z.B. jener des  $^{181}\text{Hf}$  mit  $t_{1/2} = 10.8$  ns), so kann in diesem Zustand eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem am Sondenort herrschenden elektrischen Feldgradienten oder Magnetfeld eintreten. Diese Wechselwirkung stellt eine Störung des Zwischenzustandes dar, ausgedrückt durch einen Zeitentwicklungoperator  $\Lambda(t)$ . Dieser bewirkt eine Umbesetzung der  $M$ -Unterzustände des Zwischenlevels. Der Zerfall aus dem Zwischenzustand mit  $\gamma_2$  erfolgt dann aus einem anderen als dem Endzustand der  $\gamma_1$ -Emission.

$$|M_1\rangle \rightarrow \Lambda(t)|M_1\rangle = |M_2\rangle$$

Bedient man sich eines semi-klassischen Bildes, so ist der Kernspin des Zwischenzustandes einem Drehmoment durch den EFG ausgesetzt, was zu einer Präzession des Kerns um dessen Symmetrieachse und somit zu einer sich ändernden Winkelkorrelation führt (Abb.(2.5)). Im (hier nicht vorliegenden) Fall der Wechselwirkung mit einem Magnetfeld, ist die Präzessionsfrequenz die Larmor-Frequenz. Dieses Bild kann nur im Falle einer zeitunabhängigen, statischen Wechselwirkung angenommen werden, welche auch vorliegen sollte.  $\Lambda(t)$  ist mit dem Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  der Wechselwirkung dann gegeben durch:

$$\Lambda(t) = e^{-i/\hbar \mathcal{H} t} \quad (2.8)$$

In Gl.(2.5) muss der Umbesetzung der Unterzustände Rechnung getragen werden.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = W(\theta, t) = \sum_{M_i, M_f} \left| \sum_{M_a} \langle M_f | \mathcal{H}_2 \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M_a | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.9)$$

Die Berechnung dieses Terms liefert nach [Scha97] den folgenden Ausdruck:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \cdot Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \Phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \Phi_2) \quad (2.10)$$

mit den Kugelflächenfunktionen  $Y_k^N(\theta, \Phi)$  und dem Einkristall-Störfaktor

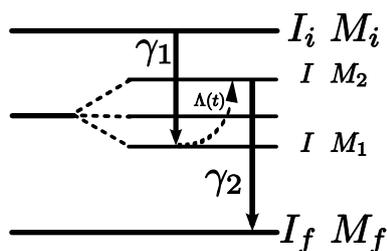


Abbildung 2.4: Der EFG hebt die Energieentartung der  $M$ -Zustände des Zwischenlevels auf. Zudem führt die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspins zu einer Umbesetzung innerhalb der  $M$ -Unterzustände. Die Winkelkorrelationsfunktion wird dadurch zusätzlich eine zeitabhängige Größe. Genauer ist sie abhängig von der Zeit  $t$  zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ .

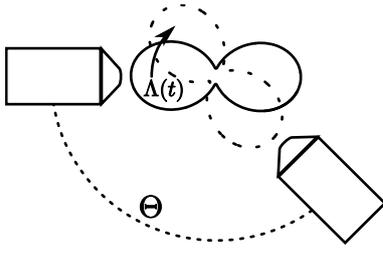


Abbildung 2.5: Im semi-klassischen Bild wirkt der EFG wie ein Drehmoment auf den Kernspinn. Dies führt zu einer Präzession des Kerns und somit des Kernspins, was zu einer geänderten Abstrahlcharakteristik und damit Winkelkorrelation führt.

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle^* \quad (2.11)$$

In Gleichung treten die Wigner-3-j-Symbole auf, deren Werte in der Literatur tabelliert sind. Die  $M_b$ ,  $M'_b$ ,  $M_a$  und  $M'_a$  folgen aus der Indexverdopplung bei Ausführung der Quadrierung in Gl.(2.10). Nach Auswertung von Gl.(2.10) erhält man für den Hamiltonoperator der Wechselwirkung [Stef75b]:

$$\mathcal{H}_{m,m} = \hbar\omega_q (3m^2 - I(I+1)) \quad (2.12)$$

$$\mathcal{H}_{m,m\pm 1} = 0 \quad (2.13)$$

$$\mathcal{H}_{m,m\pm 2} = \hbar\omega_q \frac{1}{2} [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} \eta \quad (2.14)$$

Für einen axialsymmetrischen Feldgradienten, für den das aus Gl.(2.3) bekannte  $\eta$  verschwindet, ist der Hamiltonian schon diagonal. Die Energieeigenwerte sind dann gegeben durch:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (2.15)$$

$$\text{mit } \omega_q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar 4I(2I-1)} \quad (2.16)$$

Sie sind im wesentlichen bestimmt durch die Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_q$ , in der sowohl das Quadrupolmoment des Kerns als auch die größte Diagonalkomponente  $V_{zz}$  des Feldgradienten eingeht. Durch die quadratische Abhängigkeit von den  $m$ -Werten tritt zwar eine Aufhebung der Entartung auf, Zustände mit  $\pm m$  besitzen jedoch gleiche Energie.

Die Übergangsfrequenzen zwischen den verschiedenen  $m$ -Zuständen sind damit gegeben durch:

$$|E_m - E'_m| = 3\hbar |m^2 - m'^2| \omega_q \quad (2.17)$$

Unter Verwendung der kleinsten auftretenden Energiedifferenz<sup>1</sup>  $\omega_q^0 = 6\omega_q$ , kann der Störterm vereinfacht als Reihe von Kosinusfunktionen mit  $n = |m^2 - m'^2|$  geschrieben werden:

$$G_{kk} = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_q^0 t) \quad (2.18)$$

<sup>1</sup>dies gilt für halbzahlige Spinwerte, für ganzzahlige gilt:  $\omega_q^0 = 3\omega_q$

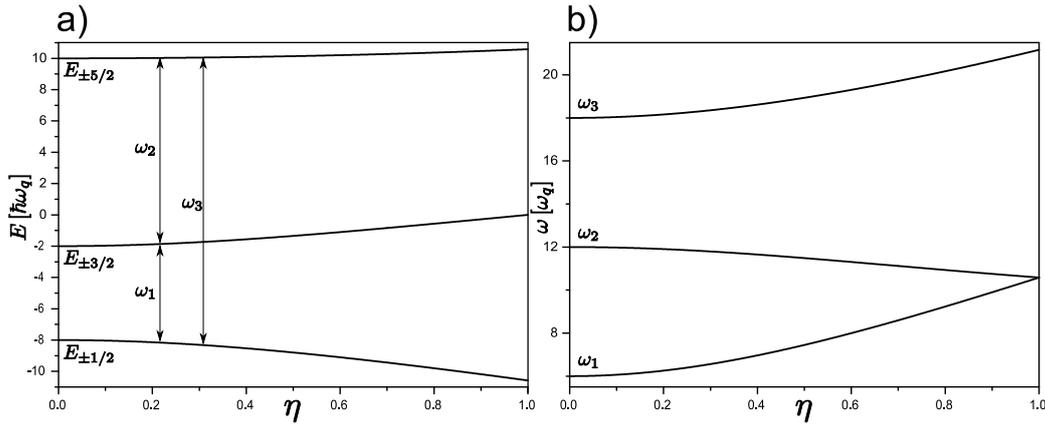


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der **a)** Energieaufspaltung und der **b)** Übergangsfrequenzen von  $\eta$ . Im Falle von  $\eta = 0$  ist der EFG axialsymmetrisch [Gerd69].

Die einzelnen Kosinusterme tauchen dabei gewichtet mit den  $s_{kn}$  (im wesentlichen eine Summe von Quadraten der relevanten Wigner-3-j-Symbole) auf. Anzumerken ist dabei, dass die auftretenden Frequenzen ganzzahlige Vielfache voneinander sind.

Im nicht-axial-symmetrischen Fall kann  $\mathcal{H}$  mit einer unitären Transformation auf Diagonalform gebracht werden. Die Energieeigenwerte sind dann abhängig vom Asymmetrieparameter  $\eta$ . Auch die in der Störterm-Entwicklung auftretenden Frequenzen sind abhängig von  $\eta$  und sind keine Harmonische mehr.

$$G_{kk} = \sum_n s_{kn} \cos(\omega_q^0 n t) \quad (2.19)$$

Die  $\omega_n$  genügen nunmehr der Bedingung  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  [Gerd69] [Fork73]:

Im Falle einer zufällig orientierten polykristallinen Probe reduziert sich die Winkelkorrelation zu:

$$W(\Theta, t) = \sum_k A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) G_{kk}(t) P_k(\cos \Theta) \quad (2.20)$$

wobei die Störung hier durch Mittelung über alle Winkel  $\Theta_i, \Phi_i$  gegeben ist, folgt aus der Bedingung der Rotationsinvarianz in diesem Fall [Butz89] [Stef75]:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (2.21)$$

## 2.3 Experimentelle Grundlagen

### 2.3.1 Die $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt ist, spiegelt sich die ganze Information der Wechselwirkung und damit Information über die lokale Umgebung der Sonden, in der zeitlichen Entwicklung der Winkelkorrelation wieder. Um die durch die Hyperfeinwechselwirkung gestörte Winkelkorrelation zu messen, müssen daher sowohl  $\gamma_1$  als auch  $\gamma_2$  aus ein und derselben Kaskade, also vom

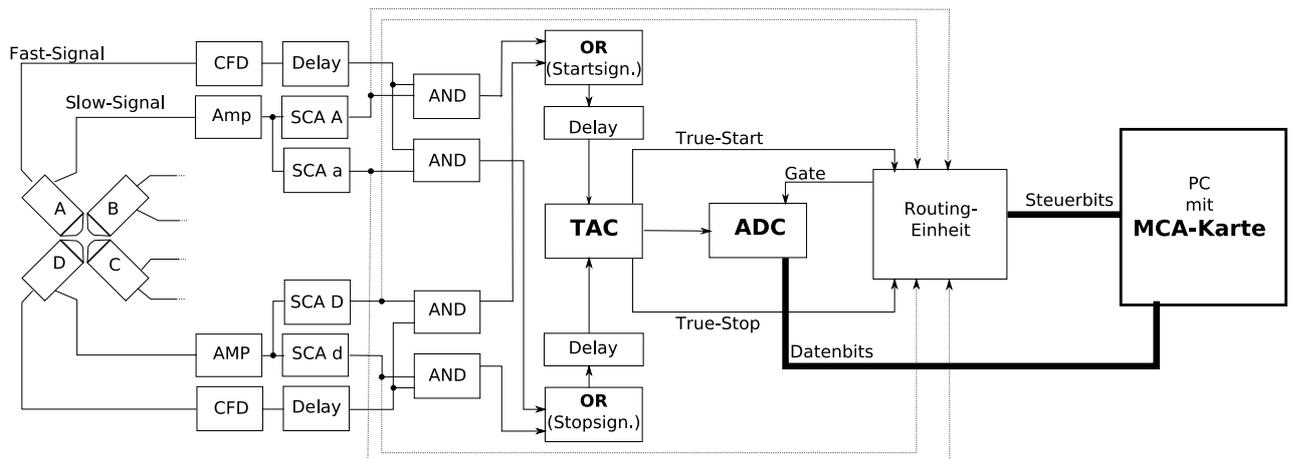


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der 4-Detektor-Anlage nach [Koch92]. Zur Vereinfachung wird hier nur die Elektronik der Detektoren A und D dargestellt.

gleichen Kern kommend, detektiert werden. Dazu bedient man sich der Koinzidenzmessung mit vier BaF<sub>2</sub>-Szintillationsdetektoren. Gemessen wird nun nicht die Winkelverteilung zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , sondern die Zeit  $t$ , die zwischen dem Zerfall der beiden  $\gamma$  vergangen ist, also die Dauer des Aufenthaltes im Zwischenzustand unter Störung durch den Feldgradienten.

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurde zum Großteil die in Abb.(2.7) und in [Koch92] detaillierter dargestellte 4-Detektor-Anlage genutzt.

Die Anlage verwendet eine modifizierte Art der *fast-slow*-Koinzidenz. Das Zeitsignal (*fast*) wird durch Constant-fraction-Diskriminatoren (CFD) in einen Normpuls umgewandelt und im Delay verzögert (hier: ein 200m langes Koaxialkabel). Zusammen mit dem vom Single-channel-analyzer (SCA) gelieferten Energiesignal wird das *fast*-Signal in eine Vorkoinzidenz geschickt (AND): nur Pulse, welche die erforderte Energie des Start-/Stop-Signals aufweisen, starten/stoppen den Time-to-amplitude-converter (TAC). Diese Vorkoinzidenz verringert die Totzeit des TAC und vermindert die Anzahl zufälliger Koinzidenzen. Der Analog-zu-Digital-Converter (ADC) bereitet eine Speicherung der Daten vor. Die Routing-Einheit führt mit weiteren SCA-Pulsen eine Zuordnung der Pulse zum startenden oder stoppenden Detektor durch und sendet ein entsprechendes Gate-Signal zum ADC. Dieser sendet dann die vorgeschichterten Daten ins entsprechende Spektrum der Multichannel-Analyzer(MCA)-Karte. Für jede mögliche Start-Stop-Detektor-Konstellation findet sich dann im MCA ein Spektrum mit jeweils 2048 Kanälen wieder.

### 2.3.2 Die PAC-Sonde <sup>181</sup>Hf

Es gibt eine Reihe von Anforderungen an einen Kern, welche alle erfüllt sein müssen, damit eine Verwendung als PAC-Sondenkern sinnvoll ist:

Zunächst muss im Zerfall des Kernes ein isomeres Zwischeniveau in einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade vorhanden sein. Die Lebensdauer dieses Niveau darf dabei nicht zu kurz sein, um eine Detektion der beiden schnell aufeinander folgenden  $\gamma$  zeitlich noch auflösen zu können. Ist es zu lang, steigt die Wahrscheinlichkeit bis zur Detektion des zweiten  $\gamma$  zufällige Koinzidenzen mit dem Zerfall eines weiteren Kernes zu beobachten. Der Mutterkern sollte dabei eine günstige Halbwertszeit

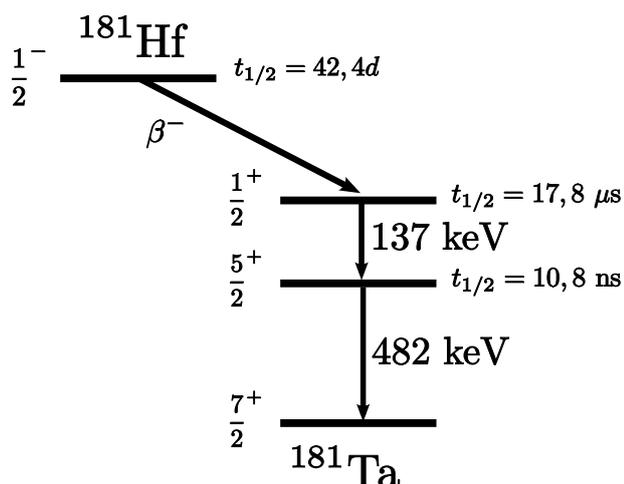


Abbildung 2.8:  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{181}\text{Hf}$  nach  $^{181}\text{Ta}$  über das  $I = 5/2$  Zwischenniveau unter Emission von zwei  $\gamma$ -Quanten. Die quantenmechanischen Auswahlregeln und die Drehimpulserhaltung setzen den ersten Übergang in Korrelation mit dem zweiten.

im Rahmen einiger Tage bis Wochen haben.

Da die Hyperfeinwechselwirkung proportional zum Quadrupolmoment des Zwischenniveaus ist, sollte dieses nicht zu klein sein ( $Q \geq 0,1 \text{ b}$ ), außerdem sollte die Kaskade eine möglichst große Anisotropie vorweisen (Gl.(2.20).

Diese Anforderungen implizieren, dass in der Regel die in einer zu untersuchenden Probe vorhandenen Atomkerne nicht als PAC-Sonde in Frage kommen. Die Sonden müssen dann auf anderem Wege (z.B. Implantation) in die Probe gebracht werden.

Möchte man Hafniumoxid untersuchen, befindet man sich in der erfreulichen Situation, dass sich  $^{181}\text{Hf}$ , eines der instabilen und nicht natürlich vorkommenden Isotope des Hafnium, hervorragend als PAC-Sonde eignet und auch neben  $^{111}\text{In}$  zu den PAC-Standardsonden zählt.

Das Zerfallsschema des  $^{181}\text{Hf}$  ist in Abb.(2.8) dargestellt. Mit einer Halbwertszeit von 42,4 Tagen zerfällt  $^{181}\text{Hf}$  per  $\beta^-$ -Zerfall in den angeregten  $I = 1/2$ -Zustand des  $^{181}\text{Ta}$ . Dessen Lebensdauer von  $18,1 \mu\text{s}$  sollte lange genug sein, damit etwaige „shake-off“-Prozesse keinen Einfluss auf die folgende Kaskade mehr haben [Ball78].

$^{181}\text{Ta}$  durchläuft eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade ( $I = 1/2 \xrightarrow{\gamma} 5/2 \xrightarrow{\gamma} 7/2$ ) mit den beiden deutlich trennbaren Übergangsenergien von 137 keV und 482 keV. Das Zwischenniveau dieser Kaskade hat eine Halbwertszeit von 10,8 ns und ein relativ großes Quadrupolmoment von  $2,36(5)$  barn.

Zudem kann es durch Neutroneneinfang aus  $^{180}\text{Hf}$  gebildet werden, welches eine natürliche Vorkommenshäufigkeit von ca. 35% und einen großen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen hat. Setzt man die Probe also einem starken Fluss thermischer Neutronen aus, erzeugt man homogen über die Probe verteilt PAC-Sonden in großer Anzahl.

### 2.3.3 Analyse der Messdaten

Für ein Detektorpaar  $i, j$  unter dem Winkel  $\Theta$  ist die Zählrate der gemessenen Koinzidenzen  $C_{ij}(\Theta, t)$  mit der Zeit  $t$  zwischen Emission von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  gegeben durch:

$$C_{ij}(\Theta, t) = C_0 e^{-t/\tau} W(\Theta, t) + U_{ij} \quad (2.22)$$

$C_0$  ist dabei die Aktivität der Probe,  $\tau$  die Lebensdauer des Zwischenzustands und  $U_{ij}$  die Untergrundzählrate aufgrund zufälliger Koinzidenzen.

Ein einzelnes PAC-Spektrum enthält also neben der Störfunktion, die uns Informationen über

die stattgefundenen Hyperfeinwechselwirkung liefert, auch noch den exponentiellen Abfall des Lebensdauerspektrums sowie einen Untergrund der vorwiegend aus zufälligen Koinzidenzen besteht.

Bei der im vorigen Kapitel vorgestellten PAC-Anlage kann jeder einzelne Detektor sowohl das *Start*- als auch das *Stop*-Signal detektieren. Somit erhält man aus dem 4-Detektor-Aufbau vier Spektren bei denen die  $\gamma$  unter einem Winkel von  $180^\circ$  gemessen wurden und acht Spektren unter einem Winkel von  $90^\circ$ . Um diese Spektren in Relation setzen zu können, müssen die Zeitnullpunkte, also die Kanäle welcher der Zeit  $t = 0$  des Zerfalls des Mutterkerns zugerechnet werden können, herausgefunden und die Spektren zur Überlagerung dieser verschoben werden. Unterschiedliche Zeitnullpunkte können eine Folge leicht unterschiedlicher Komponenten in der Messelektronik oder verschieden großer Verzögerungen im Aufbau sein. Die Zeitnullpunkte lassen sich sowohl experimentell unter Zuhilfenahme einer  $^{60}\text{Co}$ -Eichquelle bestimmen, wo der Zeitnullpunkt dann durch den Schwerpunkt des Peaks gegeben ist, oder im Nachhinein durch das Programm **TZCal** [TZCal], wo der Zeitnullpunkt dann durch den Kanal bei ca. der Hälfte des Anstiegs gegeben ist.

Da die verschiedenen Detektoren auch unterschiedliche Einzeldetektoreffizienzen zur Registrierung von  $\gamma$ -Quanten aufweisen können und eventuell unterschiedliche Verstärkungen der Detektorsignale vorliegen, kann auch die Höhe des Untergrundes für jedes Spektrum verschieden sein. Mit dem Programm **Showfit** [Rusk01] wird an jedes Einzelspektrum eine durch die Lebensdauer  $\tau_N$  gegebene Exponentialfunktion angeglichen, die dann eine Korrektur des zu erwartenden Untergrundes erlaubt.

Meist tragen zu  $W(\Theta, t)$  mehrere Komponenten, identisch mit verschiedenen Defektkonfigurationen der Sondenumgebung, bei. Diese tragen dann auch mit verschiedenen prozentualen Anteilen  $f_i$  zum Koinzidenzspektrum bei. Statt  $W(\Theta, t)$  setzt man daher an:

$$\bar{W}_{ij}(\Theta, t) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} W_{ij,\alpha}(\Theta, t) \quad \text{mit} \quad \sum_{\alpha} f_{\alpha} = 1 \quad (2.23)$$

Bei geeigneter Ausrichtung der Probe zur Detektorgeometrie, wie die Raghavan-Geometrie<sup>2</sup> bei Einkristallen und beliebige Ausrichtung bei polykristallinen Proben, sollten alle Spektren bei denen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  unter dem gleichen relativen Winkel detektiert wurden, äquivalent sein. Durch Bilden des Wertes

$$\bar{W}(\Theta, t) = \left( \prod^n \bar{W}_{ij}(\Theta, t) \right)^{1/n} \quad (2.24)$$

erhält man ein geeignet gemitteltes Spektrum mit dem dann der so genannte R-Wert  $R(t)$  gebildet werden kann:

$$R(t) = 2 \frac{\bar{W}(180^\circ, t) - \bar{W}(90^\circ, t)}{\bar{W}(180^\circ, t) + 2\bar{W}(90^\circ, t)} \quad (2.25)$$

Bildet man den  $R$ -Wert mit den untergrundkorrigierten Spektren, so kürzen sich die exponentiellen Zerfallskurven und alle Einzeldetektoreffizienzen raus. Zudem werden durch das Bilden der  $\bar{W}(\Theta, t)$  verschiedene Öffnungswinkel und Abstände zur Probe bis auf erste Ordnung korrigiert und die Anisotropie trägt nur in erster Ordnung bei. Der  $R$ -Wert ist also im wesentlichen

---

<sup>2</sup>In der Raghavan-Geometrie bildet die größte Komponente  $V_{zz}$  des diagonalen EFG-Tensors einen Winkel von  $45^\circ$  zu zwei beliebigen Detektoren

gegeben durch:

$$R(t) \approx A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_n s_{2n} \cos(\omega_{qn}^0 t) \quad (2.26)$$

Mit dem Programm **NightMare** [Nede07] wird eine Anpassung des experimentell ermittelten Wertes mit der theoretischen Funktion über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. **NightMare** berücksichtigt dabei die Verhältnisse der  $\omega_{qn}^0$  wenn  $\eta \neq 0$ , sowie die Einflüsse einer EFG-Verteilung, welche eine Dämpfung der Kosinus-Funktionen zur Folge haben.



---

## 3 Probenpräparation

---

### 3.1 Beschreibung der Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden PAC-Messungen an 100 nm dünnen HfO<sub>2</sub> Schichten auf einkristallinen (100)Si-Substraten durchgeführt. Die HfO<sub>2</sub>-Schichten wurden von A. Stesmans von der Universität Leuven, Belgien zur Verfügung gestellt. Sie wurden mit zwei Verfahren basierend auf der chemischen Gasphasenepitaxie (chemical vapor deposition, CVD) hergestellt, der ALCVD und der MOCVD. Beide Verfahren sind in Kap.(1.2) kurz beschrieben. Bei der ALCVD- bzw. MOCVD-Methode werden die Proben bei einer Temperatur von 300°C bzw. 450°C gewachsen [Afan04]. Eine thermische Behandlung unmittelbar nach Herstellung der Proben fand bei 500° respektive 900°C statt. Diese Proben sollten demnach bereits in monokliner, nanokristalliner Form vorliegen.

Zusätzlich stand für den Herstellungsprozess der ALCVD eine nach dem Aufwachsen nicht thermisch nachbehandelte Probe zur Verfügung. An ihr sollen die Auswirkungen einer solchen Behandlung untersucht werden. Genauere Angaben über die Proben finden sich in der Literatur z.B. unter [Stes03].

Zum direkten Vergleich der Ergebnisse wurden auch Messungen an purem HfO<sub>2</sub> durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein monoklines Pulver, welches einen Zr-Gehalt < 0,5% aufweist und abgesehen von Zr laut Herstellerangaben zu 99,9% rein ist.<sup>1</sup>

Tabelle (3.1) liefert einen Überblick über die Proben, mit denen Messungen durchgeführt werden.

Probe	Herstellungsverfahren	Filmdicke [nm]	Thermische Vorbehandlung
AL500	ALCVD	100	500°C
AL900	ALCVD	100	900°C
MO500	MOCVD	100	500°C
AL-AD	ALCVD	100	keine
MO-AD	MOCVD	100	keine
HfO <sub>2</sub> -Pulver			

Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben

---

<sup>1</sup>Alfa-Aesar, <http://www.alfa-chemcat.com/>

Isotop	Natürliche Häufigkeit [%]	$\sigma_n$ [barn]	Entstehendes Isotop	$T_{1/2}$ [h]
$^{174}\text{Hf}$	0,162	620	$^{175}\text{Hf}$	1680
$^{176}\text{Hf}$	5,206	23	$^{177}\text{Hf}$	0,85
$^{177}\text{Hf}$	18,6	$10^{-7}$	$^{178}\text{Hf}$	$2,7 \cdot 10^6$
$^{178}\text{Hf}$	27,3	$10^{-20}$	$^{179}\text{Hf}$	600
$^{179}\text{Hf}$	13,63	0,42	$^{180}\text{Hf}$	5,5
$^{180}\text{Hf}$	35,1	13	$^{181}\text{Hf}$	1017
$^{30}\text{Si}$	3,1	0,108	$^{31}\text{Si}$	2,62

Tabelle 3.2: Bei Neutronenaktivierung von Hafnium und Silizium in natürlicher Isotopenzusammensetzung entstehende instabile Isotope. Die grau Unterlegten finden sich im Spektrum in Abb.(3.2) wieder. [Karl95]

### 3.2 Herstellung der PAC-Sonde $^{181}\text{Hf}$

Die Analyse einer Probe mit der Methode der PAC erfordert die Existenz einer radioaktiven Sonde innerhalb der Probe. Häufig wird diese Sonde in das Probenmaterial in einem Isotopenseparator implantiert.  $\text{HfO}_2$  ermöglicht eine alternative Vorgehensweise: Wie in Kap.2.3.2 bereits beschrieben wurde, ist  $^{181}\text{Hf}$  eine der Standardsonden der PAC.  $^{180}\text{Hf}$ , das mit 35,1% am häufigsten vorkommende stabile Isotop des Hafnium, besitzt mit 13 barn einen relativ hohen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_n$  für den Einfang thermischer Neutronen (siehe Tab.(3.2)). Einem hohen Fluß thermischer Neutronen ausgesetzt wird also homogen über die Probe verteilt die Kernreaktion  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$  stattfinden und eine hohe Anzahl PAC-Sonden produzieren. Zur Vorbereitung auf die Aktivierung werden aus den (100)Si/ $\text{HfO}_2$ -Wafern ca. 0,2cm x 1cm große Stücke herausgeschnitten und in eine Quarzglasampulle gegeben. Vom Pulver werden 46,6 mg abgewogen und auch in eine Quarzglasampulle verpackt. Die Ampullen werden durch Abschmelzen verschlossen.

Die Neutronenaktivierungen finden am Forschungsreaktor FR-1 des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht statt<sup>2</sup>. Dieser bietet, neben zahlreichen weiteren Experimentiereinrichtungen (Abb.3.1), fünf InCore-Bestrahlungsplätze in unmittelbarer Nähe des Reaktorkerns an. Hier können Proben von 2h bis zu mehreren Monaten aktiviert werden. Zudem besitzt der Reaktor ein pneumatisches Dispatchsystem, welches Kurzzeitbestrahlungen von wenigen Sekunden bis 2h ermöglicht. Der Neutronenfluß kann für die Bestrahlung mit Hilfe von Beryllium-Reflektoren von 2 bis  $9 \cdot 10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$  variiert werden. Gewählt wurde für die durchgeführten Bestrahlungen ein Fluß von  $6 \cdot 10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$ . Da die Mengen des  $\text{HfO}_2$  im reinen Pulver und jenem in den dünnen Filmen um mehrere Größenordnungen verschieden sind, wurden die Filme 120 Stunden, das Pulver hingegen nur 5 Minuten dem Neutronenfluß ausgesetzt. Die große Differenz in der Bestrahlungsdauer wurde gewählt, um eine vergleichbare Aktivität in beiden Probenarten zu erhalten.

Bei der Aktivierung finden neben dem erwünschten Prozess der  $^{181}\text{Hf}$ -Erzeugung auch Aktivierungsprozesse in den anderen stabilen Hf-Isotopen und im Silizium des Filmsubstrats und der Quarzampulle statt. Aus Tab.3.2 ist allerdings erkennbar, dass von den so gleichzeitig produzier-

<sup>2</sup><http://genf.gkss.de>

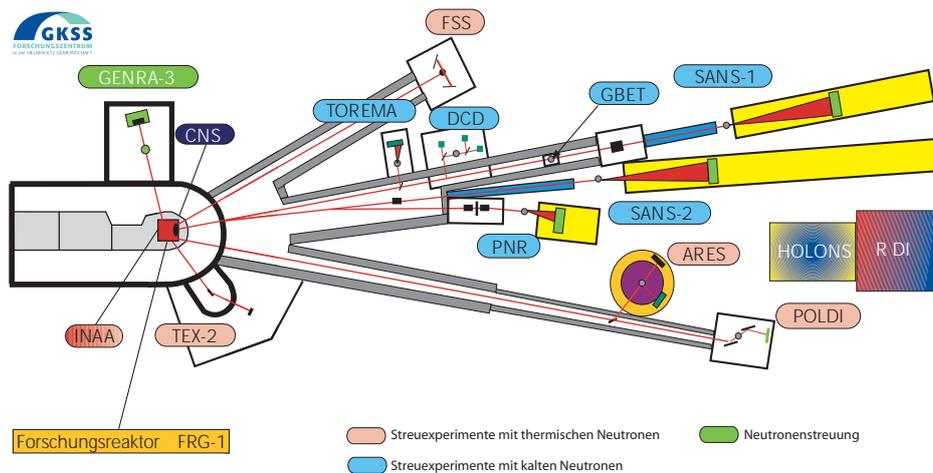


Abbildung 3.1: Übersicht über die Experimentiereinrichtungen am Forschungsreaktor FR-1 im GKSS-Forschungszentrum Geesthacht [GKSS03]

ten Radionukliden nur  $^{175}\text{Hf}$  eine Rolle spielt. Zwar besitzt es nur eine sehr geringe natürliche Häufigkeit von 0,162%, dafür ein sehr großes  $\sigma_n$  von 620 barn. Es liegt sowohl bezüglich der daraus folgenden Aktivität als auch der Halbwertszeit des Zerfalls in vergleichbarer Größenordnung wie  $^{181}\text{Hf}$ . Da aber der einzige stark bevölkerte  $\gamma$ -Übergang des  $^{175}\text{Hf}$  deutlich entfernt von den Energien der Übergänge für die Start- oder Stop-Signale der Koinzidenzelektronik liegt (Abb.3.2), treten dadurch keine die Messung beeinträchtigenden Komplikationen auf. Die anderen erzeugten Isotope spielen entweder aufgrund des sehr geringen  $\sigma_n$  oder aufgrund der kurzen Halbwertszeit keine Rolle.

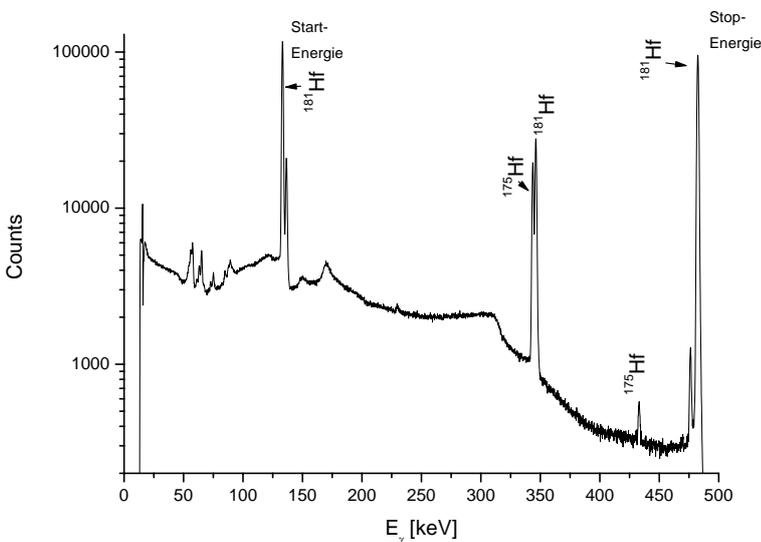


Abbildung 3.2:  $\gamma$ -Energiespektrum einer  $\text{HfO}_2$ -Pulverprobe. Das Spektrum wurde 7 Tage nach der Neutronenaktivierung aufgenommen. Die „counts“ geben die Anzahl registrierter Ereignisse nach einer Stunde Messdauer an, reduziert um den ebenfalls eine Stunde lang gemessenen Untergrund. Die deutlich auftretenden  $\gamma$ -Linien sind den beiden Isotopen  $^{175}\text{Hf}$  und  $^{181}\text{Hf}$  zuzuordnen.  $E_\gamma$  des  $^{175}\text{Hf}$  liegt dabei nur wenig innerhalb der Energiefenster für Start- und Stoppenergie.

### 3.3 Messungen zum Ausheilverhalten in Rohrofen und RTA

Bedingt durch das Herstellungsverfahren und die nachfolgende Neutronenaktivierung kann die Defektkonzentration in den Proben deutlich über den Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht liegen. So kann der Film bei Herstellung der chemischen Gasphasenepitaxie Verunreinigungen durch die Prekursoren enthalten [Triy06]. Das in Folge des Neutroneneinfangs emittierte hochenergetische  $\gamma$  überträgt einen Rückstoß auf den Kern und kann diesen von seiner Gitterposition entfernen. Ohne Energiezufuhr von außen kann dann die Position als Zwischengitteratom beibehalten werden. Die meisten Defekte, die nicht zu den intrinsischen zählen, können durch Tempern reduziert werden. Durch Zuführen einer Aktivierungsenergie in Form von Wärme steigt die Mobilität der Defekte. Im Festkörper migrieren sie, bis sie an anderer Stelle eingefangen werden, z.B. durch Rekombination eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle. Da das Ausheilverhalten der Defekte sowohl von der Zeit der Wärmezufuhr als auch von der damit deponierten Energie abhängt, kann eine systematische Betrachtung durch Variation eines der beiden Parameter stattfinden. Die Defektausheilung ist meist eher eine schwache Funktion der Zeit. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist meist deutlich ausgeprägter. Für systematische Untersuchungen wird ein isochrones Ausheilprogramm verwendet. Hierbei wird die Probe für einen vorgegebenen Zeitraum einer definierten Temperatur ausgesetzt. Die Messungen finden dann mit der abgekühlten Probe bei Raumtemperatur statt. In einem weiteren Tempersschritt wird über die gleiche Zeitdauer bei einer höheren Temperatur getempert. Zum Tempern der Filmproben steht eine Kurzzeit-Temper-Anlage zur Verfügung (RTA, rapid thermal annealing) [Marx90] welche innerhalb weniger Sekunden auf die eingestellte Zieltemperatur geheizt werden kann. In einer evakuierbaren und mit Stickstoff flutbaren Glocke befindet sich eine Halterung, in welche Paare von Graphitstreifen eingespannt werden können. Die beidseitigen Halterungen dienen gleichzeitig als Elektroden. Die Proben befinden sich dabei in Aussparungen zwischen den beiden Graphitstreifen. Ein Temperaturregler [Moel92] regelt den elektrischen Strom durch die Streifen, welche sich und dadurch auch die Probe auf die angegebene Temperatur aufheizen. Die Temperaturmessung geschieht mit einem Typ-K-Thermoelement, welches in einer Bohrung in der Mitte der Graphitstreifen steckt.

Die Dünnschichtproben wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem konstanten Stickstofffluss von 75 Liter/Stunde für eine Zeitdauer von 5 Minuten getempert. In 100°C-Schritten fortschreitend wurden die Proben im Temperaturbereich von 200°C bis 1000°C getempert und nach jedem Tempersschritt bei Raumtemperatur gemessen.

Da die Abmessung der Graphitstreifen nur Platz für Proben bis zu einer maximalen Dicke von 2 mm ermöglicht, konnten nur die Dünnschichtproben mit der RTA getempert werden. Um eine Kontamination durch das radioaktive  $\text{HfO}_2$ -Pulver in irgendeiner Weise zu verhindern, sollte es nicht aus der umhüllenden Quarzampulle entfernt werden. Für diese Probe mußte daher auf einen Rohrofen der Firma *Carbolite* (Model.Nr.: MTF 12/38/250) zurückgegriffen werden. Die Probe wurde, positioniert in einem weiteren Quarzrohr, in den bereits auf Zieltemperatur geheizten Ofen geschoben und dort getempert. Die Temperaturschritte der Dünnschichtproben wurden dabei übernommen. Nach Ablauf des Tempervorgangs wurde die Probe sofort aus dem Ofen gezogen und abgekühlt. Die Zeitdauer wurde im Vergleich zu den Schichten auf 10 Minuten erhöht, da die Wärmekapazität des Quarzrohrs zu einer verzögerten Weitergabe der

Wärme an die Probenampulle um ca. fünf Minuten führte.

### 3.4 Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen

Beim Abkühlen reversible Vorgänge im Festkörper wie z.B. Phasenumwandlungen können bei den Messungen des Ausheilprogramms nicht beobachtet werden. Dies ist aber möglich, wenn die Aufnahme der PAC-Spektren während des Erhitzens der Probe geschieht. Genau dazu dient ein PAC-Ofen [Schu93]. Ein Zentralstück, an welches eine Vakuumpumpe bzw. eine Stickstoffzufuhr anflanschbar sind, trägt die wassergekühlten Elektroden, auf welche ein speziell geformter Graphitheizer aufgeklemmt ist. In diesem Heizer befindet sich mittig die Probe; die Temperatur von Heizer und Probe wird direkt unterhalb dieser durch ein Thermoelement bestimmt.

Die Stromzufuhr des Ofens wird von einem EA-Netzgerät (Model.Nr.: EA-PS 5016-60) bereitgestellt. Durch Regulierung des vom Netzgerät gelieferten Stroms (bzw. über die am Ofen anliegende Spannung) wird die Temperatur im Ofen eingestellt und gehalten. Diese Regulierung geschieht über einen sogenannten PID-Regelkreis, welcher aus der Differenz von eingestellter und gemessener Temperatur sowie dem Trend des Temperaturverlaufs die einzustellenden Spannungswerte ermittelt und ausgibt. Dadurch wird auch langfristig eine Temperatur mit Schwankungen deutlich unter  $1^{\circ}\text{C}$  gehalten. Neben den Messungen an  $\text{HfO}_2$  entstand im Rahmen dieser Diplomarbeit eine Softwaresteuerung des Ofens. Eine nähere Beschreibung dieser findet sich im Anhang (A).

Bei allen Messreihen wurde bis zu einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  eine Stickstoffatmosphäre verwendet. Sie dient zur Stabilisierung der Regelung, weil sie den Abtransport von Wärme beschleunigt. Oberhalb von  $500^{\circ}\text{C}$  geschieht der Wärmetransport schon hinreichend schnell über Wärmestrahlung, weshalb die Messungen ab dieser Temperatur im Vakuum stattfanden. Da die Ofenmessungen, bis zur Akkumulierung einer statistisch signifikanten Anzahl Ereignisse, je nach Probenaktivität mehrere Stunden bis Tage dauern, ist hier die Aufbewahrung eines Pulvers in den Quarzampullen nicht ausschlaggebend, weshalb Pulver- und Filmproben gleichwertig behandelt werden.



---

## 4 Messungen an Hafniumdioxid-Pulver

---

Da pulverförmiges  $\text{HfO}_2$  in der Vergangenheit häufig mit der Methode der gestörten Winkelkorrelation gemessen wurde (z.B. [Gerd69] [Ayal94]), stellen die nachfolgenden Messungen nur einen Auftakt für die anstehenden Messungen an  $\text{HfO}_2$ -Filmen dar. Sie sollen nicht nur einen Vergleich mit Literaturwerten erlauben, sondern auch als Referenz dienen, um charakteristische Eigenschaften der Filmproben aufzeigen zu können.

$^{181}\text{Hf}$  kann in diesem Material leicht durch Neutronenaktivierung aus  $^{180}\text{Hf}$  hergestellt werden. Beim anschließenden  $\gamma$ -Zerfalls kann soviel Rückstoß auf den Kern übertragen werden, dass dieser seine ursprüngliche Position verlässt. Nach geeigneter Ausheilung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Hafnium wieder einen Hafnium-Gitterplatz einnimmt.

### 4.1 Temperprogramm

Nach der 5 Minuten andauernden Neutronenaktivierung im Forschungsreaktor FR-1 des GKSS Forschungszentrums Geesthacht wurde zunächst eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, um die weitere Entwicklung der Probe in Relation mit dem Zustand direkt nach der Aktivierung setzen zu können.

Das Ausheilen (Tempern) fand dann in einem Rohrofen statt. Temperschritte wurden im Bereich von  $200^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  mit Schrittweiten von  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Proben wurden in einem ca. 30 cm langen Quarzglasrohr lagernd in den bereits aufgeheizten Ofen geschoben. Die Temperdauer wurde mit 10 Minuten länger gewählt als jene der  $\text{HfO}_2$ -Filme, da es ca. 5 Minuten dauert bis die Quarzampulle Ofentemperatur erreicht. Eine Ausnahme bildet das Tempern bei einer Temperatur bei  $1100^\circ\text{C}$ . Für sie wurde eine Zeitdauer von 30 Minuten verwendet.

Die Messungen, die jeweils im Anschluss jeden Temperschrittes stattfanden, werden unter den exakt gleichen Bedingungen durchgeführt. Verwendet wird die in 2.3.1 beschriebene Vierdetektor-Anlage, wobei die Probe bei jeder Messung, auch jenen des Temperprogramms, im PAC-Ofen gemessen wurde. Der Abstand der Szintillationsdetektoren zur Probe beträgt 1,3 cm. Dies führt zu eineröffnungswinkelkorrigierten effektiven Anisotropie von  $A_{22} = -0,175$ . Durch vermehrte Streuung am Ofenaufbau verringert sich diese aber zusätzlich um einen Faktor von ca. 0,82 [Lore02]. Die dadurch korrigierte Anisotropie beträgt dann  $A_{22}^{\text{Ofen}} = -0,143$ . Zur Anpassung der R-Wert-Spektren an die in Gl.(2.19) beschriebene Überlagerung von EFG-induzierten Übergangsfrequenzen in der Hyperfeinaufspaltung musste auf insgesamt drei polykristalline Komponenten zurückgegriffen werden. Deren Beitrag zum Fit des Spektrums ist in Abb.(4.1) demonstriert. Einige der Spektren sowie eine Darstellung der wichtigsten Fitparameter (Anteil  $f_i$ , Übergangsfrequenz  $\omega_{0,i}$ , der Asymmetrieparameter  $\eta_i$  und die lorentzförmige Dämpfung  $\delta_i$ ) sind in Abb.(4.3) dargestellt. In den Übersichtstafeln der Messreihen wurde für

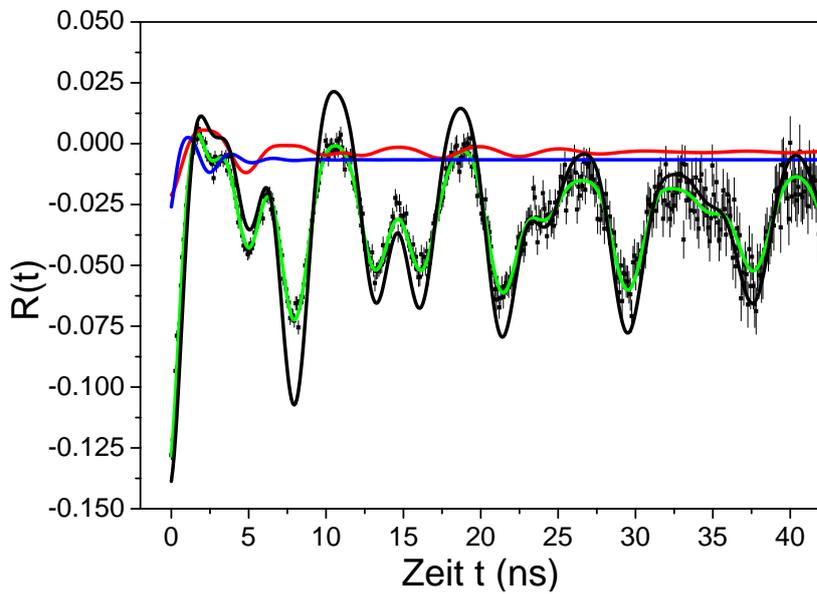


Abbildung 4.1: Spektrum und Fit der Messung unmittelbar nach Neutronenaktivierung. Die durchgezogene grüne Linie entspricht dabei der Summe der Einzelkomponenten. Diese werden dargestellt durch die schwarze, rote und blaue Linie. Die Farbgebung der Einzelbeiträge wurde dabei mit der Darstellung der Anteile in Abb.(4.3) abgeglichen.

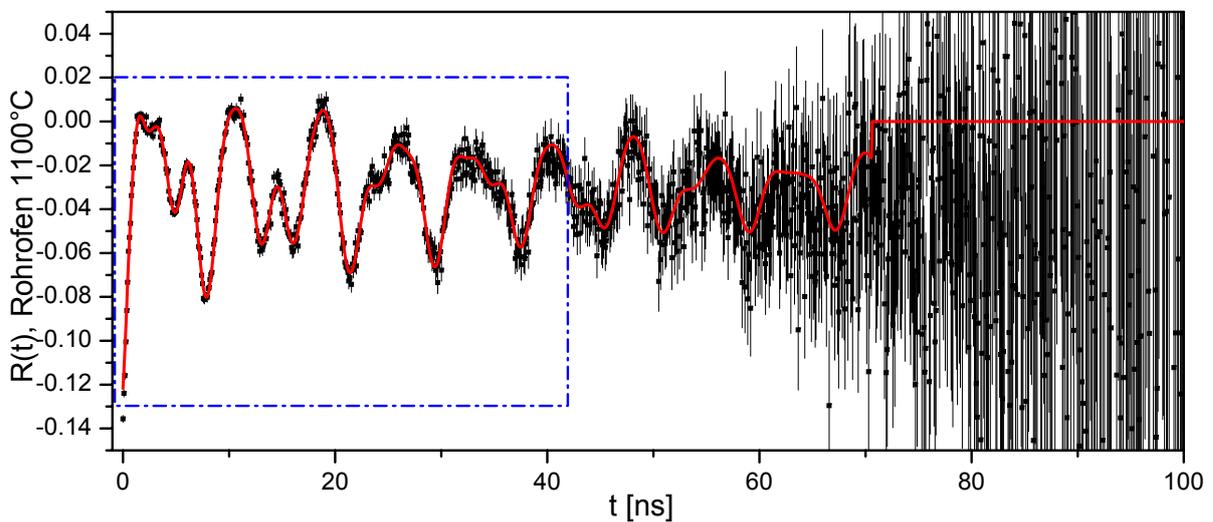


Abbildung 4.2: Darstellung des R-Wertes aller aufgezeichneten Kanäle der  $\text{HfO}_2$ -Pulverprobe getempert bei  $1100^\circ\text{C}$ . In den Übersichtsspektren Abb.(4.3) ist die Darstellung auf den mit einer gestrichelten blauen Linie umrandeten Bereich begrenzt. Die durchgezogene Linie entspricht dabei der Fit-Funktion. Kanäle nach 70ns werden für diesen nicht mehr berücksichtigt.

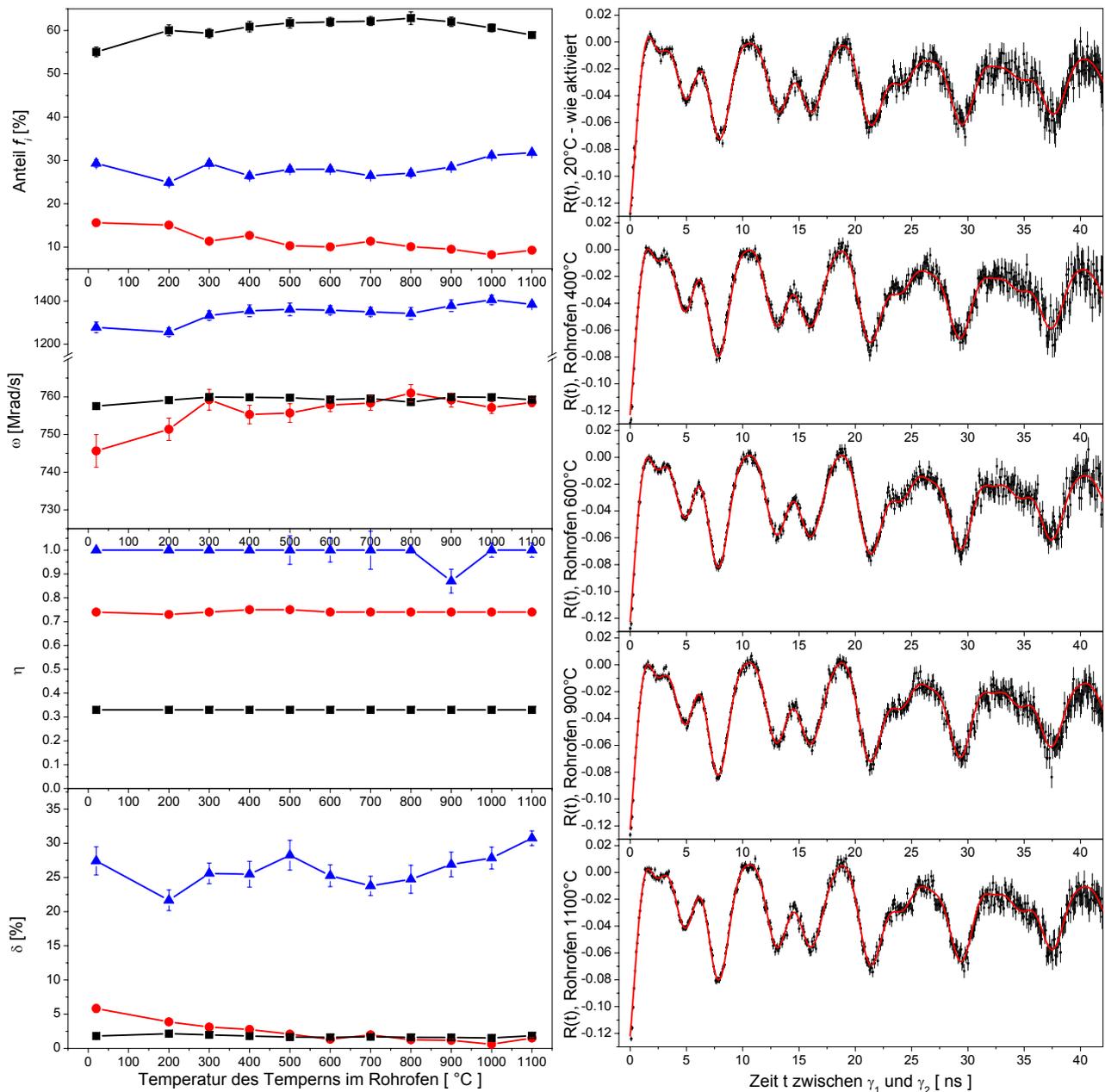


Abbildung 4.3: **Ergebnisse der Tempermessungen am  $\text{HfO}_2$ -Pulver:** Auf der linken Seite der Abbildung sind für die Messungen des Temperprogramms die vier Fitparameter Anteil  $f_i$ , Wechselwirkungsfrequenz  $\omega$ , Asymmetrieparameter  $\eta$  und Dämpfung  $\delta$  dargestellt. Auf der rechten Seite befindet sich eine Auswahl der R-Werten-Spektren dieser Messreihe. Über den gesamten Temperaturverlauf finden nur geringfügige Änderungen sowohl an den Spektren als auch an den Parametern der Fits statt. Eine Erhöhung der Wechselwirkungsfrequenzen  $\omega$  von  $\bullet$  und  $\blacktriangle$  ist im Falle von  $\bullet$  mit einer leichten Verringerung der Dämpfung  $\delta$  begleitet, im Falle von  $\blacktriangle$  mit einem insgesamt leichten Ansteigen. Die Ursache dieser Änderungen sind eher in einem Ausheilen von bei der Neutronenaktivierung hervorgerufenen defekten zu suchen als in einer Änderung der Probenstruktur. Die genaue Angabe der Fitparameter findet sich in Tab.(B.1).

die Darstellung der Spektren eine Zeitskala bis 40ns gewählt. Dies entspricht einer fast vierfachen Halbwertszeit des Zwischenniveaus der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade. Abb.(4.2) zeigt beispielhaft an der Messung nach Tempern bei 1100°C den R-Wert bis zu einer Zeit von 100 ns. Zu späteren Zeiten erreicht R(t) Werte im Bereich von -0,7 bis +0,5. Die größeren Fehler zu späteren Zeiten folgen aus der Fehlerfortpflanzung der großen relativen statistischen Fehlern aufgrund der geringen Anzahl Ereignisse in diesem Bereich. Da die Fits die statistischen Fehler berücksichtigen, sind die Ergebnisse kaum durch den Fit bis 70 ns beeinflusst.

Mehr als die Hälfte aller  $^{181}\text{Hf}$ -Sonden befinden sich in einer lokalen Umgebung (■) welche durch eine Frequenz von ca. 760 Mrad/s und einem Asymmetrieparameter von  $\eta = 0,33$  gegeben ist. Eine relativ geringe Dämpfung von ca. 2% spricht für eine relativ eindeutig festgelegte Sondenumgebung mit wenig Variation des EFG über die Probe. Dieser Anteil zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass  $\omega$ ,  $\eta$  und  $\delta$  im ganzen Temperaturbereich als konstant angesehen werden können. Der prozentuale Anteil steigt nach dem Tempern bei 200°C von ca. 55% auf 60% und bleibt daraufhin auch nahezu konstant.

In der Literatur ist diese Sondenumgebung bekannt und wird dem  $\text{HfO}_2$ -Gitter zugeordnet. Die monokline Gitterstruktur des Materials führt zu einem gitterspezifischen Feldgradienten mit einem nichtaxialsymmetrischen Charakter.

Anfänglich sind ca. 16% der Sondernkerne einer leicht verschiedenen Umgebung (●) ausgesetzt. Die dazugehörige zweite Frequenz ist mit ca. 751 Mrad/s nur geringfügig von der ersten verschieden. Lediglich  $\eta$  ist für diese Komponente mit 0,74 über den gesamten Temperaturverlauf mehr als doppelt so groß. Mit steigender Ausheiltemperatur erfährt der prozentuale Anteil der Sondernkerne in dieser Umgebung einen leichten Rückgang auf Werte unter 10%, die Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_o$  gleicht sich immer mehr jener aus (■) an und deren Dämpfung geht von 5,8% auf 1,5% zurück.

Die Frequenz der von 29,3% der Sonden erfahrenen dritten Komponente (▲) variiert im Bereich von 1200 Mrad/s und 1400 Mrad/s und liegt damit deutlich höher als die anderen beiden Frequenzen. Eine sehr große Dämpfung von ca. 27,4% pro Periode macht eine genaue Bestimmung der übrigen Parameter schwierig. Die unverhältnismäßig hohen Fehler der Asymmetrie rühren daher, dass für eine solche schnelle Frequenz in Kombination mit der hohen Dämpfung das Aussehen der Funktion im Bereich von  $\eta = 1$  (und auch von  $\eta = 0$ ) nur schwach von  $\eta$  abhängt ( [Fork73] diskutiert die Abhängigkeit von  $\eta$  und  $\delta$ ). Diese Komponente übt nur auf die ersten 4ns des Spektrums einen merklichen Einfluß aus, ist aber für eine repräsentative Wiedergabe des Spektrums durch den Fit in diesem Bereich notwendig (siehe Abb.(4.1)).

Im Anschluss an die Temperschnitte wurden temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen durchgeführt. Abschließend ist zu bemerken, daß ein Tempern von 30 Minuten bei 1100°C keinen signifikanten Effekt erzielte.

## 4.2 Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen

Da bereits die Messungen im Rahmen des Temperprogrammes im PAC-Ofen stattfanden, unterliegt der Wechsel zwischen diesem und den nachfolgenden temperaturabhängigen Ofenmessungen keinem Wechsel der Messapparatur oder der Detektorgeometrie. Vorweggegriffen sei, dass bei der Besprechung der PAC-Spektren der  $\text{HfO}_2$ -Filme genau dieser Wechsel zu Problemen bezüglich der direkten Vergleichbarkeit der Spektren führen wird.

Zur Regelung der Temperatur wurde dabei auf das Programm PID-Control zurückgegriffen, welches im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurde. Eine genaue Beschreibung findet sich im Anhang. PID-Control erreicht Genauigkeiten in der Temperaturregelung von absoluten Abweichungen unter  $0,5^{\circ}\text{C}$  mit einer statistischen Standardabweichung in der Größenordnung von ca.  $0,2^{\circ}\text{C}$ . Die Genauigkeit wird dabei im Wesentlichen begrenzt von leichten Druckschwankungen im PAC-Ofen. Auch Schwankungen des externen Thermoelements, das als Referenzpunkt dient, führt zu diesem Verhalten.

Zu einer besseren thermischen Kopplung von Graphitheizer und Probe wird im Temperaturbereich bis inklusive  $400^{\circ}\text{C}$  eine Stickstoffatmosphäre verwendet. Ab  $500^{\circ}\text{C}$  werden die Messungen unter Vakuum mit einem Druck von ca.  $7 \cdot 10^{-2}\text{Pa}$  durchgeführt. Da sich die Probe während der Messungen immer noch in der Quarzampulle befindet, hat die Umgebungsatmosphäre im Ofen keinerlei Einfluss auf die Probe selbst.

Der Verlauf der Messreihe ist in Abb.(4.5) dargestellt. Da der Messaufbau seit den Messungen des Temperprogramms nicht verändert wurde, sind Spektrum und Ergebnis der Raumtemperaturmessung exakt identisch mit der Messung nach dem Tempern bei  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Anteil  $\bullet$  fällt schon bei  $200^{\circ}\text{C}$  deutlich unter 1% und wird somit bereits für das Spektrum bei dieser Temperatur irrelevant. Bei  $300^{\circ}\text{C}$  verschwindet er vollständig. Dieser Abfall des Anteils auf solche kleine Werte macht Aussagen über die übrigen Fitparameter sehr ungenau.

Anteil  $\blacktriangle$  steigt zunächst leicht von 32% auf 37% an, fällt bei  $400^{\circ}\text{C}$  dann allerdings auf 8% und ist bei  $500^{\circ}\text{C}$  nicht mehr vorhanden. Bis dahin fallen gleichzeitig die Frequenz von 1400 Mrad/s auf 1200 Mrad/s und der Asymmetrieparameter von  $\eta = 1$  auf  $\eta = 0,74$ . Konnten während den Tempermessungen keine definitiven Aussagen über die Asymmetrie des Feldgradienten dieser Komponente getroffen werden, ist der Abfall von  $\eta$  nun korreliert mit dem Rückgang der Dämpfung von 31% auf 3%.

Der monokline Anteil  $\blacksquare$  steigt ab  $300^{\circ}\text{C}$  stark an und ab  $500^{\circ}\text{C}$  ist diese lokale Umgebung die

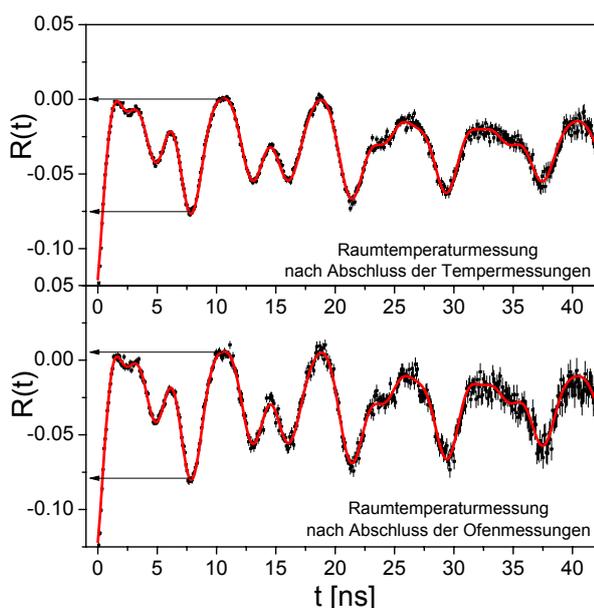


Abbildung 4.4: Zur Reversibilität der temperaturabhängigen Ofenmessungen: Der obere Teil der Abbildung zeigt das nach Tempern bei  $1100^{\circ}\text{C}$  aufgenommene PAC-Spektrum des  $\text{HfO}_2$ -Pulvers. Unten ist das nach Abschluss der Ofenmessung bei  $1000^{\circ}\text{C}$  gemessene Spektrum dargestellt. In beiden Fällen befindet sich die Probe im Ofen wieder auf Raumtemperatur. Im Vergleich lässt sich eine leichte Veränderung der Amplitude wiederfinden (gekennzeichnet durch die eingezeichneten Pfeile). Diese beruht auf Abweichungen in Größenordnung von 5% von monoklinem  $\blacksquare$  und schnellem  $\bullet$  Anteil. Zudem bildet sich bei Letzterem die ursprüngliche Dämpfung von 31% nicht voll zurück sondern erreicht nur ca. 24,5%.

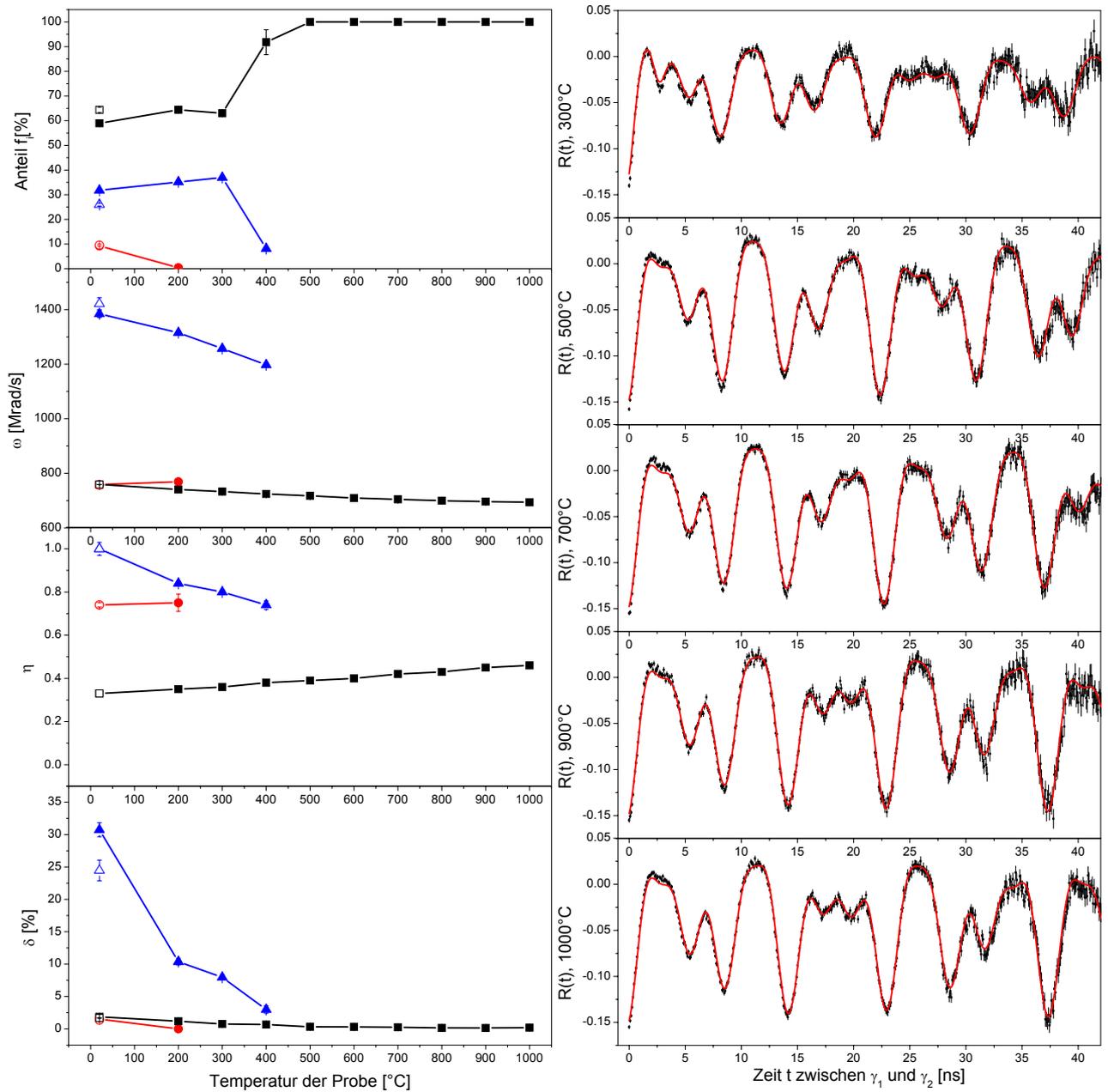


Abbildung 4.5: **Temperaturabhängige PAC-Ofenmessungen an  $\text{HfO}_2$ -Pulver:** Links sind die aus den Fits der R-Wert-Spektren folgenden Parameter  $f_i$ ,  $\omega_0$ ,  $\eta$  und  $\delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zur Raumtemperatur wurden zwei Parametersätze eingezeichnet. Die nicht ausgefüllten Symbole stellen dabei die Messung bei Raumtemperatur nach Abschluß der Ofenmessungen dar. Auf der rechten Seite der Abb. befindet sich eine Auswahl dieser R-Wert-Spektren. Die merklichen Änderungen in den Spektren insbesondere zu Verzögerungszeiten größer als 15 ns sind auf die Vergrößerung vom  $\eta$  des monoklinen Anteils, bei gleichzeitigem Rückgang der Wechselwirkungsfrequenz des monoklinen Anteils  $\blacksquare$  zurückzuführen. Ab 500 °C werden die Spektren nur noch durch diesen Anteil beschrieben. Die genaue Angabe der Fitparameter findet sich in Tab.(B.2).

einzigste, der die Sondenkerne ausgesetzt sind. Über den gesamten Temperaturverlauf zeigt sich ein monoton fallendes Verhalten der Frequenz  $\omega_0$  von 759 Mrad/s auf 694 Mrad/s. Gleichzeitig wächst  $\eta$  von 0,33 auf 0,46. Die Dämpfung  $\delta$  fällt auf Werte unter 0,2%. Mit dem Anstieg des monoklinen Anteils steigt gleichzeitig die Amplitude des Spektrums an. Dies wird besonders deutlich bei Betrachtung des Minimum im Bereich von ca. 7,5 ns. Dieses sinkt bis 700°C von anfänglich -0,07656 auf einen Wert von -0,1247 und steigt bis 1000°C wieder auf -0,11309 an. Der Anstieg nach 700°C kann mit einer leichten Veränderung des Aussehens des Anteils in Folge der Vergrößerung von  $\eta$  gesehen werden. Bedingt durch eine Verringerung der Frequenz des monoklinen Anteils verschiebt sich der Zeitpunkt dieses Minimums zudem von ca. 7,85 ns nach ca. 8,48 ns.

Nach Abschluss der 1000°C-Messung wurde ein weiteres PAC-Spektrum mit abgekühlter Probe im Ofen bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Vergleich lässt sich eine leichte Veränderung der Amplitude wiederfinden (in Abb.(4.4) gekennzeichnet durch die eingezeichneten Pfeile). Diese beruht auf Abweichungen in Größenordnung von 5% von monoklinem  $\blacksquare$  und schnellem  $\blacktriangle$  Anteil. Zudem bildet sich bei Letzterem die ursprüngliche Dämpfung von 31% nicht voll zurück sondern erreicht nur ca. 24,5%. Jedoch angesichts der Tatsache, daß der monokline Anteil ab 500°C von 100% der Sonden erfahren wird, der schnelle hingegen komplett verschwunden ist, kann ein Zurückkehren in die Größenordnung vor Beginn der Ofenmessungen im Rahmen der Mess- und Fitfehler durchaus als ein reversibler Vorgang gelten.



---

## 5 Messungen an Hafniumoxid-Filmen

---

Dieses Kapitel befasst sich mit den Messungen an den 100 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Filmen. Diese wurden im Forschungsreaktor FR-1 des GKSS Forschungszentrums Geesthacht für eine Zeitdauer von 120 Stunden einem Fluß thermischer Neutronen von  $\Phi = 6 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  ausgesetzt. Dabei findet unter Neutroneneinfang die Kernreaktion  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$  statt, was zu einer gleichmäßigen Verteilung von PAC-Sondenkernen über die Probendimensionen führte. Die Aktivierungsdauer dieser Proben ist damit deutlich länger gewählt als beim reinen  $\text{HfO}_2$ -Pulver. Die Probe aus reinem  $\text{HfO}_2$  enthält bei einem Gewicht von 46,6 mg eine Stoffmenge von ca.  $6,7 \cdot 10^{-5}$  mol. Als Beispiel enthält die Filmprobe AL900 hingegen nur eine Stoffmenge von ca.  $8,6 \cdot 10^{-8}$  mol. Das große Mengenverhältnis von Pulver zu Filmprobe macht eine Erhöhung der Bestrahlungsdauer um drei Größenordnungen nötig, um eine vergleichbare Aktivität zu erhalten.

Mit jedem Film wird ein isochrones Temperprogramm durchgeführt. In der bereits beschriebenen Rapid-Thermal-Annealing-Anlage werden die Proben dabei unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung eines  $\text{HfO}_2$ -Schutzcaps für jeweils 5 Minuten einer definierten Temperatur ausgesetzt. Die sich an jeden Schritt des Temperprogrammes anschließenden Messungen finden bei Raumtemperatur statt. Dazu wird auf insgesamt zwei verschiedene PAC-Anlagen zurückgegriffen. Die Tempermessungen der Proben MO500 (hergestellt mit der MOCVD-Methode und thermisch nachbehandelt bei  $500^\circ\text{C}$ ) sowie AL900 (hergestellt mit der ALCVD-Methode und thermisch nachbehandelt bei  $900^\circ\text{C}$ ) werden auf einer Vierdetektor-Anlage mit LSO-Szintillationsdetektoren (Lutetium-Oxyorthosilikat) durchgeführt. Für die Messungen von AL500 (ALCVD,  $500^\circ\text{C}$ ) wird die schon bei der Pulverprobe verwendete Vierdetektor-Anlage mit  $\text{BaF}_2$ -Szintillatoren verwendet. Dies führt zu Schwierigkeiten bezüglich der Vergleichbarkeit der Tempermessungen, auf die später näher eingegangen werden soll.

Im Anschluss an das isochrone Temperprogramm werden mit jeder Probe auch temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen durchgeführt. Diese Messungen finden bis  $500^\circ\text{C}$  unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von 133 Pa statt und die Messungen bei höheren Temperaturen unter Vakuum von ca.  $7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ .

### 5.1 Orientierungsmessungen

Mit der Probe MO500 wurden nach Untersuchung der Temperaturabhängigkeit Orientierungsmessungen durchgeführt. Diese sind hier der Beschreibung der Messreihen vorangestellt, da sie zeigen, dass es sich bei den  $\text{HfO}_2$ -Filmen um polykristalline Proben handelt. In Einkristallen ist zusätzlich zur  $\gamma$ -Emissionsrichtung durch die Orientierung des Feldgradienten eine weitere Raumrichtung ausgezeichnet. In der Bestimmung der Gewichtungsfaktoren  $s_{kn}$  der Cosinus-

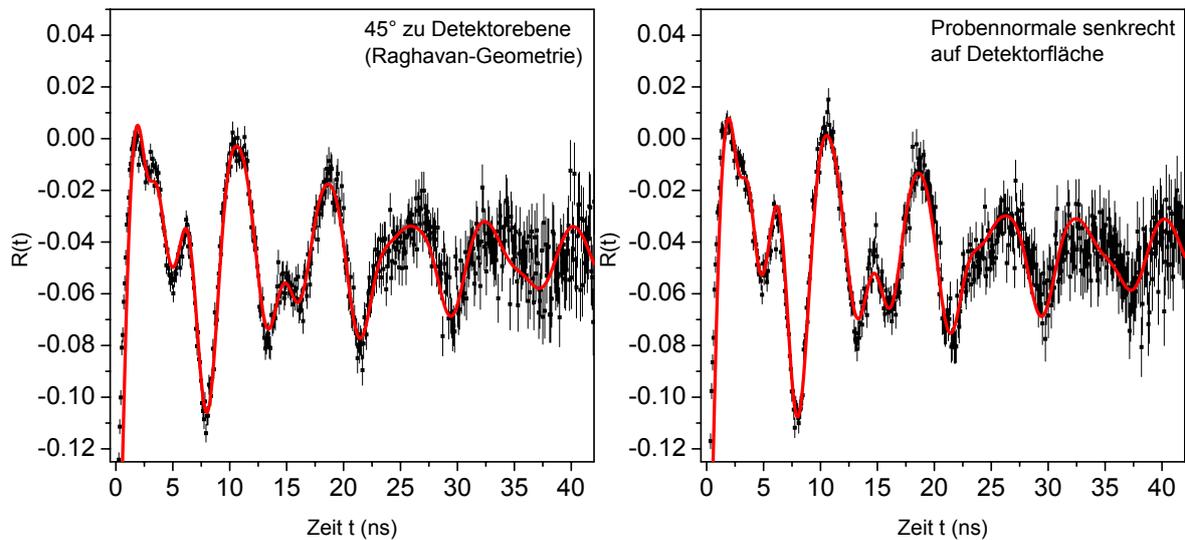


Abbildung 5.1: Orientierungsmessungen an der Probe MO500: Auf der linken Seite ist eine Messung in Raghavan-Geometrie zu sehen. Auf der rechten Seite eine Messung, bei welcher die Probe frontal auf einen der Detektoren zeigte. Die beiden Spektren sehen bis auf Unterschiede in der Statistik gleich aus und können im Rahmen der Fehler mit den gleichen Komponenten angeglichen werden.

Funktionen fließen beide ein. Daher ändert sich diese Gewichtung für verschiedene Messgeometrien. Bei polykristallinen Proben hingegen mittelt sich die Vorzugsrichtung über alle Kristallite zu Null aus.

Die Orientierungsmessungen wurden in zwei verschiedenen Messanordnungen durchgeführt. In der Raghavan-Geometrie bildet die Flächennormale der Probe einen Winkel von  $45^\circ$  zu den Detektoren. In einer zweiten Anordnung zeigt die Flächennormale der Probe senkrecht auf einen Detektor. Die Spektren dieser beiden Messungen ist in Abb.(5.1) dargestellt. Tab.(5.1) zeigt die zweikomponentigen Fits an die Spektren. Gemessen wurde dabei auf einer PAC-Anlage mit drei  $\text{BaF}_2$ -Szintillatoren.

Aus den Messergebnissen folgt, dass die  $\text{HfO}_2$ -Filmproben polykristallin sind.

## 5.2 Messungen mit der Probe AL900 (ALCVD, $900^\circ\text{C}$ )

### 5.2.1 Ausheilverhalten der Probe AL900

Die Probe mit der Bezeichnung AL900 besteht aus einem 100 nm-dicken  $\text{HfO}_2$ -Film auf einem (100)Si-Einkristall. Diese wurde unmittelbar nach der Herstellung mit der in Kap.1.2 beschriebenen ALCVD-Methode bei  $900^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelt.

Nach der Neutronenaktivierung im Forschungsreaktor FR-1 des GKSS Forschungszentrums Geesthacht wird zunächst eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, um die weitere Entwicklung der Probe in Relation mit dem Zustand direkt nach der Aktivierung setzen zu

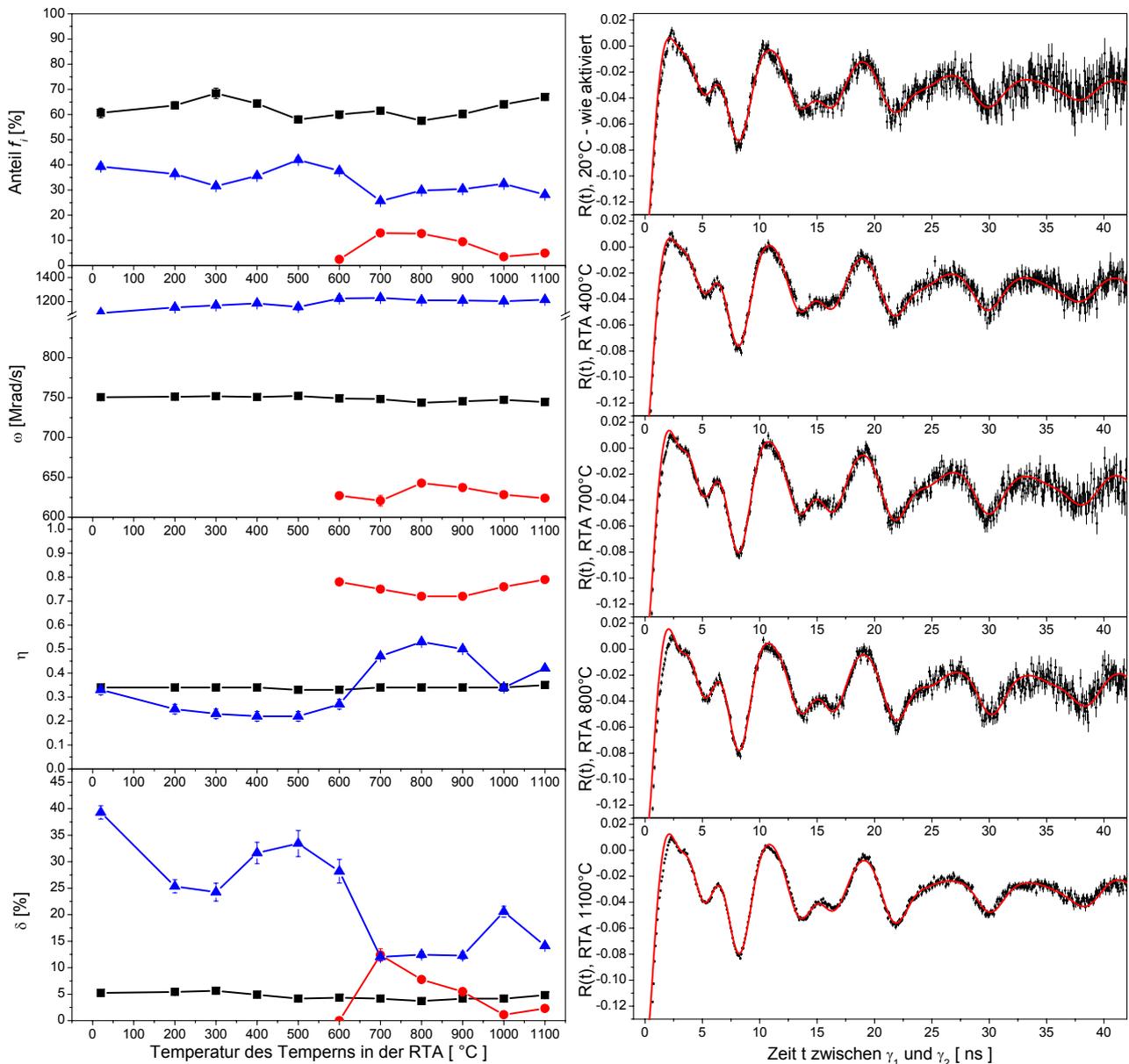


Abbildung 5.2: **Ergebnisse der Tempermessungen an der Probe AL900:** Die Spektren dieser Messreihe wurden auf der Vier-Detektor-Anlage mit LSO-Szintillatoren gemessen. Durch den Beitrag des  $^{176}\text{Lu}$  zum Spektrum in Form einer Prompten wurden die ersten drei Nanosekunden für die Fits nicht berücksichtigt. Dies erschwert die Bestimmung der hochfrequentigen und zusätzlich stark gedämpften Komponente  $\blacktriangle$ . Die vom monoklinen Gitter stammende Komponente  $\blacksquare$  zeigt kaum Variation über den Temperaturverlauf. Ab 600°C erscheint eine dritte Komponente  $\bullet$  in den Spektren.

können.

Das Tempern geschieht in der bereits beschriebenen RTA unter einem konstanten Fluss von 75 l/h Stickstoff für jeweils 5 Minuten.

Die Messungen im Anschluss an jeden Temperschritt werden an einer Vierdetektor-Apparatur mit LSO-Szintillationsdetektoren durchgeführt.

In allen Spektren dieser Messreihe zeigt sich ein starker Anstieg in den ersten Kanälen mit einem merklichen Einfluss für die ersten Nanosekunden des R-Wertes. Hierbei handelt es sich um die Auswirkung eines prompten Anteils der durch die verwendeten LSo-Szintillatoren verursacht wird [Vale05]. Die Fits beginnen somit nicht am Anfang der R-Werte, sondern erst nach einer Lebensdauer von 3 ns.

Zur Anpassung der R-Wert-Spektren musste auf mehrere polykristalline Komponenten zurückgegriffen werden. Einige der Spektren sowie eine Darstellung der wichtigsten Fitparameter (Anteil  $f_i$ , Übergangsfrequenz  $\omega_{0,i}$ , der Asymmetrieparameter  $\eta_i$  und die lorentzförmige Dämpfung  $\delta_i$ ) sind in Abb.(5.2) dargestellt.

Zwei Komponenten beschreiben das Spinpräzessionsspektrum nach der Neutronenaktivierung. In diesem Probenzustand erfahren ca. 61% der Sondenkerne eine lokale Umgebung  $\blacksquare$ , die gekennzeichnet ist durch eine Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$  von 751 Mrad/s und einen Asymmetrieparameter  $\eta$  von 0,34.  $\omega_0$  ist dabei mit ca. 5% leicht gedämpft. Diese Sondenumgebung kann durch einen Vergleich vom  $\text{HfO}_2$ -Pulver mit einem Hf-Gitterplatz im monoklinen Gitter des Oxids identifiziert werden. Im Verlauf der Messungen bleibt der Anteil der Sondenkerne in dieser Konstellation im Bereich von 57,5% bis 68,5%. Die übrigen Fitparameter unterliegen ähnlichen Schwankungen:  $\omega_0$  schwankt um 748,6 Mrad/s,  $\eta$  um 0,34 und die Dämpfung um 4,6%. Da im Mittel keine der Größen signifikante Abweichungen erlebt und auch kein Trend im Messverlauf zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um statistische Schwankungen handelt und die kennzeichnenden Größen und damit die lokale Struktur dieser Sondenposition konstant unter Einfluss immer höherer Ausheiltemperaturen bleibt.

Die zweite anfängliche Sondenumgebung  $\blacktriangle$  ist gekennzeichnet durch eine mit 40% stark gedämpfte schnelle Frequenz von ca. 1100 Mrad/s.  $\eta$  ist mit 0,33 dabei genau so groß wie in der monoklinen Komponente. Die große Dämpfung dieser Komponente, zusammen mit der schnellen Frequenz, erschwert eine genaue Parametrisierung. Nach wenigen Nanosekunden im R-Wert-Spektrum führt sie nur noch zu einem konstanten Anteil und lediglich am Anfang des

Winkel	#	Anteil $f_i$ [%]	$\omega_0$ [Mrad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]
45°	1	68.66 ± 2.01	759.99 ± 0.62	0.36 ± 0.01	4.5 ± 0.08
	2	31.34 ± 0.92	1352.38 ± 12.48	0.48 ± 0.01	14.31 ± 0.9
90°	1	64.81 ± 1.95	761.97 ± 0.65	0.35 ± 0.01	4.12 ± 0.08
	2	35.19 ± 1.06	1333.61 ± 7.74	0.41 ± 0.01	11.2 ± 0.55

Tabelle 5.1: Ergebnis der Fits der Orientierungsmessungen an der Probe MO500. „Winkel“ gibt an, in welchem Winkel die Probe zu den Detektoren orientiert war. 45°C entspricht damit der Raghavan-Geometrie und bei 90° zeigt die Flächennormale der Probe frontal auf einen der Detektoren. Die Fitkomponenten sind im Rahmen der Fehler identisch. Es handelt sich daher bei den  $\text{HfO}_2$ -Filmen um polykristalline Proben.

Spektrums trägt sie zu einer nennenswerten Abweichung von einer rein monoklin gegebenen Struktur bei. Die ersten drei Nanosekunden können aber, aufgrund von den LSO-Kristallen verursachten Störung, in den Fits nicht berücksichtigt werden. Von dieser schnellen Komponente wird im Fit nur der letzte Ausläufer vor kompletter Dämpfung berücksichtigt. Der relative Anteil kann dadurch abgesehen werden, die übrigen Parameter unterliegen aber einer großen Unsicherheit. Dies zeigt sich insbesondere an den starken Schwankungen von  $\eta$ , die korreliert mit jenen der Dämpfung sind.

Ab 600°C wird eine dritte Komponente ● zur Anpassung des Fits an die Spektren benötigt. Dieser hat einen relativ geringen Anteil von maximal 13%. Die Wechselwirkungsfrequenz liegt im Bereich von 620 Mrad/s bis 643 Mrad/s und  $\eta$  zwischen 0,7 und 0,8. Ist diese Komponente Anfangs noch gänzlich ungedämpft, erfährt sie schon bei 700°C eine Dämpfung von 12,4%. Bei höheren Temperaturen fällt diese jedoch wieder auf 2,3% ab.

## 5.2.2 Temperaturabhängige Messungen

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung im PAC-Ofen findet ein Wechsel der Messanlage statt. Verwendet wurde hierfür die bereits von den Pulvermessungen bekannte Vier-Detektor-Anlage mit BaF<sub>2</sub>-Szintillationsdetektoren.

Den Messungen der Temperaturabhängigkeit vorangestellt wird eine Messung im Ofen bei Raumtemperatur. Diese dient vorrangig dazu, den Einfluss der geänderten Detektorgeometrie und Detektortypen auf die erhaltenen Spektren bestimmen zu können. Insbesondere bei den Parametern der Komponenten ● und ▲ finden sich Abweichungen bei den Größen der Asymmetrie  $\eta$  und der Dämpfung  $\delta$ . Eine vergleichende Übersicht findet sich in Tab.(5.2) Die Abweichungen bleiben jedoch gering.

Einige der Spektren sowie eine Darstellung der Fitparameter sind in Abb.(5.3) dargestellt.

Die Komponente des monoklinen Gitters ■ erfährt einen Rückgang des relativen Anteils von ca. 70% bei Raumtemperatur auf ca. 60% bei 200°C. Zu höheren Temperaturen steigt der Anteil wieder und erreicht bei 400°C ein Niveau von ca. 87%. Im Rahmen des Fehlers bleibt er bei höheren Temperaturen konstant. Im Vergleich dazu erreichte die HfO<sub>2</sub>-Pulverprobe bei 500°C einen Anteil von 100% Sondenkernen in monokliner Umgebung. Die Dämpfung fällt bis 900°C von 5% auf 2% steigt aber wieder bei der Messung bei 1000°C. Mit einem Abfall der Wechselwirkungsfrequenz von 750 Mrad/s auf

Komp.	Parameter	BaF <sub>2</sub> [Ofen]	LSO [RTA]
■	$f_i$ [%]	69.64	66.93
	$\omega_0$ [Mrad/s]	750.33	744.43
	$\eta$	0.33	0.35
	$\delta$ [%]	4.86	4.82
●	$f_i$ [%]	9.76	4.93
	$\omega_0$ [Mrad/s]	623.34	623.84
	$\eta$	0.76	0.79
	$\delta$ [%]	4.34	2.3
▲	$f_i$ [%]	20.6	28.15
	$\omega_0$ [Mrad/s]	1209.17	1216.06
	$\eta$	0.42	0.42
	$\delta$ [%]	6.98	14.12

Tabelle 5.2: Tabelle der Fit-Parameter zum Übergang von den Messungen der Temperaturschritte mit LSO-Szintillationsdetektoren zu jenen im PAC-Ofen mit BaF<sub>2</sub>-Detektoren. Insbesondere bei den Komponenten ● und ▲ finden sich Abweichungen bei den Größen des Asymmetrieparameters  $\eta$  und der Dämpfung  $\delta$ . Diese befinden sich jedoch im üblichen Rahmen.

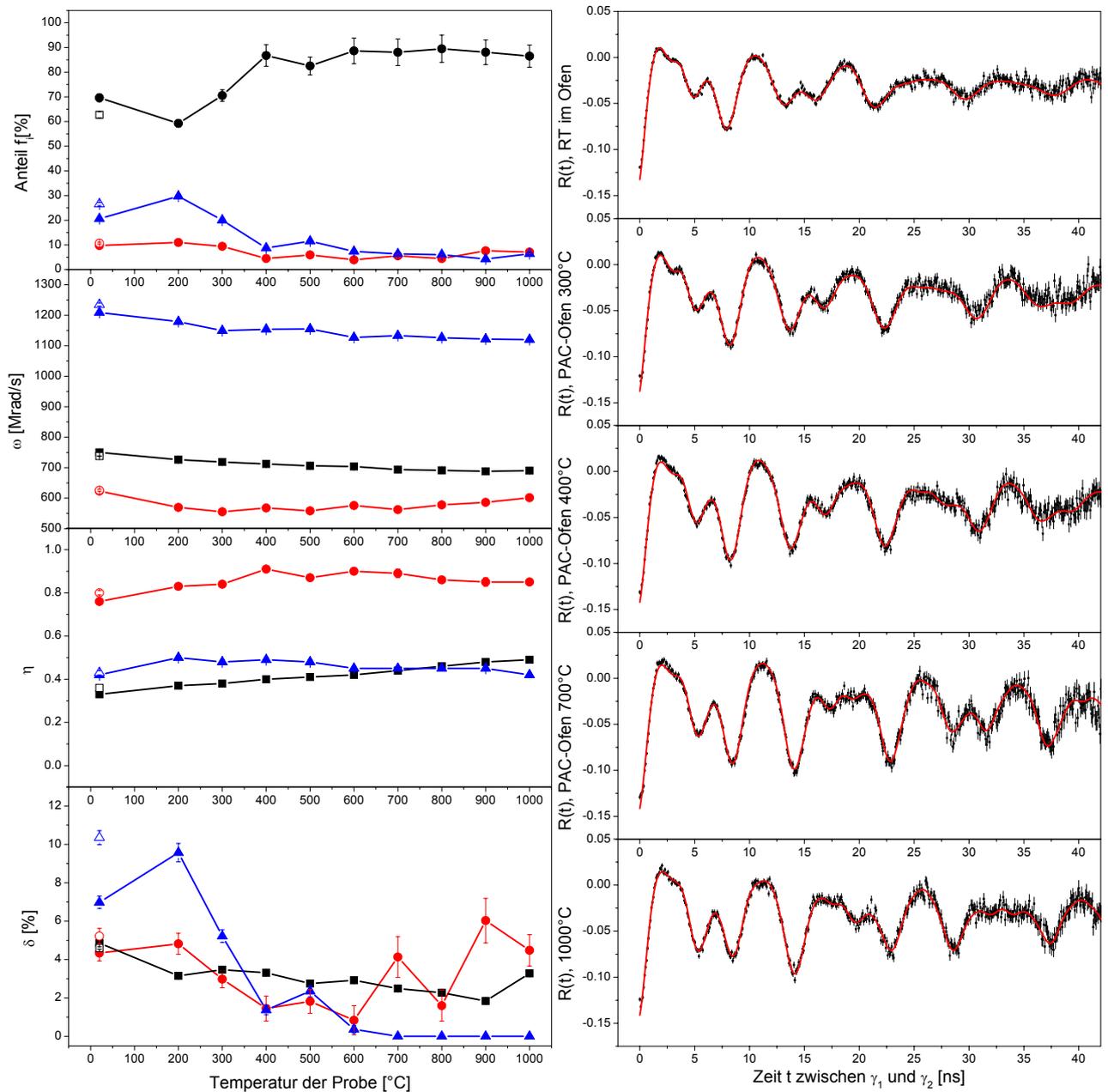


Abbildung 5.3: **Temperaturabhängige Messung an AL900:** Diese Messreihe wurde im PAC-Ofen mit BaF<sub>2</sub>-Szintillationsdetektoren durchgeführt. Ab 400°C befinden sich fast 90% der Sondenatome in der monoklinen Umgebung  $\blacksquare$ . Die dazugehörige Frequenz und der Asymmetrieparameter beschreiben eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die beim HfO<sub>2</sub>-Pulver gemessene.

690 Mrad/s bei gleichzeitigem Anstieg des Asymmetrieparameters von 0,33 auf 0,49 zeigt diese Sondenumgebung das gleiche Temperaturverhalten, welches auch für das HfO<sub>2</sub>-Pulver beobachtet wurde.

Die Anteile der Komponente ● bleiben mit kleinen Schwankungen im Bereich unter 10%. Die Frequenz fällt zunächst von 623 Mrad/s bei Raumtemperatur auf ca. 558 Mrad/s bei 500°C steigt bis 1000°C aber wieder auf 600 Mrad/s. Genauso verhält sich der Asymmetrieparameter  $\eta$  der nach einem Anstieg von 0,76 auf 0,91 bei 400°C wieder auf 0,85 abfällt. Die Dämpfung dieser Komponente unterliegt starken Schwankungen. Tendenziell fällt sie auf unter 1% bei 600°C steigt dann aber wieder auf den Raumtemperaturwert an.

Die schnelle Komponente ▲ erfährt bis 400°C einen Rückgang des Anteils auf Werte unter 10%. Die Frequenz sinkt im Temperaturverlauf von ca. 1210 Mrad/s auf 1120 Mrad/s bei 1000°C. Während  $\eta$  nahezu konstant bleibt, sinkt die Dämpfung stark ab. Ab einer Temperatur von 600°C ist diese Komponente ganz ungedämpft.

Bei der nach Abschluss der Ofenmessungen durchgeführten Raumtemperaturmessung zeigt sich, dass die beobachteten Veränderungen im Wesentlichen reversibel sind. Die Unterschiede liegen bei einem Zuwachs des Anteils der schnellen Komponente um 5% zu Lasten des monoklinen Anteils. Bei der schnellen Komponente wird zudem die vor den Ofenmessungen vorhandene Dämpfung der Frequenz nicht vollständig wiederhergestellt.

## 5.3 Messungen mit der Probe AL500 (ALCVD, 500°C)

### 5.3.1 Ausheilverhalten von AL500

Die Probe mit der Bezeichnung AL500 wurde unmittelbar nach der Herstellung mit der ALCVD-Methode bei 500°C thermisch nachbehandelt. Wie bei den anderen Proben wird auch hier zunächst eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Tempern geschieht in der RTA unter einem konstanten Fluss von 75 l/h Stickstoff für jeweils 5 Minuten. Die Messungen im Anschluss an jeden Tempersschritt finden, wie beim Pulver, bereits im PAC-Ofen statt.

Im Gegensatz zu den anderen Proben wird bei dieser Probe ein leicht verkürztes Temperprogramm durchgeführt. Der erste Tempersschritt erfolgt bereits bei 300°C. Bis 700°C wird dann in 100°C-Abständen getempert. Von 700°C wird sofort zu 1000°C übergegangen.

Einige der Spektren sowie eine Darstellung der Fitparameter  $f_i$ ,  $\omega_{0,i}$ ,  $\eta_i$  und  $\delta_i$  sind in Abb.(5.4) dargestellt.

Im Vergleich mit den Spektren der anderen Proben fallen diese hier durch eine relativ geringe Amplitude auf. Betrachtet man das Minimum bei ca. 8 ns, so erreicht dies bei dieser Probe einen Wert von -0,053, während es bei den anderen Proben in der Größenordnung von -0,080 liegt. Es zeigt sich sogar, dass dieser Wert zunächst rückläufig mit ansteigender Ausheiltemperatur ist. Bei 500°C beträgt er nur noch -0.049. Zu noch höheren Temperaturen hin steigt er aber wieder an und erreicht seinen extremalen Wert bei 1000°C mit -0.056.

Dieses Verhalten ist mit jenem des Anteils der Sondenkerne in monokliner Gitterumgebung ■ korreliert. Zu Beginn befinden sich ca. 65% der Sondenkerne in einer solchen Umgebung. Die dazugehörige Frequenz von 743 Mrad/s ist mit 7% gedämpft und besitzt ein  $\eta$  von 0,36. Im weiteren Verlauf der Messungen können  $\omega_0$ ,  $\eta$  und  $\delta$  als konstant angesehen werden. Der

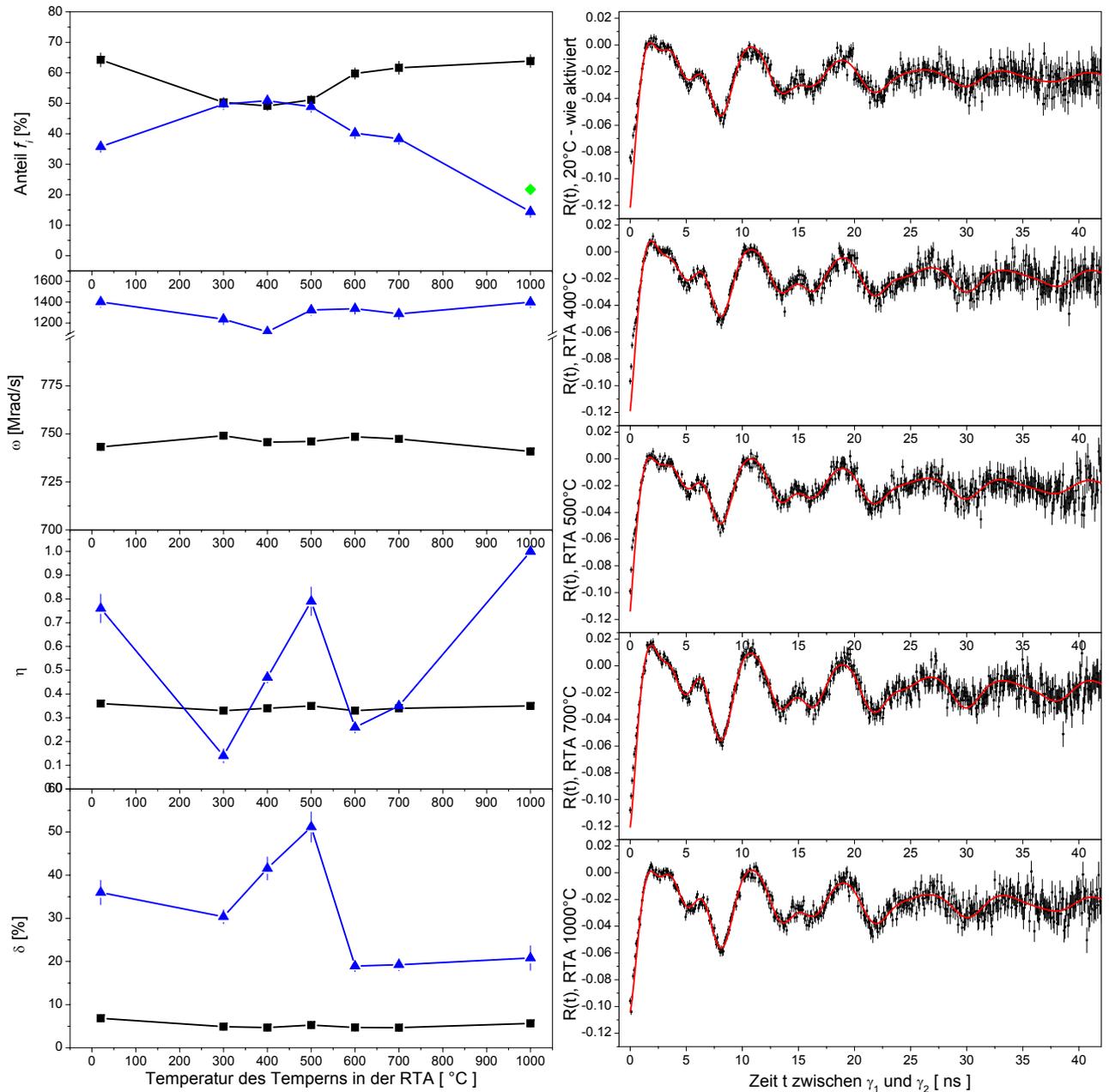


Abbildung 5.4: **Messungen des Ausheilverhaltens der Probe AL500:** Zwei Komponenten, die monokline  $\blacksquare$  und eine schnelle  $\blacktriangle$ , legen die Spektren dieser Messreihe fest.  $\blacksquare$  bleibt über alle Temperschritte hinweg nahezu konstant. Die großen Schwankungen in den Parametern von  $\blacktriangle$  erklären sich durch die große Dämpfung in Kombination mit der hohen Frequenz. Der Einfluss dieser Komponente äußert sich nach wenigen Nanosekunden nur noch in einem konstanten additiven Anteil. Bei der Messung nach Tempern bei 1000°C erscheint eine zusätzliche Komponente  $\blacklozenge$ . Deren Dämpfung ist so hoch, dass sie schon ab dem Zeitnullpunkt nur einen additiven Anteil leistet. Daher wird von ihr nur der relative Anteil  $f_i$  dargestellt.

Anteil fällt allerdings nach dem ersten Temperschritt bei 300°C auf ca. 50% und steigt erst nach Tempern bei 600°C wieder auf 60% an.

Die zweite Fitkomponente ▲ entspricht einer nur sehr schlecht definierten Sondenumgebung, weshalb die Frequenz eine sehr große Dämpfung von ca. 36% hat. Die Wechselwirkungsfrequenz schwankt im Temperaturverlauf dabei sehr stark in der Größenordnung von 1100-1400 Mrad/s. Der Asymmetrieparameter zeigt weder einen bestimmten Trend, noch treten die Schwankungen um einen bestimmten Mittelwert hin auf.  $\eta$  vollzieht eher große Sprünge über fast den gesamten möglichen Wertebereich. Die Ursache ist das Zusammenspiel von großer Frequenz mit großer Dämpfung.

Bei 1000°C kommt eine dritte Komponente ◆ hinzu. Diese besitzt eine so starke Dämpfung (in der Größenordnung von 33000 Mrad/s), dass sie schon vom Zeitnullpunkt an nur noch als konstanter Anteil in Erscheinung tritt und effektiv das komplette Spektrum absenkt. Daher wird auf eine Angabe von  $\omega_0$ ,  $\eta$  oder  $\delta$  verzichtet. Ca. 22% der Sondenkerne sind dieser Umgebung ausgesetzt. Mit dem Auftreten dieser Komponente sinkt der Anteil der Sondenkerne in Umgebung ▲ von 38,4% auf 14,4%, während der monokline Anteil nahezu konstant bleibt.

### 5.3.2 Temperaturabhängige Messungen

Die Ofen-Messungen werden mit der bei 1000°C ausgeheilten Probe durchgeführt. Da die Messungen im Rahmen des Temperprogramms bereits im PAC-Ofen stattfinden, ist der letzte Zeitpunkt an dem die Probe aus ihrer Position bewegt wird, der Tempervorgang bei 1000°C. Die dazugehörige Messung kann daher gleichzeitig als Messung bei Raumtemperatur für die anschließenden Ofenmessungen gelten. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden bei dieser Probe Messschritte bei 300°C, 500°C, 700°C und 900°C vorgenommen. In Abb.(5.5) sind alle in dieser Messreihe aufgenommenen Spektren sowie die Parameter der dazugehörigen Fits dargestellt.

Als Maß für die Amplitude der Spektren wird das Minimum bei 8 ns gewählt. Dessen Wert steigt zunächst an und erreicht mit ca. -0,075 bei 500°C ihren extremalen Wert. Bei höheren Temperaturen ist dies wieder leicht rückläufig mit ca. -0,072 bei 900°C.

Der monokline Anteil ■ sinkt zur Messung bei 300°C zunächst um fast 7%, steigt in den Folgemessungen aber auf nahezu 75%. Die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$  sinkt im Temperaturverlauf von 741 Mrad/s auf 696 Mrad/s bei gleichzeitigem Anstieg der Anisotropie von 0,35 auf 0,46. Zudem sinkt die Dämpfung von 5,7% auf 2,3%. Dieser Anteil zeigt somit das gleiche Verhalten wie bei allen anderen gemessenen Proben.

Der Anteil ▲ bleibt bei 300°C noch bei einem relativen Anteil von ca. 15%. Frequenz und Dämpfung fallen jedoch bei dieser Temperatur stark ab. Bei höheren Temperaturen ist er schon nicht mehr vorhanden.

Der zur letzten Tempermessung bei 1000°C aufgetauchte Anteil ◆ liefert über den gesamten Temperaturbereich einen konstanten Anteil von ca. 26%.

Eine Messung bei Raumtemperatur im Anschluss an die Messung bei 900°C ist in Abb.(5.5) durch die nicht ausgefüllten Symbole dargestellt. Ausgehend von dem Ergebnis dieser Messung, sind die Vorgänge bei hohen Temperaturen reversibel.

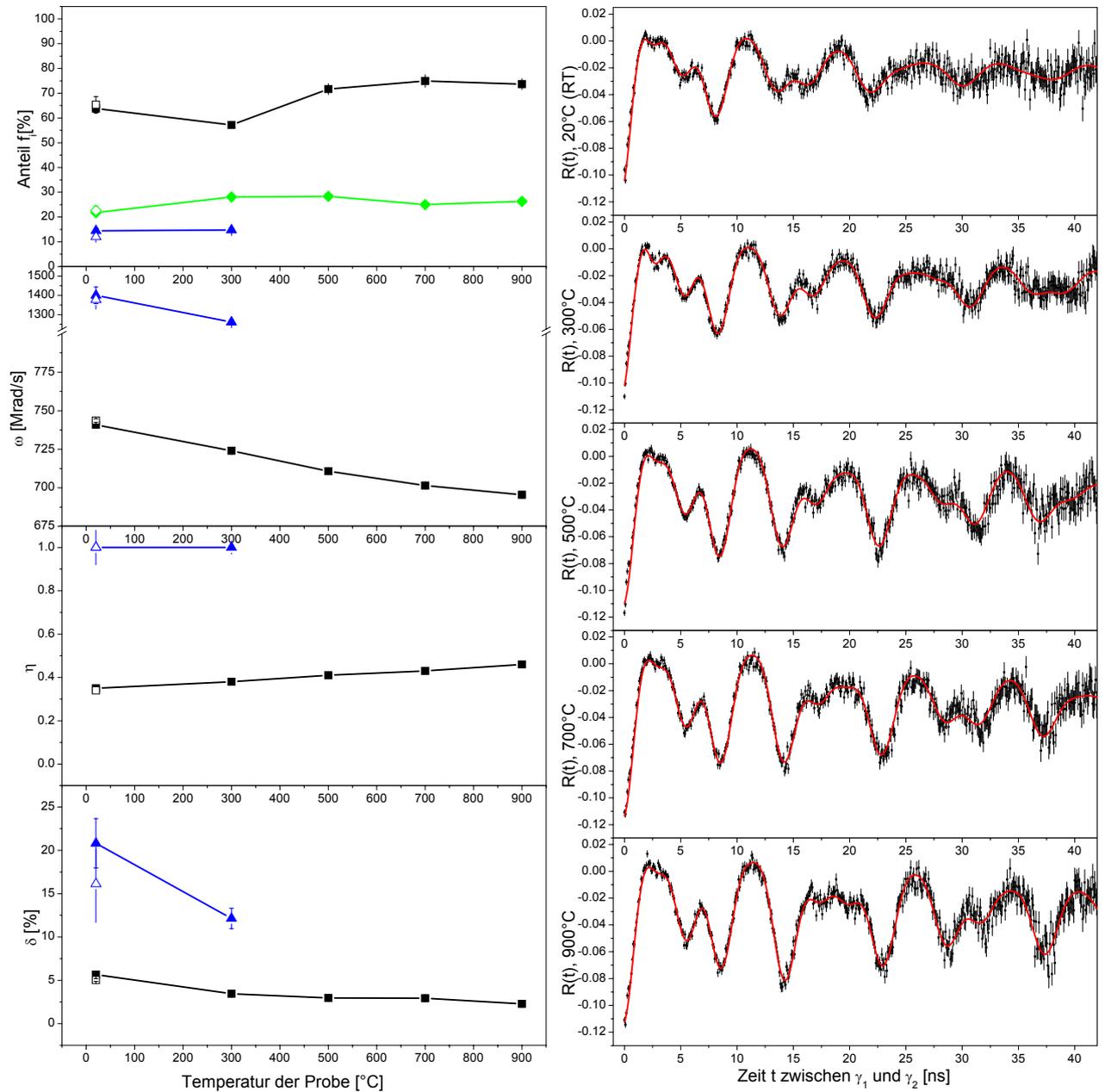


Abbildung 5.5: **Temperaturabhängige Messung an AL500:** Die Komponente ■ zeigt das für die monokline Sondenumgebung typische und auch bei den bisherigen Proben beobachtbare Temperaturverhalten. Die schnelle Komponente ▲ trägt ab der 500°C-Messung nicht mehr bei. ◆ stellt durch seine sehr hohe Dämpfung einen additiven Anteil dar. Daher wird nur der Anteil dieser Komponente dargestellt und auf Angabe der übrigen Fitparameter verzichtet.

## 5.4 Messungen mit der Probe MO500 (MOCVD, 500°C)

Die Probe mit der Bezeichnung MO500 wurde unmittelbar nach der Herstellung mit der in Kap.1.2 beschriebenen MOCVD-Methode bei 500°C thermisch nachbehandelt. Sie ist die einzige Probe dieser Herstellungsart, die hier untersucht wurde.

### 5.4.1 Ausheilverhalten der Probe MO500

Nach der Neutronenaktivierung wurde zunächst eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, um die weitere Entwicklung der Probe in Relation mit dem Zustand direkt nach der Aktivierung setzen zu können.

Beginnend bei 300°C und voranschreitend in 100°C-Schritten bis 1100°C wird die Probe getempert. Die Messungen im Anschluss an jeden Tempersschritt werden an der Vierdetektor-Apparatur mit LSO-Szintillationsdetektoren durchgeführt. Abb.(5.6) stellt die Ergebnisse der Messungen sowie einige R-Wert-Spektren dazu dar.

Die Spektren dieser Messreihe zeigen für alle Ausheiltemperaturen kaum Änderungen. Dies schlägt sich auch in den Parametern der drei an die Spektren angepassten Komponenten nieder.

Durch eine Frequenz von ca. 755 Mrad/s bei einem  $\eta$  von ca. 0,32 kann Komponente ■ mit der bereits bekannten monoklinen Sondenumgebung identifiziert werden. Fast 70% der Sonden sind dieser Umgebung ausgesetzt.

Um die 12% befinden sich in einer Umgebung ▲ die durch eine schnelle Frequenz von im Mittel 1180 Mrad/s und einer Asymmetrie von ca. 0,74 definiert ist. Sowohl diese Komponente als auch die eben erwähnte Monokline sind leicht gedämpft mit ca. 5%.

Eine dritte Komponente ● wird im Schnitt bei 21% der Sonden beobachtet. Sie ist mit um die 12% deutlich stärker gedämpft, wobei diese Dämpfung relativ starken Schwankungen unterliegt. Die Werte von  $\omega_0$  und  $\eta$  zeigen eine andere Auffälligkeit:  $\omega_0$  schwankt relativ eng um den Wert von ■, während  $\eta$  um den Wert von ▲ schwankt.

Das Verhalten von ● legt eine Verwandtschaft zu den anderen beiden Anteilen nahe. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, werden die im folgenden Abschnitt beschriebenen temperaturabhängigen Messungen zeigen. Sie ist letztendlich eine Konsequenz daraus, dass die ersten drei Nanosekunden der Spektren in den Fits nicht berücksichtigt werden. Zu diesem Zeitpunkt bleiben sowohl von der schnellen ▲ als auch von der stark gedämpften Komponente ● nur letzte Ausläufer übrig, die eine genauere Bestimmung der Parameter schwierig gestalten. Auf die Anteile hat dies keine Auswirkungen, da diese durch den konstanten Beitrag dieser Komponente abgeschätzt werden können.

### 5.4.2 Temperaturabhängige Messungen an der Probe MO500

Der Übergang von den Messungen zur Untersuchung des Ausheilverhaltens zu den temperaturabhängigen Messungen im PAC-Ofen erzwingt, wie bereits bei der Probe AL900, einen Wechsel der Messapparatur. Der Einfluss dieses Wechsels wird am Ende dieses Abschnittes diskutiert. Abb.(5.7) zeigt eine Übersicht der Parameter aus den Fits dieser Messreihe.

Zu 400°C steigt der Anteil von ■ auf ca 80% an und bleibt bei höheren Temperaturen auf

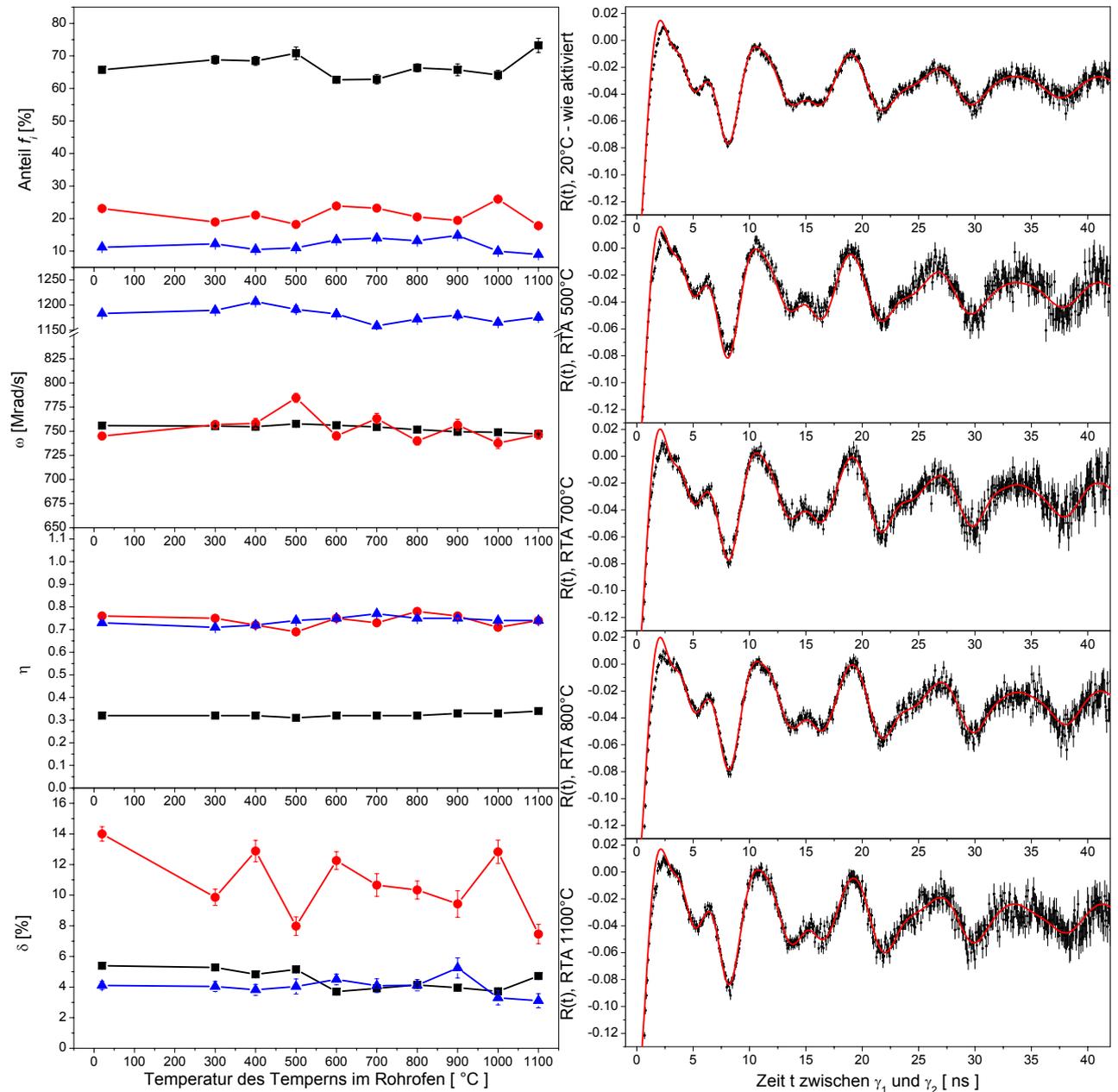


Abbildung 5.6: **Ausheilverhalten der Probe MO500:** Für diese Messreihe wird eine PAC-Anlage mit LSO-Szintillatoren verwendet. Die ersten drei Nanosekunden werden deshalb für die Auswertung nicht berücksichtigt. Daher ist die schnelle Komponente  $\blacktriangle$  und die stark gedämpfte  $\bullet$  nur unzureichend definiert. Die Komponente  $\blacksquare$  des monoklinen Gitters zeigt kaum Veränderungen in den Spektren über den gesamten Temperaturbereich.

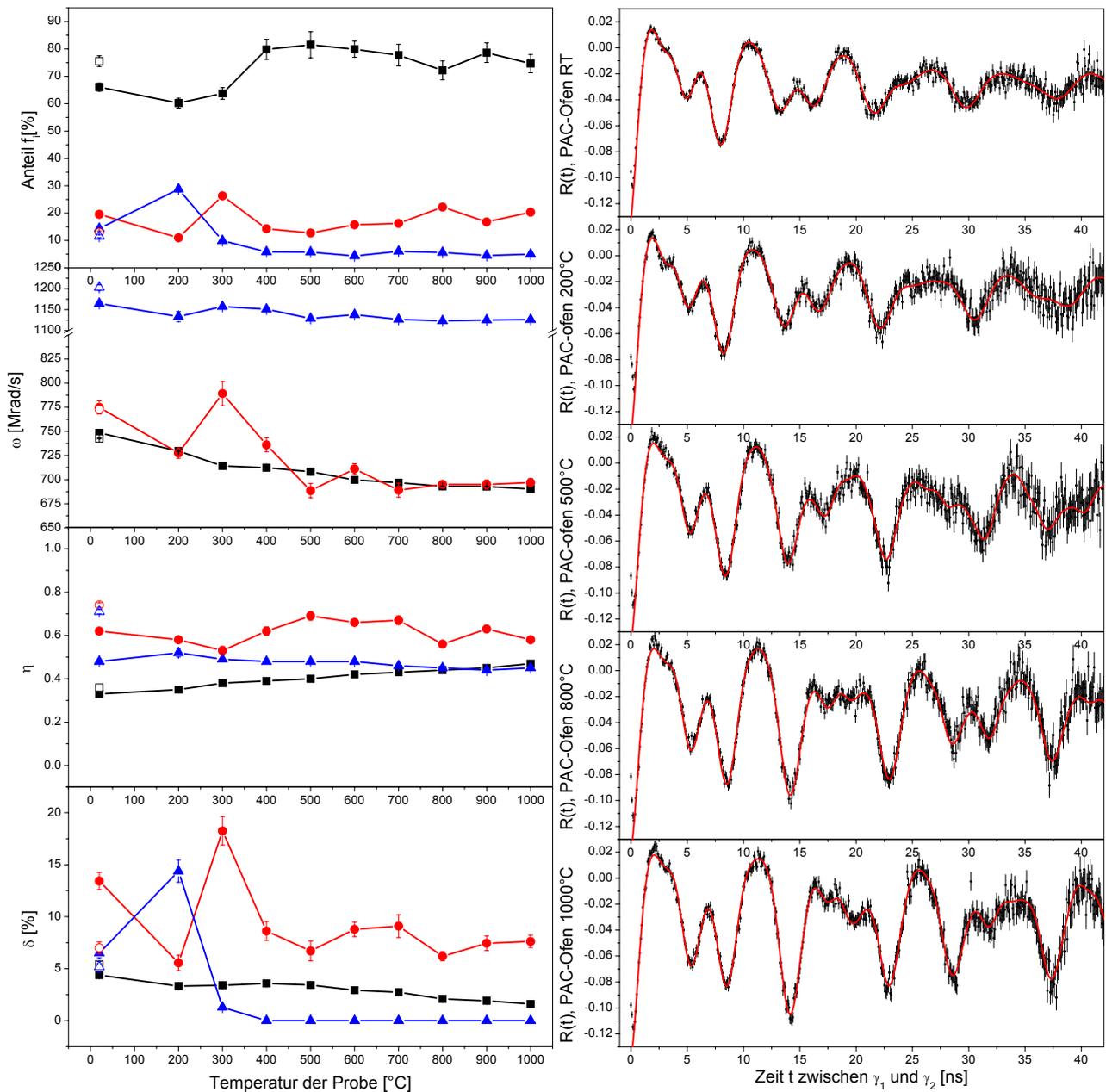


Abbildung 5.7: **Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Probe MO500:** Der Wechsel von der LSO-Anlage, welche im Rahmen des Temperprogrammes verwendet wird, zur hier verwendeten BaF<sub>2</sub>-Vier-Detektor-Anlage führt zu geringen Änderungen in den Fitparametern der Komponenten. Bis zur Messung bei 400°C unterliegen die Parameter von ● und ▲ starken Schwankungen, bleiben danach aber nahezu konstant. Der Anteil ■ zeigt die Temperaturabhängigkeit die für die monokline Sondernumgebung typisch ist. Die offenen Symbole stellen die Raumtemperaturmessung nach 1000°C im Ofen dar. Diese wurde auf der LSO-Anlage durchgeführt. Die Spektren werden durch die gleichen Beiträge beschrieben, wie das Spektrum nach dem Tempern bei 1100°C auf dieser Anlage. Die Vorgänge im Ofen sind daher reversibel.

diesem Niveau. Ansonsten zeigt diese Sondenumgebung die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die monoklinen Komponenten der zuvor untersuchten Proben.

Die Parameter von ● zeigen im Temperaturbereich bis 500°C große Schwankungen, bleiben danach aber in Näherung konstant. Der Anteil von ● liegt im Mittel bei 17,5%. Die Frequenz schwankt, wie bereits in den Tempermessungen, um die Frequenz des monokinen Anteils, diesmal jedoch mit größeren Abweichungen.  $\eta$  liegt im Mittel bei 0,61. Nach einer anfänglich sehr großen Schwankungsbreite bleibt die Dämpfung ab 400°C im Mittel bei 7,8%.

Genauso variieren die Parameter von ▲ bis 400°C stark und bleiben bei höheren Temperaturen stabil. Der Anteil geht zurück auf Werte um die 5%. Die Frequenz  $\omega_0$  beträgt ca. 1130 Mrad/s bei einem Asymmetrieparameter von ungefähr 0,45. Ab 400°C ist diese Komponente gänzlich ungedämpft.

Die abschließende Messung bei Raumtemperatur wird auf der LSO-Anlage durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist daher mit der letzten Messung nach dem Tempern bei 1100°C zu vergleichen.

In Tab.(5.3) sind die Ergebnisse der drei Messungen an dieser Probe aufgeführt, zwischen welchen ein Wechsel der Messanlage geschieht. Der erste tritt zwischen der Messung nach einem Tempern bei 1100°C und der Messung im Ofen bei Raumtemperatur an der BaF<sub>2</sub>-Anlage auf(als „[nach Tempern]“ bzw. „[vor Ofen]“ bezeichnet). Während hier die Frequenzen sehr ähnlich sind und die Anteile in ähnlichen Größenordnungen liegen, weichen für die Komponenten ● und ▲ die Parameter  $\eta$  und  $\delta$  teils stärker ab. Hierbei ist den Werten aus der BaF<sub>2</sub> mehr Gewicht

Komp.	Parameter	LSO [nach Tempern]	BaF <sub>2</sub> [vor Ofen]	LSO [nach Ofen]
■	$f_i$ [%]	73.25	66.07	75.53
	$\omega_0$ [Mrad/s]	747.16	748.4	742.62
	$\eta$	0.34	0.33	0.36
	$\delta$ [%]	4.72	4.38	5.42
●	$f_i$ [%]	17.79	19.56	12.91
	$\omega_0$ [Mrad/s]	746.38	774.84	772.92
	$\eta$	0.74	0.62	0.74
	$\delta$ [%]	7.46	13.43	7
▲	$f_i$ [%]	8.96	14.37	11.57
	$\omega_0$ [Mrad/s]	1175.84	1164.53	1202.79
	$\eta$	0.74	0.48	0.71
	$\delta$ [%]	3.11	6.5	5.16

Tabelle 5.3: Tabelle zu den Messungen zwischen welchen ein Wechsel der Messanlagen erfolgte. Links befinden sich die Fitparameter der letzten Tempermessung nach 1100°C an der LSO-Anlage. In der mittleren Spalte die Raumtemperaturmessung vor Beginn der Ofenmessung. Zwischen diesen beiden Messungen wurde die Probe keiner weiteren Behandlung ausgesetzt. In der rechten Spalte stehen die Ergebnisse der Raumtemperaturmessung nach Abschluss der Ofenmessungen. Da diese wieder mit LSO-Szintillatoren stattfanden, sollten die Parameter eher mit dem Ergebnis der Tempermessung aus der linken Spalte verglichen werden. (Auf eine Angabe von Fehlern wurde hier verzichtet.)

zuzusprechen, da diese beiden Komponenten vorrangig in den ersten Nanosekunden Einfluss zeigen und diese bei der Messreihe an den LSO-Detektoren nicht berücksichtigt wurden. In der Tabelle mit „LSO [nach Ofen]“ bezeichnet finden sich die Ergebnisse der Messung nach Abschluss der Messungen am PAC-Ofen wieder, die nun an der LSO-Anlage durchgeführt wurde. Da sich die Ergebnisse mindestens in gleichen Größenordnungen befinden, spricht durchaus für die Reversibilität der Vorgänge die während des Erhitzens der Probe beobachtet werden.

## 5.5 Messungen mit thermisch nicht nachbehandelten $\text{HfO}_2/(100)\text{Si}$ -Proben

Für jede der beiden vorgestellten Unterarten der chemischen Gasphasenepitaxie liegt jeweils ein Wafer ohne thermische Behandlung nach der Herstellung zur Verfügung. Die Messungen an „wie-gewachsenen“-Probenstücken ermöglicht nicht nur, den Zustand der Proben unmittelbar nach Herstellung zu analysieren, sondern auch den Einfluss der ersten thermischen Belastung zu studieren.

Verfahren wird dabei genauso wie mit den übrigen  $\text{HfO}_2$ -Filmen. Im Forschungsreaktor Geesthacht werden sie 120 Stunden einem Fluss thermischer Neutronen ausgesetzt. Das Tempern geschieht für 5 Minuten in der RTA unter Stickstoff. Mit der durch ALCVD hergestellten Probe AL-AD werden dabei mehrere Temperschnitte gemessen. Für den ersten Temperschnitt wird dabei  $300^\circ\text{C}$  gewählt, da dies der Materialtemperatur während der Herstellung entspricht. Mit der durch MOCVD hergestellten Probe MO-AD wird nur eine einzige Messung unmittelbar nach Neutronenaktivierung durchgeführt. Alle diese Messungen finden auf der Vier-Detektor-Anlage mit LSO-Szintillatoren statt. Dabei werden die ersten 3 ns nicht in der Auswertung berücksichtigt.

Alle Spektren der Messreihe zeigen die Eigenart, im Vergleich zu den Spektren aller anderer Proben um ca. 0,02 zu tieferen Werten verschoben zu sein. Betrachtet man das zweite Maximum der Spektren bei ca. 11 ns und das Minimum bei ca. 7,5 ns, so kann die Differenz der R-Werte dieser beiden Punkte als Maß für die Amplitude der Spektren gelten. Das erste Maximum bei 2,5 ns ist dem Einfluss des prompten  $^{176}\text{Lu}$ -Beitrags zu nahe um sinnvoll als Referenz gelten zu können.

Unmittelbar nach Neutronenaktivierung befinden sich lediglich 37,5% der Sondenkerne in einer monoklinen Gitterumgebung  $\blacksquare$ . Zum Vergleich beträgt die eben neu definierte Amplitude des Spektrums ca. 0,035. Die übrigen 62,5% erfahren eine mit  $\delta=40\%$  stark gedämpfte Wechselwirkung  $\blacktriangle$ , die durch eine Frequenz von 1050 Mrad/s gegeben ist. Der Feldgradient in dieser Sondenumgebung ist mit  $\eta = 0$  axialsymmetrisch.

Nach dem ersten Tempern bei  $300^\circ\text{C}$  springt der relative Anteil der monoklinen Komponente auf 74% und der Anteil von  $\blacktriangle$  geht auf 21% zurück. Der EFG von  $\blacktriangle$  ist nun nicht mehr axialsymmetrisch sondern zeigt ein  $\eta$  von 0,59. Die Amplitude steigt auf 0,05 an. Die Dämpfung der Frequenz reduziert sich auf ca 9%. Gleichzeitig taucht mit einem Anteil von ca. 4% eine neue Komponente ( $\bullet$ ) in den Spektren auf. Diese ist gekennzeichnet durch ein fast ungedämpftes  $\omega_0=675$  Mrad/s mit  $\eta=0,9$ .

Bis  $500^\circ\text{C}$  bleiben die Parameter der Komponenten  $\blacksquare$  und  $\blacktriangle$  bei den Werten der  $300^\circ$ -Messung. Beim Übergang zur  $600^\circ\text{C}$ -Messung fällt der monokline Anteil allerdings auf 60% zurück.

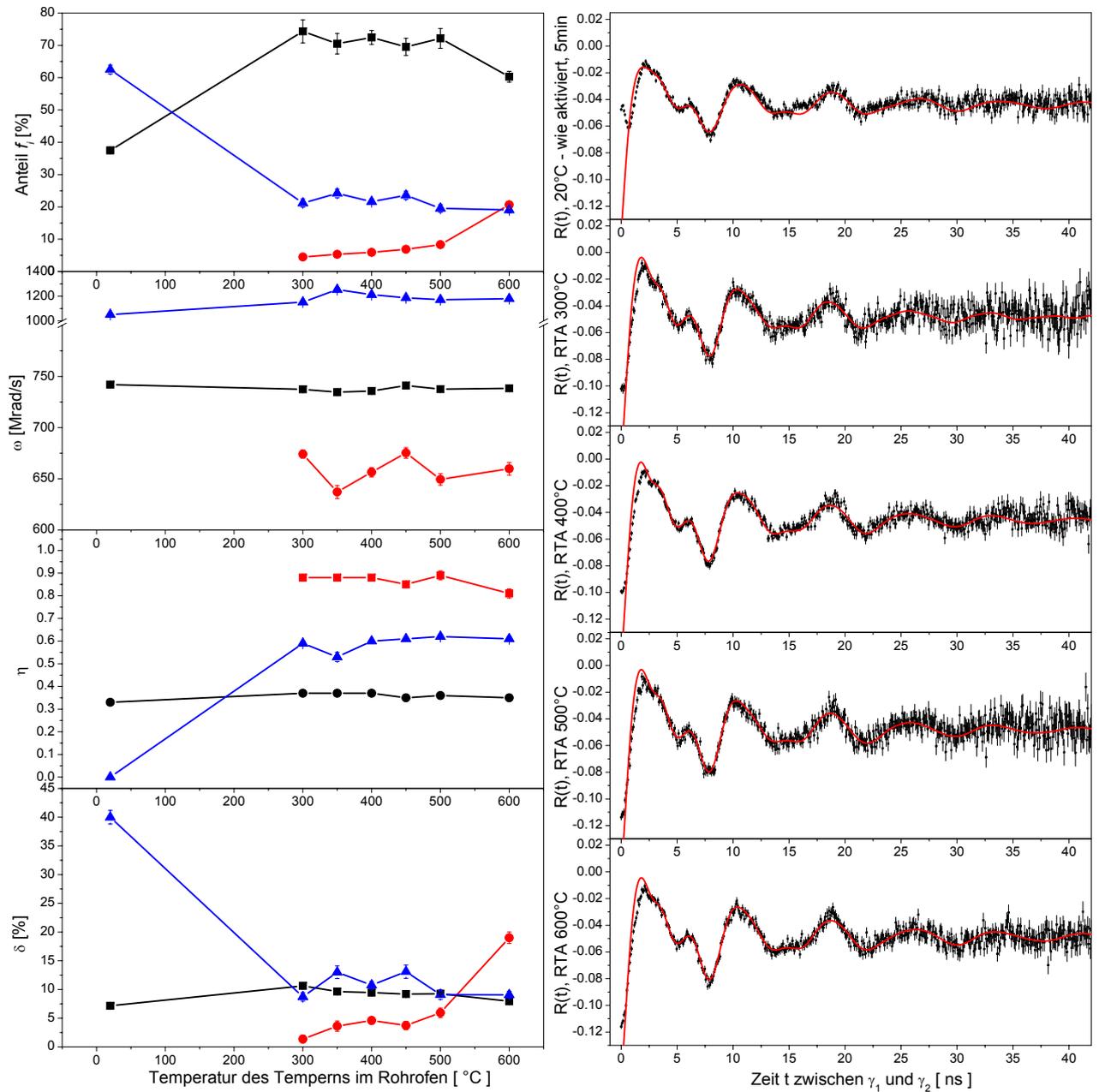


Abbildung 5.8: **Tempermessungen an thermisch nicht nachbehandeltem  $\text{HfO}_2/(100)\text{Si}$  (Probe AL-AD):** Der erste Temperschritt bei 300°C (der Temperatur bei der diese Probe hergestellt wurde) sorgt für eine drastische und nachhaltige Umordnung der Sondenumgebungen. Liegen Anfangs nur 37,5% der Sonden in monokliner Umgebung vor, so steigt dieser Anteil nach dem ersten Tempern auf 74% und bleibt bis 500°C auf diesem Niveau.

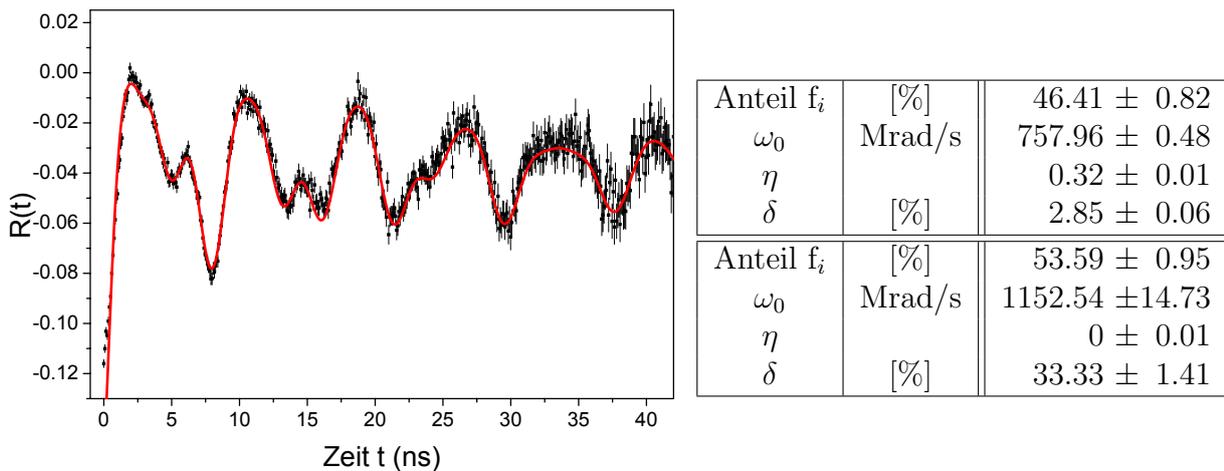


Abbildung 5.9: R-Wert-Spektrum und Fitparameter der thermisch wie gewachsenen Probe MO-AD nach der Neutronenaktivierung. Der Zustand der Probe ist ähnlich zu jenem der Probe AL-AD. Abweichend davon ist hier der Anteil der Sondenkerne in monokliner Umgebung deutlich höher. Dies macht sich auch in einer ausgeprägteren Amplitude des Spektrums bemerkbar.

Die Komponente ● erfährt eine leichte Steigerung des Anteils sowie der Dämpfung. Die Frequenz schwankt dabei um 650 Mrad/s. Die Amplitude der Spektren bleibt in der Größenordnung von 0,55.

Abb.(5.9) zeigt das R-Wert-Spektrum der Probe MO-AD. Diese wurde nach der Herstellung mit der MOCVD-Methode nicht thermisch nachbehandelt. Mit dieser Probe wurde nur eine Messung durchgeführt, die den Zustand nach der Neutronenaktivierung in Relation mit jenem der eben beschriebenen Probe AL-AD setzen soll.

Das R-Wert-Spektrum und eine Tabelle mit den Fitparametern ist in Abb.(5.9) dargestellt. Das Spektrum ist leicht nach unten verschoben, jedoch nicht so weit wie bei AL-AD. Der Anteil der Sonden in monokliner Umgebung liegt mit 46,4% merklich höher als bei der Vergleichsprobe. Aus den übrigen Parametern kann geschlossen werden, dass es sich in beiden Proben um sehr ähnliche Sondenumgebungen handelt.



---

## 6 Vergleich der Messergebnisse

---

In den beiden vorangegangenen Kapitel werden die PAC-Messungen an  $\text{HfO}_2$ -Pulver und an den Dünnschichtproben beschrieben. In diesem Kapitel sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den verschiedenen Messreihen diskutiert und mögliche Erklärungen dafür präsentiert werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtproben unterscheiden sich sowohl bezüglich der Herstellungsart als auch in der thermischen Belastung, denen sie nach der Herstellung ausgesetzt sind. Drei Proben wurden mit der „atomic layer chemical vapor deposition“ (ALCVD) hergestellt. Davon wurde eine thermisch nicht nachbehandelt (AL-AD), eine wurde unmittelbar nach dem Aufwachsen bei  $500^\circ\text{C}$  (AL500) und eine bei  $900^\circ\text{C}$  getempert (AL900). Mit der „metal-organic chemical vapor deposition“ (MOCVD) wurden zwei Proben hergestellt: eine bei  $500^\circ\text{C}$  getemperte (MO500) und eine unbehandelte (MO-AD). Von dieser ist nur eine Messung nach der Neutronenaktivierung vorhanden. Ausgehend von den Orientierungsmessungen an der Probe MO500 in Kap.5.1 kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die  $\text{HfO}_2$ -Filme polykristallin vorliegen.

Zusätzlich zu den Dünnschichtproben wurde eine Probe pulverförmigen reinen  $\text{HfO}_2$  als Referenz gemessen.

Nach Abschluss der temperaturabhängigen Messungen konnte die Reversibilität der Strukturänderung bei hohen Temperaturen gezeigt werden. Insbesondere zeigen die dünnen Schichten  $\text{HfO}_2$  eine hohe thermische Stabilität im Kontakt mit dem Si-Substrat.

### 6.1 Sondenatome in monokliner Gitterumgebung

Einen geeigneten Ansatzpunkt, von dem aus die spezifischen Eigenschaften der Proben ergründet werden können, stellt die monokline Sondenumgebung dar. Jedes Messresultat, welches in dieser Arbeit gezeigt wird, beinhaltet eine Komponente, die dem  $\text{HfO}_2$ -Gitter zugeschrieben wird. Die kennzeichnenden Größen einer Sonde auf einem Hf-Gitterplatz sind laut Literatur bekannt.  $\omega_0$  wird im Bereich von 740 bis 790 Mrad/s und  $\eta$  zwischen 0,37 und 0,40 gefunden [Ayal94] [Govi06] [Darr07].

Für die vorgetemperten Filmproben und das Pulver sind der Anteil  $f_i$ , die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$ , der Asymmetrieparameter  $\eta$  und die lorentzförmige Dämpfung  $\delta$  jeweils für die Tempermessungen und die temperaturabhängigen Messungen in den Abb.(6.1) und (6.2) dargestellt.

Die Übersicht der Tempermessungen zeigt, dass die relativen Anteile,  $\omega_0$  sowie  $\eta$  bei allen Proben in der gleichen Größenordnung liegen. Je nach Probe und Ausheiltemperatur befinden sich zwischen 50% und 75% der Sondenkerne auf einem Gitterplatz ohne angelagerte Defekte. Die

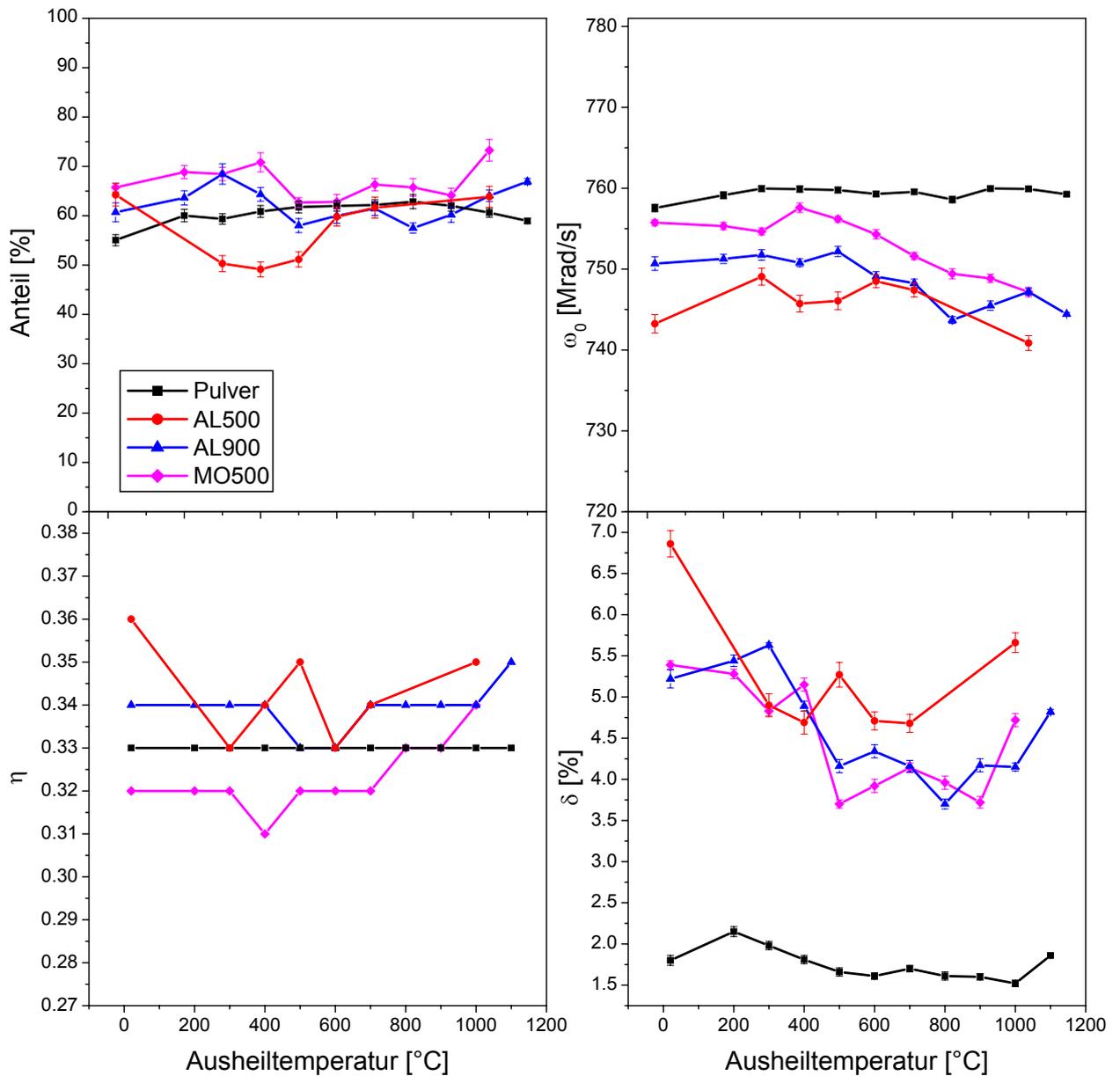


Abbildung 6.1: Die kennzeichnenden Größen der monoklinen Komponente aus den Ergebnissen der Tempermessungen der vorgetemperten Filmproben und des Pulvers. Die Wechselwirkungsfrequenzen  $\omega_0$  liegen alle in einem engen Bereich zwischen 740 Mrad/s und 760 Mrad/s. Die Werte von  $\eta$  reichen von 0,31 bis 0,36. Beides ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Die relativen Anteile der verschiedenen Proben streuen im Bereich zwischen 50% und 75%. Die Dämpfung der Pulverprobe liegt mit meist unter 2% deutlich niedriger als bei den Filmproben. Die Sondenumgebung ist im Pulver also deutlich homogener.

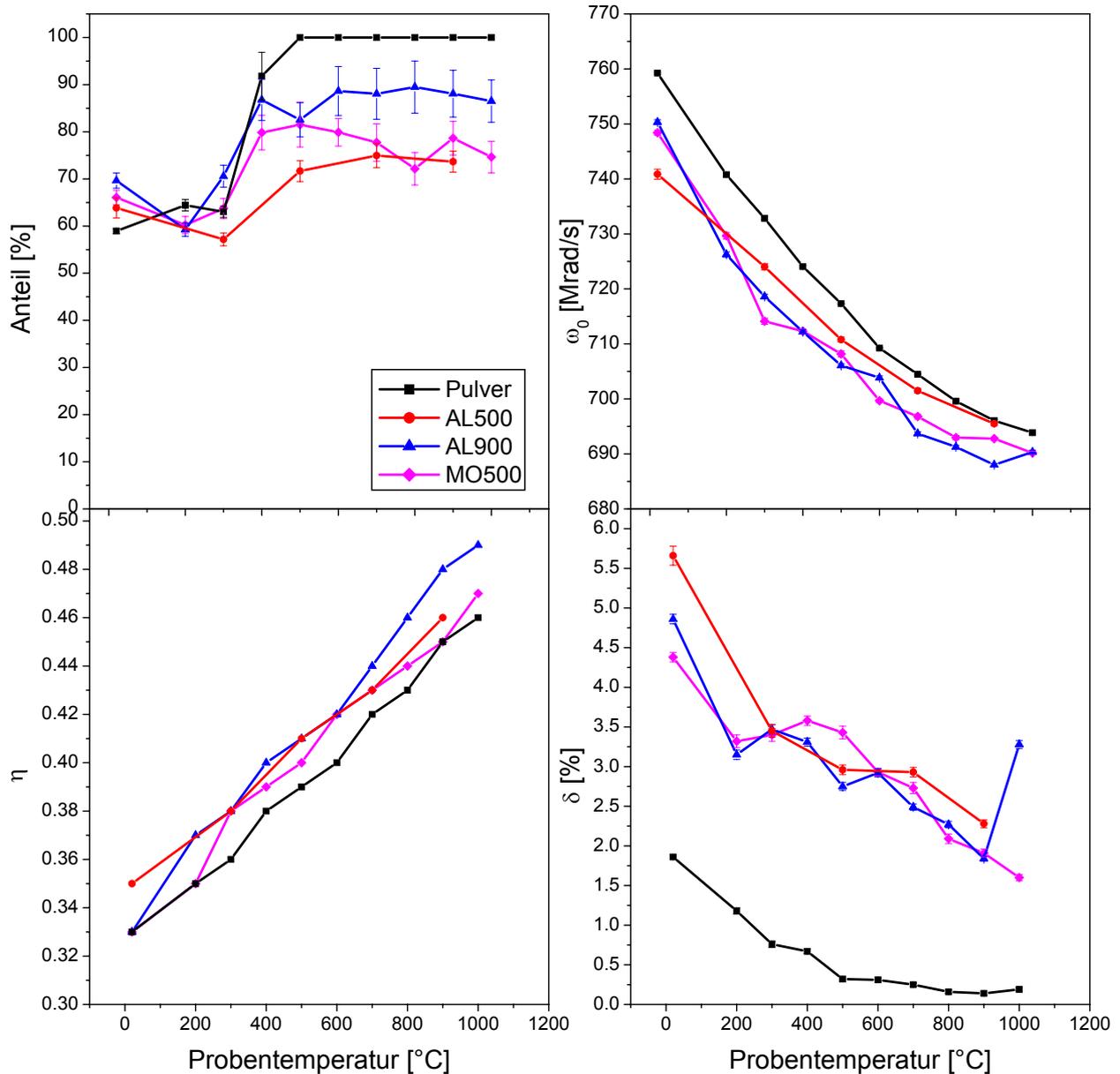


Abbildung 6.2: Parameter des monoklinen Gitteranteils aus den temperaturabhängigen Messungen an den vorgetemperten Filmen und dem Pulver. Zu 500°C hin steigen bei allen Proben die relativen Anteile an. Das Pulver erreicht dabei 100%, bei den Filmproben verbleiben weitere Defektanteile.  $\omega_0$  und  $\eta$  zeigen in allen Proben den gleichen temperaturabhängigen Verlauf. Die Vergrößerung von  $\eta$  spricht für einen thermisch anisotropen Effekt, der mit der anisotropen Expansion der monoklinen Gitterparameter korreliert sein könnte [Aya194]. Über 500°C ist die Frequenz der Pulverprobe zudem ungedämpft, während bei den Filmen eine Dämpfung verbleibt.

Probe MO500 liegt dabei etwas über dem Mittel und die Probe AL500 etwas darunter. Die vor Beginn der Messungen bei einer höheren Temperatur vorgetemperte Probe AL900 liegt über den ganzen Temperaturbereich den Werten des Pulvers am nächsten. Auffallend ist, dass das zu 99,9% reine Pulver nicht mehr Sonden in unbeschädigter Gitterumgebung aufweist als die Filmproben.

Die Werte die von  $\omega_0$  und  $\eta$  eingenommen werden, liegen vergleichbar zu den Werten aus der Literatur. Die Dämpfung der Frequenzen liegt beim Pulver deutlich unter 2,5% mit sinkender Tendenz zu höheren Temperaturen. Verglichen damit sind die Frequenzen der Filmproben deutlich stärker gedämpft, zeigen aber den gleichen Trend.

Der einzige Anhaltspunkt für einen tatsächlich im Verlauf der Messreihe stattfindenden Ausheilvorgang findet sich im abfallenden Verhalten der Dämpfung. Die bei 500°C vorgetemperten Proben zeigen dabei Werte in der gleichen Größenordnung, wie die bereits bei 900°C vorgetemperte Probe AL900. Bei allen Proben zeigt sich ein erneuter Anstieg von  $\delta$  zu hohen Ausheiltemperaturen.

Während der Messungen zur Temperaturabhängigkeit zeigen die monoklinen Komponenten aller Proben vergleichbare Tendenzen. Zwischen 300°C und 500°C steigen die relativen Anteile an und bleiben bei höheren Temperaturen nahezu konstant. Dabei erreicht nur das HfO<sub>2</sub>-Pulver einen Anteil von 100%. Die bei 900°C vorgetemperte Probe AL900 erreicht mit ca. 90% ein höheres Niveau als die bei 500°C vorgetemperte AL500. Die relativen Anteile der Probe MO500 schwanken zwischen jenen von AL900 und AL500.

$\omega_0$  sinkt bei allen Proben mit zunehmender Temperatur auf Werte im Bereich von 690 Mrad/s. Gleichzeitig steigt der Asymmetrieparameter kontinuierlich auf 0,46 bis 0,49 an. Die Dämpfung geht zurück, wobei der Pulver-Anteil bei 1000°C nahezu ungedämpft ist, die Filmproben aber noch leicht gedämpft bleiben.

Der Anstieg von  $\eta$  bedeutet, dass sich im Laufe der Temperaturerhöhung die Komponenten des EFG verschieden verhalten. Dies weist auf einen anisotropen thermischen Effekt hin. In [Pati69] wird von einer anisotropen thermischen Expansion der monoklinen Einheitszelle selber berichtet. Während die Gitterparameter  $a$  und  $c$  ungefähr gleich stark expandieren und der Winkel  $\beta$  sich dabei verringert, bleibt der Gitterparameter  $b$  nahezu konstant. [Ayal94] schlägt daher eine Korrelation der Feldgradientkomponenten  $V_{xx}(T)$ ,  $V_{yy}(T)$  und  $V_{zz}(T)$  mit  $c$ ,  $b$  und  $a$  vor.

Die Sondenumgebung im monoklinen Gitter ohne Defekteinflüsse ist in den Filmproben nahezu genauso gut definiert wie in der Pulverprobe. Die wesentlichen Unterschiede liegen darin, dass in den temperaturabhängigen Messungen bei hohen Temperatur nicht alle Sondenkerne dieser Umgebung ausgesetzt sind und noch weitere Anteile koexistieren. Zudem liegt die Dämpfung der Filme sichtlich über jener des Pulvers. Das Pulver zeigt ab 500°C einen fast einheitlichen EFG ohne Dämpfung. Die Dünnschichtproben bleiben, bei ansonsten gleichartigem temperaturabhängigem Verhalten, auch bei hohen Temperaturen deutlich gedämpft.

Diese verbleibende Dämpfung der Schichten kann durch Fehlanpassungen der HfO<sub>2</sub>-Lagen an das Siliziumgitter erklärt werden. Dies führt zu Verspannungen im monoklinen Gitter des Oxid. Über dem Bereich dieses verspannten Gitters gibt es daher keinen einheitlichen Feldgradienten, sondern eine EFG-Verteilung. Die Wechselwirkungsfrequenzen erscheinen dadurch im Spektrum gedämpft.

Die thermisch nicht vorbehandelten Filmproben AL-AD und MO-AD zeigen unmittelbar nach dem Wachstum einen Anteil zwischen 40% und 50% Sonden in monokliner Umgebung. Nach einem ersten Tempersschritt bei 300°C steigt der Anteil bei AL-AD aber schon auf 75% an. Ein Ausheilen des Gitters tritt also schon bei relativ geringen Temperaturen auf. Die bereits thermisch vorbehandelten Proben zeigten dementsprechend auch nur geringe Änderungen in den Ausheilprogrammen.

## 6.2 Sonden in anderen Gitterumgebungen

Neben den Sondenkernen auf Gitterplätzen in defektfreier Umgebung finden sich in den Proben meist zwei weitere Sondenpositionen. Eine davon, in den Kapiteln 4 und 5 durchgängig mit ▲ symbolisiert, tritt immer in Form einer starken Wechselwirkung mit einer hohen Frequenz in Erscheinung. Die zweite, mit ● symbolisiert, zeigt eine Wechselwirkungsfrequenz in der Größenordnung der monoklinen Frequenz bei gleichzeitig deutlich größerem  $\eta$ . Wie bereits in Kap.5 erwähnt, unterliegen diese Komponenten starken Schwankungen. Eine gemeinsame Darstellung der Fitparameter für die vorgetemperten Filmproben und des Pulvers, jeweils für die Temperaturmessungen und die temperaturabhängigen Messungen ist in den Abb.(6.3) und (6.4) gegeben.

Die als „schnell“ bezeichnete Komponente stellt eine relativ starke Wechselwirkung mit einer großen Frequenz  $\omega_0$  dar. Je nach Probe und Ausheiltemperatur nehmen die relativen Anteile Werte zwischen ca. 10% und ca. 50 % an. Einen besonders kleinen Anteil macht sie mit durchgehend um die 10% bei der Probe MO500 aus.  $\omega_0$  liegt ungefähr gleichverteilt zwischen 1100 Mrad/s und 1400 Mrad/s. Die Frequenz der Probe AL500 unterliegt dabei besonders starken Schwankungen. Genauso verhalten sich bei dieser Probe der Asymmetrieparameter und die Dämpfung. Bei AL900 weisen Asymmetrie und Dämpfung ein ähnliches Verhalten auf. Die Parameter der übrigen Proben bleiben hingegen vergleichsweise konstant.

Im Rahmen des Ausheilverhaltens sind die erhaltenen Parameter für die beiden Proben MO500 und AL900 nur bedingt aussagekräftig. Die Messreihen finden an einer PAC-Anlage mit LSO-Szintillatoren statt. In den gemessenen Spektren führt der Zerfall des natürlich in den Kristallen vorkommenden  $^{176}\text{Lu}$  zu einem starken prompten Anteil. Daher können die ersten drei Nanosekunden für die Auswertung nicht genutzt werden. Eine Komponente mit hoher Frequenz und gleichzeitig hoher Dämpfung zeigt aber genau in diesem Zeitbereich einen maßgeblichen Einfluss. Nach 3 ns verbleibt von diesen Anteilen nur noch ein konstanter Beitrag zu den Spektren. Durch genau diesen, sollte der relative Anteil der Sonden unter dem Einfluss der hohen Frequenz, aber gut abgeschätzt werden können. Dies führt für die Proben MO500 und AL900 zu den beobachteten Schwankungen in  $\eta$  und  $\delta$ . Insbesondere die  $\eta$  werden bei den anschließenden temperaturabhängigen Messungen mit BaF<sub>2</sub>-Szintillatoren mit abweichenden Werten wiedergefunden.

Die Messungen im PAC-Ofen zeigen für die meisten Proben ein vergleichbares Verhalten. Bis 400°C sinkt der relative Anteil der Sondenkerne in dieser Umgebung stark ab. Bei der Pulverprobe und bei AL500 verschwindet er sogar komplett. Dies ist bei diesen Proben mit einem starken Rückgang von  $\omega_0$  verbunden. Die Dämpfungen erfahren bei allen Proben einen starken Rückgang im Temperaturverlauf. Bei MO500 und der Pulverprobe ist diese Komponente ab 400°C ungedämpft.

## 6 Vergleich der Messergebnisse

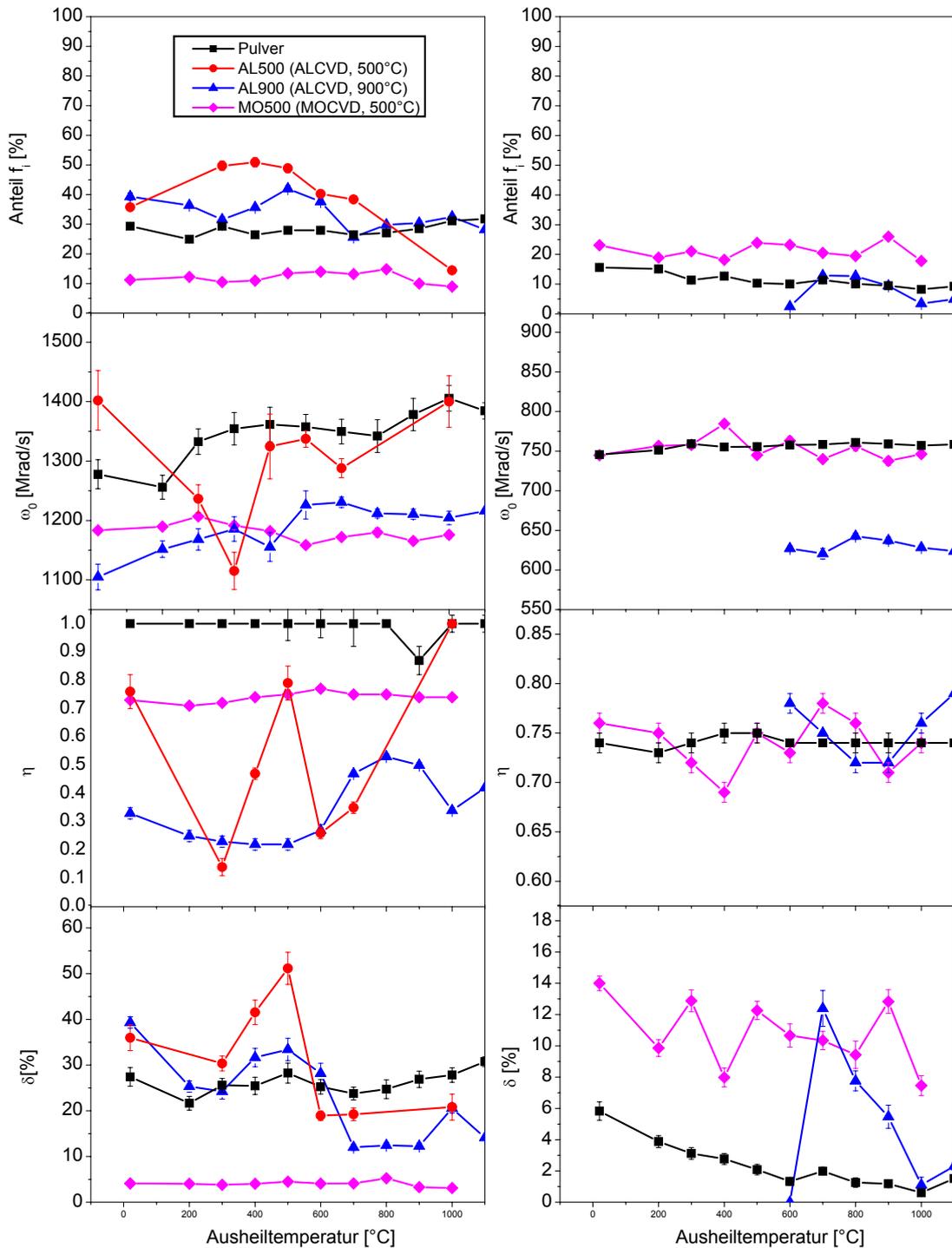


Abbildung 6.3: Andere Sondenumgebungen in den Tempermessungen: In den meisten Spektren werden neben der monoklinen Komponente zwei weitere Sondenumgebungen festgestellt. Dabei werden die Ergebnisse jener mit einem besonders hohen  $\omega_0$  (in Kap.4 und 5 mit  $\blacktriangle$  bezeichnet) in der linken Spalte zusammengefasst. In der rechten Spalte befindet sich die verbleibende Komponente (in Kap.4 und 5 mit  $\bullet$  bezeichnet). Die Messungen an AL900 und MO500 werden mit LSO-Szintillatoren durchgeführt. Die Messungen von Pulver und AL500 finden mit  $\text{BaF}_2$ -Szintillatoren statt. Insbesondere bei der AL500 Messung zeigt sich, dass durch den Wegfall der ersten drei Nanosekunden in den Fits, die schnelle Komponente nur unzureichend bestimmt ist.

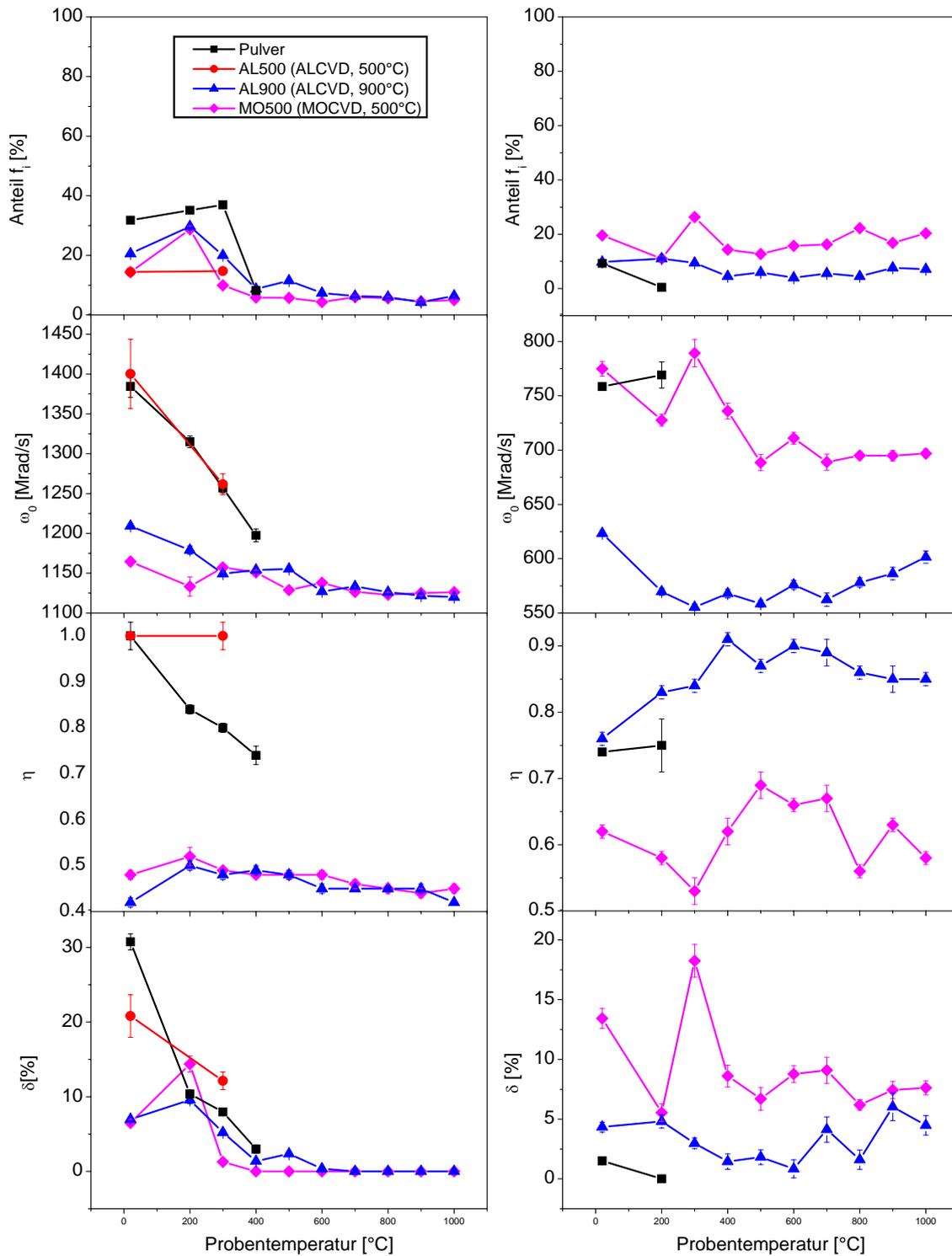


Abbildung 6.4: Andere Sondenumgebungen in den temperaturabhängigen Messungen: Die Ergebnisse der Komponenten  $\blacktriangle$  aus Kap.4 und 5 der vorgetemperten Filme und des Pulvers befinden sich in der linken Spalte. Das Zusammenfassen dieser Komponente geschieht auf Grundlage des vergleichsweise hohen  $\omega_0$ . Rechts ist eine Übersicht der verbleibenden Komponente  $\bullet$  aus diesen Messungen dargestellt. Deren  $\omega_0$  liegt in der Größenordnung der Frequenz des monoklinen Anteils bei gleichzeitig deutlich größerem Asymmetrieparameter des EFG.

Auffällig ist das kontinuierliche Absinken des Asymmetrieparameters für das  $\text{HfO}_2$ -Pulver. Dieses Verhalten zeigen die anderen Proben nicht. Wie bereits in der Diskussion des monoklinen Anteils erwähnt wird, ist eine temperaturabhängige Änderung von  $\eta$  die Folge eines thermisch anisotropen Effektes. Der EFG des monoklinen Anteils steigt nun in Folge anisotroper Expansion der Gitterparameter an. Hier geht  $\eta$  mit der Temperatur zurück. Dagegen wird in [Ayal94] dieser Komponente ein konstanter Asymmetrieparameter von 0,75 zugeschrieben.

Die in den Messreihen mit dem Symbol ● versehene Komponente besitzt eine Wechselwirkungsfrequenz in der Größenordnung der des monoklinen Anteils. Bei der Pulverprobe und bei MO500 liegt er mit ca. 750 Mrad/s genau auf dem Wert der monoklinen Frequenz. Bei AL900 mit ca. 650 Mrad/s deutlich darunter.

Nicht alle Proben erfahren die mit dieser Komponente verbundene Wechselwirkung in gleicher Weise. Bei AL500 ist sie gar nicht vorhanden. Stattdessen findet sich dort ein hier nicht mehr dargestellter, sehr stark gedämpfter Anteil, dessen Effekt ein Absenken des gesamten R-Wert-Spektrums darstellt. Bei AL900 tritt der Anteil erst ab einer Ausheiltemperatur von 600°C überhaupt in Erscheinung. Bei der Probe MO500 bleibt er bei allen Messungen bei ca. 20% Anteil und bei der Pulverprobe macht er einen vergleichbaren Anteil von ca. 15% aus. In diesem Fall verschwindet er bei einer Proben temperatur von 300°C.

Bei den Tempermessungen liegt  $\eta$  bei allen Proben auf dem gleichem Niveau zwischen 0,7 und 0,8. Beim Übergang zu den Messungen der Temperaturabhängigkeit findet jedoch eine deutliche Verschiebung statt. Im Falle von MO500 zu niedrigeren, bei AL900 zu höheren Werten. Bei genau diesen beiden Proben findet dabei ein Wechsel der PAC-Anlage von LSO-Szintillatoren zu  $\text{BaF}_2$ -Szintillatoren statt. Da bei den LSO-Messungen die ersten drei Nanosekunden nicht berücksichtigt werden, konnte dort die Asymmetrie nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Bei der Probe AL900 tritt diese Komponente erst nach einem Tempern bei 600°C in Erscheinung. Die Probe erfährt bei dieser Temperatur also eine Veränderung die zur Bildung einer zusätzlichen Sonden umgebung führt. In der Literatur findet sich bei [Govi06] eine Frequenzkomponente von  $\omega_0 \approx 670$  Mrad/s und einem  $\eta$  zwischen 0,56 und 0,68. Diese wird dort mit einem Mangel an Sauerstoff in  $\text{HfO}_{2-x}$  identifiziert. Die Probe scheint also bei einer Temperatur von 600°C Sauerstoff zu verlieren. Die Pulverprobe und die Filmprobe MO500 zeigen diese Komponente schon bei Raumtemperatur. Es wäre also möglich, diese Proben von vornherein einen Mangel an Sauerstoff im  $\text{HfO}_2$  aufweisen.

---

## 7 Zusammenfassung

---

Hafniumdioxid ist nach den Plänen der Halbleiterindustrie für den zukünftigen Einsatz als Gate-Dielektrikum in MOSFET-Strukturen vorgesehen. Es löst damit Siliziumdioxid ab, welches in den vergangenen Jahrzehnten fast ausschließlich hierfür verwendet wurde. Dieser Wechsel bringt eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante mit sich. Dies ermöglicht gleichzeitig, die Dicke der Oxidschicht zu erhöhen. Im Laufe der Miniaturisierung des MOSFETs wurde diese so dünn, dass bei einer weiteren Reduzierung die schon bestehenden Tunnelströme durch diese Schicht hindurch untragbar groß würden. Mit einer dickeren Schicht aus einem so genannten „high- $\kappa$ “-Dielektrikum kann dieser Tunnelstrom um einen Faktor  $10^{-3}$  verringert werden.

Die Hyperfeinwechselwirkung in 100 nm dünnen Schichten  $\text{HfO}_2$  wird mit der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation untersucht. Die verwendete PAC-Sonde ist  $^{181}\text{Hf}$ . Diese wird durch Neutronenaktivierung des natürlich in den Proben vorkommenden  $^{180}\text{Hf}$  erzeugt.

Die Filmproben werden epitaktisch mit der Methode der ALCVD und der MOCVD hergestellt. Sie besitzen eine Dicke von 100 nm und sind auf einem einkristallinen (100)Si-Substrat gewachsen. Einige davon werden im Anschluss einer thermischen Behandlung bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Zum Vergleich dienen Messungen an reinem  $\text{HfO}_2$ -Pulver. Die Schichten stammen von A. Stesmans von der Universität Leuven in Belgien.

PAC-Messungen zeigen, dass die Filmproben kristallin aufwachsen. Weitere Messungen zur Orientierung des Feldgradienten belegen, dass sich die  $\text{HfO}_2$ -Schichten in einer polykristallinen Form befinden.

Mit den Proben wird ein isochrones Ausheilprogramm durchgeführt und nach jedem Temperaturschritt ein PAC-Spektrum gemessen. Dadurch sind Rückschlüsse auf das Ausheilverhalten in der Nähe der Sonden möglich. Im Anschluss an das Ausheilprogramm werden Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung in einem PAC-Ofen durchgeführt.

Nach Ende des Ausheilprogrammes sind je nach Probe zwischen 60% und 75% der Sondenkerne einem Feldgradienten ausgesetzt, der aus dem monoklinen Gitter des  $\text{HfO}_2$  folgt. Bei den Filmproben ist die Wechselwirkungsfrequenz stärker gedämpft als bei der Pulverprobe. Die Dämpfung entspricht einer Verteilung der Feldgradienten. Ursache hierfür sind beispielsweise Verspannungen des Oxidgitters durch eine Fehlanpassung zu dem unterliegenden Si-Substrat. Eine zweite Sondenumgebung, die in zwei von vier Filmproben vorhanden ist und bei einer dritten im Verlauf des Ausheilprogramms entsteht, kann mit einem Mangel an Sauerstoff in den Proben identifiziert werden. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen, dass der Anteil der Sondenkerne auf monoklinen Gitterplätzen bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  stark ansteigt. Das  $\text{HfO}_2$ -Pulver erreicht dabei einen Anteil von 100%. Bei den Filmproben verbleiben bis zu 25% in Defektumgebungen. Die Filmproben zeigen eine thermische Stabilität für Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden. Der Feldgradient des monoklinen Gitters zeigt bei allen im Ofen gemessenen Proben die gleiche Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur wächst

dessen Asymmetrieparameter an, was auf einen thermisch anisotropen Effekt schließen lässt. Dieser kann mit einer anisotropen thermischen Expansion des Gitters der monoklinen Einheitszelle erklärt werden. Bei anschließenden Raumtemperaturmessungen konnte die Reversibilität der Strukturänderungen gezeigt werden.

Messungen an Proben die nach der Herstellung keiner thermischer Belastung ausgesetzt waren, ergeben, dass der Anteil Sonden in monokliner Umgebung nach dem Aufwachsen deutlich unter 50% liegt. Mit einer dieser Proben wurde ein Ausheilprogramm durchgeführt. Schon nach einem ersten Tempern bei 300°C erhöht sich dieser Anteil wie bei den anderen Proben auch auf 75%. Ein Ausheilen des Gitters tritt also bereits bei relativ geringen Temperaturen ein.

Die hier verwendeten Schichten sind mit 100 nm deutlich dicker, als die Gate-Oxid-Schichten, die für MOSFETs zur Verwendung kommen sollen. Für zukünftige Messungen wäre daher ein Übergang zu kleineren Strukturen in der Größenordnung von 10 nm interessant. Da sich laut Literatur erst ab 25 nm Kristallite im Herstellungsprozess ausbilden, könnten an ihnen die Vorgänge bei der Kristallisation studiert werden. Zudem sollte dort ein merklicher Einfluss des Si-Substrates aufzufinden sein.

Ebenfalls interessant wäre die Durchführung weiterer Ausheilprogramme, um den Einfluss der Schutzgasatmosphären auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen zu untersuchen.

---

# Anhang A PID-Control: Ein Temperaturregler für den PAC-Ofen

---

PID-Control wurde mit der Entwicklungsumgebung **LabView 8.2** von **National Instruments** erstellt. Es baut auf einem Software-Modul dieser Firma auf, welches einen PID-Regler (PID von Proportional, Integral und Differential) implementiert, und ermöglicht die grafisch unterstützte Steuerung und Regelung eines PAC-Ofens. Die Hauptaufgabe des Programms ist dabei, eine vom Benutzer definierte Messabfolge zu durchlaufen, in welcher das Programm eine gewünschte Temperatur von alleine einstellt und bei relativer Stabilität dieser Temperatur über eine vorhandene MCA-Karte die Messung startet. Diese wird nach einer eingestellten Zeit gespeichert, bevor gegebenenfalls zu einem nächsten Messschritt übergegangen wird.

Diese relativ spezielle Aufgabe führt umgehend zu einer sehr anspruchsvollen Hardwareanforderung:

- PC mit einer Taktrate von mindestens 500MHz und 128MB Ram (Voraussetzung für die LabView-Laufzeitumgebung)
- Windows 2000/XP/Vista als Betriebssystem (Voraussetzung für die LabView-Laufzeitumgebung)
- eine im Rechner vorhandene GPIB-Steckkarte für die Kommunikation mit dem Netzgerät und dem Multimeter (kompatibel mit LabView)
- GPIB-fähiges Netzgerät
- GPIB-fähiges Multimeter nebst beliebigem Standard-Typ-Thermoelement
- (optional:) MCA-Steckkarte zur Datenaufnahme

Die Einstellung der Temperatur geschieht indirekt durch Anlegen einer definierten Spannung am Graphitheizer im PAC-Ofen. Durch den fließenden Strom heizt sich der Graphit-Heizer im Ofen auf und gibt seine Wärme an die Umgebung (Probe / Thermoelement) ab. Unter Idealbedingungen sollte dabei das Einstellen einer geeigneten Spannung genügen um den Heizer auf die gewünschte Temperatur einzustellen. Da diese Idealbedingungen allerdings nicht gegeben sind, übernimmt ein PID-Regler die Justierung der angelegten Spannung um die Zieltemperatur (Sollwert) näherungsweise konstant zu halten.

Ein PID-Regler ist eine Regeleinheit welche durch regelmäßiges Messen der Temperatur die Abweichung der tatsächlichen Temperatur vom Sollwert bestimmt, sowie aus den vergangenen Messwerten die Tendenz des Temperaturverlaufs bestimmt und entsprechend die Ausgabegrösse (hier die Spannung) des Netzgeräts nachbessert.

Die momentane Abweichung vom Sollwert wird dabei mit einer der Differenz proportionalen Konstante verrechnet. Auf Basis einer Anzahl vergangener Messungen wird sowohl die Steigung der Kurve berechnet, als auch das Integral der Abweichungen vom Sollwert und diese mit differentiellen und integralen Konstanten verrechnet. Diese Konstanten (kurz P, I oder D) müssen dem Programm bekannt sein. Es kann dann auf deren Basis die nötige Spannungskorrektur ermitteln.

Die Kommunikation des Programms mit der Hardware geschieht dabei über das GPIB-Bussystem (IEEE-488). Das GPIB-fähige Netzgerät erhält von der rechnerinternen GPIB-Karte die Anweisung eine gewisse Spannung auszugeben. Die an den PID-Regler zurückgelieferten Werte kommen von einem GPIB-fähigen Multimeter welches die Kontaktspannung eines im Ofen befindlichen Thermoelements abliest und an den Rechner zurückliefert. Das Programm sendet und empfängt also nichts als Spannungswerte, aus denen die Temperatur über die Eichkurve des Thermolements rückgerechnet werden muss; aus der Abweichung weiss der Regler ob die Spannung zu hoch oder zu niedrig ist.

## Beschreibung der Funktionen und Bedienung

### Der Programmstart

Gleich nach Start des Programms muss der Benutzer entscheiden, ob er das Programm im manuellen Modus, in dem sämtliche Parameter per Hand eingegeben werden müssen und eine potentielle Messung (fast) unbegrenzt läuft (obere Grenze: ca. 2 Wochen), oder im automatischen Modus welcher als einzige Eingabe nur Temperatur und Zeit verlangt. Wählt er zweiteres, muss er sich schon jetzt entscheiden unter welcher Atmosphäre die Messung stattfinden (und somit welcher Satz von PID-Parametern verwendet wird).

### Die Bedienoberfläche (Frontpanel)

Die Bedienoberfläche gliedert sich in verschiedene Registerkarten auf, weil nicht alle Funktionen gleichzeitig benötigt werden. Der Aufbau in dieser Gestalt wurde nötig, da es in LabView sehr schwierig ist, Unterfenster oder Menüleisten zu verwirklichen.

Von links nach rechts und oben nach unten besteht die Bedienoberfläche aus folgenden Elementen:

- **PID-Einstellungen:** Aufgeteilt auf drei Reiter, wobei die ersten beiden („**Manual Mode**“ und „**Automatic Mode**“) nur im jeweiligen Modus anwählbar sind, ermöglichen sie die Einstellung der gewünschten Temperatur gemäß den Restriktionen des Modus. Der Reiter „**Settings**“ ist in beiden Modi verfügbar und enthält allgemeine Einstellungen des Controllers wie z.B. die Wahl des Thermoelement-Typs.

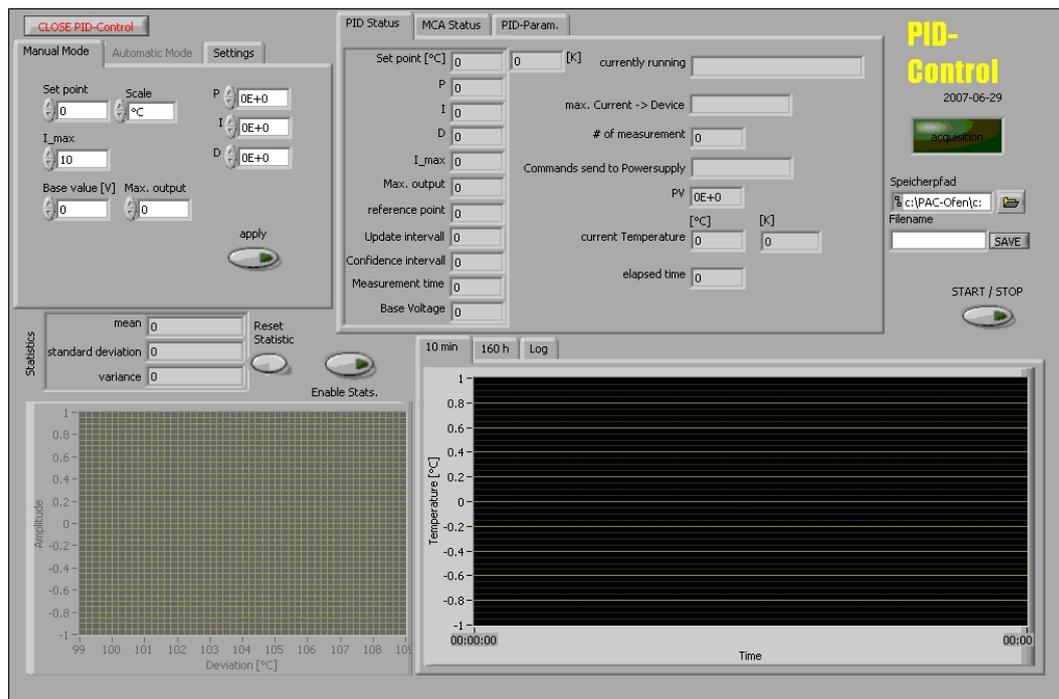


Abbildung A.1: Frontpanel von PID-Control. Oben links sind die Schaltflächen der PID-Einstellung im manuellen Modus zu sehen. Rechts daneben befinden sich die Informationsfenster. In der unteren Hälfte befindet sich links die Statistikanzeige und rechts die Darstellung des Temperaturverlaufs.

- **Informations-Fenster:** Dieses Fenster ist auch aufgeteilt auf drei Reiter. Es beinhaltet diverse Informationselemente, die sowohl über den momentanen Stand der Regelung und Messung informieren, als auch die PID-Parameter anzeigen.
  - Im ersten Reiter „**PID-Status**“ werden die an die GPIB-Hardware gelieferten Befehle sowie die rückgelieferten Temperaturwerte dargestellt, der momentane Status, sowie Sollwert und PID-Parameter des gerade laufenden Schritts, sowie die noch verbleibende und die bereits verstrichene Messdauer.
  - Unter „**MCA-Status**“ werden Informationen über den momentanen Verlauf der Messung wie RealTime, Deadtime, absolute Counts etc. vom Steuerprogramm der MCA-Karte ausgelesen und dargestellt. Ausserdem befinden sich hier die Schalter über welche die Datenaufnahme mit diesem Programm manuell gestartet werden kann.
  - „**PID-Parameter**“ zeigt tabellarisch die aus externen Dateien eingelesenen PID-Parameter für Vakuum und Stickstoff-Schutzatmosphäre. Die Tabellen sind abänderbar und auch speicherbar, diese Änderungen werden jedoch erst beim nächsten Programmstart neu eingelesen. **Vor einer (un-)absichtlichen Speicherung neuer PID-Werte sollte unbedingt eine Sicherheitskopie der alten Werte verfügbar gehalten werden!**
- In der rechten oberen Hälfte des Panel befinden sich die Kontrollen zur Speicherung der

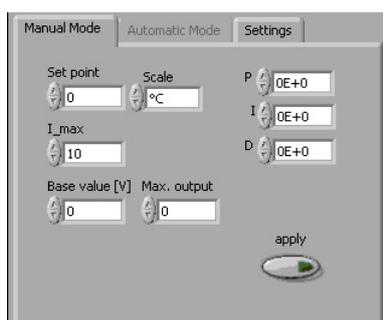
Messung. Bei Schriftlegung konnte das Programm selber die Messung noch nicht speichern. Jedoch wird bei jedem Neustart der Datenaufnahme vom MCA-Steuerprogramm automatisch eine Speicherung der Messung durchgeführt.

Unter diesen Kontrollen befindet sich der Start/Stop-Knopf welcher die Temperaturreglerung erst einschaltet.

- In der unteren Oberflächenhälfte befindet sich links die ein- und ausschaltbare Berechnung der Statistik des Temperaturverlaufs, also Mittelwert und Standardabweichung. Selbst wenn eingeschaltet, wird die Aufnahme der Statistik erst begonnen, wenn sich die eingegebene Zieltemperatur innerhalb der unter „Settings“ angegebenen Grenzen eingependelt hat. Sie lässt sich jederzeit neu starten. Das Informationsfenster darunter ist für ein noch zu implementierendes Histogramm reserviert.
- Die **Temperaturanzeige** macht den Hauptteil der unteren Hälfte aus. Sie zeichnet mit jedem Zyklus des PID-Regelkreises die aktuelle Temperatur in einem Graphen auf. Der erste von zwei Graphen speichert lediglich die letzten vergangenen 10 Minuten, ein zweiter die letzten 160 Stunden.  
Im dritten Reiter befindet sich das „**Log**“, welches die Temperaturregelung im groben dokumentiert, also niederschreibt mit welchen Vorgaben die Regelung startete, wann die Zieltemperatur erreicht wurde und wann sie die Grenzen um die Zieltemperatur verlassen / wieder erreicht hat, wann und wohin abgespeichert wurde, Mittelwert und Standardabweichung der Temperatur nach einer Messung etc.

Im Folgenden soll auf die Eigenschaften einiger der Oberflächen-Elemente genauer eingegangen werden und deren Bedienung erläutert werden.

## Einstellungen im Fenster „Manual Mode“



Im manuellen Modus können die nötigen Eingabegrößen in diesem Bereich gesetzt werden.

Der „**Set Point**“ ist die zu regelnde Zieltemperatur. Deren Einheit ( $^{\circ}C$  oder  $K$ ) kann gewählt werden. Dabei wird bei Änderung der Einheit der momentan eingetragene Wert in die neue Einheit umgerechnet ( $0^{\circ}C \rightarrow 273,15K$ ). Programmintern wird jedoch immer mit  $^{\circ}C$  gearbeitet. Die graphische Darstellung arbeitet also immer mit dieser Einheit.

**I\_max** in Ampère regelt die Strombegrenzung. Sie wird ans Netzteil übergeben und stellt die Obergrenze der zur Verfügung stehenden Stromstärke dar. Sie stellt sicher, dass bei einem möglichen Fehlverhalten des Programms oder drastischen Schwankungen des Stickstoffdrucks der Heizer nicht überbelastet werden kann. Dieser Parameter sollte also bei jeder Temperatureinstellung an den für die Zieltemperatur nötigen Wert angepasst werden.

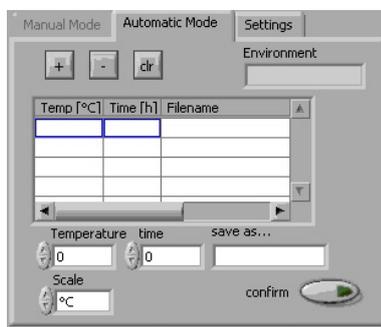
„**Base Value**“ ist die eingestellte Grundspannung, um die der PID-Regler mit „**max. Output**“ variieren kann (beides in Volt). Aus zwei Gründen ist diese ( $x \pm \Delta x$ )-Art der Regelung sinnvoll: Unter Idealbedingungen sollte ein Spannungswert  $x$  einer bestimmten Temperatur schon

sehr nahekommen. Unter Nicht-Idealbedingungen sollte die einzustellende Spannung nur wenig davon abweichen. Außerdem besitzt der PID-Regler von LabView die Eigenart, immer das gesamte zur Verfügung stehende Spektrum zu nutzen, würde also ohne forcierte Begrenzung immer zwischen 0V und dem Wert x hin und her regeln.

Die PID-Parameter müssen im manuellen Modus per Hand gesetzt werden, als Anhaltspunkt können sie jedoch unter „PID-Parameter“ eingesehen werden.

Sämtliche Werte werden erst dann an die Regelung übergeben, wenn der Knopf „**apply**“ gedrückt wird.

## Einstellungen im Fenster „Automatic Mode“



Befindet man sich im automatischen Modus ist dieser Reiter zugänglich.

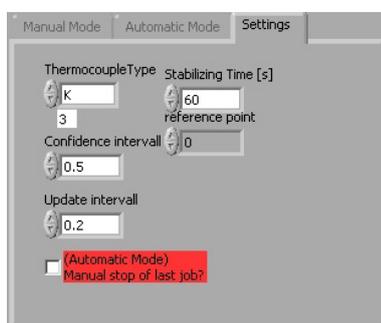
Mit den unteren Kontrollen kann die Temperatur in gewünschter Einheit angegeben werden sowie die Zeit (in Stunden), über welche diese Temperatur gehalten werden soll. Da das Programm intern immer in °C rechnet, finden sich in der Tabelle immer alle Temperaturen in °C umgerechnet.

Drücken des + Schalters übernimmt die momentanen Temperatur- und Zeitangaben in die Tabelle. Markiert man eine bestimmte Zeile, kann diese durch Drücken von – wieder entfernt werden (evtl. müssen mehrere Zellen der Zeile

sein). „**Clr**“ löscht die komplette Tabelle. Drücken von „**confirm**“ übergibt die gesamte Tabelle an die Regelung.

**WICHTIG!!:** Die Tabelle wird mit jedem hinzugefügtem Temperaturschritt nach steigende Temperatur sortiert! Eine absteigende oder springende Temperaturmessung ist also nicht möglich!

## Einstellungen im Fenster „Settings“

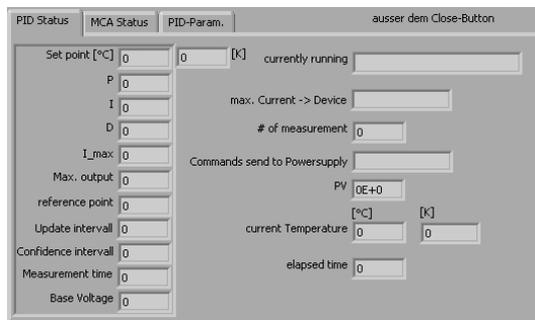


Hier können in beiden Arbeitsmodi Einstellungen vorgenommen werden, die das Regelverhalten des PID-Moduls beeinflussen. Dazu gehört der verwendete Thermoelement-Typ. Die **Stabilizing time** ist die Zeit in Sekunden welche die Temperatur ausnahmslos im Bereich „SetPoint“ ± „**Confidence Intervall**“ geblieben sein muss, damit die Temperatur als stabil angesehen wird und die Messung startet. Da insbesondere bei hohen Temperaturen unter Stickstoff kleinste Druckänderungen große Schwankungen nach sich ziehen, sollte dieser Wert nicht zu klein gewählt werden. Als untere Grenze sollte 0,5°C angesehen werden.

den.

Das „**Update Intervall**“ gibt an, nach wievielen Sekunden der PID-Regler spätestens nachregelt.

## Das Fenster „PID-Status“



Der linke Teil dieses Bereiches gibt eine Übersicht über die derzeit der Regelung übergebenen Parameter. Zur Verifikation wird die eingestellte Temperatur auch in  $K$  angegeben.

Die rechte Hälfte informiert explizit über die Informationen, welche zur GPIB-Hardware gesendet bzw. von ihr empfangen werden. „**max current** → **device**“ ist die als Buchstabenfolge gesendete Strombegrenzung. Genauso wird bei „**Commands send to power supply**“ die einzustellende Spannung gesendet.

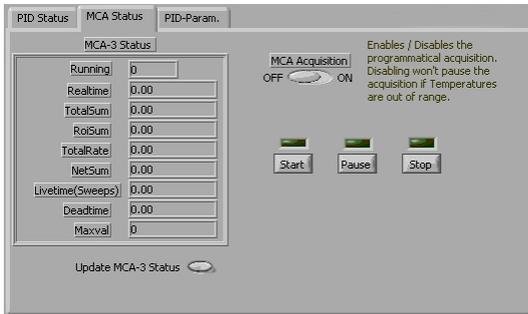
„**PV**“ (PV = process variable) ist die vom Multimeter gemessene Kontaktspannung des Thermoelements, um sich von der korrekten Rückrechnung zur Temperatur zu überzeugen, diese wird bei „**current Temperature**“ auch nochmal explizit angegeben.

„**currently running**“ informiert über den momentanen Status des PID-Regelkreises wie er hier implementiert wurde. Es werden drei Stadien unterschieden:

- „**heating up to ...**“: Die erste Stufe der Temperatursteuerung. Sie ist aktiv solange man noch weiter als  $25^{\circ}C$  vom Sollwert der Temperatur entfernt ist. Nähert man sich ihr von unten, wird konstant mit „Base value“ + „max. output“ geheizt. Nähert man sich von oben, wird bis Sollwert  $+25^{\circ}C$  gar nicht geheizt. Allerdings zeigt die Beschriftung auch in diesem Fall „heating up“ an.
- „**stabilising at ...**“: Wird aktiv bei Sollwert  $\pm 25^{\circ}C$ . (Bei Temperaturen deutlich kleiner als  $100^{\circ}C$  verkleinert sich dieser Wert auf  $5 - 10^{\circ}C$ .) Bei Erreichen dieses Status, wird die eigentliche Regelung aktiv. Zunächst wird diese konstant weiterheizen und sich nahe dem Sollwert erst bemerkbar machen. Sobald man sich im Rahmen Sollwert  $\pm$  „confidence intervall“ befindet, wird ein Countdown in „elapsed time“ aktiviert, welcher die „stabilizing time“ herunterzählt und zurückgesetzt wird, sobald man diesen Rahmen für länger als einen PID-Zyklus verlässt. Erreicht der Countdown 0s wechselt der Status zu...
- „**Measuring at...**“: Der PID-Regler arbeitet im gewünschten Intervall für länger als die angegebene Mindestzeit. Im automatischen Modus wird die Datenaufnahme über die MCA-Karte gestartet bzw. fortgeführt. Verlässt die Temperatur das Konfindenzintervall wird die Messung angehalten und der Staus wechselt zu „stabilizing at...“ zurück.

„**elapsed time**“ gibt die bisher verstrichene Nettomessdauer an.

## Das Fenster „MCA-Status“

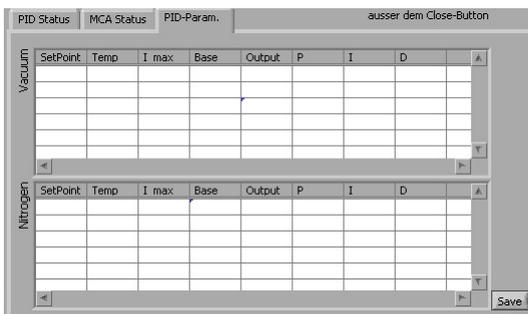


In diesem Fenster kann die Datenaufnahme gestartet und beendet werden. Im manuellen Modus kann dabei mit dem Schalter „**MCA acquisition**“ eine automatisierte Datenerfassung betrieben werden, welche die Messung pausiert, sollte das Konfidenzintervall verlassen werden und wieder aufnimmt, sollte die Temperatur wieder im Bereich bleiben. Bleibt der Schalter deaktiviert, kann mit den Knöpfen „**Start**“, „**Pause**“, „**Stop**“ der Erfassungsvorgang manuell gesteuert werden. Im automatischen Modus

kann „**MCA acquisition**“ NICHT deaktiviert werden.

Die Informationen über den aktuellen Status der Messung unter „**MCA3-Status**“ werden über ein vom MCA-Kartenhersteller hergestelltes DLL-Interface bereitgestellt.

## Das Fenster „PID-Parameters“



Im manuellen und im automatischen Modus werden sowohl die Vakuum- als auch die Stickstoff-PID-Parameter eingelesen. Diese sollten als Spreadsheet-Dateien mit dem Namen „Parameter\_Vac.txt“ bzw. „Parameter\_N2.txt“ vorliegen. Sollte mindestens eine der beiden nicht im Ordner des Programms gefunden werden, muss der Benutzer beim Programmstart diese von Hand zuweisen. **Z.B. müssen auch dann die Stickstoff-Parameter vorhanden sein, wenn man sich für den automatischen Modus**

**und für eine Messung unter Vakuum entschieden haben!**

Sind alle Parameter vorhanden werden sie hier in zwei Tabellen dargestellt. Sie sind abänderbar, dürfen aber nur als Dezimal- oder Exponentialzahl (150 also z.B. als 150 oder 1.5E+2) eingegeben werden. **Dabei ist darauf zu achten, als Dezimaltrennung den Punkt zu verwenden!!!**

Abgeänderte Werte können mit „save“ gespeichert werden. Die neuen Werte werden aber nur verwendet wenn **(an Sicherungskopie denken)** das Programm neu gestartet wird.

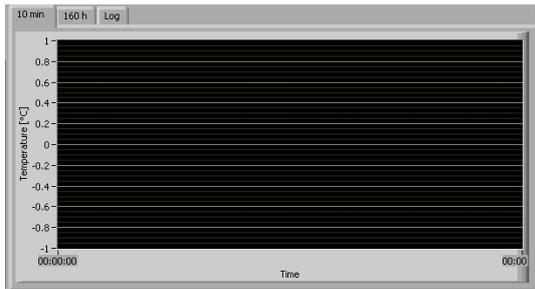
Die Struktur der Tabelle ist von LabView vorgegeben und hat daher eine etwas umständliche Bedienung. Zwischen den Zellen navigieren kann man nur, wenn man bei Verwendung der Pfeiltasten der Tastatur zusätzlich die Shift-Taste drückt. bei Eingabe neuer Werte unterscheidet LabView zwischen dem „normalen“ Return und dem „Enter“ auf dem Ziffernblock. Ersteres wechselt automatisch zur Zelle darunter, zweites nicht.

## Die Statistikanzeige



Dann und nur dann, wenn sowohl die Statistikerhebung aktiv ist als auch die Regelung sich im Status der Messung befindet (also noch nicht beim Hoch- oder Einregeln), wird aus allen bekannten und in diesem Stadium erfassten Temperaturen Mittelwert, Varianz, Standardabweichung berechnet.

## Die Temperaturanzeige



Die Temperaturanzeige besteht aus zwei Graphen, welche in jedem PID-Zyklus die gerade aktuelle Temperatur an den bestehenden Graphen anhängen. Beide haben eine definierte Höchstmenge an Messpunkten, so speichert der erste nur die Daten der letzten 10 Minuten, der zweite die letzten 160h, sollte also die Messung / Messreihe wiedergeben können. Dabei ist allerdings zu beachten, das Lab-View nach einer längeren Messdauer im zweiten Graphen eine große Menge Datenpunkte zu verwalten

hat, was die Reaktionszeit der Bedienoberfläche deutlich beeinträchtigt. Die Aufzeichnung sollte also gelegentlich von Hand neugestartet werden (Auswahl aus dem per Rechtsklick mit der Maus auf den Graphen auswählbaren Menü).

Im per Rechtsklick auftauchenden Menü der Graphen kann auch die momentane Anzeige als Bild exportiert werden. Dies ist auch als Vektorgrafik im Postscript-Format möglich.

## Bedienung von PID-Control - eine Kurzanleitung

### Bedienung des manuellen Modus

- Das Programm nach Anfrage im manuellen Modus starten
- Sollten die PID-Parameterdateien nicht gefunden werden (auch wenn sie direkt nicht verwendet werden) diese manuell angeben (Suchfenster-Überschrift beachten)
- Im Reiter „Settings“ das Konfidenz-Intervall und das Update-Intervall ggf. anpassen (empfohlen sind  $1 - 2^{\circ}C$  Konfidenz-Intervall und  $2s$  Update-Intervall). Bei Bedarf auch die Stabilisierungsdauer anpassen, in der Regel sollten die vorgegebenen 60 Sekunden allerdings genügen.
- im Reiter „Manual Mode“ den Temperatur-Sollwert („Set point“) angeben, sowie „I\_max“, „Base Value“ und die PID-Parameter. Sinnvolle Vorgaben enthält die zur verwendeten Atmosphäre passende PID-Parameter-Tabelle.
- Sind alle Einstellungen gemacht, die Werte mit „apply“ an die Regelung übergeben, dann die Temperatursteuerung mit „Start/Stop“ aktivieren. (Wird bei laufender Regelung „apply“ gedrückt, wird sich die Regelung sofort auf die möglicherweise geänderten Werte einstellen.)

- 
- (optional) Statistikberechnung aktivieren
  - (optional) die Datenaufnahme unter „MCA-Status“aktivieren
  - Durch erneutes Drücken von „Start/Stop“ wird die Regelung beendet, der Ofen wird von alleine abgeschaltet und auf Raumtemperatur abkühlen (Vorsicht!: Dies dauert unter Umständen einige Minuten!)
  - Beim Verlassen des Programms wird der Ofen automatisch ausgeschaltet.

## Bedienung des automatischen Modus

- Das Programm nach Anfrage im automatischen Modus starten und danach die gewünschte Umgebung der Probe wählen (Vakuum / Stickstoff)
- Sollten die PID-Parameterdateien nicht gefunden werden, diese manuell angeben (Suchfenster-Überschrift beachten) (Auch die Parameter der nichtverwendeten Umgebung sollten vorhanden und dem Programm bekannt sein.)
- Die erste Messung im Fenster „Automatic Mode“ durch Angabe der gewünschten Temperatur in gewählter Einheit und der Zeit in Stunden über welche diese Temperatur gehalten werden soll, einstellen.
- Drücken des + Schalters übernimmt die Werte in die Tabelle. Nun können weitere Werte genauso eingetragen werden. Markieren einer Zeile und Drücken des – Schalter löscht diese. „Clr“löscht die ganze Tabelle.  
**Wichtig!!!: Momentan wird mit jedem hinzugefügten Temperaturschritt die Tabelle nach steigende Temperatur sortiert! Eine absteigende oder springende Temperaturmessung ist also nicht möglich!**
- Die Tabelle wird an die Steuerung nach Betätigen des „**Confirm**“-Buttons gesendet.
- Durch Betätigen des „**Start/Stop**“-Schalters wird der erste Temperaturwert in der Tabelle eingeregelt werden.
- Nach Ablauf der Messung wird zum nächsten Temperaturschritt übergegangen. Ein Neustart der MCA-Karte speichert die Messung. Sollte die letzte geplante Messung der Tabelle beendet worden sein, fährt der Ofen automatisch auf Raumtemperatur herunter. Ist dies nicht erwünscht, sollte die letzte Temperatur bis zur Abschaltung durch den Benutzer gehalten werden.

## Die PID-Parameter

### PID-Parameter Vakuum

Sollwert [°C]	Base value [V]	max.Out [V]	$I_{max}$ [A]	P	I	D
200	2,9	0,5	10	2E+2	0	6,5E-1
300	3,4	0,5	12	2E+2	0	6,5E-1
400	3,9	0,5	14	2E+2	0	6,5E-1
500	4,3	0,5	19	2E+2	0	6,5E-1
600	4,8	0,5	23	2E+2	0	6,5E-1
700	5,3	0,5	23	2E+2	0	6,5E-1
800	5,8	0,5	26	2E+2	0	6E-2
900	6,6	0,5	29	3E+2	0	3E-2
1000	7,7	0,5	33	3E+2	0	3E-2

Tabelle A.1: Vakuum-Parameter

### PID-Parameter Stickstoff

Sollwert [°C]	Base value [V]	max.Out [V]	$I_{max}$ [A]	P	I	D
200	3,25	0,5	10	2E+2	0	4E-4
300	3,45	0,5	11	2E+2	0	4E-4
400	3,95	0,5	14	2E+2	0	4E-4
500	4,75	0,5	15	2E+2	0	4E-4
600	5,25	0,5	18	2E+2	0	4E-4
700	6,75	0,5	21	1,3E+2	0	4,5E-4
800	7	0,5	24	1,3E+2	0	4,5E-4
900	7,15	0,5	28	6E+1	0	4,5E-4
1000	7,85	0,5	31	6E+1	0	4E-3

Tabelle A.2: Stickstoff-Parameter (zu überarbeiten)

---

## **Anhang B Tabellen**

---

In diesem Teil des Anhangs befindet sich ein Tabellenwerk, welches die Parameter der R-Wert-Fits dieser Arbeit zusammenfasst.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	55.05 ± 1.14	757.55 ± 0.46	0.33 ± 0.01	1.8 ± 0.06
200	60.02 ± 1.27	759.14 ± 0.44	0.33 ± 0.01	2.15 ± 0.06
300	59.35 ± 1.07	759.96 ± 0.37	0.33 ± 0.01	1.98 ± 0.05
400	60.86 ± 1.21	759.89 ± 0.39	0.33 ± 0.01	1.81 ± 0.05
500	61.75 ± 1.2	759.77 ± 0.36	0.33 ± 0.01	1.66 ± 0.05
600	61.98 ± 1.04	759.29 ± 0.31	0.33 ± 0.01	1.61 ± 0.04
700	62.17 ± 1.05	759.55 ± 0.31	0.33 ± 0.01	1.7 ± 0.04
800	62.84 ± 1.43	758.6 ± 0.41	0.33 ± 0.01	1.61 ± 0.05
900	62.01 ± 1.11	759.97 ± 0.33	0.33 ± 0.01	1.6 ± 0.04
1000	60.61 ± 0.94	759.91 ± 0.29	0.33 ± 0.01	1.52 ± 0.04
1100	58.94 ± 0.54	759.25 ± 0.19	0.33 ± 0.01	1.86 ± 0.02

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	15.62 ± 0.69	745.65 ± 4.34	0.74 ± 0.01	5.83 ± 0.59
200	15.07 ± 0.61	751.39 ± 2.96	0.73 ± 0.01	3.88 ± 0.38
300	11.35 ± 0.49	759.24 ± 2.76	0.74 ± 0.01	3.12 ± 0.37
400	12.69 ± 0.53	755.33 ± 2.46	0.75 ± 0.01	2.77 ± 0.35
500	10.3 ± 0.48	755.71 ± 2.47	0.75 ± 0.01	2.09 ± 0.33
600	10.04 ± 0.39	757.84 ± 1.74	0.74 ± 0.01	1.33 ± 0.24
700	11.36 ± 0.42	758.36 ± 1.91	0.74 ± 0.01	1.99 ± 0.25
800	10.08 ± 0.52	761.01 ± 2.27	0.74 ± 0.01	1.26 ± 0.3
900	9.49 ± 0.41	759.16 ± 1.85	0.74 ± 0.01	1.18 ± 0.24
1000	8.23 ± 0.34	757.17 ± 1.55	0.74 ± 0.01	0.61 ± 0.2
1100	9.26 ± 0.22	758.54 ± 1.12	0.74 ± 0.01	1.51 ± 0.14

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	29.34 ± 0.85	1277.91 ± 24.32	1 ± 0.01	27.42 ± 2.05
200	24.91 ± 0.77	1256.04 ± 20.04	1 ± 0.01	21.66 ± 1.51
300	29.3 ± 0.68	1332.69 ± 21.48	1 ± 0.01	25.59 ± 1.5
400	26.44 ± 0.74	1354.45 ± 27.29	1 ± 0.01	25.46 ± 1.89
500	27.96 ± 0.71	1361.53 ± 29.14	1 ± 0.06	28.25 ± 2.18
600	27.98 ± 0.62	1357.6 ± 20.89	1 ± 0.05	25.25 ± 1.59
700	26.46 ± 0.61	1349.63 ± 20.77	1 ± 0.08	23.77 ± 1.4
800	27.08 ± 0.81	1342.07 ± 27.48	1 ± 0.01	24.73 ± 2.06
900	28.5 ± 0.65	1378.29 ± 27.05	0.87 ± 0.05	26.9 ± 1.79
1000	31.16 ± 0.59	1405.5 ± 21.6	1 ± 0.03	27.84 ± 1.59
1100	31.8 ± 0.36	1384.45 ± 13.73	1 ± 0.03	30.74 ± 1.07

Tabelle B.1: Fitparameter der Tempermessungen an pulverförmigem HfO<sub>2</sub>. Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(4.3) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	58.94 ± 0.54	759.25 ± 0.19	0.33 ± 0.01	1.86 ± 0.02
200	64.42 ± 1.21	740.77 ± 0.31	0.35 ± 0.01	1.18 ± 0.04
300	63.02 ± 1.2	732.84 ± 0.31	0.36 ± 0.01	0.76 ± 0.04
400	91.81 ± 5.05	724.06 ± 0.2	0.38 ± 0.01	0.67 ± 0.03
500	100 ± 1	717.34 ± 0.13	0.39 ± 0.01	0.32 ± 0.02
600	100 ± 1	709.24 ± 0.12	0.4 ± 0.01	0.31 ± 0.02
700	100 ± 1	704.48 ± 0.13	0.42 ± 0.01	0.25 ± 0.02
800	100 ± 1	699.59 ± 0.14	0.43 ± 0.01	0.16 ± 0.02
900	100 ± 1	696.06 ± 0.15	0.45 ± 0.01	0.14 ± 0.02
1000	100 ± 1	693.86 ± 0.12	0.46 ± 0.01	0.19 ± 0.02
20 nach Ofen	64.39 ± 1.08	758.5 ± 0.3	0.33 ± 0.01	1.68 ± 0.04

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ● [Mrad/s]	$\eta$ ●	$\delta$ ● [%]
20	9.26 ± 0.22	758.54 ± 1.12	0.74 ± 0.01	1.51 ± 0.14
200	0.44 ± 0.39	769.09 ± 12.06	0.75 ± 0.04	0.01 ± 0.01
20 nach Ofen	9.6 ± 0.38	755.72 ± 1.73	0.74 ± 0.01	1.34 ± 0.24

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲ [Mrad/s]	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲ [%]
20	31.8 ± 0.36	1384.45 ± 13.73	1 ± 0.03	30.74 ± 1.07
200	35.14 ± 0.66	1315.11 ± 7.38	0.84 ± 0.01	10.37 ± 0.52
300	36.98 ± 0.7	1257.08 ± 6.16	0.8 ± 0.01	7.96 ± 0.42
400	8.19 ± 0.45	1197.52 ± 8.11	0.74 ± 0.02	2.99 ± 0.57
20 nach Ofen	26.01 ± 0.58	1421.44 ± 22.76	1 ± 0.01	24.46 ± 1.59

Tabelle B.2: Fitparameter der temperaturabhängigen Ofenmessungen an pulverförmigem HfO<sub>2</sub>. Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(4.5) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	60.69 ± 1.93	750.68 ± 0.83	0.34 ± 0.01	5.22 ± 0.11
200	63.63 ± 1.44	751.26 ± 0.56	0.34 ± 0.01	5.44 ± 0.07
300	68.44 ± 2.06	751.75 ± 0.66	0.34 ± 0.01	5.63 ± 0.03
400	64.32 ± 1.38	750.78 ± 0.49	0.34 ± 0.01	4.89 ± 0.06
500	58 ± 1.42	752.18 ± 0.62	0.33 ± 0.01	4.16 ± 0.08
600	59.98 ± 1.53	749.07 ± 0.63	0.33 ± 0.01	4.34 ± 0.08
700	61.46 ± 1.42	748.26 ± 0.5	0.34 ± 0.01	4.16 ± 0.07
800	57.49 ± 1.04	743.7 ± 0.43	0.34 ± 0.01	3.7 ± 0.06
900	60.2 ± 1.52	745.48 ± 0.58	0.34 ± 0.01	4.17 ± 0.08
1000	64.04 ± 1.19	747.19 ± 0.41	0.34 ± 0.01	4.15 ± 0.05
1100	66.93 ± 0.63	744.43 ± 0.2	0.35 ± 0.01	4.82 ± 0.03

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
	[%]	[Mrad/s]		[%]
600	2.41 ± 0.34	627.12 ± 3.51	0.78 ± 0.01	0.01 ± 0
700	12.9 ± 0.67	620.69 ± 6.66	0.75 ± 0.01	12.39 ± 1.15
800	12.7 ± 0.51	642.71 ± 3.8	0.72 ± 0.01	7.76 ± 0.64
900	9.42 ± 0.59	637.24 ± 4.41	0.72 ± 0.01	5.47 ± 0.74
1000	3.45 ± 0.28	628.26 ± 3.15	0.76 ± 0.01	1.11 ± 0.49
1100	4.93 ± 0.14	623.84 ± 1.43	0.79 ± 0.01	2.3 ± 0.23

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	39.31 ± 1.25	1104.93 ± 21.5	0.33 ± 0.02	39.31 ± 1.25
200	36.37 ± 0.82	1151.67 ± 13.92	0.25 ± 0.02	25.33 ± 1.24
300	31.56 ± 0.95	1168.25 ± 17.92	0.23 ± 0.02	24.25 ± 1.67
400	35.68 ± 0.77	1185.6 ± 20.63	0.22 ± 0.02	31.65 ± 2
500	42 ± 1.03	1155.42 ± 24.19	0.22 ± 0.02	33.42 ± 2.45
600	37.62 ± 1.03	1226.15 ± 23.55	0.27 ± 0.02	28.18 ± 2.23
700	25.65 ± 0.78	1230.68 ± 8.79	0.47 ± 0.01	12.03 ± 0.68
800	29.81 ± 0.69	1211.83 ± 7.43	0.53 ± 0.01	12.45 ± 0.58
900	30.38 ± 0.9	1210.62 ± 8.64	0.5 ± 0.01	12.28 ± 0.71
1000	32.51 ± 0.67	1204.4 ± 11.54	0.34 ± 0.01	20.56 ± 1.04
1100	28.15 ± 0.31	1216.06 ± 3.54	0.42 ± 0.01	14.12 ± 0.3

Tabelle B.3: Messung der Ausheilverhaltens der Probe AL900 in der RTA: Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.2) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	69.64 ± 1.63	750.33 ± 0.43	0.33 ± 0.01	4.86 ± 0.06
200	59.26 ± 1.42	726.27 ± 0.47	0.37 ± 0.01	3.15 ± 0.06
300	70.56 ± 2.33	718.6 ± 0.43	0.38 ± 0.01	3.47 ± 0.06
400	86.77 ± 4.38	712.21 ± 0.36	0.4 ± 0.01	3.31 ± 0.05
500	82.55 ± 3.6	706.08 ± 0.33	0.41 ± 0.01	2.75 ± 0.05
600	88.65 ± 5.19	703.84 ± 0.35	0.42 ± 0.01	2.92 ± 0.05
700	88.07 ± 5.4	693.7 ± 0.31	0.44 ± 0.01	2.49 ± 0.04
800	89.49 ± 5.53	691.27 ± 0.28	0.46 ± 0.01	2.27 ± 0.04
900	88.08 ± 4.97	688.01 ± 0.24	0.48 ± 0.01	1.84 ± 0.03
1000	86.51 ± 4.49	690.35 ± 0.34	0.49 ± 0.01	3.28 ± 0.05
20 nach Ofen	62.72 ± 1.21	737.98 ± 0.43	0.36 ± 0.01	4.6 ± 0.06

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
20	9.76 ± 0.38	623.34 ± 2.75	0.76 ± 0.01	4.34 ± 0.41
200	11.01 ± 0.5	569.67 ± 3.3	0.83 ± 0.01	4.82 ± 0.55
300	9.42 ± 0.45	555.47 ± 2.81	0.84 ± 0.01	2.98 ± 0.45
400	4.5 ± 0.34	567.94 ± 3.96	0.91 ± 0.01	1.45 ± 0.65
500	5.94 ± 0.39	558.53 ± 3.36	0.87 ± 0.01	1.82 ± 0.62
600	3.97 ± 0.35	576 ± 4.12	0.9 ± 0.01	0.84 ± 0.76
700	5.57 ± 0.46	562.44 ± 6.16	0.89 ± 0.02	4.13 ± 1.06
800	4.47 ± 0.39	578.09 ± 4.44	0.86 ± 0.01	1.6 ± 0.81
900	7.63 ± 0.48	586.36 ± 5.78	0.85 ± 0.02	6.03 ± 1.16
1000	7.08 ± 0.47	601.51 ± 5.65	0.85 ± 0.01	4.48 ± 0.82
20 nach Ofen	10.7 ± 0.37	625.97 ± 3.09	0.8 ± 0.01	5.22 ± 0.41

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
20	20.6 ± 0.59	1209.17 ± 3.66	0.42 ± 0.01	6.98 ± 0.32
200	29.73 ± 0.79	1179.04 ± 5.09	0.5 ± 0.01	9.57 ± 0.48
300	20.02 ± 0.71	1149.36 ± 3.48	0.48 ± 0.01	5.22 ± 0.33
400	8.73 ± 0.55	1154 ± 2.97	0.49 ± 0.01	1.37 ± 0.24
500	11.51 ± 0.6	1155.23 ± 3.09	0.48 ± 0.01	2.35 ± 0.29
600	7.38 ± 0.53	1127.08 ± 2.23	0.45 ± 0.01	0.37 ± 0.19
700	6.36 ± 0.47	1133.44 ± 2.02	0.45 ± 0.01	0 ± 0.01
800	6.04 ± 0.46	1126.31 ± 2.11	0.45 ± 0.01	0 ± 0.01
900	4.28 ± 0.43	1121.81 ± 2.46	0.45 ± 0.01	0 ± 0.01
1000	6.41 ± 0.42	1119.99 ± 1.8	0.42 ± 0.01	0 ± 0.01
20	26.57 ± 0.64	1234.88 ± 5.06	0.43 ± 0.01	10.35 ± 0.37

Tabelle B.4: Messung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung in der Probe AL900: Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.3) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	64.24 ± 2.3	743.24 ± 1.13	0.36 ± 0.01	6.86 ± 0.16
300	50.3 ± 1.63	749.06 ± 1.04	0.33 ± 0.01	4.9 ± 0.14
400	49.13 ± 1.52	745.73 ± 1.04	0.34 ± 0.01	4.69 ± 0.14
500	51.14 ± 1.53	746.07 ± 1.09	0.35 ± 0.01	5.27 ± 0.15
600	59.77 ± 1.85	748.5 ± 0.8	0.33 ± 0.01	4.71 ± 0.11
700	61.63 ± 2.13	747.4 ± 0.86	0.34 ± 0.01	4.68 ± 0.11
1000	63.84 ± 2.13	740.86 ± 0.91	0.35 ± 0.01	5.66 ± 0.12

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	35.76 ± 1.28	1402.06 ± 50.11	0.76 ± 0.06	35.98 ± 2.82
300	49.7 ± 1.61	1236.54 ± 23.53	0.14 ± 0.03	30.36 ± 1.63
400	50.87 ± 1.58	1115.17 ± 31.38	0.47 ± 0.02	41.55 ± 2.68
500	48.86 ± 1.46	1324.56 ± 54.42	0.79 ± 0.06	51.16 ± 3.51
600	40.23 ± 1.24	1337.3 ± 13.94	0.26 ± 0.02	18.94 ± 1.05
700	38.37 ± 1.33	1288.1 ± 16	0.35 ± 0.02	19.24 ± 1.38
1000	14.42 ± 0.99	1400.16 ± 43.39	1 ± 0.01	20.81 ± 2.85

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
	[%]	[Mrad/s]		[%]
1000	21.74 ± 1.27	konstanter Anteil		

Tabelle B.5: Messung der Ausheilverhaltens der Probe AL500 in der RTA: Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.4) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	63.84 ± 2.13	740.86 ± 0.91	0.35 ± 0.01	5.66 ± 0.12
300	57.17 ± 1.34	724.02 ± 0.58	0.38 ± 0.01	3.45 ± 0.08
500	71.67 ± 2.22	710.78 ± 0.45	0.41 ± 0.01	2.96 ± 0.06
700	74.96 ± 2.55	701.49 ± 0.43	0.43 ± 0.01	2.93 ± 0.06
900	73.67 ± 2.22	695.49 ± 0.36	0.46 ± 0.01	2.28 ± 0.05
20	65.36 ± 3.31	743.6 ± 1.2	0.34 ± 0.01	5.03 ± 0.16

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
20	14.42 ± 0.99	1400.16 ± 43.39	1 ± 0.01	20.81 ± 2.85
300	14.74 ± 0.77	1261.74 ± 13.01	1 ± 0.03	12.14 ± 1.18
20	12.02 ± 1.46	1378.16 ± 49.28	1 ± 0.08	16.14 ± 4.47

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
20	21.74 ± 1.27	additiver Anteil		
300	28.08 ± 1.02			
500	28.33 ± 0.88			
700	25.04 ± 0.85			
900	26.33 ± 0.8			
20	22.62 ± 1.83	additiver Anteil		

Tabelle B.6: Messung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung in der Probe AL500: Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.5) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	65.73 ± 0.91	755.74 ± 0.36	0.32 ± 0.01	5.39 ± 0.05
300	68.84 ± 1.32	755.32 ± 0.46	0.32 ± 0.01	5.28 ± 0.06
400	68.46 ± 1.35	754.64 ± 0.44	0.32 ± 0.01	4.83 ± 0.06
500	70.81 ± 1.94	757.59 ± 0.59	0.31 ± 0.01	5.15 ± 0.08
600	62.68 ± 1	756.18 ± 0.38	0.32 ± 0.01	3.7 ± 0.05
700	62.81 ± 1.47	754.3 ± 0.57	0.32 ± 0.01	3.92 ± 0.08
800	66.32 ± 1.25	751.6 ± 0.44	0.32 ± 0.01	4.14 ± 0.06
900	65.74 ± 1.81	749.41 ± 0.63	0.33 ± 0.01	3.96 ± 0.08
1000	64.14 ± 1.44	748.85 ± 0.5	0.33 ± 0.01	3.72 ± 0.07
1100	73.25 ± 2.2	747.16 ± 0.59	0.34 ± 0.01	4.72 ± 0.08

Temperatur [°C]	Anteil ● [%]	$\omega_0$ ● [Mrad/s]	$\eta$ ●	$\delta$ ● [%]
20	23.08 ± 0.43	744.95 ± 3.43	0.76 ± 0.01	14 ± 0.47
300	18.93 ± 0.51	756.75 ± 4.14	0.75 ± 0.01	9.86 ± 0.53
400	21.05 ± 0.57	758.04 ± 5.29	0.72 ± 0.01	12.88 ± 0.7
500	18.2 ± 0.7	784.54 ± 4.7	0.69 ± 0.01	7.98 ± 0.6
600	23.87 ± 0.54	745.09 ± 4.07	0.75 ± 0.01	12.26 ± 0.58
700	23.2 ± 0.78	763.04 ± 5.38	0.73 ± 0.01	10.66 ± 0.74
800	20.49 ± 0.55	739.87 ± 4.19	0.78 ± 0.01	10.34 ± 0.59
900	19.45 ± 0.81	756.35 ± 6.02	0.76 ± 0.01	9.43 ± 0.87
1000	25.97 ± 0.76	737.61 ± 5.46	0.71 ± 0.01	12.83 ± 0.76
1100	17.79 ± 0.7	746.38 ± 4.73	0.74 ± 0.01	7.46 ± 0.63

Temperatur [°C]	Anteil ▲ [%]	$\omega_0$ ▲ [Mrad/s]	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲ [%]
20	11.19 ± 0.33	1183.37 ± 3.53	0.73 ± 0.01	4.11 ± 0.26
300	12.23 ± 0.45	1189.64 ± 4.13	0.71 ± 0.01	4.04 ± 0.33
400	10.49 ± 0.45	1206.83 ± 4.98	0.72 ± 0.01	3.82 ± 0.36
500	10.99 ± 0.6	1191.51 ± 7.03	0.74 ± 0.01	4.04 ± 0.49
600	13.45 ± 0.45	1182.2 ± 4.52	0.75 ± 0.01	4.5 ± 0.35
700	14 ± 0.62	1158.53 ± 5.37	0.77 ± 0.01	4.09 ± 0.45
800	13.19 ± 0.48	1172.12 ± 4.41	0.75 ± 0.01	4.12 ± 0.37
900	14.81 ± 0.74	1179.96 ± 7.69	0.75 ± 0.01	5.25 ± 0.66
1000	9.98 ± 0.54	1165.57 ± 5.44	0.74 ± 0.01	3.3 ± 0.46
1100	8.96 ± 0.59	1175.84 ± 6.37	0.74 ± 0.01	3.11 ± 0.46

Tabelle B.7: Messung der Ausheilverhaltens der Probe MO500 in der RTA. Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.6) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	66.07 ± 1.52	748.4 ± 0.46	0.33 ± 0.01	4.38 ± 0.06
200	60.22 ± 1.8	729.67 ± 0.6	0.35 ± 0.01	3.32 ± 0.08
300	63.74 ± 2.13	714.12 ± 0.57	0.38 ± 0.01	3.4 ± 0.08
400	79.84 ± 3.66	712.3 ± 0.46	0.39 ± 0.01	3.58 ± 0.06
500	81.52 ± 4.76	708.17 ± 0.54	0.4 ± 0.01	3.43 ± 0.08
600	79.9 ± 2.93	699.67 ± 0.32	0.42 ± 0.01	2.93 ± 0.05
700	77.74 ± 3.98	696.8 ± 0.45	0.43 ± 0.01	2.73 ± 0.07
800	72.16 ± 3.45	692.98 ± 0.38	0.44 ± 0.01	2.09 ± 0.06
900	78.64 ± 3.57	692.77 ± 0.31	0.45 ± 0.01	1.91 ± 0.05
1000	74.65 ± 3.35	690.17 ± 0.31	0.47 ± 0.01	1.6 ± 0.04
20 nach Ofen	75.53 ± 1.95	742.62 ± 0.48	0.36 ± 0.01	5.42 ± 0.06

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	19.56 ± 0.71	774.84 ± 6.69	0.62 ± 0.01	13.43 ± 0.83
200	11 ± 0.98	727.56 ± 5.43	0.58 ± 0.01	5.55 ± 0.74
300	26.31 ± 1.04	789.2 ± 12.58	0.53 ± 0.02	18.25 ± 1.37
400	14.3 ± 0.83	735.98 ± 7.17	0.62 ± 0.02	8.62 ± 0.91
500	12.74 ± 0.91	688.54 ± 7.38	0.69 ± 0.02	6.7 ± 0.95
600	15.74 ± 0.66	711.03 ± 5.49	0.66 ± 0.01	8.78 ± 0.7
700	16.24 ± 0.97	688.99 ± 7.38	0.67 ± 0.02	9.09 ± 1.09
800	22.22 ± 1.17	695 ± 3.02	0.56 ± 0.01	6.19 ± 0.44
900	16.8 ± 0.85	694.91 ± 4.78	0.63 ± 0.01	7.44 ± 0.71
1000	20.35 ± 1.02	696.89 ± 4.1	0.58 ± 0.01	7.62 ± 0.59
20 nach Ofen	12.91 ± 0.52	772.92 ± 4.84	0.74 ± 0.01	7 ± 0.57

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	14.37 ± 0.65	1164.53 ± 5.24	0.48 ± 0.01	6.5 ± 0.46
200	28.78 ± 1.03	1133.32 ± 12.06	0.52 ± 0.02	14.38 ± 1.07
300	9.95 ± 0.67	1157.26 ± 2.86	0.49 ± 0.01	1.28 ± 0.23
400	5.86 ± 0.48	1151.06 ± 2.38	0.48 ± 0.01	0.01 ± 0.01
500	5.74 ± 0.6	1128.88 ± 2.9	0.48 ± 0.01	0.01 ± 0.01
600	4.36 ± 0.39	1137.95 ± 2.54	0.48 ± 0.01	0.01 ± 0.01
700	6.02 ± 0.58	1126.54 ± 2.44	0.46 ± 0.01	0.01 ± 0.01
800	5.62 ± 0.54	1123.03 ± 2.73	0.45 ± 0.01	0.01 ± 0.01
900	4.55 ± 0.52	1124.96 ± 2.74	0.44 ± 0.01	0.01 ± 0.01
1000	5 ± 0.51	1126.17 ± 3.09	0.45 ± 0.01	0.01 ± 0.01
20 nach Ofen	11.57 ± 0.51	1202.79 ± 6.76	0.71 ± 0.01	5.16 ± 0.52

Tabelle B.8: Messung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung in der Probe MO500: Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.7) und im Text.

Temperatur [°C]	Anteil ■ [%]	$\omega_0$ ■ [Mrad/s]	$\eta$ ■	$\delta$ ■ [%]
20	$37.49 \pm 0.83$	$742.08 \pm 0.99$	$0.33 \pm 0,01$	$7.16 \pm 0.13$
300	$74.34 \pm 3.56$	$737.49 \pm 1.4$	$0.37 \pm 0,01$	$10.63 \pm 0.19$
350	$70.52 \pm 3.17$	$734.7 \pm 1.27$	$0.37 \pm 0,01$	$9.64 \pm 0.17$
400	$72.45 \pm 2.15$	$735.79 \pm 0.8$	$0.37 \pm 0,01$	$9.45 \pm 0.11$
450	$69.53 \pm 2.65$	$741.15 \pm 1.15$	$0.35 \pm 0,01$	$9.2 \pm 0.16$
500	$72.16 \pm 3.08$	$737.6 \pm 1.21$	$0.36 \pm 0,01$	$9.26 \pm 0.16$
600	$60.3 \pm 1.66$	$738.43 \pm 0.87$	$0.35 \pm 0,01$	$7.95 \pm 0.12$

Temperatur [°C]	Anteil ●	$\omega_0$ ●	$\eta$ ●	$\delta$ ●
	[%]	[Mrad/s]		[%]
300	$4.48 \pm 0.41$	$674.07 \pm 4.07$	$0.88 \pm 0.01$	$1.37 \pm 0.66$
350	$5.31 \pm 0.48$	$637.09 \pm 6.48$	$0.88 \pm 0,01$	$3.63 \pm 0.9$
400	$5.92 \pm 0.34$	$656.47 \pm 4.59$	$0.88 \pm 0,01$	$4.61 \pm 0.65$
450	$6.88 \pm 0.49$	$675.29 \pm 5.12$	$0.85 \pm 0.01$	$3.73 \pm 0.74$
500	$8.3 \pm 0.57$	$649.39 \pm 5.64$	$0.89 \pm 0.02$	$5.95 \pm 0.82$
600	$20.66 \pm 0.88$	$659.85 \pm 6.15$	$0.81 \pm 0.02$	$19 \pm 1.01$

Temperatur [°C]	Anteil ▲	$\omega_0$ ▲	$\eta$ ▲	$\delta$ ▲
	[%]	[Mrad/s]		[%]
20	$62.51 \pm 1.38$	$1051.37 \pm 11.16$	$0 \pm 0,01$	$39.98 \pm 1.19$
300	$21.18 \pm 1.27$	$1151.78 \pm 8.12$	$0.59 \pm 0.01$	$8.72 \pm 0.74$
350	$24.17 \pm 1.36$	$1253.63 \pm 15.8$	$0.53 \pm 0.02$	$13 \pm 1.1$
400	$21.63 \pm 0.84$	$1212.04 \pm 8.81$	$0.6 \pm 0,01$	$10.75 \pm 0.64$
450	$23.59 \pm 1.25$	$1186.92 \pm 16.78$	$0.61 \pm 0,01$	$13.1 \pm 1.15$
500	$19.54 \pm 1.19$	$1171.54 \pm 11.18$	$0.62 \pm 0.01$	$9.1 \pm 0.83$
600	$19.04 \pm 0.88$	$1179.62 \pm 7.97$	$0.61 \pm 0.01$	$9.07 \pm 0.63$

Tabelle B.9: Fitparameter der Temperaturmessungen an thermisch nicht nachbehandeltem  $\text{HfO}_2/(100)\text{Si}$  (Probe AL-AD). Die Angabe erfolgt auf die ersten beiden Nachkommastellen gerundet. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Messreihe findet sich in der Bildunterschrift zu Abb.(5.8) und im Text.

---

## Anhang C PID-Control CD-ROM

---

Das Programm PID-Control zur Temperaturregelung des PAC-Ofens entstand im Rahmen dieser Diplomarbeit. Es wurde mit der Programmiersprache LabView erstellt. LabView besitzt nur eine graphische Entwicklungsumgebung. Daher existiert von PID-Control kein Quellcode in Textform. Um das Programm dennoch zukünftig zugänglich zu machen, dient als Anhang hier ein CD-ROM-Medium. Es enthält sowohl die Quelldistribution des Programms als auch kompilierte Fassungen in zwei Ausführungen. Die erste kompilierte Fassung enthält nur das Programm, zu dessen Ausführung allerdings noch die LabView-Laufzeitumgebung in Version 8.2.1 benötigt wird. Die zweite Fassung liegt innerhalb eines Installationspaketes vor, welches zusätzlich diese Laufzeitumgebung auf dem ausführenden Computer installiert. Eine genaue Beschreibung des Programms, sowie eine Auflistung der nötigen Hardwareanforderungen befinden

sich im Anhang A

---

# Literaturverzeichnis

---

- [Aari99] **J. Aarik et al.:** *Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films.* Thin Solid Films 340, S. 110–116 (1999). doi:10.1016/S0040-6090(98)01356-X.
- [Afan04] **V. V. Afanas'ev und A. Stesmans:** *Stable trapping of electrons and holes in deposited insulating oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub>.* Journal of Applied Physics 95, S. 2518–2526 (2004). doi:10.1063/1.1641521.
- [Afan02] **V. V. Afanas'ev et al.:** *Internal photoemission of electrons and holes from (100)Si into HfO<sub>2</sub>.* Applied Physics Letters 81, S. 1053–1055 (2002). doi:10.1063/1.1495088.
- [Alve01] **M. A. Alves et al.:** *Simulated Quadrupolar Broadening in Condensed Matter PAC Spectroscopy.* Hyperfine Interactions 136-137, S. 573–577 (2001). doi:10.1023/A:1020539227830.
- [Ayal94] **A. Ayala, R. Alonso und A. López-García:** *Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at <sup>181</sup>Ta in HfO<sub>2</sub>.* Physical Review B 50, S. 3547–3552 (1994). doi:10.1103/PhysRevB.50.3547.
- [Ball78] **J. W. Ball und M. Kaplan:** *Perturbed angular correlation studies of chemically generated electric field gradients in Hf compounds.* The Journal of Chemical Physics 69, S. 117–124 (1978). doi:10.1063/1.436395.
- [Balo72] **M. Balog et al.:** *Thin films of metal oxides on silicon by chemical vapor deposition with organometallic compounds. I.* Journal of Crystal growth 17, S. 298–301 (1972). doi:10.1016/0022-0248(72)90260-6.
- [Balo77] **M. Balog et al.:** *Chemical Vapor Deposition and Characterization of HfO<sub>2</sub> films from organo-Hafnium Compounds.* Thin Solid Films 41, S. 247–259 (1977). doi:10.1016/0040-6090(77)90312-1.
- [Butz89] **T. Butz:** *Analytic perturbation functions for static interactions in Perturbed Angular Correlations of  $\gamma$ -Rays.* Hyperfine Interactions 52, S. 189–228 (1989).
- [Cara88] **M. C. Caracoche et al.:** *Hyperfine interaction of ZrO<sub>2</sub> - Tetragonal phase.* Hyperfine Interactions 39, S. 117–121 (1988). doi:10.1007/BF02394445.

- [Cho06] **D.-Y. Cho et al.:** *Bond nature of oxygen-deficient HfO<sub>2</sub>/Si(100) film.* Applied Physics Letters 89, 253510 (2006). doi:10.1063/1.2410214.
- [Darr07] **G. Darriba et al.:** *Electric field gradients at 181Ta sites in HfO<sub>x</sub>.* Physica B: Condensed Matter 389, S. 185–188 (2007). doi:10.1016/j.physb.2006.07.053.
- [Fork73] **M. Forker:** *The problematic of the derivation of the electric fieldgradient asymmetry parameter from TDPAC measurements or Mössbauer spectroscopy in imperfect crystal lattices.* Nuclear Instruments and Methods 106, S. 121–126 (1973). doi:10.1016/0029-554X(73)90054-2.
- [Karl95] Forschungszentrum Karlsruhe GmbH: *Karlsruher Nuklidkarte*, 6. Aufl. (1995).
- [Frau65] **H. Frauenfelder und R. M. Steffen:** *Angular Distribution of Nuclear Radiation.* In **K. Siegbahn**, Hrsg., *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Bd. 2, Kap. Angular Correlations, S. 997–1198 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965).
- [Gerd69] **Gerdau et al.:** *Quadrupole Interaction of <sup>181</sup>Ta in Hf compounds.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 311, S. 197–206 (1969).
- [GKSS03] GKSS-Forschungszentrum Geesthacht: *Experimentiereinrichtungen an der Geesthachter Neutronenforschungseinrichtung GeNF (Informationsbroschüre)* (2003).
- [Govi06] **R. Govindaraj, C. S. Sundar und R. Kesavamoorthy:** *Atomic scale study of oxidation of hafnium: Formation of hafnium core and oxide shell.* Journal of Applied Physics 100, 084318 (2006). doi:10.1063/1.2360148.
- [Hann85] **Hann, Suitch und Pentecost:** *Monoclinic Crystal Structures of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> Refined from X-Ray Powder Diffraction Data.* Journal of the American Ceramical Society 68, S. C285 (1985).
- [Jack02] **J. Jackson:** *Klassische Elektrodynamik*. 3., überarbeitete Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2002).
- [Koch92] **H. Koch:** *Defekt-Frematom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium.* Dissertation, Universität Bonn (1992).
- [Lore02] **K. Lorenz:** *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden.* Dissertation, Universität Bonn (2002).
- [Luth98] **J. Luthin et al.:** *Electric-quadrupole interactions at <sup>111</sup>Cd in HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> : A perturbed angular correlation study.* Physical Review B 57, S. 15272–15281 (1998). doi:10.1103/PhysRevB.57.15272.
- [Mano02] **R. R. Manory et al.:** *Growth and structure control of HfO<sub>2-x</sub> films with cubic and tetragonal structures obtained by ion beam assisted deposition.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 20, S. 549–554 (2002). doi:10.1116/1.1453453.

- [Marx90] **G. Marx:** *Aufbau und Test einer Kurzzeit-Temper-Anlage*. Diplomarbeit, Universität Bonn (1990).
- [Matt63] **E. Matthias, W. Schneider und R. M. Steffen:** *Some remarks on static electric quadrupole perturbations in angular correlations*. *Physics Letters* 4, S. 41–43 (1963). doi:10.1016/0031-9163(63)90579-1.
- [Maye84] **T. Mayer-Kuckuk:** *Kernphysik*. 4., neubearbeitete und erweiterte Aufl. (B. G. Teubner, Stuttgart, 1984).
- [Modr06] **M. Modreanu et al.:** *Investigation of thermal annealing effects on microstructural and optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films*. *Applied Surface Science* 253, S. 328–334 (2006). doi:10.1016/j.apsusc.2006.06.005.
- [Moel92] **A. Möller:** *Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage, Messungen an <sup>77</sup>Br in ⟨GaAs⟩*. Diplomarbeit, Universität Bonn (1992).
- [Moor65] **G. E. Moore:** *Cramming more components onto integrated circuits*. *Electronics* 38 (1965).
- [TZCal] **R. Nédélec:** *Handbuch TZCal*. Gruppe Vianden (2007).
- [Nede07] **R. Nédélec:** *Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode*. Dissertation, Universität Bonn (2007).
- [Pati69] **R. N. Patil und E. C. Subbarao:** *Axial thermal expansion of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the range room temperature to 1400 °C*. *Journal of Applied Crystallography* 2, S. 281–288 (1969). doi:10.1107/S0021889869007217.
- [Pere07] **T. V. Perevalov et al.:** *Atomic and electronic structure of amorphous and crystalline hafnium oxide: X-ray photoelectron spectroscopy and density functional calculations*. *Journal of Applied Physics* 101, 053704 (2007). doi:10.1063/1.2464184.
- [Rita94] **M. Ritala et al.:** *Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy*. *Thin Solid Films* 250, S. 72–80 (1994). doi:10.1016/0040-6090(94)90168-6.
- [Robe06] **J. Robertson:** *High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors*. *Reports on Progress in Physics* 69, S. 327–396 (2006). doi:10.1088/0034-4885/69/2/R02.
- [Rusk01] **F. Ruske:** *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der  $\gamma - \gamma$  - Winkelkorrelationsmethode*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2001).
- [Scha97] **G. Schatz und A. Weidinger:** *Nukleare Festkörperphysik*. 3. durchgesehene Aufl. (B.G. Teubner Stuttgart, 1997).
- [Schu93] **M. Schulz-Rojahn:** *Aufbau und Test eines PAC-Meßofens und TDPAC-Messungen am System <sup>111</sup>In in AgGaS<sub>2</sub>*. Diplomarbeit, Universität Bonn (1993).

- [Smit65] **D. K. Smith und W. Newkirk:** *The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its relation to the polymorphism of ZrO<sub>2</sub>.* Acta Crystallographica 18, S. 983–991 (1965). doi:10.1107/S0365110X65002402.
- [Stef75] **R. M. Steffen und K. Alder:** *Angular distribution and correlation of gamma rays.* In **W. Hamilton**, Hrsg., *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, Kap. 12, S. 505–582 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975).
- [Stef75b] **R. M. Steffen und K. Alder:** *Extranuclear Perturbations of Angular Distributions and Correlations.* In **W. Hamilton**, Hrsg., *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, Kap. 13, S. 583–643 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975).
- [Stes03] **A. Stesmans und V. V. Afanas'ev:** *Si dangling-bond-type defects at the interface of (100)Si with ultrathin HfO<sub>2</sub>.* Applied Physics Letters 82, S. 4074–4076 (2003). doi:10.1063/1.1579564.
- [Teuf62] **G. Teufer:** *The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>.* Acta Crystallographica 15, S. 1187 (1962). doi:10.1107/S0365110X62003114.
- [Triy06] **D. H. Triyoso:** *Factors Influencing Characteristics of Hafnium Based High-K Dielectrics.* ECS Transactions 3, S. 463–477 (2006). doi:10.1149/1.2355735.
- [Vale05] **R. Valentini:** *LSO Szintillationskristalle für PAC Applikationen.* Diplomarbeit, Universität Bonn (2005).
- [Wich83] **T. Wichert:** *Hyperfine interactions - A tool for the study of lattice defects.* Hyperfine Interactions 15, S. 335–355 (1983). doi:10.1007/BF02159768.
- [Wilk01] **G. Wilk, R. Wallace und J. Anthony:** *High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations.* Journal of Applied Physics 89, S. 5243–5275 (2001). doi:10.1063/1.1361065.

---

# Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen ganz herzlich bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit, die hervorragende Betreuung und Unterstützung möchte ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden ganz besonders bedanken.

Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich sehr für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Der ganzen Arbeitsgruppe Vianden danke ich herzlich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

Bei Bettina Steitz bedanke ich mich für die ansteckende gute Laune. Großen Dank geht an Dr. Jakob Penner, Thomas Geruschke und Nicole Santen für die Einarbeitung in die Probenpräparation, die Messtechnik und Datenauswertungen. Bei Riccardo Valentini bedanke ich mich für die umfangreiche Hilfe bei der Arbeit im Medizinerpraktikum. Maqsd Rasulbayev und Patrick Keßler danke ich sehr für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Und großen Dank schulde ich Dr. Ronan Nedelec für die endlose Hilfe beim Korrigieren dieser Arbeit und die vielen Ratschläge beim Programmieren.

Herrn Prof. Dr. Andre Stesmans danke ich sehr für die vielen zur Verfügung gestellten Filmproben.

Herrn Prof. Dr. Manfred Forker danke ich für die erhellenden Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Peter Herzog danke ich für die wertvollen Ratschläge und Hinweise.

Dem Bestrahlungsteam des Forschungsreaktors im GKSS Forschungsreaktor Geesthacht danke ich für die Aktivierungen der Proben.

Herrn Raimund Moritz danke ich für den Transport der Proben.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Isotopenseparators für die Hafnium-Implantationen und die Bereitstellung der Pulverproben. Ohne den Arbeitseinsatz von Herrn Priv. Doz. Dr. Paul-Dieter Eversheim und besonders von Cornelia Noll, Siegfried Hinderlich und Albert Dahl wären wichtige Testmessungen nicht möglich gewesen.

Auch bei den vielen Helfern in den feinmechanischen und elektronischen Werkstätten und den Sekretariaten bedanke ich mich. Ebenso danke ich allen anderen Mitarbeitern des HISKP, deren Unterstützung ich in Anspruch nehmen durfte.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Familie, ohne deren Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

