

Defekt-Komplexe an substitutionellen Fremdatomen in Calciumfluorid

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

vorgelegt von
Thomas Geruschke
aus
Perleberg

Bonn, Januar 2010

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

1. Gutachter: Priv. Doz. Reiner Vianden

2. Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Promotion: 24.02.2010

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Calciumfluorid – CaF₂	3
1.1 Eigenschaften von Calciumfluorid	4
1.2 Defekte in Calciumfluorid	5
2 Messmethoden	13
2.1 PAC Methode	13
2.1.1 Theorie	14
2.1.2 Die Sonden ¹⁸¹ Hf, ¹¹¹ In, ⁷⁷ Br und ¹¹⁷ Cd	20
2.1.3 Der Messaufbau	22
2.1.4 Datenanalyse	26
2.2 RBS/Channeling Methode	29
2.2.1 RBS	29
2.2.2 Channeling	35
2.2.3 Messaufbau	37
2.2.4 Datenanalyse	38
3 Probenpräparation	41
3.1 Das Probenmaterial	41
3.2 Die Implantation	42
3.3 Das Ausheilen der Implantationsschäden	43
3.4 Peripheriegeräte	44
4 RBS/Channeling-Messungen	45
4.1 Kristallqualität und Implantationsschäden	45
4.2 Gitterplatzbestimmung von Hafnium in CaF ₂	48
5 PAC-Messungen mit den Sonden ¹¹¹In, ⁷⁷Br und ¹¹⁷Cd	51
5.1 Die Sonde ¹¹¹ In(¹¹¹ Cd)	51
5.1.1 Anlassprogramm	51
5.1.2 Temperaturabhängige Messungen	54
5.2 Die Sonde ⁷⁷ Br(⁷⁷ Se)	58
5.2.1 Temperaturabhängige Messungen	58

5.3	Die Sonde $^{117}\text{Cd}(^{117}\text{In})$	61
5.4	Diskussion und Zusammenfassung	62
6	PAC-Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$	65
6.1	Anlassprogramm	65
6.2	Temperaturabhängige Messungen	72
6.3	Zeitabhängige Messungen	81
6.4	UV empfindlicher Anteil	84
6.5	Röntgenbestrahlung	86
6.6	Gasbeladung	88
6.7	Sauerstoff-Implantation	90
6.8	Orientierungsmessungen	92
6.9	Diskussion und Zusammenfassung	99
7	Zusammenfassung	107
A	Öffnungswinkelkorrekturen	111
B	PAC-Spektren Sonde ^{181}Hf	113
B.1	Probe P1	113
B.2	Probe P3	115
B.3	Probe P4	116
B.4	Probe P6	117
B.5	Probe P7	118
B.6	Probe P9	119
C	Tabellen	121
C.1	^{111}In in CaF_2	121
C.2	^{181}Hf in CaF_2	122
	Literaturverzeichnis	128
	Abbildungsverzeichnis	136
	Tabellenverzeichnis	140

Einleitung

Gordon E. Moore formulierte in den 60er Jahren ein empirisches Gesetz, nach dem sich die Komplexität integrierter Schaltkreise bei minimalen Herstellungskosten jedes Jahre verdoppelt [MOOR65]. Dieses Gesetz ist heute in einer abgewandelten Auslegung, in der sich die Anzahl der Transistoren auf einem handelsüblichen Prozessor etwa alle achtzehn Monate verdoppelt, immer noch gültig und dient als Richtlinie in der Entwicklung der Silizium-Halbleitertechnologie¹.

Die Massenproduktion der Prozessoren erfolgt durch photolithographische Verfahren, bei denen die Strukturen einer Photomaske durch Projektion auf einen lichtempfindlichen Photolack, der sich auf einem Siliziumwafer befindet, verkleinert abgebildet werden. Noch bevor atomare Strukturen erreicht werden, wird die Größe der abgebildeten Objekte heutzutage durch die Wellenlänge des eingesetzten Laserlichtes begrenzt. Die Prozessoren, die derzeit auf dem Markt sind, werden in der 45 nm-Technologie unter Verwendung eines ArF-Excimerlaser mit einer Emissionswellenlänge von 193 nm hergestellt. Bei dieser Wellenlänge stoßen die bisher verwendeten sehr aufwendigen Optiken aus Quarzglas bezüglich Transmission und Strahlungsstabilität an ihre Grenzen [LETZ04]. Eine Alternative bietet hier Calciumfluorid, das aufgrund seiner hervorragenden optischen Eigenschaften insbesondere im DUV-Bereich ebenfalls für den Einsatz in der 157 nm-Lithographie geeignet ist. Durch die Fortschritte in der Herstellung hochreiner CaF₂-Einkristalle mit Durchmessern bis zu 350 mm konnten im Laufe der Zeit die Quarz- durch Calciumfluorid-Optiken ersetzt werden.

Der hohe Anspruch an die Homogenität des Brechungsindex und die Stabilität unter Laserbestrahlung insbesondere im DUV-Bereich erfordert jedoch Einkristalllinsen von höchster Reinheit. Die intensive Bestrahlung mit Laserlicht generiert durch Mehrphotonenabsorption kontinuierlich geladene Defekte, die generell wieder in wenigen Picosekunden rekombinieren. Verunreinigungen im Kristall können sich jedoch stabilisierend auf diese Defekte auswirken. Die entstehenden Defekt-Komplexe führen ihrerseits zu einer erhöhten Absorption, so dass es über längere Zeit zu einer Degradierung der Kristalle. Einen besonderen Stellenwert nimmt hier der Sauerstoff als Fremdelement ein, da er bedingt durch den Herstellungsprozess immer im Kristall

¹International Technology Roadmap for Semiconductors (<http://www.itrs.net>)

vorhanden ist. Um den Sauerstoff zu binden, werden während des Kristallwachstums Radikalfänger (Scavenger) wie z.B. PbF_2 eingesetzt, die die Sauerstoffkonzentration in den sub-ppm Bereich herabsetzen [MOUH07]. Die Kontamination mit Sauerstoff lässt sich jedoch nicht gänzlich vermeiden, da er mit anderen Verunreinigungen stabilere Verbindungen eingehen und so im Kristall verbleiben kann. So wird unter anderem auch das gezielte Einbringen von Verunreinigungen genutzt, um den Sauerstoff zu stabilisieren und zu neutralisieren. Eine besondere Rolle spielen dabei die Seltenen Erden.

In der Vergangenheit wurden optische und auch nukleare Messmethoden wie z.B. ENDOR¹-Spektroskopie [AREN64, BAKE68, REDD71, STON68] oder Mössbauer-spektroskopie [KUU078, LAMB76, SATO77] zur Untersuchung von Calciumfluorid angewandt, während die gestörte Winkelkorrelation (PAC) nur sehr selten eingesetzt wurde [BARF83].

Bei der Betrachtung der neueren Veröffentlichungen [EGRA08, FUKU08, GOER03, LEBR04, KOMI00, MIZU99] fällt auf, dass sich der Fokus hin zu optischen Messmethoden verschoben hat und die nuklearen Verfahren dabei ins Abseits gedrängt wurden. Diese eignen sich aber im besonderen Maße für die Untersuchung der interessierenden Defekt-Komplexe, da durch die geringe Reichweite der elektrischen Quadrupolwechselwirkung nur die unmittelbare Gitterumgebung eines Fremdatoms einen messbaren Einfluss auf den Sondenkern zeigt und so Informationen über die Strukturen der Komplexe gewonnen werden können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von Fremdelementen auf die Stabilisierung von Defekten in Calciumfluorid. Hierzu wurde die nukleare Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation mit den Sonden ^{181}Hf , ^{111}In , ^{117}Cd und ^{77}Br angewandt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hierbei auf der Sonde ^{181}Hf , die bereits in anderen Systemen ein ähnliches Verhalten wie Seltene Erd-Sonden zeigte [NEDE07]. Ergänzend zu den PAC-Messungen wurde mit Hilfe der RBS/Channeling-Spektroskopie die Gitterschädigung durch die Implantation und die Position des implantierten Hafniumions bestimmt.

Zunächst wird ein kurzer Überblick über die Eigenschaften von Calciumfluorid und den wichtigsten Gitterdefekten in dieser Verbindung gegeben. In den anschließenden Kapiteln werden die verwendeten Messmethoden bzw. die Probenpräparation erläutert. Danach werden die RBS/Channeling-Messungen zur Gitterplatzbestimmung von Hafnium sowie die Messungen zur Gitterschädigung durch die Implantation beschrieben. Im darauf folgenden Hauptteil dieser Arbeit werden die PAC-Messungen mit den verschiedenen Sonden vorgestellt und diskutiert.

¹Electron Nuclear Double Resonance

Kapitel 1

Calciumfluorid – CaF_2

Natürlich vorkommendes Calciumfluorid (Flussspat oder Fluorit) wird großtechnisch meist für die Gewinnung von Fluorgas, bei der Herstellung von Glas und Keramiken und als Flussmittel in der Metallurgie verwendet.

Der Einsatz in der Lithographie und in Laserapplikationen stellt jedoch enorme Anforderungen an die Reinheit der CaF_2 -Einkristalle, sodass bei der Kristallzucht auf synthetisch hergestelltes Calciumfluorid zurückgegriffen werden muss.



Abbildung 1.1: *Calciumfluorid-Einkristalle*¹. Die Spaltflächen der dargestellten oktaedrischen Kristalle sind (111)-Ebenen, die natürlichen Spaltebenen von CaF_2 .

¹Schott Lithotec Jena

Dabei wird bereits bei der Reinheit der Ausgangsmaterialien für die Synthetisierung (Gl. 1.1) Calciumcarbonat und Flusssäure ein hoher Standard gesetzt. Sauerstoff ist jedoch bedingt durch den Herstellungsprozess immer als Verunreinigung im synthetischen Calciumfluorid vorhanden und führt dort zur Bildung von Farbzentren und letztendlich zu einer Reduzierung der Transmission im DUV-Bereich [MOGI76].



Die Calciumfluoridkristalle werden meist nach dem Stockbarger-Bridgman-Verfahren oder dem VGF-Verfahren (Vertical Gradient Freezing) hergestellt.

1.1 Eigenschaften von Calciumfluorid

Die Calciumfluorid-Struktur, auch Fluorit-Struktur genannt, (Abb. 1.2) kann beschrieben werden als eine kubisch flächenzentrierte Anordnung von Calciumionen, in der alle Tetraederlücken mit Fluorionen besetzt sind. Die Fluorionen bilden so ein einfach kubisches Untergitter in welchem jeder zweite Fluorwürfel im Zentrum mit einem Calciumion besetzt ist.

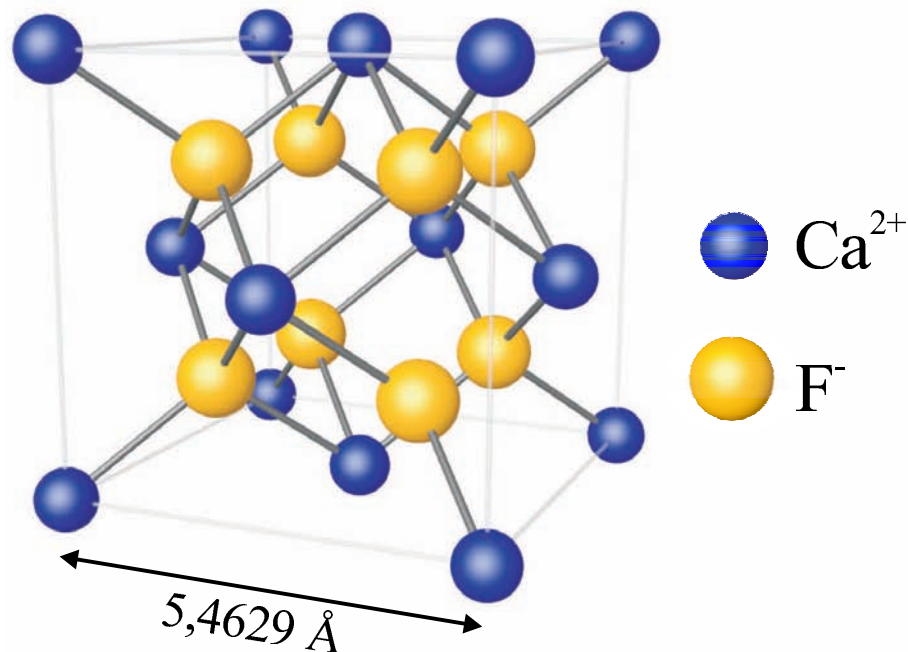


Abbildung 1.2: Kristallstruktur von CaF_2 . Ein Ca-Gitterplatz im fcc-Calcium-Untergitter besitzt O_h -Symmetrie, ein F-Gitterplatz im sc-Fluor-Untergitter T_d -Symmetrie.

Die Gitterkonstante beträgt $a = 5,4629 \text{ \AA}$ [WYCK63] bei Raumtemperatur. Calciumfluorid besitzt entlang der (111)-Flächen eine natürliche Spaltebene. Die Schmelztemperatur beträgt 1420 °C .

Bei einer Temperatur von 1150 °C wird ein sprunghafter Anstieg der spezifischen Wärmekapazität beobachtet [DWOR68], der durch das Schmelzen des Fluor-Untergitters erklärt werden kann.

kristallographische Eigenschaften	
Kristallstruktur	fcc
Gitterkonstante a	$5,4629 \text{ \AA}$
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m, \#225$
natürliche Spaltebene	(111)
mechanische und thermische Eigenschaften	
Härtegrad (Mohs)	4
Dichte	$3,18 \text{ g/cm}^3$
Schmelztemperatur	1420 °C
spezifische Wärme	$854 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$
Wärmeleitfähigkeit	$9,71 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$

Tabelle 1.1: *Physikalische Eigenschaften von CaF_2 bei Raumtemperatur (300 K).*

1.2 Defekte in Calciumfluorid

Zu den intrinsischen Defekten in ionischen Kristallen wie Calciumfluorid gehören die Frenkel- und Schottkydefekte. Aufgrund der niedrigen Bildungsenergie werden durch UV-Strahlung in erster Linie Anionen-Frenkelpaare (Fluor) erzeugt. Durch Röntgenstrahlung, Elektronenbeschuss und insbesondere durch Ionenimplantation können dann auch Frenkel- und Schottkydefekte im Kationengitter (Calcium) gebildet werden. Die Bildungsenergien für diese Defekte sind in Tabelle 1.2 angegeben.

Defekt-Typ	Bildungsenergie u [eV]
Fluor-Frenkeldefekt	2,6 - 2,7
Calcium-Frenkeldefekt	8,5 - 9,2
Schottkydefekt	7,0 - 8,6

Tabelle 1.2: *Bildungsenergie für intrinsische Defekte in CaF_2 [CATL73]*

In vielen Fällen sind die Frenkelpaare nicht stabil und rekombinieren schon bei niedrigen Temperaturen, indem das Zwischengitterion die benachbarte Leerstelle wieder

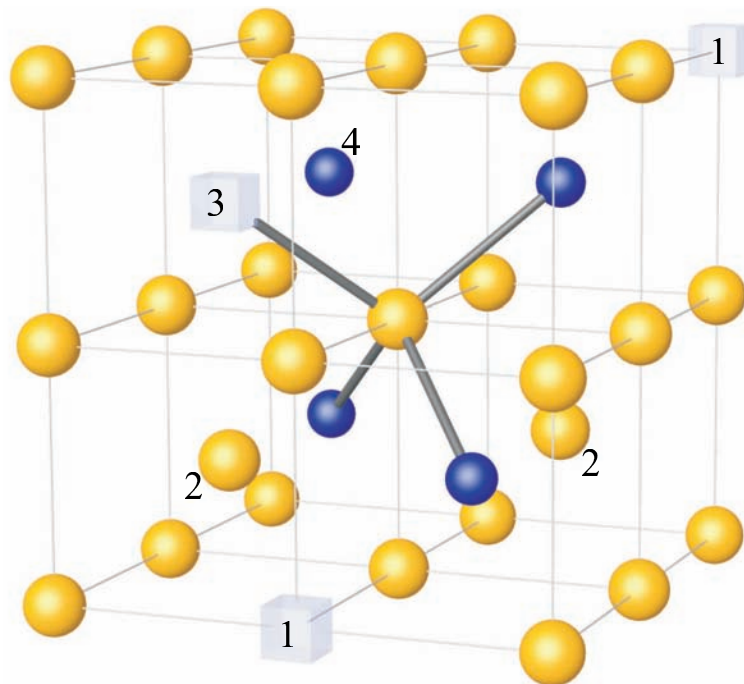


Abbildung 1.3: *Frenkel- und Schottkydefekt in Calciumfluorid. Als Frenkeldefekt bezeichnet man ein interstitielles Ion mit seiner zugehörigen Leerstelle. Man unterscheidet zwischen Anion-Frenkelpaaren (1-2) und Kation-Frenkelpaaren (3-4).*

auffüllt. Die interstitiellen Ionen können aber auch freie Plätze auf der Oberfläche besetzen und so eine neue Kristallschicht aufbauen. Die Leerstellen bleiben im Kristall zurück und bilden Schottkydefekte. Sind interstitielles Ion und Leerstelle weit voneinander entfernt, können sich z.B. mit weiteren Leerstellen oder Fremdionen andere stabile Defekt-Komplexe bilden. Infolge der geringeren Bildungsenergie von Anionen-Frenkelpaaren sind die Defekt-Komplexe im Anion-Untergitter von besonderem Interesse. Hierbei wiederum spielen die Farbzentren eine herausragende Rolle. Diese beeinflussen die optischen Eigenschaften des Kristalls maßgeblich. Eine ausführliche Abhandlung über Punktdefekte in Festkörpern findet sich in der Literatur bei Agullo-Lopez, Catlow und Townsend [ACT88], speziell über Fluorit-Strukturen bei Hayes [HAYE74]. An dieser Stelle sollen nur einige der wichtigsten Defekte in CaF_2 näher beschrieben werden.

***F*-Zentrum**

Bindet eine Leerstelle im Fluor-Untergitter ein Elektron, entsteht ein sogenanntes *F*-Zentrum (Abb. 1.4). Durch das eingefangene Elektron werden optische Übergänge im Kristall erzeugt. Die resultierende Absorptionsbande hat sein Maximum bei 3,3 eV [AREN64], was einer Wellenlänge von etwa 380 nm entspricht. Zwei *F*-Zentren bilden ein *M*-Zentrum (F_2), drei ein *R*-Zentrum (F_3). Es können sich auch größere Aggregate bilden bis hin zu Ausscheidungen von metallischem Calcium.

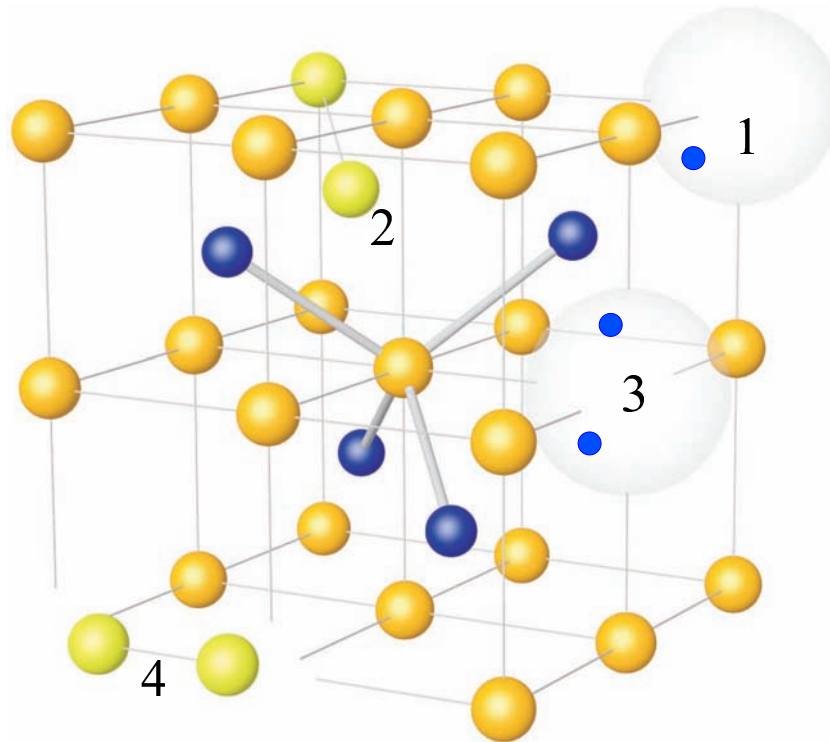


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung verschiedener intrinsischer Defekte in Calciumfluorid: Das F -Zentrum (1) (Fluorleerstelle mit eingefangenen Elektron) und das H -Zentrum (2) (an ein Fluorion kovalent gebundenes Fluoratom, ausgerichtet in $\langle 111 \rangle$ -Richtung) sind neutrale Defekte. Zu den geladenen Defekten gehören unter anderen das F^- -Zentrum (3) (Fluorleerstelle mit zwei eingefangenen Elektronen) und das V_k -Zentrum (4) (ein einfach negativ geladenes Fluormolekül, ausgerichtet entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung). Das F -Zentrum und das F^- -Zentrum können einen gebundenen Defektkomplex bilden, der als M^- -Zentrum (1-3) bezeichnet wird.

Die hier beschriebenen F^- -, M^- - und R^- -Zentren sind neutrale Defekte. Sie können allerdings auch in einem geladenen Zustand auftreten. So wird zum Beispiel eine Anion-Leerstelle, die zwei Elektronen eingefangen hat, mit F^{2-} oder auch F'' bezeichnet. Analog gilt dies auch für die anderen F_n^- -Aggregate.

V_k -Zentrum

Das am ausführlichsten untersuchte „Loch“-Zentrum ist das V_k -Zentrum. Hier bilden zwei benachbarte Fluorionen ein einfach negativ geladenes F_2^- -Molekül, das entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Achse orientiert ist (Abb. 1.4).

H -Zentrum

Ein weiteres „Loch“-Zentrum in CaF_2 ist das H -Zentrum, ein interstitielles Fluoratom, das kovalent an ein Fluorion im Fluor-Untergitter gebunden ist. Die Bindung ist entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert (Abb. 1.4).

***I*-Zentrum**

Als *I*-Zentrum wird ein interstitielles Fluorion bezeichnet, wie es zum Beispiel bei Frenkeldefekten auftritt (Abb. 1.3). Es kann aber auch durch den Einfang freier Elektronen durch *H*-Zentren entstehen. In Calciumfluorid befinden sich die interstitiellen Fluorionen im Zentrum der leeren Fluorwürfel auf Oktaederplätzen. Eine wichtige Rolle spielen die *I*-Zentren bei der Ladungskompensation von trivalenten Seltenen Erden.

Metallische Ausscheidungen

Die Bildung von Ausscheidungen in Calciumfluorid ist begünstigt, da die Gitterkonstante von metallischem Calcium (fcc) mit $a = 5,588 \text{ \AA}$ nur etwa 2% größer ist als die des Ca-Untergitters im CaF_2 . Die Ausscheidungen ordnen sich kohärent in das Calciumfluoridgitter ein. Ca-Ausscheidungen können durch Ca-Überschuss erzeugt werden [ORER76, ORER77], wurden aber auch bei der Bestrahlung von CaF_2 mit 1,5 MeV Protonen [KUBO66] beobachtet.

In den anderen Erdalkalifluoriden SrF_2 und BaF_2 können hingegen metallische Ausscheidungen nur schwer erzeugt werden, da hier die Fehlanpassung viel größer ist (siehe Tabelle 1.3).

	Gitterkonstante ¹	Gitterkonstante Metall ²	Struktur	Fehlanpassung
CaF_2	5,4629 \AA	5,588 \AA	fcc	2,3%
SrF_2	5,7996 \AA	6,085 \AA	fcc	4,8%
BaF_2	6,2001 \AA	5,013 \AA	bcc	19,1%

Tabelle 1.3: *Gitterfehlanpassung der Erdalkalifluoride und ihren zugehörigen Metallausscheidungen.*

Der Mechanismus der Ausscheidungsbildung beruht auf der Bildung von Anion-Frenkelpaaren und anschließender Ionisation der Fluorionen durch die einfallenden Teilchen (Protonen, schwere Ionen). Dabei entstehen *F*- und *H*-Zentren. Die *F*-Zentren können nun wieder mit den *H*-Zentren rekombinieren oder aber mit anderen *F*-Zentren größere F_n -Aggregate bilden. Die Bildung größerer F_n -Aggregate und letztendlich der Ca-Ausscheidungen geschieht in der Nähe von Versetzungen oder von geladenen Defekten wie zum Beispiel Fremdionen. Diese dienen als Keime für die weitere Entwicklung der Ausscheidungen. Die detaillierte Darstellung der Ausscheidungsbildung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Eine umfangreiche Abhandlung über die metallische Ausscheidungen in Ionenkristallen findet sich bei A. E. Hughes und S. C. Jain in der Literatur [HUGH79].

¹[HAYE74]

²[PEAR67]

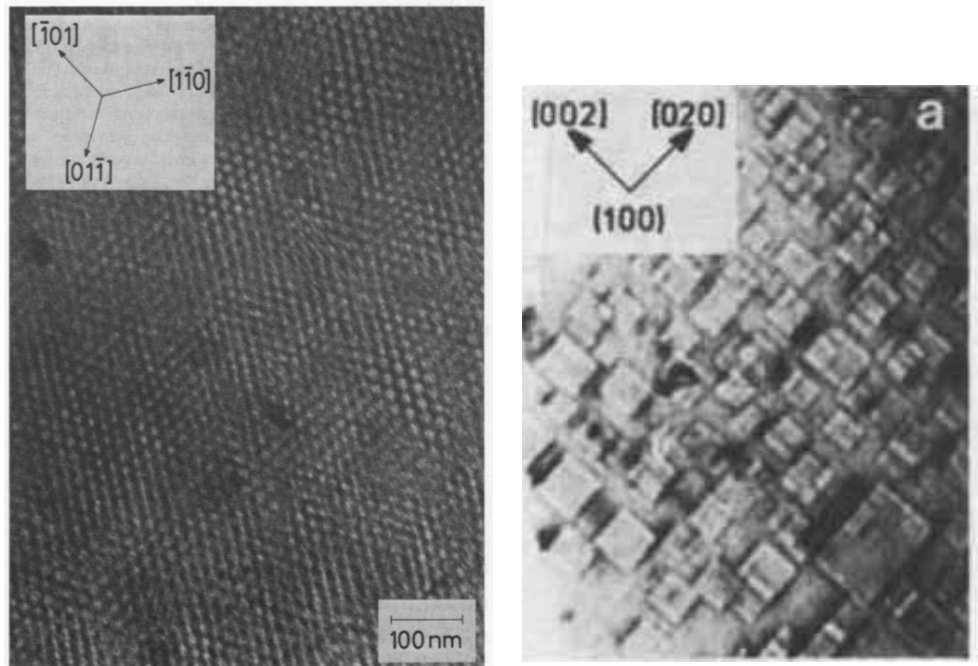


Abbildung 1.5: TEM-Aufnahmen von mit 100 keV Elektronen bestrahltem CaF_2 . Links: Die Bestrahlung bei Temperaturen unterhalb von 50°C führt zur Ausbildung kleinerer Fluor-Voids, die sich in einer übergeordneten Struktur (Superlattice) anordnen [CHAD76a]. Das Superlattice besitzt dabei die gleiche Struktur wie das einfach kubische Fluor-Untergitter. Rechts: Bei Bestrahlungstemperaturen größer 50°C bilden sich große facettenartige Fluor-Voids, die eine zufällige Verteilung aufweisen [JOHN79].

Bei der Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen wurde ebenfalls die Bildung von Ca-Ausscheidungen bzw. Anionen-Voids beobachtet [CHAD76a, BEUN95, LEBR04]. Der Mechanismus, der hier zugrunde liegt, ist ähnlich dem der Voidbildung in Metallen und wurde von L. T. Chadderton und E. Johnson beschrieben [CHAD76b, JOHN83]. In Analogie zur Bildung von Voids (Hohlräumen) in Metallen werden sie hier allerdings als Anion-Voids bezeichnet. Abbildung 1.5 zeigt Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) von Calciumfluorid, die mit Elektronen mit einer Energie von 100 keV bestrahlt wurden. Die bei Bestrahlungstemperaturen von 145 K bis 330 K entstehenden Fluor-Voids (oder Ca-Ausscheidungen) haben in etwa einen Durchmesser von 3-10 nm und bilden eine übergeordnete Struktur (Superlattice). Das Verhältnis von Gitterkonstante des Superlattice zum Voidradius beträgt dabei 3-6. Somit nimmt das gesamte Void-Volumen in etwa 5-10% des Kristallvolumens ein [CHAD76a].

Bei Bestrahlungstemperaturen von über 330 K bilden sich große (30-100 nm) facettenartige Fluorvoids, die nun eine zufällige Verteilung aufweisen. Die ausgebildeten Oberflächen der Strukturen sind parallel zu den (100)-Flächen der Fluor-Matrix. Das Auftreten von Moiré-Rändern an den Seitenflächen der Voids deutet auf eine Defor-

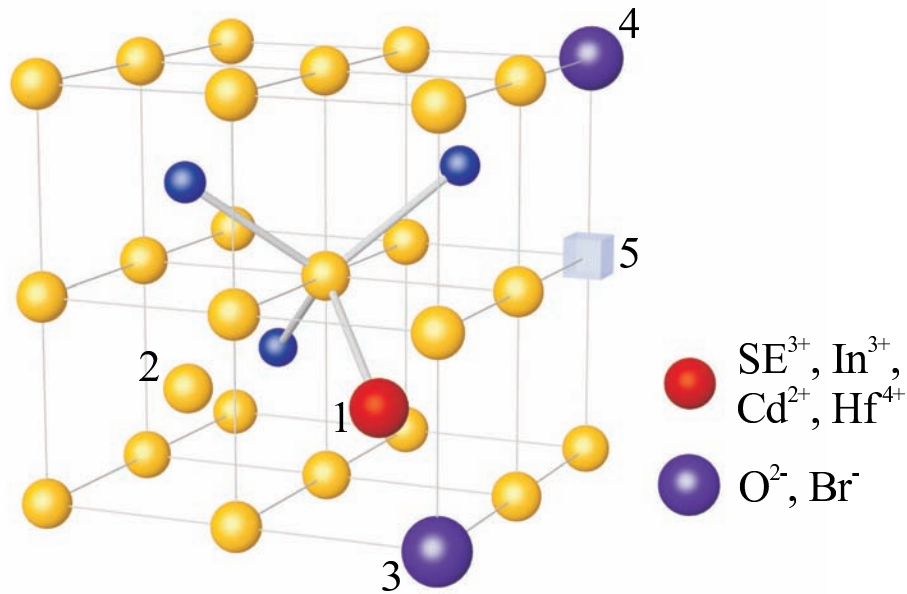


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung einiger extrinsischer Defekte in CaF_2 . Die überschüssige Ladung eines Fremdions mit höherer Valenz als Ca^{2+} auf einem substitutionellen Ca-Gitterplatz (1) kann durch ein interstitielles F^- -Ion (2) oder ein substitutionelles O^{2-} -Ion (3) kompensiert werden. Ein substitutionelles Br^- -Ion (4) kann aufgrund seiner Größe ein attraktives Potential für eine Fluor-Leerstelle (5) darstellen. Substitutionelles O^{2-} (4) bildet zusammen mit einer Leerstelle im Fluor-Untergitter (5) einen stabilen Dipol.

mation des Gitters aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen CaF_2 und Ca-Metall hin [JOHN79].

Extrinsische Defekte

Defekte, die mit Fremdelementen assoziiert sind, bezeichnet man als extrinsisch. Seltene Erden (SE) sind dabei die in der Vergangenheit am ausführlichsten untersuchten Elemente in CaF_2 . 1961 konnte mit $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ (bzw. $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$) das zweite Festkörperlaser-Material nach Rubin hergestellt werden [SORO62]. Dies führte Anfang der 60er Jahre zu zahlreichen Untersuchungen von SE in Erdalkali-Fluoriden. In Calciumfluorid befinden sich die meisten SE im trivalenten Zustand auf einem Calcium-Gitterplatz. Ein möglicher Mechanismus der Ladungskompensation ist ein interstitielles Fluorion in nächster Nachbarschaft (NN). Dies wurde von Baker et. al. [BAKE68] durch ENDOR¹-Messungen nachgewiesen. Ein weiteres einfaches Modell, das ebenfalls durch ENDOR bestätigt werden konnte, ist das eines substitutionellen O^{2-} -Ions auf einem NN-Fluorgitterplatz [MCLA65, REDD71]. Komplexere Defektanordnungen zur Ladungskompensierung von SE-Ionen in CaF_2 wurden ebenfalls beobachtet.

Sauerstoff als Fremdelement ist von besonderem Interesse, da er bedingt durch den

¹Electron Nuclear Double Resonance

Herstellungsprozess immer im Kristall vorhanden ist. Ein substitutionelles O^{2-} -Ion kann durch eine angelagerte Fluorleerstelle einen stabilen Defektkomplex bilden. Diese Sauerstoff-Leerstellen-Dipole können ebenfalls größere Aggregate bilden [MYSO05, SILS07, SHI07]. Die Absorptionsbanden der Sauerstoff-Leerstellen-Komplexe befinden sich bei Wellenlängen kleiner 200 nm und sind somit hinsichtlich der Anwendung von CaF_2 in der Lithographie von besonderer Bedeutung. Abbildung 1.6 zeigt eine schematische Darstellung der hier aufgezählten Defekte.

Die in dieser Arbeit verwendeten PAC-Sonden ^{111}In , ^{117}Cd , ^{77}Br und ^{181}Hf stellen ebenfalls extrinsische Defekte dar. Brom als Halogen ist isoelektronisch zum Fluor und kann ohne ladungskompensierende Defekte substitutionell auf einem Fluorgitterplatz eingebaut werden. Durch seinen im Vergleich zu F^- größeren Ionenradius stellt ein substitutionelles Br^- allerdings ein attraktives Potential für Fluorleerstellen dar. Cadmium besitzt als Cd^{2+} einen ähnlichen Ionenradius wie Ca^{2+} (siehe Tab. 1.4) und kann ohne eine Defektkomplexbildung substitutionell ins Calcium-Untergitter eingebaut werden. Hafnium und Indium besitzen eine höhere Valenz als Calcium und benötigen für einen substitutionellen Einbau in das Calcium-Untergitter weitere geladene Defekte.

Atom	Atomradius [FRAG76]	Ion	Koord. Zahl	Ionenradius [SHAN76]
Ca	185 pm	Ca^{2+}	VIII	112 pm
Cd	136 pm	Cd^{2+}	VIII	110 pm
In	160 pm	In^{3+}	VIII	92 pm
Hf	180 pm	Hf^{4+}	VIII	83 pm
F	41 pm	F^-	IV	131 pm
Br	88 pm	Br^-	VI	196 pm
O	46 pm	O^{2-}	IV	138 pm

Tabelle 1.4: Atom- und Ionenradien von Calcium, Fluor, Sauerstoff und der hier verwendeten PAC-Sonden.

Defekt	Aktivierungsenergie [eV]
interstitielles F^-	0,53 - 1,63 [HAYE74]
Fluor-Leerstelle	0,52 - 0,87 [HAYE74]
H -Zentrum	0,46 [ATOB79]
V_k -Zentrum	0,33 [ATOB79]

Tabelle 1.5: Experimentell bestimmte Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion intrinsischer Defekte in CaF_2 .

Welche Defekt-Komplexe sich im Kristall bilden können, hängt mit der Beweglichkeit der einzelnen Defekte zusammen. Die Aktivierungsenergien für die intrinsischen Defekte sind in Tabelle 1.5 angegeben. Im Gegensatz zu den meisten anderen Festkörpern ist ein interstitielles Fluor in CaF_2 weniger beweglich als die zugehörige Leerstelle.

Kapitel 2

Messmethoden

2.1 PAC Methode

Die gestörte γ - γ -Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation – PAC) ist eine mikroskopische Messmethode zur Untersuchung von Defekten und Kristallstrukturen in Festkörpern. Sie basiert auf einer Hyperfeinwechselwirkung des Sondenkerns mit den elektromagnetischen Feldern am Sondenort. Im Falle einer magnetischen Wechselwirkung (WW) interagieren das magnetische Feld und das magnetische Dipolmoment der Sonde, bei der elektrischen WW hingegen der elektrische Feldgradient (EFG) und das Quadrupolmoment des Kerns.

In dieser Arbeit wurden nur elektrische Wechselwirkungen beobachtet und untersucht, und daher sollen im Folgenden auch nur diese betrachtet werden. Die bei der elektrischen WW auftretenden EFG können durch Defekte (Leerstellen, Zwischengitteratome etc.) in der näheren Umgebung der Sonde erzeugt werden, aber auch von der Kristallstruktur selbst. Da der EFG mit dem Kehrwert der dritten Potenz des Abstandes zwischen Defekt und Sonde abnimmt, sind nur die Defekte beobachtbar, die sich in unmittelbarer Sondenumgebung befinden. Dies macht den mikroskopischen Charakter dieser Messmethode besonders deutlich.

Auf eine vollständige Abhandlung der Theorie der PAC wird an dieser Stelle verzichtet, es sollen nur die Grundlagen kurz zusammengefasst werden. Die gesamte Theorie und einige Anwendungsmöglichkeiten sind z.B. in [BUTZ89a, SCHA92, FRAU65] beschrieben.

2.1.1 Theorie

Der γ -Zerfall von Kernen

Liegt bei einem angeregten Kern die Anregungsenergie unterhalb der Schwelle für die Emission eines Teilchens, kann der Kern die Energie nur durch elektromagnetische Wechselwirkung abgeben. Dies geschieht unter der Aussendung eines γ -Quants oder dem Energieübertrag an ein Hüllenelektron (innere Konversion). Die Zustände eines Kerns, zwischen denen ein γ -Übergang erfolgt, sind meist als Eigenfunktion des Drehimpulses \vec{I} und der Parität π gegeben. Die allgemeinen Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen für das Feld einer schwingenden Ladung in Form von Eigenfunktionen des Drehimpulses nennt man Multipolfelder. Sie entsprechen dem Strahlungsfeld eines klassischen 2^l -Pols. Da es zwei Arten von Multipolstrahlung gibt, elektrische und magnetische, ist es notwendig neben der Multipolordnung l auch deren Charakter mit anzugeben. So bedeutet M1 die magnetische Dipolstrahlung, E2 die elektrische Quadrupolstrahlung, M3 die magnetische Oktupolstrahlung usw.

Beim Übergang von einem höheren Niveau mit Energie E_i , Drehimpuls I_i und Parität π_i in ein niedriges mit E_f , I_f , π_f gilt für den Drehimpuls des ausgesendeten γ -Quants folgende Auswahlregel:

$$|I_i - I_f| \leq l \leq I_i + I_f \quad (2.1)$$

Die Multipolfelder besitzen definierte Parität $(-1)^l$ für elektrische und $(-1)^{l+1}$ für magnetische Multipolstrahlung. Aufgrund dieser Regel kann nie E - und M -Strahlung gleicher Multipolordnung auftreten.

Die Winkelverteilung der Multipolstrahlung ergibt sich direkt aus den Eigenschaften der vektoriellen Kugelflächenfunktionen $\vec{X}_l^m(\theta, \phi)$, mit denen sich ein beliebiges elektrisches Feld entwickeln lässt [MAYE94]:

$$\vec{E} = \sum_{lm} [a(l, m) f_l \vec{X}_l^m + b(l, m) (i/k) \text{rot} f_l \vec{X}_l^m] \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \vec{X}_l^m = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \vec{L} Y_m^l, \quad \vec{L} = -i(\vec{r} \times \vec{\nabla}) \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten a und b geben die Amplitude der zum elektrischen Feld beitragenden Multipolordnungen an. Die Ausstrahlcharakteristik ist abhängig vom Drehimpuls l , seiner z -Komponente m und dem Winkel θ zur z -Achse. In Abbildung 2.1 und 2.2 sind die Verteilungen für Dipol- und Quadrupolstrahlung dargestellt.

Im Allgemeinen sind die m -Unterzustände gleich besetzt. In diesem Fall erfolgt die Aussendung eines γ -Quants isotrop. Will man die Anisotropie messen, ist es also notwendig, eine ungleiche Besetzung der m -Zustände zu erreichen. Eine Möglichkeit, dies herbeizuführen, wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

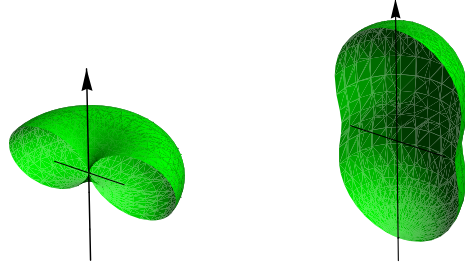


Abbildung 2.1: Winkelverteilung für Dipolstrahlung ($l=1$) v.links: $\Delta m = 0$, $\Delta m = \pm 1$

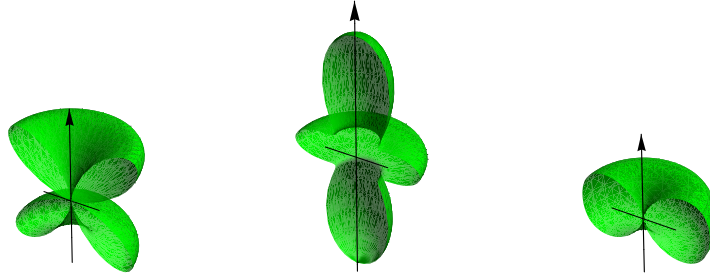


Abbildung 2.2: Winkelverteilung für Quadrupolstrahlung ($l=2$) v.links: $\Delta m = 0$, $\Delta m = \pm 1$, $\Delta m = \pm 2$

Die ungestörte Winkelkorrelation

Für die Messung einer γ - γ -Winkelkorrelation ist ein Kern in einem angeregten Zustand von Nöten, der über eine aufeinanderfolgende Emission von mindestens zwei γ -Quanten zerfällt. Schematisch ist dies in Abbildung 2.3 dargestellt.

Der Anfangszustand $|I_i, m_i\rangle$ geht unter Emission von γ_1 in den Zwischenzustand $|I, m_a\rangle$ und anschließend durch Emission von γ_2 in den Endzustand $|I_f, m_f\rangle$ über. Wird dabei γ_1 im ortsfesten Detektor 1 nachgewiesen, werden die m -Unterzustände des Zwischenniveaus ungleich bevölkert. Somit ist die Emission von γ_2 anisotrop und mit einem beweglichen Detektor 2 kann die Koinzidenzzählrate in Abhängigkeit vom Winkel θ und somit die Winkelkorrelation bestimmt werden.

Betrachtet man dabei die einzelnen Übergangsamplituden $\langle m_a | \mathcal{H} | m_i \rangle$ und $\langle m_f | \mathcal{H} | m_a \rangle$ lässt sich die Winkelkorrelation eines Übergangs $m_i \rightarrow m_f$ berechnen:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \left| \sum_{m_a} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_a \rangle \langle m_a | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

\vec{k}_1, \vec{k}_2 sind die Wellenvektoren der γ -Quanten γ_1 und γ_2 . \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 sind die Hamiltonoperatoren der γ -Übergänge. Vernachlässigt man die Polarisation der γ -Quanten,

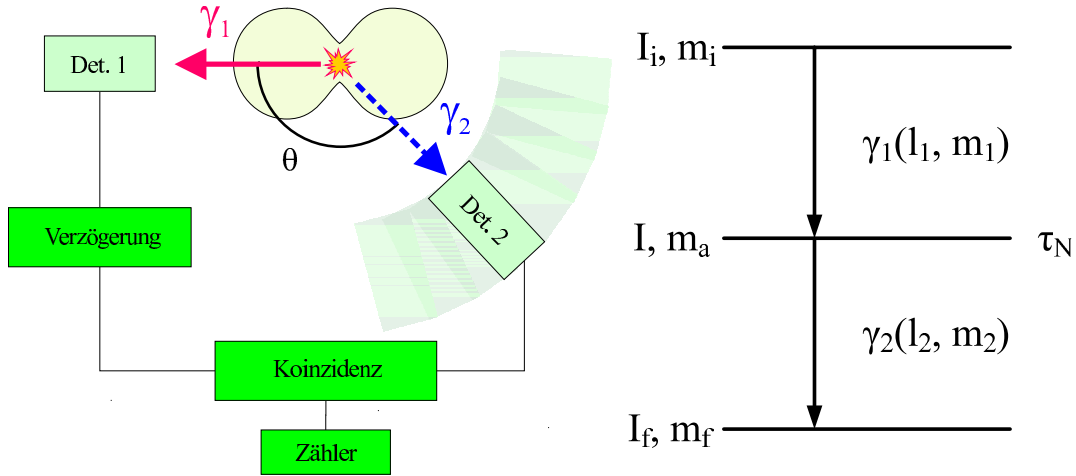


Abbildung 2.3: Links: Prinzip einer γ - γ -Winkelkorrelationsapparatur. Rechts: Zerfall über eine γ - γ -Kaskade mit den Multipolaritäten $l_{1,2}$ und Projektionen $m_{1,2}$.

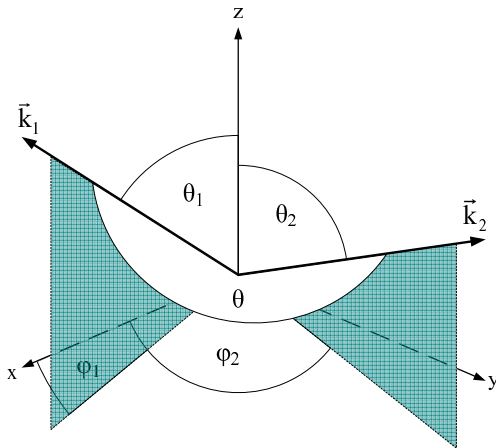


Abbildung 2.4: Darstellung der verwendeten Winkel zur Beschreibung der Ausbreitungsrichtungen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 der γ -Quanten bei Winkelkorrelationsexperimenten.

kann man über die Einzelzustände des Anfangs- und Endniveaus in folgender Weise summieren:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} W_{m_i, m_f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_a} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_a \rangle \langle m_a | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Nach der Berechnung der Matrixelemente und der Ausführung der Summation erhält man folgende Form der Winkelkorrelation [FRAU65]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k_{gerade}}^{k_{max}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.6)$$

$P(\cos \theta)$ sind die Legendre-Polynome und k ist ein Laufindex, der die Werte $0 \leq k \leq \text{Min}[2I, \text{Max}(2l_1, 2l'_1), \text{Max}(2l_2, 2l'_2)]$ annehmen kann. Die Anisotropiekoeffizienten $A_k(1)$ und $A_k(2)$ (häufig auch als A_{kk} bezeichnet) findet man tabelliert in der Literatur [FRAU65].

Die gestörte Winkelkorrelation

Besitzt das Zwischenniveau eine gewisse Lebensdauer τ_N und ist einer Hyperfeinwechselwirkung (z.B. elektrische Quadrupolwechselwirkung) ausgesetzt, wird die Winkelkorrelation gestört. Die zeitliche Veränderung des Zwischenzustandes kann durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ beschrieben werden

$$|m_a\rangle \rightarrow \Lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} |m_b\rangle \langle m_b|\Lambda(t)|m_a\rangle. \quad (2.7)$$

Es gilt $\Lambda(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$ für den Fall der statischen Wechselwirkung. $|m_a\rangle$ ist das ursprünglich von γ_1 bevölkerte m -Niveau des Zwischenzustandes. Einsetzen von 2.7 in Gleichung 2.5 führt zu:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_a, m_b} \langle m_f|\mathcal{H}_2|m_b\rangle \langle m_b|\Lambda(t)|m_a\rangle \langle m_a|\mathcal{H}_1|m_i\rangle \right|^2. \quad (2.8)$$

Dies lässt sich nach Frauenfelder [FRAU65] in folgender Form schreiben:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-1/2} \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (2.9)$$

mit dem Störfaktor unter Verwendung der 3j-Wigner-Symbole

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \times \left(\begin{array}{ccc} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{array} \right) \langle m_b|\Lambda(t)|m_a\rangle \langle m'_b|\Lambda(t)|m'_a\rangle^*. \quad (2.10)$$

und der Nebenbedingung $k_i = 0, 2, \dots, \text{Min}(2I, l_i + l'_i)$; mit $i = 1, 2$ und $|N_i| \leq k_i$. $Y(\theta, \phi)$ sind die Kugelflächenfunktionen. Gleichung 2.9 ist die allgemein gültige Form der zeitabhängigen γ - γ -Winkelkorrelation.

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung

In diesem Spezialfall wird die Störung der γ - γ -Winkelkorrelation durch die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes Q mit einem statischen elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort hervorgerufen. Der Tensor des EFG lässt sich durch die kartesischen Koordinaten $V_{xy} = \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial y}, \dots$ usw. ausdrücken. Durch eine Hauptachsentransformation kann man den Tensor diagonalisieren, und die gemischten

Ableitungen des Potentials V verschwinden:

$$\begin{aligned} V_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \\ V_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \\ V_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hier wurde der Asymmetrieparameter η des elektrischen Feldes eingeführt:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad (2.12)$$

Wählt man die Hauptachsen so, dass $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ gilt, kann der Gradiententensor V durch die beiden Parameter V_{zz} und η vollständig angegeben werden. Somit erhält man für einen um $V_z z$ axialsymmetrischen Feldgradienten $\eta = 0$. Für den Hamiltonoperator \mathcal{H} der Quadrupolwechselwirkung erhält man demnach folgenden Ausdruck:

$$\mathcal{H} = \frac{3\mathcal{I}_z^2 - \mathcal{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\mathcal{I}_+^2 - \mathcal{I}_-^2)}{4I(2I-1)} eQ V_{zz}. \quad (2.13)$$

Für $\eta \neq 0$ ist die Berechnung der Eigenwerte relativ aufwendig. Daher werden diese hier nur für einen Spin von $I = \frac{5}{2}$, wie er z.B. bei den Sonden ^{181}Hf und ^{111}In vorkommt, explizit angegeben [GERD69]:

$$\begin{aligned} E_{\pm\frac{5}{2}} &= E_0 + 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3} \arccos\beta\right) \\ E_{\pm\frac{3}{2}} &= E_0 - 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3}(\pi + \arccos\beta)\right) \\ E_{\pm\frac{1}{2}} &= E_0 - 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\text{mit} \quad \alpha = \sqrt{28\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}.$$

Für die Übergangsfrequenzen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 2\sqrt{3}\alpha\omega_Q \sin\left(\frac{1}{3} \arccos\beta\right) \\ \omega_2 &= 2\sqrt{3}\alpha\omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)\right) \\ \omega_3 &= \omega_1 + \omega_2. \end{aligned} \quad (2.15)$$

ω_Q ist die Quadrupolfrequenz, ν_Q die spinunabhängige Quadrupolkopplungskonstante:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}, \quad \nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}. \quad (2.16)$$

In Abbildung 2.5 ist der Verlauf der Energieniveaus und der Übergangsfrequenzen in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η dargestellt.

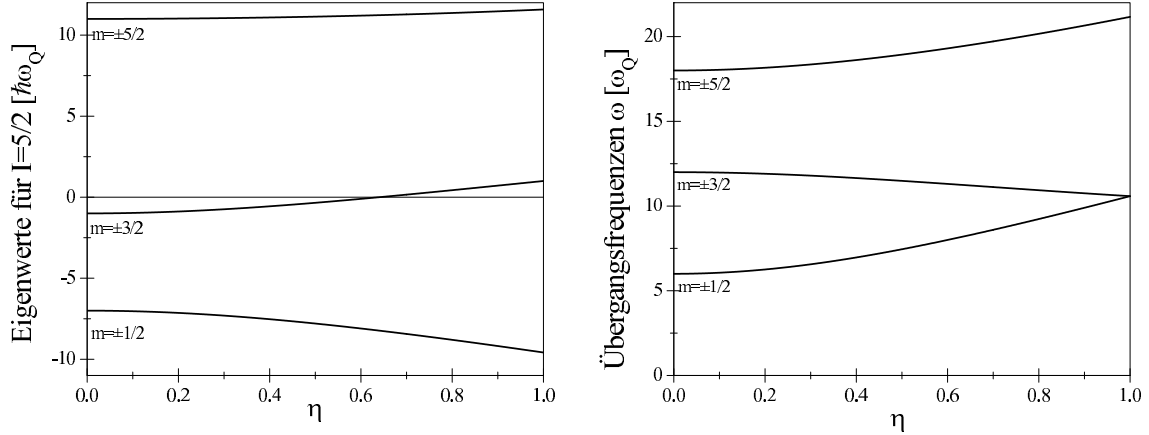


Abbildung 2.5: *Quadrupolaufspaltung und die resultierenden elektrischen Wechselwirkungsfrequenzen als Funktion des Asymmetrieparameters η für den Spin $I = \frac{5}{2}$.*

Für den axialsymmetrischen Fall $\eta = 0$ vereinfacht sich der Hamiltonoperator \mathcal{H} und man kann die Eigenwerte leicht angeben:

$$E_m = E_0 + \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz}. \quad (2.17)$$

Legt man weiterhin die z-Achse in Richtung des Feldgradienten, kann man den Störfaktor $G(t)$ (Gleichung 2.10) in folgende Form umwandeln:

$$G_{k_1, k_2}^{N, N}(t) = \sum_n s_{n, N}^{k_1, k_2} \cos(n\omega_0 t) \quad (2.18)$$

mit $\hbar\omega_0$ als der kleinsten nicht verschwindenden Energiedifferenz zweier m -Niveaus. Es gilt:

$$\begin{aligned} \omega_0 = 3\omega_Q & \quad n = |m^2 - m'^2| & \text{für } I \text{ ganzzahlig} \\ \omega_0 = 6\omega_Q & \quad n = \frac{1}{2}|m^2 - m'^2| & \text{für } I \text{ halbzahlig} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $s_{n, N}^{k_1, k_2}$ werden mit

$$s_{n, N}^{k_1, k_2} = \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

angegeben. Die Summation über m, m' wird nur für die Werte ausgeführt, die die Gleichung 2.19 erfüllen. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich für den Fall der

polykristallinen Probe. Hier betrachtet man statistische Mittelung über alle Orientierungen des elektrischen Feldgradienten und kann nach [FRAU65] für die Winkelkorrelation schreiben

$$W(\theta, t) = \sum_{k \text{ gerade}}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (2.21)$$

mit

$$G_{kk} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(n\omega_0 t). \quad (2.22)$$

In diesem speziellen Fall hängt der Störfaktor nicht von N ab. Mit der Bedingung $k_1 = k_2 = k$ ergibt sich so für die Parameter s_{kn} :

$$s_{kn} = \left(\begin{array}{ccc} I & I & k \\ m' & -m & m - m' \end{array} \right)^2 \quad (2.23)$$

Im Allgemeinen kann es nur zu einer Umbesetzung der m -Niveaus und somit zu einer beobachtbaren Störung der Winkelkorrelation kommen, wenn die ausgewählte Spinrichtung und die Symmetrieachse des Feldgradienten nicht übereinstimmen. Da in polykristallinen Proben die Orientierung der Feldgradienten aber statistisch verteilt ist, gibt es immer eine bestimmte Anzahl von Sondenkernen, bei denen die beiden Richtungen übereinstimmen. Diese tragen immer eine konstante Anisotropie (der sogenannte *hard core* Wert) zur Störfunktion bei.

2.1.2 Die Sonden ^{181}Hf , ^{111}In , ^{77}Br und ^{117}Cd

Damit ein Radioisotop als PAC Sonde geeignet ist, müssen einige Anforderungen erfüllt sein:

- Für die gestörte γ - γ Winkelkorrelation ist es notwendig, dass der Kern über eine γ - γ Kaskade zerfällt und die Lebensdauer des Zwischenzustandes zwischen 10 ns und 1 μ s beträgt. Eine zu kurze Lebensdauer kann von der Messapparatur nicht aufgelöst werden, wohingegen bei einer langen Lebensdauer die zufälligen Koinzidenzen und damit der Untergrund zunehmen.
- Die Anisotropie der Winkelkorrelation sollte möglichst groß sein.
- Das Quadrupolmoment Q bzw. das magnetische Moment μ des Sondenkerns sollte so groß ($Q \geq 0,1$ barn bzw. $\mu \geq 1 \mu_N$) sein, dass eine Wechselwirkungsfrequenz im gegebenen Zeitfenster beobachtbar ist.
- Die Lebensdauer des Mutterisotopes darf nicht zu gering sein, um eine Probenpräparation und längere Messreihen zu ermöglichen (günstig sind einige Tage bis Wochen).

Die Sonden ^{181}Hf , ^{111}In , ^{117}Cd und ^{77}Br entsprechen alle den oben genannten Kriterien und gehören zu den am häufigsten verwendeten PAC-Quellen. Dennoch sind sie nicht alle gleich gut geeignet, um die Hyperfeinwechselwirkungen in Calciumfluorid zu untersuchen. In Tabelle 2.1 sind einige sekundäre Eigenschaften aufgelistet und bewertet, die ebenfalls beachtet werden müssen. So sind z.B. nicht alle Sonden im gleichem Umfang erhältlich oder verarbeitbar.

Isotop	Herstellung/ Verfügbarkeit	Handhabung/ Implantation	Verwandtschafts- grad	Zerfallsart
$^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$	o	o	-	β^-
$^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	+	+	o	EC
$^{77}\text{Br}(^{77}\text{Se})$	-	+	+	EC
$^{117}\text{Cd}(^{117}\text{In})$	-	o	o	β^-

Tabelle 2.1: *Eigenschaften der verwendeten PAC-Sonden bewertet nach ihrer Eignung für den Einsatz als PAC Sonde in Calciumfluorid.*

Die Sonde ^{111}In ist primär kommerziell für medizinische Zwecke in der Verbindung InCl_3 erhältlich und lässt sich ohne großen Aufwand weiterverarbeiten. ^{181}Hf hingegen wird durch Neutronenaktivierung erzeugt, kann also nur an den zur Verfügung stehenden Forschungsreaktoren hergestellt werden. Mit einer Aktivierungsdauer von etwa 30 Tagen kann dieses Isotop in der Regel nur zweimal im Jahr erzeugt und implantiert werden. Die Sonden ^{117}Cd und ^{77}Br wurden für diese Arbeit mit der *ISOLDE*¹ Kollaboration am *CERN* hergestellt und online implantiert. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit von ^{117}Cd mit $t_{1/2} = 2,4$ h müssen die Messungen mit dieser Sonde direkt vor Ort durchgeführt werden.

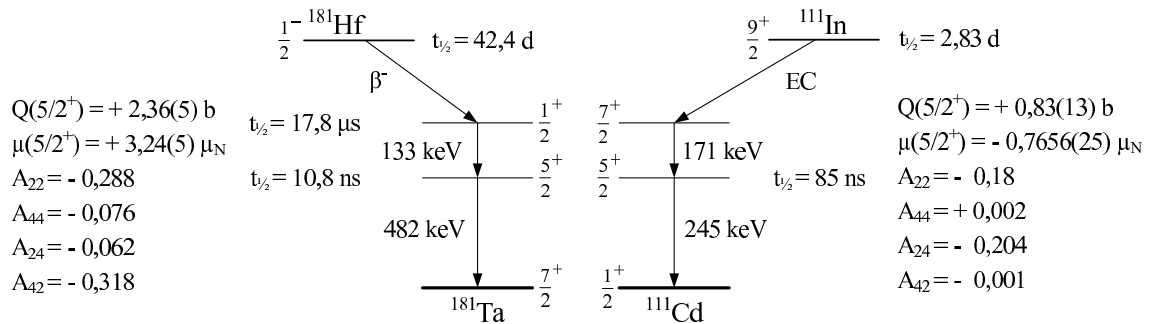


Abbildung 2.6: *Vereinfachte Zerfallsschemata von ^{181}Hf und ^{111}In . Die Kernmomente und Anisotropiekoeffizienten der Zwischenniveaus sind ebenfalls angegeben [SCHA92].*

¹<http://isolde.web.cern.ch/isolde/>

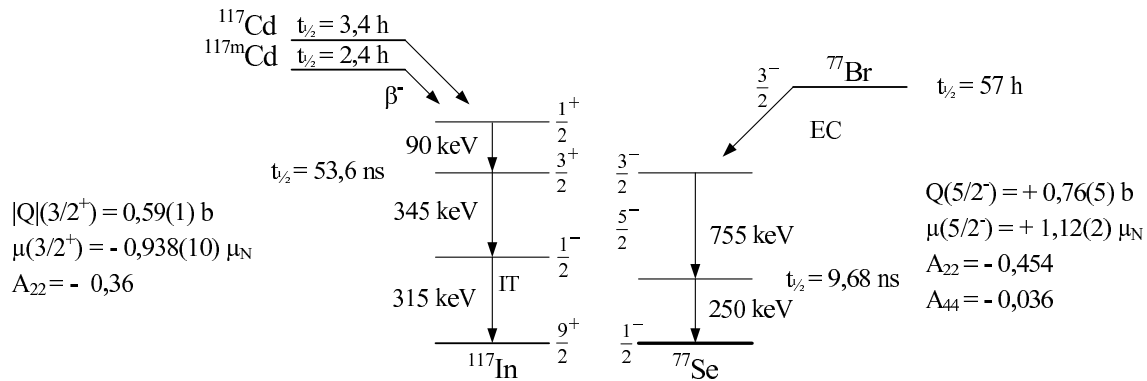


Abbildung 2.7: Vereinfachte Zerfallsschemata von ^{117}Cd und ^{77}Br . Die Kernmomente und Anisotropiekoeffizienten der Zwischenniveaus sind ebenfalls angegeben [SCHA92].

In Abbildung 2.6 und 2.7 sind die vereinfachten Zerfallsschemata der Sonden dargestellt. Während ^{181}Hf und ^{117}Cd durch β^- -Zerfall in ihre Tochterkerne übergehen, zerfallen ^{111}In und ^{77}Br durch Elektroneneinfang. In diesem Fall können beim Wiederauffüllen der durch das eingefangene Elektron entstandenen Lücke neben Röntgenstrahlung auch weitere Hüllenelektronen (Auger-Elektronen) ausgesandt werden. Die Elektronenhülle befindet sich also direkt nach dem Einfang in einem ungeordneten Zustand. Wie schnell die Elektronenkonfiguration wiederhergestellt wird hängt in erster Linie vom Wirtsmaterial ab. Für Metalle und einige Halbleiter ist die Relaxationszeit gering, und für die anschließende γ - γ Kaskade spielt der Vorgang des Zerfalls an sich keine Rolle mehr. In Halbleitern mit großer Bandlücke, aber insbesondere in Isolatoren, kann hingegen die Relaxationszeit in der gleichen Größenordnung wie die Lebensdauer des Zwischenzustandes der Kaskade liegen. Dadurch kann die Anisotropie so stark abgeschwächt werden, dass keine Modulation der Anisotropie durch statische Quadrupolwechselwirkung mehr beobachtet wird. Dieser so genannte *after effect* wurde z.B. mit der Sonde ^{111}In in Al_2O_3 beobachtet und genauer untersucht [PENN03].

2.1.3 Der Messaufbau

Die PAC Untersuchungen wurden zum größten Teil an einer 4-BaF₂-Detektor Apparatur durchgeführt, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden soll. Sie basiert auf der FAST-SLOW-Koinzidenztechnik. Für die temperaturabhängigen Messungen wurden ein Graphitheizer-Ofen und ein Kryostat verwendet.

Die 4-Detektor Apparatur

Die Detektoren der 4-Detektor Apparatur bestehen jeweils aus einem kegelstumpfförmigen BaF₂ Einkristall und einem XP2020Q Photomultiplier. Die Detektoren

stehen in einem Winkel von 90° bzw. 180° zueinander (Abbildung 2.8). Vom Detektor werden zwei Signale abgegriffen:

- Das *FAST*-Signal wird zur Bestimmung der genauen Zeitpunkte der Ereignisse verwendet. Hierbei nutzt man die schnelle UV-Komponente des Szintillationslichtes von BaF_2 . Das Signal wird an der neunten Dynode des Photomultipliers abgegriffen, um Laufzeiteffekte zu minimieren. Anschließend wird durch einen Constant-Fraction Diskriminator (CFD) aus den noch energieabhängigen Signalen ein Normpuls geformt.
- Das *SLOW*-Signal wird an der Anode abgegriffen und direkt an den Hauptverstärker weitergegeben. Anschließend wird das Signal auf zwei Einkanaldiskriminatoren aufgeteilt. Diese sind auf die entsprechenden Gammaenergien eingestellt.

Der Vorteil dieser *FAST-SLOW* Apparatur besteht darin, dass durch die Vorkoinzidenz der schnellen CFD-Pulse und der Energiesignale der Einkanaldiskriminatoren nur noch "echte" Start- und Stoppereignisse an den Time-to-Amplitude Converter (TAC) weitergegeben werden. Dies reduziert die Totzeiten des TAC und die zufälligen Koinzidenzen erheblich. Allerdings muss dazu das Zeit-Signal über lange Kabel entsprechend verzögert werden.

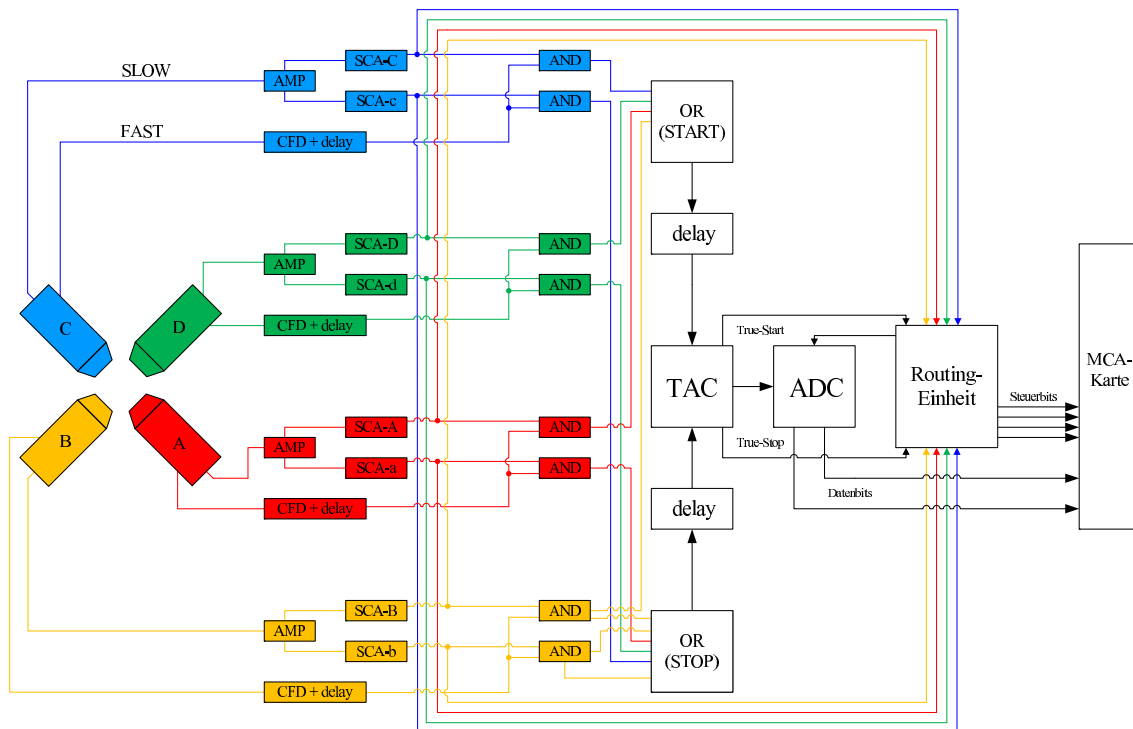


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der 4-Detektor- BaF_2 Apparatur.

Das TAC-Signal wird nun an einen Analog-to-Digital Converter (ADC) weitergeleitet. Die Speicherung der Zeitinformaton in einem Multi-Channel Analyzer (MCA) geschieht allerdings erst, wenn die Routingeinheit einen entsprechenden Gate-Puls

an den ADC liefert. Von welcher Detektorkombination die Zeitinformation im ADC stammt und ob diese gültig ist, entscheidet die Routingeinheit an Hand eines zweiten SCA-Pulses. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der einzelnen Komponenten der Apparatur sind in der Dissertation von H. Koch [KOCH92] zu finden.

Der Kryostat

Die Messungen unterhalb von Raumtemperatur wurden in einem closed-cycle Helium Kryostaten der Firma Leybold-Heraeus durchgeführt. Die Temperaturmessung geschieht hier nahe der Probe mit einer Siliziumdiode. Über eine Heizungsregelung ist es möglich, den Kryostaten konstant ($\Delta T \approx 1$ K) bei Temperaturen im Bereich von 10 K bis RT zu betreiben. Die Abdeckung des Kryostaten ist dabei so konstruiert, dass die Detektoren möglichst nah an die Probe heranreichen.

Der PAC-Ofen

Für Messungen oberhalb von Raumtemperatur steht ein Graphitheizer-Ofen (Abb. 2.9) zur Verfügung, der Messungen bei Temperaturen bis zu 1100 °C ermöglicht. Die Regelung und Kontrolle der Temperatur übernimmt das Programm *PID-Control* [STEF07], das eine Stabilität der Temperatur von etwa 0,5 K gewährleistet.

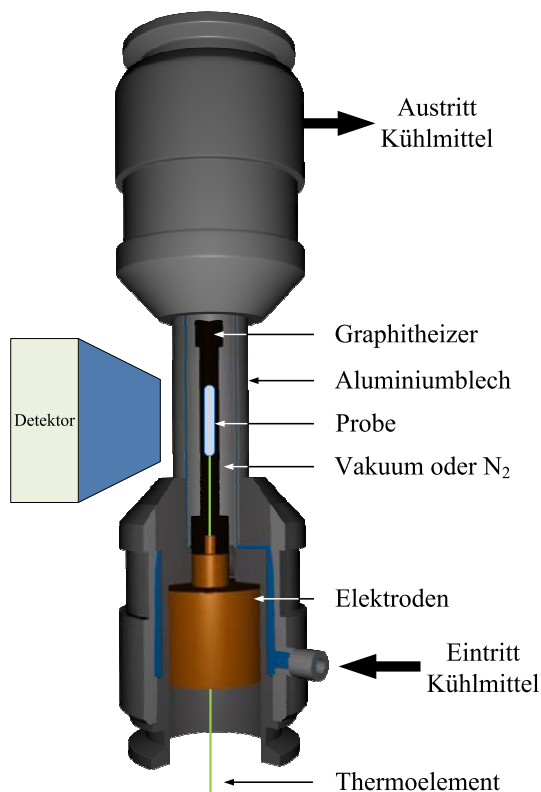


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau des verwendeten PAC-Ofens. Er verfügt über zwei getrennte Kühlkreisläufe für die Elektroden und für die Ofenwand. Letzterer ist notwendig, um die Detektoren vor Wärme zu schützen, da sich diese in unmittelbarer Nähe der Probe befinden. Die Ofenwand besteht aus dünnen Aluminiumblechen, um die Abschwächung der γ -Strahlung so gering wie möglich zu halten. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Standardmantelthermoelement Typ K.

Die Messungen können sowohl in Vakuum als auch bei niedrigem Stickstofffluss durchgeführt werden. Polykristalline Proben (Pulver oder mehrere kleine Einkristalle) können in Quarzampullen abgeschmolzen und so im Graphitheizer platziert werden, dass die Ampulle direkt auf dem Thermoelement aufliegt. Für Einkristalle steht ein Probenhalter aus *MACOR*[®] zur Verfügung, der eine exakte Ausrichtung der Probe im Ofen ermöglicht.

Öffnungswinkelkorrekturen

Für die anschließende Datenanalyse muss nun erst noch der endliche Öffnungswinkel der Detektoren berücksichtigt werden. Dies führt zu einem Korrekturfaktor Q_{kl} , der die theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{kl} in die effektiven Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{eff} überführt. Für einfache Kristallformen wie die hier verwendete Kegelstumpfform kann dieser Korrekturfaktor nach [YATE65] berechnet werden:

$$Q_l = \frac{\int_0^\gamma P_l(\cos \beta) \epsilon(\beta) \sin \beta d\beta}{\int_0^\gamma \epsilon(\beta) \sin \beta d\beta} \quad (2.24)$$

Die Funktion $\epsilon(\beta)$ beschreibt die Effizienz des Detektors in Abhängigkeit vom Eintrittswinkel β . Die Integrale wurden mit dem Programm *Monte* [KNIC95] numerisch berechnet. Dieses Programm basiert auf einer Monte-Carlo-Simulation und berücksichtigt sowohl Photoeffekt als auch den Comptoneffekt in Abhängigkeit von der γ -Energie und somit auch vom Szintillatormaterial (BaF₂, LSO). Da der von den Detektoren abgedeckte Raumwinkel vom Abstand zwischen Probe und Detektor abhängt, wurde der Korrekturfaktor für verschiedene Abstände bestimmt (siehe Anhang A).

Aus den theoretischen Anisotropiekoeffizienten und den Öffnungswinkelkorrekturen kann man nun die effektiven Anisotropiekoeffizienten bestimmen:

$$A_{kl}^{eff} = Q_{kl} \cdot A_{kl} \quad \text{mit } \begin{cases} A_{kl} = A_k(\gamma_1) \cdot A_l(\gamma_2) \\ Q_{kl} = Q_k(\gamma_1) \cdot Q_l(\gamma_2) \end{cases} \quad (2.25)$$

Für die Messungen im Kryostaten und im PAC-Ofen reicht dieser Korrekturfaktor jedoch nicht aus. Die Streuung und Absorption der γ -Quanten an der Abschirmung der Apparaturen führt zu einer weiteren Abschwächung der Anisotropie. Diese ist unvermeidbar, kann aber durch eine geeignete Wahl der Materialien (Kunststoffe, Aluminium) minimiert werden.

In der Doktorarbeit von K. Lorenz [LORE02] wurden die Korrekturfaktoren experimentell für die Sonde ¹¹¹Indium bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Der Korrekturfaktor a ist von der γ -Energie abhängig und lässt sich nicht ohne weiteres auf jede Sonde übertragen.

	Abstand	Korrekturfaktor a
PAC-Ofen	14 mm	0,818736
Kryostat	10 mm	0,796426

Tabelle 2.2: Ermittelte Korrekturfaktor a für die effektiven Anisotropiekoeffizienten für Messungen im Ofen und im Kryostaten mit der Sonde ^{111}In [LORE02].

2.1.4 Datenanalyse

Die Bildung des Asymmetrieverhältnisses - Der R-Wert

Mit dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Messaufbau wird nun nicht die Koinzidenzzählrate in Abhängigkeit vom Winkel θ , sondern in Abhängigkeit von der Zeit t bestimmt. Mit vier ortsfesten Detektoren kann man so insgesamt zwölf Lebensdauerspektren aufnehmen. Die Koinzidenzzählrate für ein bestimmtes Zeitintervall t zwischen der Detektion von γ_1 und γ_2 ist gegeben als

$$N(\theta, t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau_N} \cdot W(\theta, t) + B \quad (2.26)$$

mit der zeitabhängigen Winkelkorrelation $W(\theta, t)$ und einer zeitunabhängigen Untergrundzählrate B . Für statistisch verteilte Feldgradienten und unter Vernachlässigung von A_{44} wird 2.26 zu

$$N(\theta, t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau_N} \cdot (1 + A_{22} \cdot G_{22}(\theta, t)). \quad (2.27)$$

Durch die Bildung eines Asymmetrieverhältnisses (R-Wert) lässt sich der Lebensdaueranteil eliminieren [AREN80]

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)}. \quad (2.28)$$

Die Zählraten $N(180^\circ, t)$ und $N(90^\circ, t)$ berechnen sich aus dem geometrischen Mittel der einzelnen Zählraten für alle möglichen Detektorkombinationen. Somit enthält die Größe $R(t)$ nur noch den gesuchten Störfaktor:

$$R(t) = A_{22} \cdot G_{22}(t). \quad (2.29)$$

Für die Sonde ^{181}Hf gilt Gleichung 2.29 nicht exakt, da hier, im Gegensatz zu den anderen verwendeten Sonden, A_{44} nicht vernachlässigbar ist.

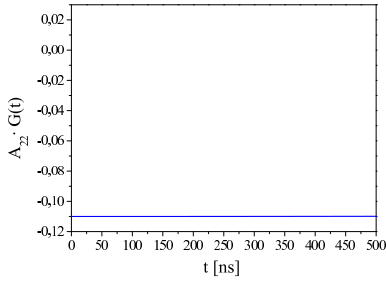
Die Anpassung an die theoretische Störfunktion

Bei der Auswertung der Spektren ist generell zu beachten, dass die Sondenkerne sich nicht alle in ein und derselben Gitterumgebung befinden müssen. Dies muss natürlich in der Störfunktion berücksichtigt werden:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \quad \text{mit} \quad \sum_i f_i = 1. \quad (2.30)$$

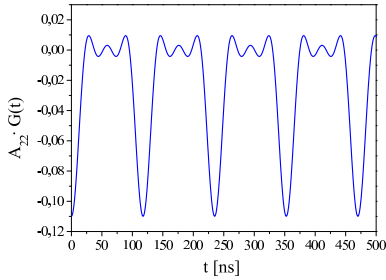
In einem kubischen Einkristall können folgende Anteile unterschieden werden:

Fall 1 $G(t) = 1$



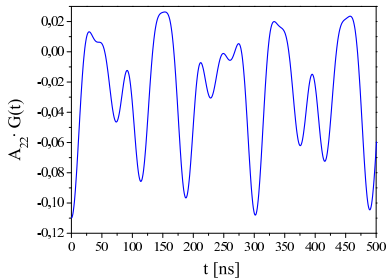
- Dieser Fall beschreibt eine ungestörte Gitterumgebung für Sonden auf einem substitutionellen Gitterplatz. Selbst im Abstand von mehreren Gitterkonstanten tritt keine Abweichung von der kubischen Symmetrie auf.

Fall 2 $G(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(\omega_n t)$



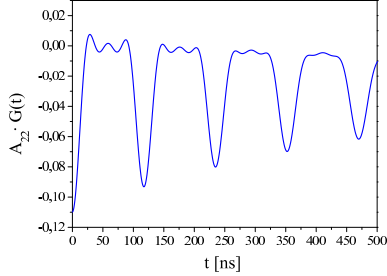
- Hier unterliegen die Sonden einem einheitlichen statischen, axialsymmetrischen ($\eta = 0$) EFG. Er kann z.B. hervorgerufen werden durch die Anlagerung eines Defektes (Fremdatom, Leerstelle, Zwischengitteratom) in wohldefinierter Weise (d.h. eine Anlagerung in Richtung gleichindizierter Achsen $\langle 111 \rangle$ in gleicher Entfernung).

Fall 3 $G(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn}(\eta) \cos(\omega_n(\eta)t)$



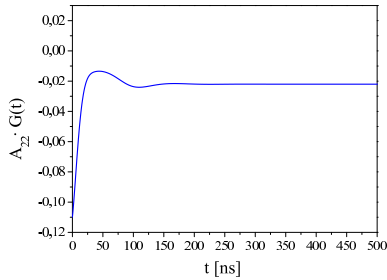
- Hier unterliegen die Sonden ebenfalls einem einheitlichen statischen, nicht axialsymmetrischen EFG ($\eta \neq 0$). Er kann hervorgerufen werden durch die Anlagerung eines oder mehrerer Defekte (Fremdatom, Leerstelle, Zwischengitteratom) in wohldefinierter Weise.

Fall 4 $G(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(\omega_n t) \cdot e^{(-\omega_n \delta t)}$



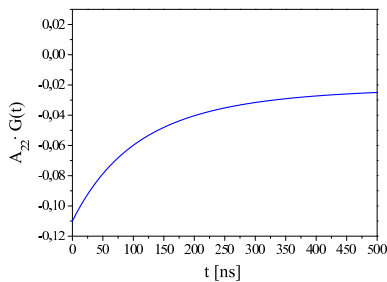
- Weiter von der Sonde entfernte Defekte führen dazu, dass statt eines einheitlichen EFG vielmehr eine statistische Verteilung um einen Mittelwert $\bar{\omega}_0$ beobachtet wird. Meist wird eine Lorentzverteilung mit einer Halbwertsbreite δ angenommen. Für Verunreinigungen ist die Dämpfung δ mit einigen Prozent von $\bar{\omega}_0$ klein.

Fall 5 $G(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(\omega_n t) \cdot e^{(-\omega_n \delta t)}$



- Bei einer starken Störung des Gitters, wie sie z.B. direkt nach der Implantation vorliegt, kann der Dämpfungsparameter so groß sein, dass die Anisotropie direkt exponentiell auf den *hard-core* Wert abfallen kann.

Fall 6 $G(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cdot e^{(-\omega_n \delta t)}$



- Für $\bar{\omega}_0 = 0$ entfallen die Kosinusterme in der Störfunktion und ein exponentieller Abfall der Anisotropie auf den *hard-core* Wert wird beobachtet. Dies tritt z.B. auf, wenn die EFG erzeugenden Defekte weit von der Sonde entfernt sind.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Analysesoftware *NIGHTMARE* [BARR94, NEDE07] ist es möglich, bis zu neun verschiedene Anteile anzufitten. Die Parameter sind die Anteile f_i , die Wechselwirkungsfrequenz ω_0 und deren Dämpfung δ , der Asymmetrieparameter η sowie bei einkristallinen Proben die Winkel des EFG relativ zum Startdetektor. Zusätzlich kann eine Dejustierung der Probe durch eine additive Konstante berücksichtigt werden.

2.2 RBS/Channeling Methode

Die Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) ist eine Messmethode zur Bestimmung der Elementenverteilung in dünnen Schichten. Hierbei wird die Probe mit monoenergetischen (einige MeV) leichten Ionen, typischerweise H^+ , He^+ oder He^{2+} , bestrahlt. Unter einem bestimmten Winkel werden die rückgestreuten Ionen detektiert und hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert. Diese ist charakteristisch für die Masse und die Tiefe des streuenden Targetkerns. Zusätzlich kann man an einkristallinen Proben mit Channeling Experimenten auch noch die Kristallqualität und den Gitterplatz von Fremdatomen bestimmen. Hierfür wird der Effekt der Gitterführung ausgenutzt. Eine genaue Abhandlung der Theorie dieser Methode kann in [CHU78] gefunden werden.

2.2.1 RBS

Die RBS - Methode basiert auf zwei Prinzipien:

- Der elastische Stoß von Atomkernen aufgrund der elektrischen Wechselwirkung (Rutherford-Streuung).
- Der Energieverlust von Teilchen beim Durchgang durch Materie.

Die Rückstreuung - der kinematische Faktor K

Trifft ein Ion mit der Masse M_1 , der Energie E_0 und der Ladung Z_1 auf einen Targetkern mit M_2 und Z_2 , wird es unter einem Winkel θ mit der Energie E_1 zurückgestreut (Abb. 2.10 1.). Die Energie E_1 ist kleiner als E_0 , da beim Stoß die Rückstoßenergie E_r auf den Kern übertragen wird. Weiterhin gilt die Einschränkung $M_1 < M_2$, damit überhaupt Rückstreuung auftreten kann. Durch das Verhältnis der Projektilenergie vor und nach der Streuung wird der sogenannte kinematische Faktor K definiert:

$$K := \frac{E_1}{E_0} \quad (2.31)$$

Er lässt sich aus dem Impuls- und Energieerhaltungssatz für den elastischen Stoß berechnen.

$$K = \left[\frac{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (2.32)$$

Für den Fall der direkten Rückstreuung ($\theta = 180^\circ$) ist bei gegebener Einschussenergie E_0 und festem Massenverhältnis M_1/M_2 der kinematische Faktor am kleinsten

(Abb. 2.10 rechts). Der Energieübertrag ist somit also am größten und kann dadurch genau bestimmt werden. Besonders wichtig für die Analyse von mehrelementigen Verbindungen ist die Änderungen des kinematischen Faktors bezogen auf die Masse M_2 . Abgesehen von kleinen Massenverhältnissen $\frac{M_2}{M_1} < 3$ ist die Änderung von K wieder für einen Winkel $\theta = 180^\circ$ am größten. Somit wäre $\theta = 180^\circ$ die bestmögliche Position für den Detektor, daher auch der Name *back scattering*. Diese Geometrie lässt sich aber in der Praxis nicht realisieren, da dadurch der einfallende Strahl behindert werden würde. Mit Ringdetektoren, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, können aber Detektionswinkel nahe 180° erreicht werden.

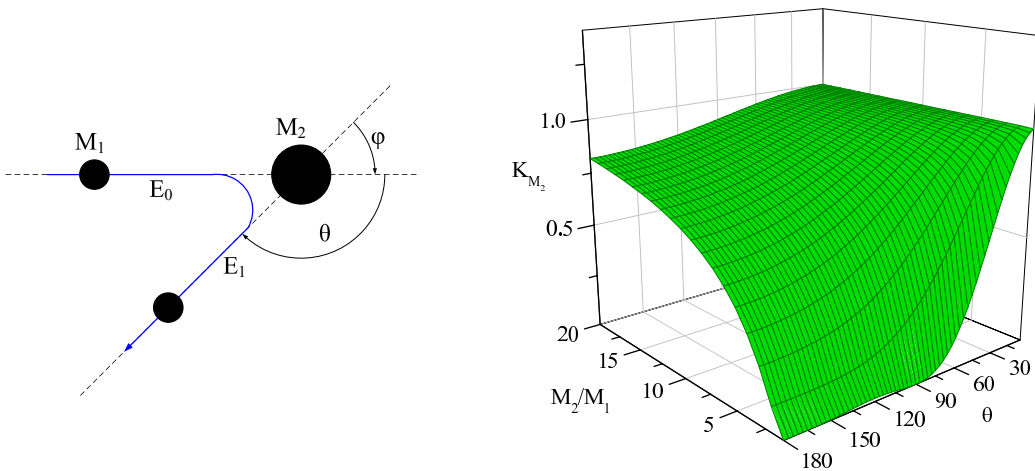


Abbildung 2.10: links: Reaktionsgeometrie für die elastische Streuung eines Teilchens der Masse M_1 und der Energie E_0 und einem Targetteilchen der Masse M_2 , das sich in Ruhe befindet. rechts: Der kinematische Faktor K aus Gleichung 2.32 als Funktion vom Streuwinkel θ und des Massenverhältnisses M_2/M_1 .

Mit den Formeln 2.31 und 2.32 kann M_2 als Funktion von mehreren Variablen dargestellt werden:

$$M_2 = f(E_0, M_1, \mathbf{E}_1, \theta) \quad (2.33)$$

E_0 , M_1 und θ sind durch den experimentellen Aufbau fest vorgegeben. So kann die Masse M_2 allein durch die Messung der Energie E_1 bestimmt werden.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt

Eine Frage wurde bisher ganz außer Acht gelassen. Wie häufig findet überhaupt eine Streuung unter einem bestimmten Winkel θ statt? Um sie zu beantworten wird der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ eingeführt. Für die elastische Streuung

lautet er:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4(\theta/2)} \cdot \frac{\left[\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.34)$$

Für das Schwerpunktsystem und den Fall, dass $M_1 \ll M_2$, vereinfacht sich 2.34 zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (2.35)$$

Aus 2.34 können wir nun noch weitere Schlussfolgerungen für das Experiment und die Analyse ableiten:

- $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (Z_1)^2$: Projektil mit höherer Kernladungszahl erzeugen höhere Streuraten. (Ein He - Strahl ($Z_1 = 2$) erzeugt also die vierfache Rückstreurrate wie ein H - Strahl ($Z_1 = 1$) bei gleichem Target.)
- $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (Z_2)^2$: Höhere Kernladungszahlen erzeugen höhere Rückstreuraten. Dies bedeutet aber auch, dass verschiedene Elemente unterschiedliche Streuraten aufweisen, selbst wenn sie in gleichen Konzentrationen auftreten.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (E)^{-2}$: Die Rückstreuraten nehmen mit steigender Energie der einfallenden Teilchen ab.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (\sin^4(\theta/2))^{-1}$: Für den Fall, dass $M_1 \ll M_2$ gilt, bedeutet dies, dass die Streuraten drastisch abfallen, wenn man zu kleinen Streuwinkeln übergeht.

Der Energieverlust in Materie - der Bremswirkungsquerschnitt

Die Tatsache, dass geladene Teilchen beim Durchgang durch Materie Energie verlieren, wurde bis jetzt vernachlässigt. Durch inelastische Streuung der Strahlionen an den Elektronen oder Kernen des Targets überträgt das Strahlion Impuls und Energie.

So werden die Targetatome angeregt oder ionisiert und das Projektil verliert an Energie. Für leichte Ionen mit den hier verwendeten Energien von einigen MeV dominiert das elektronische Bremsen. Das nukleare Bremsen, also eine Wechselwirkung mit den Targetatomkernen, kann hier vernachlässigt werden. Weiterhin kann es auch zu Mehrfachstreuung kommen und dadurch zu einer Energie- und Winkelauflächerung des Strahls (*straggling*).

Der Energieverlust pro Weglänge für das elektronische Bremsen wird durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben:

$$-\frac{dE}{dx} = n \frac{Z_1^2 Z_2 e^4}{4\pi\epsilon_0^2 v^2 m_e} \left[\ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (2.36)$$

Z_1 ist die Kernladungszahl und v die Geschwindigkeit des einfallenden Teilchens, n und Z_2 sind die Anzahldichte und die Kernladungszahl der Targetatome. Das mittlere Ionisationspotential der Elektronen ist mit $\langle I \rangle$ angegeben. e ist die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und m_e die Ruhemasse eines Elektrons. Für Energien von wenigen MeV ist die Geschwindigkeit der Projektile $v \ll c$, und somit können die letzten beiden Terme in Gleichung 2.36 vernachlässigt werden. Allerdings berücksichtigt die Bethe-Bloch-Gleichung nicht die Wechselwirkung mit schwach gebunden Elektronen und das nukleare Bremsen für kleine Energien.

Für die weiteren Betrachtungen gehen wir von dem Fall aus, dass ein Projektil der Masse M_1 und der Energie E_0 auf ein dünnes Target mit Atomen der Masse M_2 einfällt (siehe Abb. 2.11). Die an der Oberfläche rückgestreuten Teilchen haben eine Energie von $K \cdot E_0$, wohingegen die Teilchen, die in einer Tiefe x gestreut werden, mit einer geringeren Energie E_P die Probe verlassen. Es gilt:

$$E_P = K \cdot E_x - \frac{x}{\sin \theta_2} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_x}, \quad (2.37)$$

$$E_x = E_0 - \frac{x}{\sin \theta_1} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}. \quad (2.38)$$

$\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}$ ist das Bremsvermögen der Targetatome auf dem Hinweg, $\frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_x}$ das des Rückweges. Das Bremsvermögen kann für kleine Wege als konstant angenommen werden, da es relativ langsam mit der Energie variiert.

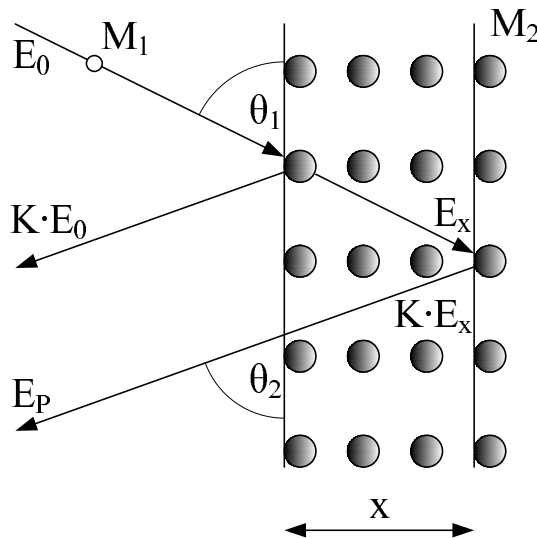


Abbildung 2.11: Streuung an einem dünnen Target

Mit den Gleichungen 2.37 und 2.38 kann nun die Energiedifferenz ΔE zwischen Streuung an der Oberfläche und Streuung in der Tiefe x angegeben werden:

$$\Delta E = K \cdot E_0 - E_P = \left(\frac{K}{\sin \theta_1} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\sin \theta_2} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_x} \right) \cdot x \quad (2.39)$$

In Gleichung 2.39 besteht jetzt aber immer noch das Problem, dass sowohl die Energie E_x , als auch die Tiefe x unbekannt ist. Hier hilft auch wieder die Annahme weiter, dass das Bremsvermögen nur sehr schwach mit der Energie variiert. Setzt man nun

$$\frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_x} = \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_0} \quad (2.40)$$

wird Gleichung 2.39 zu:

$$\Delta E = \left(\frac{K}{\sin \theta_1} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\sin \theta_2} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_0} \right) \cdot x = [S] \cdot x \quad (2.41)$$

mit dem Energieverlustfaktor $[S]$

$$[S] = \frac{K}{\sin \theta_1} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\sin \theta_2} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E_0} \quad (2.42)$$

Es ergibt sich somit ein linearer Zusammenhang zwischen der Tiefe, in der die Rückstreuung stattgefunden hat, und der Rückstreuenergie.

Alle bisherigen Annahmen gelten nur für Targets, die aus einem Element bestehen. In der Regel sind die Proben aber aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt. Eine einfache Näherung für dieses Problem wurde aber bereits 1905 von Bragg und Kleeman postuliert. Dieses Postulat beruht auf dem Prinzip der Addition der Bremsvermögen. Das Bremsvermögen einer Verbindung aus mehreren Elementen ist die Summe der Bremsvermögen der einzelnen Elemente gewichtet auf ihre Konzentration in dieser Verbindung.

$$\frac{dE}{dx}(A_\alpha B_\beta) = n(A_\alpha B_\beta) \cdot \left[\frac{\alpha}{n(A)} \frac{dE}{dx}(A) + \frac{\beta}{n(B)} \frac{dE}{dx}(B) \right] \quad (2.43)$$

Für verschiedene Projektil-Target-Kombinationen ist das Bremsvermögen im Tabellenwerk von J. Ziegler [ZIEG77] zusammengestellt. Für Verbindungen, in denen ein Konstituent elementar als Gas auftritt (z.B. CaF_2), kann es zu Abweichungen von dieser Regel kommen [ZIEG75]. Diese sind aber meist kleiner als 10%.

Die quantitative Analyse

Fällt ein rückgestreutes Teilchen auf den Detektor, liefert dieser ein elektrisches Signal, das nach seiner Höhe in Kanäle eines Vielkanalanalysators eingeordnet wird. Ein reales Rückstreuenspektrum besteht also immer aus einem Histogramm, in dem die Zahl der rückgestreuten Teilchen H_i in einem Energieintervall Δ bei der Energie E_i registriert wird.:

$$H_i = \frac{N}{\sin \theta_1} \cdot \Phi t \cdot \frac{C}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_i}} \cdot \frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_i}}{[S_E]} \cdot \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (2.44)$$

Hierbei ist:

N - Anzahl der Targetatome pro cm^3 ,

Φt - Anzahl der einfallenden Teilchen,

C - Breite des Kanals (keV pro Kanal),

$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_i}$ - Bremsvermögen für die Energie E_i vor der Streuung,

$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_i}$ - Bremsvermögen für die Energie $K \cdot E_i$ nach der Streuung,

$[S_E]$ - Energieverlustfaktor nach Gl. 2.42,

$\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$ - differentieller Wirkungsquerschnitt in cm sr^{-1} ,

$d\Omega$ - Detektorraumwinkel in sr.

Das gemessene Spektrum beinhaltet die Zahl der rückgestreuten Teilchen als Funktion der Energie bzw. der Kanalnummer. Mit Hilfe der Gleichung 2.44 kann nun bei bekanntem Wirkungsquerschnitt die Konzentration eines Elements bestimmt werden. Das Tiefenprofil, d.h. der prozentuale Anteil des Elements in Abhängigkeit von der Tiefe, wird mit einem Simulationsprogramm erstellt. Auf dieses wird in Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen.

2.2.2 Channeling

Die bisher beschriebene Vorgehensweise kann nur auf amorphe oder polykristalline Proben angewendet werden, da die kristalline Ordnung und strukturelle Effekte bisher vernachlässigt wurden. In Einkristallen kann es aufgrund der Periodizität des Gitters zu einer so genannten Gitterführung (engl. channeling) der Projektile entlang von Atomebenen oder -reihen kommen. Über Kleinwinkelstreuung in Gitterkanälen zwischen diesen Ebenen und Reihen gelangen die Projektile viel tiefer in den Kristall. Dies hat dramatische Auswirkungen auf die Rückstreuraten.

Dieser auf den ersten Blick negativ erscheinende Effekt ermöglicht aber weitere Anwendungsgebiete für die RBS Analyse. Die drei bedeutendsten sind:

- die Bestimmung der Größenordnung und Verteilung von Gitterfehlern (Kristallqualität),
- die Gitterplatzbestimmung von Fremdatomen in Kristallen,
- die Zusammensetzung und Dickenbestimmung von amorphen Oberflächenschichten.

Um Aussagen über die Kristallqualität zu treffen, vergleicht man die Zählraten aus zwei verschiedenen Rückstreuenspektren. Dazu wird ein *Aligned* (Kristallachse \parallel Ionenstrahl) und ein *Random* Spektrum (Ionenstrahl \nparallel Kristallachse oder -ebene) aufgenommen. Um sicher zu gehen, dass man bei der Aufnahme des Randomspektrums keine Kristallachse oder -ebene trifft, wird meist während der Messung der Kristall kontinuierlich gedreht. Das Verhältnis der Höhen in der Nähe der Oberfläche der Probe der beiden Spektren $\frac{H_A}{H_R}$ wird als *minimum yield* χ_{min} bezeichnet und dient als Maß für die Qualität des Kristalls. Bei perfekten Kristallen liegt dieser Wert zwischen 1 bis 3% für die Hauptkristallachsen.

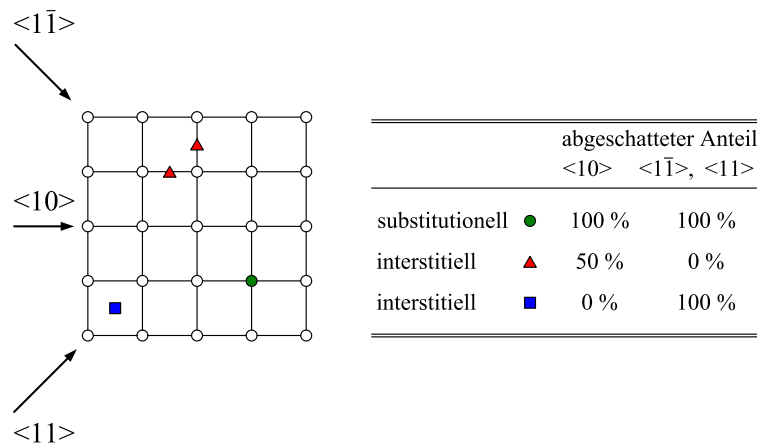


Abbildung 2.12: Prinzip der Gitterplatzbestimmung durch Channeling an einem zweidimensionalen Gitter. Je nach ihrer Position im Wirtsgitter werden die Fremdatome unterschiedlich stark abgeschattet.

Die Methode der Gitterplatzbestimmung soll nun anhand eines zweidimensionalen Gitters näher erläutert werden. In Abbildung 2.12 ist die Abschattung der Fremdatome im Kristallgitter gegenüber den einfallenden Ionen für verschiedene Kristallorientierungen dargestellt. Befindet sich das Fremdatom in Bezug auf den einfallenden Strahl in einer Atomreihe, wird es vom Wirtsgitter abgeschattet. Es findet also hier keine Rückstreuung durch Fremdatome auf substitutionellen Gitterplätzen statt. Ein Fremdatom auf einem interstitiellen Gitterplatz hingegen kann für bestimmte Einschußrichtungen zu einer Erhöhung der Rückstreurrate führen, da es nun den Kanal blockiert. Durch die Messung der Gitterführung in verschiedenen Kristallorientierungen kann so der Gitterplatz des Fremdatoms bestimmt werden. In der Praxis werden dazu Rückstreuspektren für verschiedene Winkel in Bezug auf die gewünschte Kristallachse aufgenommen. Man scannt sozusagen mit dem Ionenstrahl über die Kristallachse. In den aufgenommenen Spektren wird dann ein Fenster auf einen Kanalbereich gesetzt, der das zu untersuchende Element in der gewünschten Tiefe enthält. Die Zählraten innerhalb dieser Fenster für verschiedene Winkel werden dann, normiert auf den Randomwert, gegen den Winkel aufgetragen. So erhält man die so genannten Channeling-Dips.

Für die Gitterplatzbestimmung von ^{181}Hf in CaF_2 erwies es sich als ausreichend, nur einen Scan durch die $\langle 110 \rangle$ -Achse durchzuführen. Aufgrund der Kristallstruktur ist es in dieser Orientierung möglich, den substitutionellen Ca-Platz vom substitutionellen F-Platz eindeutig zu unterscheiden (Abbildung 2.13). Ebenfalls kann man Aussagen darüber treffen, ob es sich um einen interstitiellen oder substitutionellen Gitterplatz handelt.

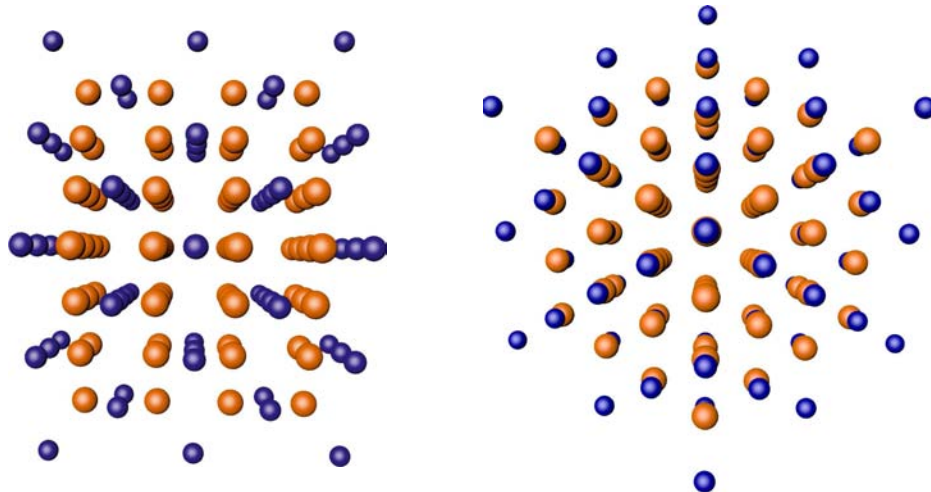


Abbildung 2.13: Gitterprojektion für CaF_2 entlang der links: $\langle 110 \rangle$ - und der rechts: $\langle 111 \rangle$ -Achse. Das Calciumuntergitter wird durch die blauen Atome, das Fluoruntergitter durch die orangefarbenen Atome dargestellt.

2.2.3 Messaufbau

Die RBS und Channeling Experimente wurden im Januar 2006 am ITN in Sacavém² durchgeführt. Ein 2,5 MV Van-de-Graaff Teilchenbeschleuniger versorgt hier drei Strahlplätze (Abb. 2.14):

1. PIXE - Particle Induced X-ray Emission,
2. NRS/ μ -Probe - Nuclear Reaction Analysis und Mikrosonde,
3. RBS/Channeling.

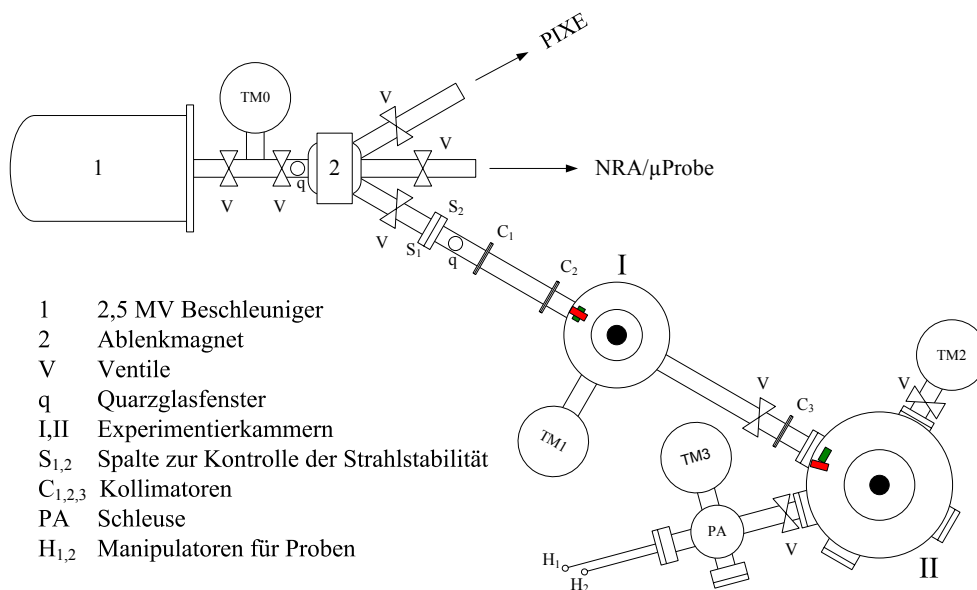


Abbildung 2.14: Aufbau des Van-de-Graaff Beschleunigers für die RBS und Channeling Experimente am Instituto Tecnológico e Nuclear in Sacavém, Portugal (Stand 2006).

Prinzipiell stehen zwei Kammern für RBS/Channeling zur Verfügung, jedoch wurden alle Experimente in Kammer I durchgeführt. Sie besteht aus folgenden Bestandteilen:

- Silizium-Ringdetektor - Dieser Detektor ist um den einfallenden Teilchenstrahl herum angeordnet und detektiert die zurückgestreuten Teilchen unter einem Winkel von nahezu 180°. Er besitzt eine Energieauflösung³ von etwa 16 keV und deckt mit seinen 180 mm² aktiver Fläche einen Raumwinkel von 18 mstr ab.
- Silizium-Standarddetektor - Dieser Detektor befindet sich in einem Winkel von 140° zum einfallenden Strahl. Er ist so über dem Ringdetektor angeordnet, dass

²Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal

³definiert für α Teilchen von 5,485 MeV aus dem Zerfall von ²⁴¹Am

Detektionsrichtung, einfallender Strahl und Probenoberflächennormale in einer Ebene liegen (IBM Geometrie). Er besitzt eine Energieauflösung von 13 keV. Die aktive Fläche beträgt hier 50 mm^2 und der abgedeckte Raumwinkel $3,4 \text{ mstr}$.

- Zwei-Achsen-Goniometer - Hiermit wird die genaue Ausrichtung der Probe zum Strahl sichergestellt. Die Probe kann um eine vertikale, zum Strahl orthogonale Achse um den Winkel θ_1 in Schritten von $0,02^\circ$ gedreht werden. Die Drehung um eine horizontale Achse um den Winkel ϕ erfolgt in Schritten von $0,04^\circ$. Die Reproduzierbarkeit der Winkeleinstellung des Goniometers beträgt in etwa $0,01^\circ$. Der Nullpunkt der Drehung θ_1 ist so gewählt, dass Flächennormale der Probe und Strahl zusammen fallen, für ϕ hingegen wird der Nullpunkt willkürlich festgelegt.
- Turbomolekularpumpe - Über ein mehrstufiges Pumpensystem ist ein Vakuum der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ gewährleistet.

Der Strahlstrom wird direkt an der Probe gemessen. Um zu verhindern, dass die entstehenden Sekundärelektronen die Strommessung verfälschen, wird die Probe auf ein positives Potential von $+200 \text{ V}$ gelegt.

2.2.4 Datenanalyse

Analyse der RBS Daten

Die quantitative Auswertung der RBS-Spektren erfolgt mit dem Simulationsprogramm *XRUMP* [RUMP, DOOL85, DOOL86]. Hierbei wird das gemessene Spektrum mit einem berechneten Spektrum einer angenommenen Elementenverteilung überlagert. Da eine exakte Berechnung der Amplitude der Rückstreuung nach Gleichung 2.44 an einem gegebenen Element nur für sehr dünne Schichten möglich ist, wird die simulierte Probe in diskrete dünne Schichten unterteilt, in denen die Elementenverteilung konstant ist. Nun wird die Elementzusammensetzung in den einzelnen Schichten solange variiert, bis die Breite und die Höhe der jeweiligen Tiefenverteilungen mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Voraussetzung für eine korrekte Simulation ist die Kenntnis der Abbremsfunktion des Projektils im Substrat, der Wirkungsquerschnitte der nachgewiesenen Elemente und der auf die Probe aufbrachte Ladungsmenge. Das Programm berücksichtigt dabei die experimentellen Parameter wie Streuwinkel θ , Detektorraumwinkel Ω , die Art der eingestrahelten Teilchen und ihre Energie E_0 , die Energie-Kanal-Eichung und die Energieauflösung des Detektors.

Analyse der Channeling Daten

Die Channeling-Dips wurden mit Hilfe eines Programmpakets (*FLUX*, *YIMP*, *FITYIMP*⁴) analysiert, welches von Smulders et al. [SMUL87] zur Auswertung von Channeling-Profilen entwickelt wurde.

Das Programm *FLUX* basiert auf der Monte Carlo Technik und berechnet den Weg schneller Teilchen in einer Gitterführungsrichtung oder nahe einer solchen. Das Programm berücksichtigt bei der Berechnung drei Beiträge:

- Die binäre Kollision mit einem Zentralatom - Dabei wird die Position des Atoms im Gitter durch eine thermische Verteilung ermittelt.
- Die Ablenkung durch die umgebenen Atomreihen - Diese werden durch ein Kontinuumsmodell beschrieben.
- Der Energieverlust und die Streuung aufgrund von Wechselwirkung mit Elektronen.

Des Weiteren werden ungeordnete Oberflächenschichten und die Winkelverteilung des einfallenden Strahls berücksichtigt. Durch die Wiederholung dieser Simulation für verschiedene Orientierungen des Kristalls zum Strahl können die Channeling - Profile erzeugt werden. Aus dem von *FLUX* berechneten Teilchenfluss und unter Berücksichtigung der Position der Fremdatome kann mit dem Programm *YIMP* die Rückstreuozählrate berechnet werden. Anschließend werden mit dem Programm *FITYIM* experimentelle und simulierte Daten verglichen, und Modelle mit unterschiedlichen Gitterplätzen und Anteilen von Fremdatomen können getestet werden.

⁴<http://members.home.nl/p.j.m.smulders/FLUX/HTML/>

Kapitel 3

Probenpräparation

3.1 Das Probenmaterial

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ausschließlich CaF_2 vom Hersteller *Schott AG*¹ verwendet. Die genaue Zusammensetzung der verschiedenen Proben ist aus patentrechtlichen Gründen weitgehend unbekannt, da diese Einblicke in die verwandte Verfahrenstechnik geben könnte. Es standen Einkristalle aus verschiedenen Kristallzuchten zur Verfügung. Die Kristallgröße variierte dabei von fingernagelgroßen Bruchstücken bis hin zu 10 mm · 10 mm · 50 mm großen Quadern. Es erwies sich als günstig die Proben direkt aus dem Material mit Hilfe eines Skalpells herauszuspalten. Sägen und anschließendes Polieren der Proben brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.1).

Sonde	Probennummer	Kennung Schott	Bemerkungen
¹¹¹ In	P1	043017	reines CaF_2
	P2	0406_05	keine Angabe
⁷⁷ Br	P1	026022	reines CaF_2
¹¹⁷ Cd	P1	026022	reines CaF_2
¹⁸¹ Hf	P1, P2	043017	reines CaF_2
	P3, P6, P13	026022	reines CaF_2
	P3, P9	MH-06 4/4	150 ppm O zudotiert
	P4, P5	10ppm	10 ppm O zudotiert

Tabelle 3.1: Kennzeichnung der für die PAC-Messungen verwendeten Proben.

¹www.schott.de

Soweit nötig wurden die Proben mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge so weit in Form gebracht, dass die Bearbeitung mit einem Skalpell möglich war. Die Spaltfläche wurde anschließend mit Aceton gereinigt. Tabelle 3.1 zeigt die Zuordnung der verwendeten Proben zum Ausgangsmaterial. Für die RBS-Messungen wurde reines CaF_2 043017 verwendet.

3.2 Die Implantation

Die Implantationen der Sonden ^{181}Hf und ^{111}In erfolgten am Bonner Iostopenseparator *BONIS* des Helmholtz – Instituts für Strahlen- und Kernphysik². Diese Anlage ist auf die Implantation radioaktiver Isotope spezialisiert, es lassen sich aber auch problemlos stabile Isotope implantieren. In einer Ionenquelle werden die Atome des Quellmaterials durch Verdampfung und anschließenden Elektronenbeschuss oder durch Oberflächenionisation ionisiert. Durch eine Hochspannung von maximal 80 kV werden die erzeugten Ionen von der Ionenquelle weg beschleunigt. Mit Hilfe eines Magnetfeldes kann nun die gewünschte Masse selektiert und auf die Probe gelenkt werden. Die Probe kann dabei ebenfalls auf ein Potential von -80 kV gelegt werden, wodurch Implantationsenergien von 160 keV für einfach geladene Ionen erreicht werden können. Die typische Implantationsdosis betrug in etwa $1 \cdot 10^{13}$ at/cm² für die Radioisotope ^{181}Hf und ^{111}In . Die Oberflächennormale $\langle 111 \rangle$ der Probe wurde dabei parallel zum Ionenstrahl ausgerichtet, um den Effekt der Gitterführung auszunutzen. Dies führt zu einer Minderung der Implantationsschäden.

Für die RBS Messungen wurde stabiles Hafnium mit einer Dosis von ungefähr $5 \cdot 10^{14}$ at/cm² implantiert. Die Oberflächennormale wurde hier um 7° zur Strahlachse verkippt, um die Gitterführungseffekte zu vermeiden. Dies ist notwendig, um die Ergebnisse der RBS Experimente mit simulierten Implantationsprofilen (Abb. 3.1) vergleichen zu können.

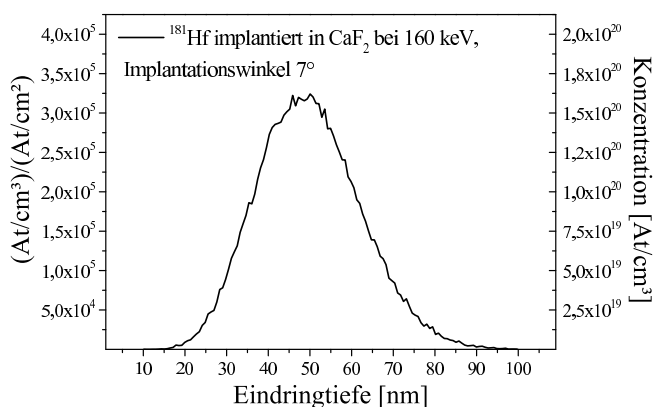


Abbildung 3.1: Mit dem Programm *SRIM2008[BIER80]* simuliertes Tiefenprofil von ^{181}Hf in CaF_2 , implantiert mit einer Energie von 160 keV unter einem Winkel von 7° zwischen Strahlachse und Oberflächennormale der Probe. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf eine Implantationsdosis von $5 \cdot 10^{14}$ at/cm². Das Programm *SRIM* berücksichtigt nicht die Effekte der Gitterführung.

²HISKP, Nußallee 14-16, D-53115 Bonn

Die Sonden ^{117}Cd und ^{77}Br wurden am *CERN* im Rahmen der *ISOLDE* Kollaboration hergestellt und online implantiert. Die Produktion der radioaktiven Nuklide erfolgt hier durch Bombardement eines Targets mit einem 1 GeV Protonenstrahl. Dabei kommt es zu Spallation, Fragmentierung oder Spaltung. Für die Produktion von ^{77}Br wird als Targetmaterial meist Niob, für ^{117}Cd ein Target aus UC_X verwandt. Die Implantation der Isotope erfolgte hier mit einer Energie von 60 keV.

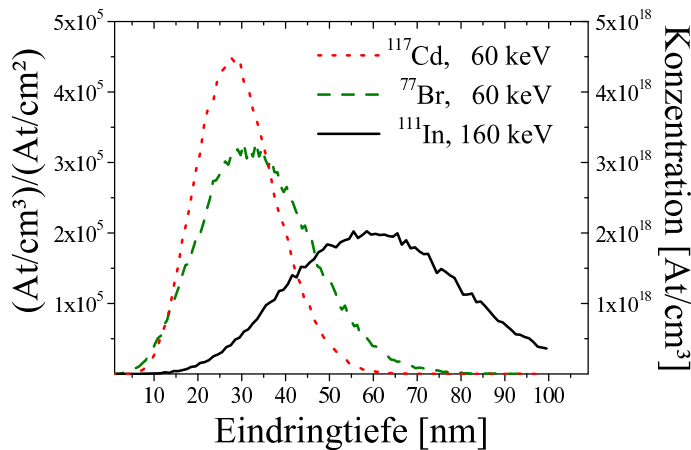


Abbildung 3.2: Mit *SRIM2008* simulierte Tiefenprofile von ^{111}In , ^{117}Cd und ^{77}Br in CaF_2 . Für kleine Implantationsenergien erhöht sich der kritische Winkel für die Gitterführung, so dass bei 60 keV größere Abweichungen vom simulierten Profil zu erwarten sind.

3.3 Das Ausheilen der Implantationsschäden

Durch die Implantation wird das Kristallgitter geschädigt. Insbesondere ist die Umgebung der implantierten Sonden stark gestört, da die Sonden den Großteil ihrer Energie erst am Ende des Abbremsvorgangs abgeben. Durch eine thermische Behandlung kann nun das Kristallgitter wiederhergestellt werden, und die Sonden erhalten die Möglichkeit sich auf substitutionellen Gitterplätzen anzuordnen. Dazu wurde auf das Verfahren des *rapid thermal annealing* (RTA) zurückgegriffen, das besonders in der Halbleiterprozessierung verwendet wird. Der Vorteil dieses Kurzzeit-*Temperns* liegt darin, dass durch die kurzen Heiz- und Abkühlphasen, die Diffusion der implantierten Atome reduziert wird.

In dieser Arbeit wurde eine RTA-Apparatur verwendet, bei der die Energiezufuhr über einen Heizstrom durch zwei aufeinander liegenden Graphitstreifen gewährleistet wird [MARX90]. Diese sind an den Enden in wassergekühlte Kupferelektroden eingespannt, die Probe befindet sich zwischen den Graphitstreifen in einer kleinen Aussparung. Die Temperatur wird von einem Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement (Typ K) gemessen, welches durch eine Bohrung in den Graphitstreifen nahe an die Proben herangeführt werden kann. Der Ausheilprozess kann sowohl unter Vakuum als auch unter Schutzgasatmosphäre (N_2) durchgeführt werden.

Für die Messungen bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur wurden die Proben direkt nach der Implantation in kleine Bruchstücke zerteilt und anschließend in eine Quarzampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Ausheilen der Implantationsschäden erfolgte bei diesen Proben direkt im PAC-Ofen.

3.4 Peripheriegeräte

Wasserstoffbegasung

Um den Einfluss von Wasserstoff in CaF_2 zu untersuchen, wurde die Probe mit Wasserstoff beladen. Die Proben wurden dabei einer Gasentladung ausgesetzt.

Röntgenbestrahlung — Kristallorientierung

Da bei den CaF_2 -Einkristallen nur die Oberflächennormale $\langle 111 \rangle$ bekannt ist, wurden für die Orientierungsmessungen weitere Kristallachsen mit Hilfe von Laue-Aufnahmen bestimmt. Hierfür steht eine *DIFFRACTIS 582* von *ENRAF NONI-US* (Delft) zur Verfügung. Diese Anlage wurde ebenfalls zur Bestrahlung der CaF_2 Proben verwendet.

Kapitel 4

RBS/Channeling-Messungen

4.1 Kristallqualität und Implantationsschäden

Die ersten RBS-Messungen wurden durchgeführt, um verschiedene Methoden zur Probenbearbeitung analysieren und vergleichen zu können. Das Spalten der Proben entlang einer (111)-Ebene ist zwar prinzipiell die einfachste Lösung zur Probenherstellung, allerdings muss das Ausgangsmaterial dazu eine gewisse Mindestgröße besitzen. Da dies nicht immer der Fall war, wurden noch zwei weitere Verfahren zur Probenherstellung herangezogen:

1. Sägen der Proben entlang einer (111)-Ebene mit einer Diamantdrahtsäge und anschließendes mechanisches Polieren mit SiC-Schleifpapier mit verschiedenen Körnungen (2400/4000 + Struers MD-Plan)
2. Sägen entlang einer (111)-Ebene mit einer Diamantdrahtsäge, mechanisches Polieren und anschließendes Ätzen in HCl [KIDO92].
3. Spalten mit einem Skalpell entlang einer (111)-Ebene mit anschließender Reinigung mit Aceton.

In Abbildung 4.1 sind die aufgenommenen Channeling-Spektren von vier verschiedenen Proben dargestellt. Die Oberflächennormale $\langle 111 \rangle$ wurde dabei parallel zum He-Strahl ausgerichtet. Die Rückstreuraten der gespaltenen Proben sind im Vergleich zu dem ebenfalls dargestellten Random-Spektrum sehr gering, was auf eine hervorragende Kristallqualität hinweist. Das Spektrum der Probe, deren Oberfläche nur mechanisch bearbeitet wurde, unterscheidet sich nur minimal von dem Random-Spektrum, man kann hier also fast von einer amorphen Oberfläche sprechen. Durch den Ätzzvorgang konnte die Kristallqualität zwar deutlich verbessert werden, jedoch ist sie im Vergleich zu den gespaltenen Proben äußerst gering. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

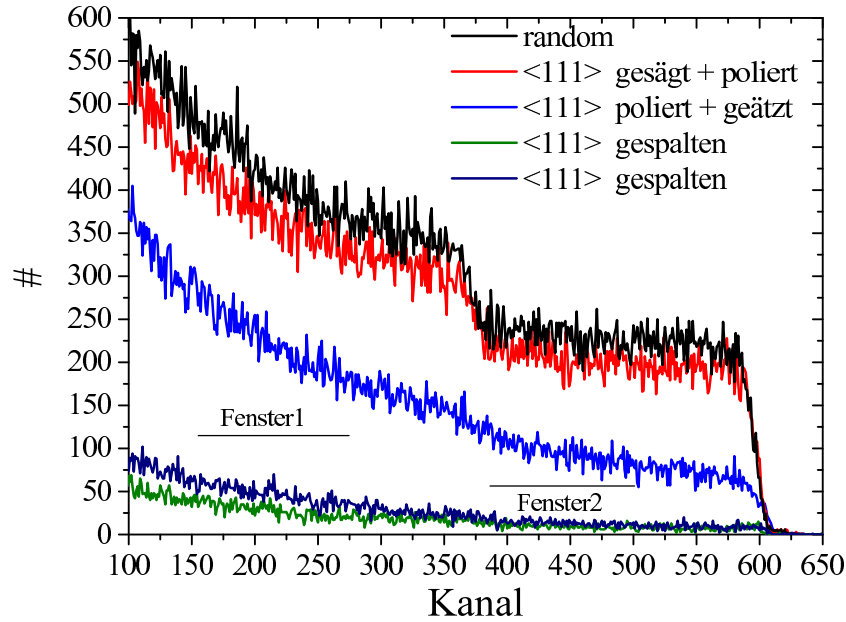


Abbildung 4.1: RBS-Spektren verschieden bearbeiteter Proben, aufgenommen entlang der $\langle 111 \rangle$ Achse des Kristalls. Die Kristallqualität für die gespaltenen Proben ist hervorragend ($\chi_{min} \approx 2,5\%$). Markiert sind die Fenster, die für die Berechnung von χ_{min} herangezogen wurden.

Dass die Proben nach dem Polieren eine so schlechte Kristallqualität besitzen, hängt unmittelbar mit den guten Spalteigenschaften von CaF_2 , insbesondere entlang der (111)-Ebene, zusammen. So werden durch die mechanischen Kräfte nicht nur die obersten Schichten abgetragen, sondern auch die darunter liegenden Schichten gegeneinander verschoben. Der so geschädigte Bereich kann leicht mehrere 100 nm in den Kristall hineinreichen [NAMB05]. Da aber die mittlere Reichweite der implantierten Sonden, je nach Implantationsenergie zwischen 30 und 60 nm liegt, können keine polierten Proben für die PAC-Messungen verwendet werden.

Probe	Bearbeitung	χ_{min}	Achse
P1	– Sägen+Polieren	95%	$\langle 111 \rangle$
P2	– Sägen+Polieren+Ätzen	35%	$\langle 111 \rangle$
P3	– Spalten	2,5%	$\langle 111 \rangle$
P4	– Spalten	2%	$\langle 111 \rangle$

Tabelle 4.1: Minimum yield χ_{min} für verschieden hergestellte Proben (Abb. 4.1).

Für die Bestimmung der Implantationsschäden wurde eine gespaltene CaF_2 Probe mit stabilem Hafnium implantiert. Die Dosis für diese Messung betrug $5 \cdot 10^{14}$ at/cm². Sie ist dabei um fast zwei Größenordnungen größer als die für PAC-Messungen übliche Dosis, ermöglicht aber gleichzeitig noch die Bestimmung der Tiefenverteilung der Atome.

Abbildung 4.2 zeigt das Channeling-Spektrum entlang einer $\langle 111 \rangle$ Achse einer mit $5 \cdot 10^{14}$ Hf/cm² implantierten Probe. Zum Vergleich sind ebenfalls ein Random-Spektrum und ein Channeling-Spektrum einer unimplantierten Probe dargestellt. Ohne Ausheilen der Implantationsschäden beträgt das minimum yield bereits nur $\chi_{min} \approx 9\%$. Auf eine weitere Messung nach dem Ausheilen wurde daher aus Zeitgründen verzichtet. Mit Hilfe des Random-Spektrums wurde die Tiefenverteilung der implantierten Hafniumatome bestimmt.

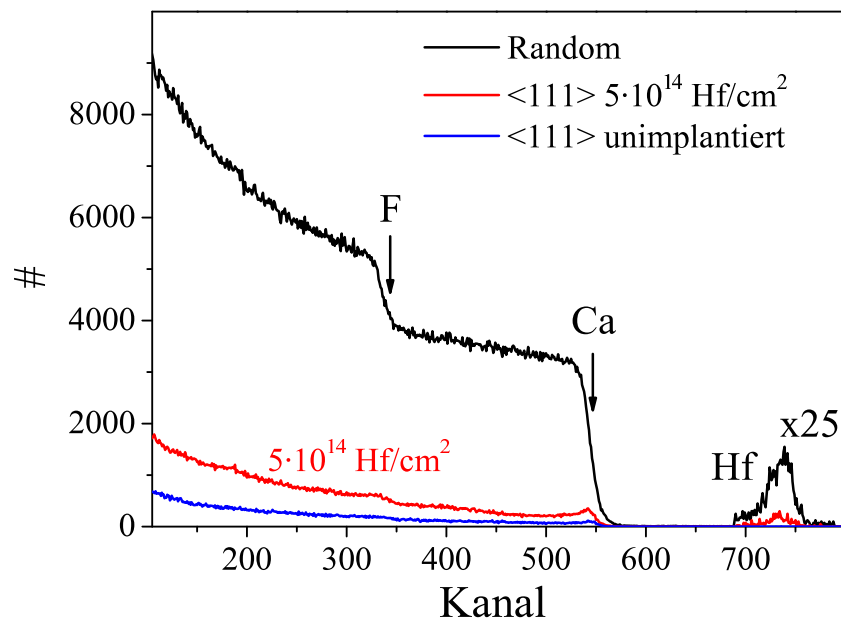


Abbildung 4.2: RBS- und Channeling-Spektrum für Hf implantiertes CaF₂. Das minimum yield für die nicht ausgeheilte Probe beträgt bereits $\chi_{min} \approx 9\%$. Zum Vergleich ist ein Channeling-Spektrum einer unimplantierten Probe dargestellt.

In Abbildung 4.3 ist die Tiefenverteilung (siehe Abschnitt 2.2.4) der implantierten Hafniumatome dargestellt. Im Vergleich zur simulierten Verteilung ist das Maximum der tatsächlichen Verteilung weiter zur Oberfläche hin verschoben. Allgemein ist die Verteilung breiter und reicht bis in größere Tiefen in den Kristall hinein. Letzteres ist nicht weiter verwunderlich, da Gitterführungseffekte und Diffusion nicht vom Simulationsprogramm *SRIM* berücksichtigt werden. Die Oberfläche der Probe wurde zwar bei der Implantation um 7° zur Strahlachse verkippt, allerdings reichte dies nicht aus, die Gitterführung vollständig zu unterdrücken. Eine Diffusion der Hafnium-Atome kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da die Implantation einige Tage vor den RBS-Messungen durchgeführt wurde. Dieser Effekt wurde auch bei der Implantation von Thulium in CaF₂ beobachtet [KIDO92]. Die Verschiebung der Verteilung hin zur Oberfläche des Kristalls ist möglicherweise die Folge von Sputtern während der Implantation. In Ionenkristallen wie CaF₂ kann sich die Oberfläche während des Implantationsvorgangs aufladen und so das Sputtern begünstigen. So ist die Zahl der gesputterten Teilchen pro einfallendes Teilchen bei Isolatoren um einige Größenordnungen höher als bei Metallen oder Halbleitern [BIER76].

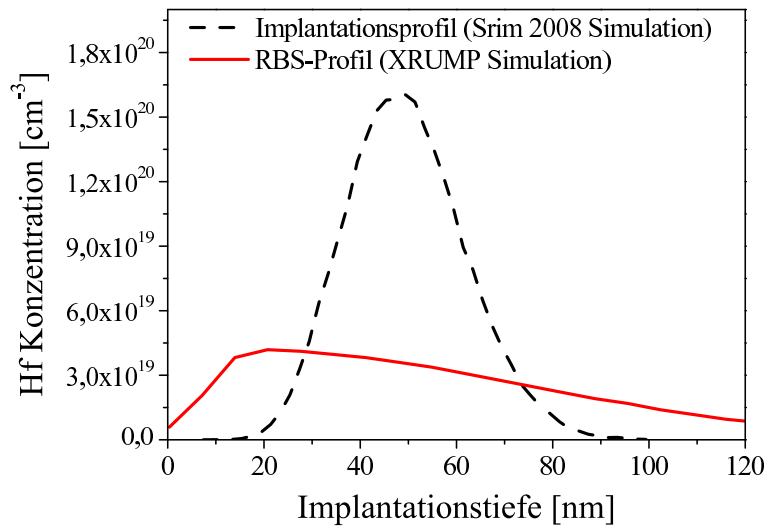


Abbildung 4.3: Tiefenverteilung von Hafnium in CaF_2 nach der Implantation mit 160 keV. Dargestellt ist die tatsächliche Verteilung (XRUMP), die durch die RBS-Messung bestimmt wurde, im Vergleich zur Simulierten (SRIM08).

4.2 Gitterplatzbestimmung von Hafnium in CaF_2

Aus Abbildung 4.2 kann man bereits vermuten, dass sich die Hf-Atome entlang der Channeling-Achse $\langle 111 \rangle$ auf Gitterplätzen angeordnet haben, da hier ebenfalls die Rückstreurrate im Vergleich zum Random-Spektrum deutlich geringer ist.

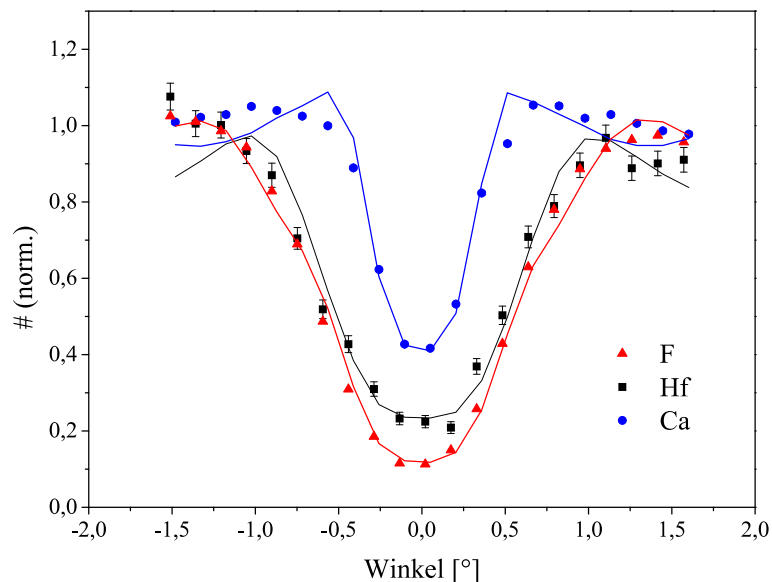


Abbildung 4.4: RBS-Winkelscan entlang der $\langle 110 \rangle$ -Achse in CaF_2 . Aufgetragen sind die aus den RBS-Spektren bestimmten Rückstreuraten der einzelnen Elemente in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel. Die Linien repräsentieren die mit FLUX simulierten Rückstreuraten.

Allerdings ist es in dieser Orientierung nicht möglich, zwischen substitutionellen Fluor- und Calcium-Gitterplätzen zu unterscheiden, da sich Fluor- und Calciumatome in den selben Atomreihen befinden. So wurde ein vollständiger Winkelscan durch eine $\langle 110 \rangle$ -Achse durchgeführt. In dieser Orientierung ist eine Unterscheidung der Untergitter möglich, da die Atomreihen jeweils nur von einer Atomsorte besetzt sind. Ebenfalls ist die Kanalgröße für Channeling entlang des Fluor-Untergitters deutlich kleiner als die vom Calciumgitter. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse des Winkelscans dargestellt. Zusätzlich befinden sich die *FLUX*-Simulation der atomspezifischen Gitterkanäle im Spektrum. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Fluor-Kanal viel schmaler ist als der von Calcium. Das Verlauf für die Hafniumatome deckt sich dabei mit dem von Calcium, wobei das Minimum nicht so stark ausgeprägt ist. Es befinden sich also nicht alle Hafniumatome auf substitutionellen Calcium-Gitterplätzen. Aus der Simulation ergibt sich ein Wert von etwa 90%. Da die Implantationsschäden in dieser Probe aber noch nicht ausgeheilt wurden, ist dies durchaus zu erwarten.

Kapitel 5

PAC-Messungen mit den Sonden ^{111}In , ^{77}Br und ^{117}Cd

In diesem Abschnitt werden die PAC-Messungen mit verschiedenen Sonden in Calciumfluorid behandelt. Der Schwerpunkt der Ergebnisse liegt dabei auf der Sonde ^{181}Hf . Zur Vollständigkeit werden aber ebenfalls die Ergebnisse der Sonden ^{77}Br , ^{111}In und ^{117}Cd diskutiert.

5.1 Die Sonde ^{111}In (^{111}Cd)

Die ersten Messungen wurden mit der Standard PAC Sonde ^{111}In durchgeführt. Ein Ausheilen in der RTA, sowohl unter Vakuum als auch in Stickstoff-Atmosphäre, führte allerdings schon bei Temperaturen um 600 °C zu einem beträchtlichen Aktivitätsverlust. Als günstiger zeigte sich indes, die Probe direkt nach der Implantation in kleinere Bruchstücke zu zerteilen und anschließend in einer Quarzampulle unter Vakuum abzuschmelzen. Das Ausheilen konnte nun direkt im PAC-Ofen bis zu Temperaturen von 800 °C erfolgen. Die Anpassung der Störfunktion beschränkt sich nun natürlich auf den polykristallinen Fall.

5.1.1 Anlassprogramm

Das Ausheilverhalten der Implantationsschäden wurde mit einem isochronen Anlassprogramm untersucht. Dazu wurde die Probe im PAC-Ofen bei ansteigenden Temperaturen für jeweils 15 min angelassen. Abbildung 5.1 zeigt eine Auswahl an PAC-Spektren einer Probe aufgenommen bei Raumtemperatur. Hier zeigt sich direkt nach der Implantation bereits in den ersten Nanosekunden ein schneller Abfall der Anisotropie auf den *hard core* Wert.

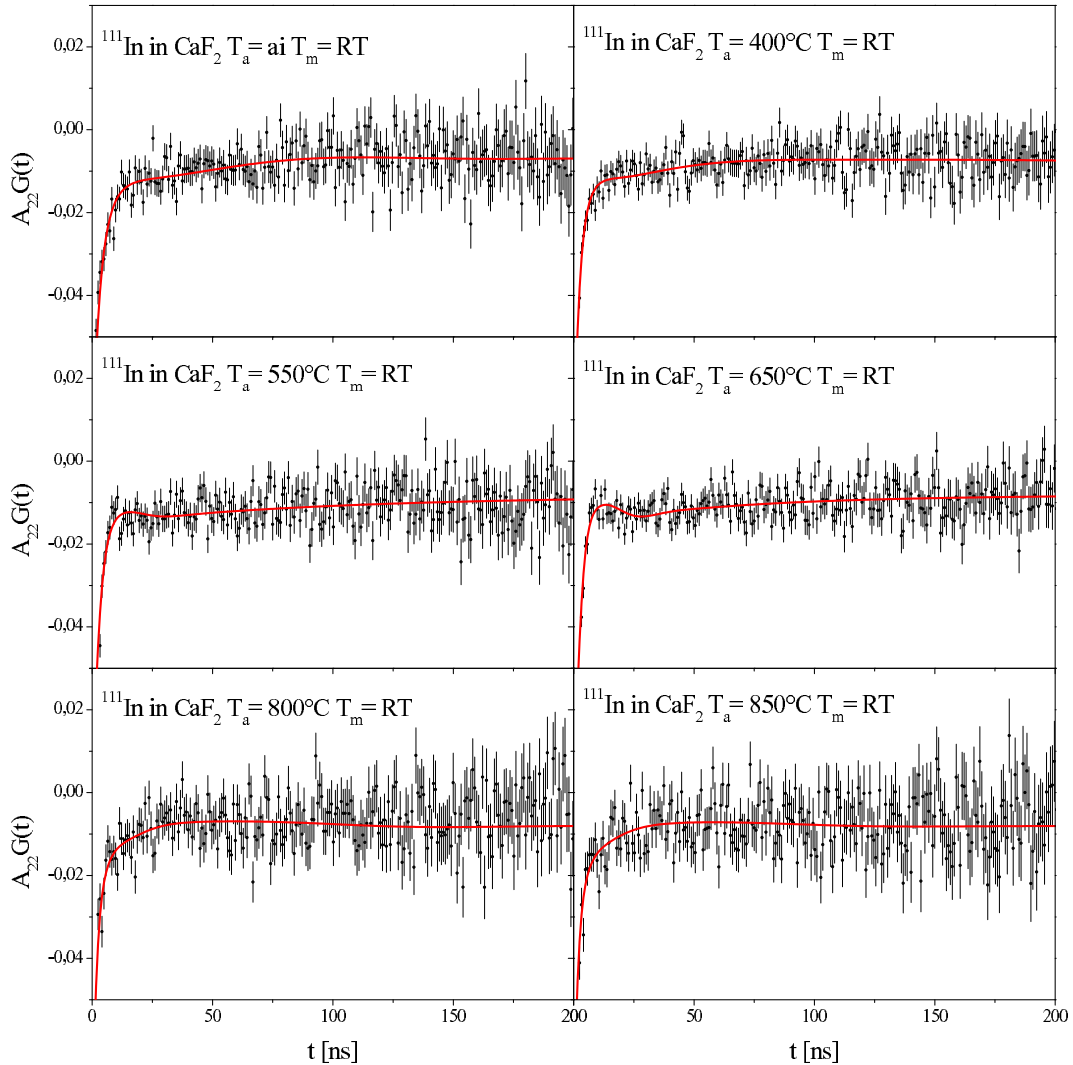


Abbildung 5.1: PAC-Spektren für die Sonde ^{111}In in CaF_2 direkt nach der Implantation und dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen für 15 min in Vakuum.

Da durch die Implantation das Gitter massiv geschädigt wird, ist dieses Verhalten zu erwarten. Zwar zeigen die RBS-Messungen (siehe Abschnitt 4.1), dass die Kristallstruktur nach einer Ionenimplantation nur zu etwa 9% geschädigt ist, allerdings wird bei der Messung über ein großes Gebiet integriert. Lokal können die Schäden durchaus größer sein. Insbesondere in der Nähe der Sonden ist die Schädigung erhöht, da der Energieübertrag der Sonden an das Gitter am Ende des Abbremsvorgang am größten ist. Die Verteilung der Defekte, die durch die Implantation entstehen, ist statistisch verteilt und so ist hier die Annahme einer polykristallinen Störfunktion gerechtfertigt.

Mit steigender Anlasstemperatur ändern sich die aufgenommenen Spektren nur wenig. Immer noch unterliegen die Sonden einem starken Feldgradienten mit einer sehr großen Verteilung. Auffällig sind jedoch die Spektren bei einer Anlasstemperatur um

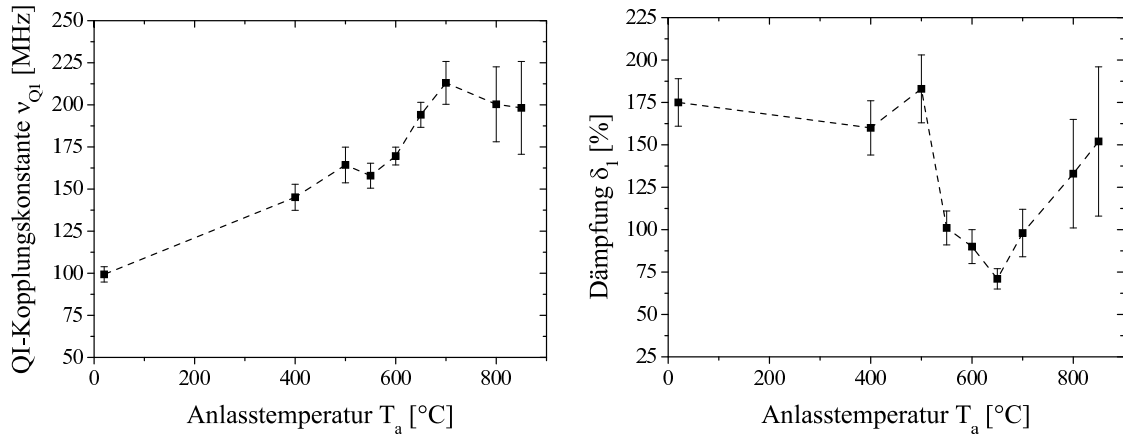


Abbildung 5.2: Verlauf der Quadrupol-Kopplungskonstante $\bar{\nu}_{Q1}$ und der Dämpfung δ_1 in Abhängigkeit von T_a für ^{111}In in CaF_2 . Der Anteil f_1 der Sonden, die dieser Wechselwirkung unterliegen, beträgt für alle Spektren etwa 90%.

T_a [°C]	ai	400	500	550
$\bar{\nu}_{Q1}$ [MHz]	99(5)	145(8)	164(10)	158(8)
δ_1 [%]	175(14)	160(16)	183(20)	101(10)

600	650	700	800	850
170(6)	194(8)	213(2)	200(22)	198(28)
90(10)	71(6)	98(14)	133(32)	152(44)

Tabelle 5.1: Parameter $\bar{\nu}_{Q1}$ und δ_1 aus der Anpassung der Störfunktion für ^{111}In in CaF_2 bei verschiedenen Anlasstemperaturen T_a

650 °C. Hier zeichnet sich in den ersten Nanosekunden eine kleine Erhebung ab. Anders als bei der Messung direkt nach der Implantation kann, insbesondere bei den Spektren für $T_a > 600$ °C, die Ursache der Störung nicht mehr ausschließlich in der Schädigung des Gitters gesucht werden. Die Natur des Zerfalls der Sonde ^{111}In , der Elektroneneinfang, ist nun ausschlaggebend. Der *after effect* (siehe Abschnitt 2.1.2) sorgt dafür, dass keine statische Wechselwirkung beobachtet werden kann. Die Stärke des so erzeugten Feldgradienten ist, bedingt durch die kurze Distanz zwischen Kern und Elektronenschale, sehr groß. Die dynamische Wechselwirkung sorgt für eine sehr starke Verteilung des EFG.

Im gesamten Verlauf des Anlassprogramms konnte kein einheitlicher elektrischer Feldgradient beobachtet werden. Für die Anpassung der Störfunktion waren trotzdem zwei verschiedene Anteile nötig. Der Anteil f_1 beschreibt dabei den Großteil der Sonden (etwa 90%). Die mittlere Quadrupol-Kopplungskonstante $\bar{\nu}_{Q1}$ steigt mit zunehmender Anlasstemperatur von 100 MHz auf etwa 200 MHz an (s. Abb. 5.2). Die Dämpfung δ_1 ist mit ca. 150 % sehr groß, besitzt jedoch bei $T_a = 650$ °C ein

Minimum. Für den zweiten Anteil f_2 zeigten sich leider keine verwertbaren Zusammenhänge. Tabelle 5.1 zeigt die Parameter $\bar{\nu}_{Q1}$ und δ_1 , die aus der Anpassung der Störfunktion erhalten wurden. Die vollständigen Fit-Parameter können in Tabelle C.1 eingesehen werden.

Während $\bar{\nu}_{Q1}$ mit der Anlasstemperatur ansteigt, zeigt die Dämpfung ein Minimum bei einer Temperatur von 650 °C. Die Anlagerung eines Defektes in diesem Temperaturbereich wurde auch für die Sonde ^{181}Hf beobachtet. Hier verschwindet ebenfalls dieser Defekt bei höheren Anlasstemperaturen. Genauere Aussagen lassen sich aber nicht treffen. Der *after effect* verhindert eine detaillierte Betrachtung. Eine Möglichkeit, die Elektronendichte zu erhöhen und somit den *after effect* zu minimieren, ist ein Aufheizen der Probe. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im anschließenden Abschnitt erläutert.

5.1.2 Temperaturabhängige Messungen

Abbildung 5.3 zeigt die PAC-Spektren für ^{111}In in CaF_2 bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur. Die Probe wurde zunächst bei 800 °C ausgeheilt und anschließend im PAC-Ofen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei Raumtemperatur zeigt sich zunächst das erwartete Spektrum einer vollständig gestörten Sondenumgebung.

Bei einer Messtemperatur von 500 °C kann jedoch ein Anteil von etwa 40% der Sonden in einer wenig gestörten Sondenumgebung f_u beobachtet werden. Für Sonden auf einem kubischen Gitterplatz ist dies zu erwarten. Dass keine vollständig ungestörte Umgebung beobachtet wird, kann zum einem an Defekten liegen, die sich nicht in unmittelbarer Nähe der Sonde befinden. Zum anderen ist es möglich, dass sich der *after effect* hier immer noch bemerkbar macht. Für die Auswertung wurde eine mittlere Quadrupol-Kopplungskonstante von $\nu_{Qu} = 0,5$ MHz angefitet, da eine Anpassung mit einer reinen Exponentialfunktion in dem Programm *NIGHTMARE* nicht implementiert ist. Mit steigender Messtemperatur nimmt der Anteil der Sonden in dieser Umgebung jedoch ab (Abb. 5.4), gleichzeitig erhöht sich die Verteilung des mittleren Feldgradienten. Die Ursache hierfür kann nicht länger mit dem *after effect* erklärt werden. Wahrscheinlicher ist, dass mit steigender Temperatur die Zunahme der intrinsischen Defekte (Frenkel- und Schottkydefekte) zu einer Verbreiterung der Verteilung des EFG führt.

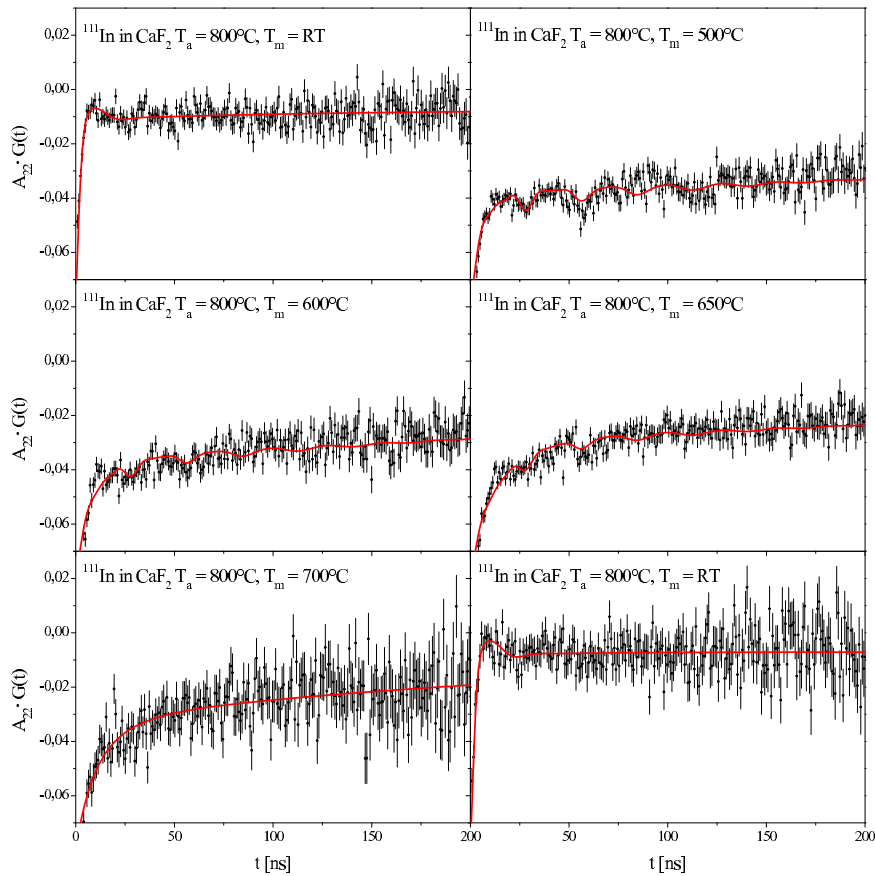


Abbildung 5.3: PAC-Spektren für die Sonde ^{111}In in CaF_2 nach dem Anlassen bei 850°C , gemessen bei verschiedenen Temperaturen T_m . Bei Temperaturen oberhalb von 500°C werden etwa 40% der Sonden auf einem nahezu ungestörten Gitterplatz beobachtet, gleichzeitig ist das Auftreten eines Defektes f_d zu erkennen.

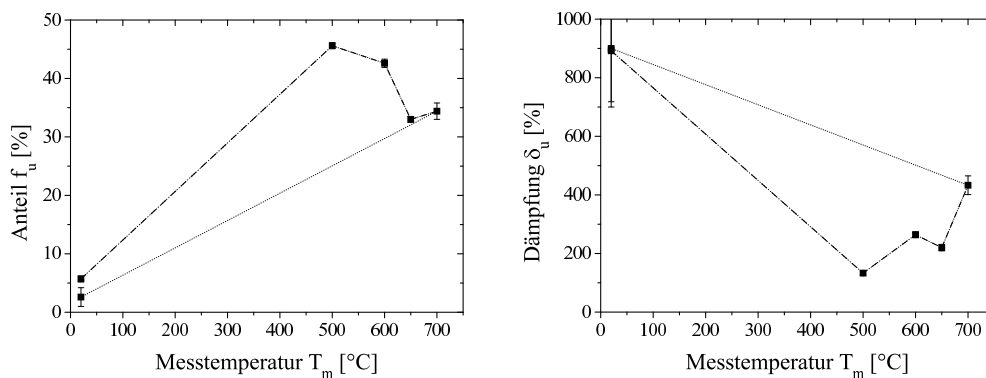


Abbildung 5.4: δ_u , f_u des nahezu ungestörten Anteils dargestellt in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m . Für die Anpassung der Störfunktion wurde für alle Messtemperaturen eine mittlere Quadrupol-Kopplungskonstante von $\nu_{Q_u} = 0,5\text{ MHz}$ angenommen.

T_m [°C]	20	500	600	650	700
f_u [%]	5,7(5)	45,6(5)	42,4(7)	33,0(5)	34(1)
δ_u [%]	892(174)	133(7)	264(10)	220(11)	493(32)

Tabelle 5.2: Parameter f_u und δ_u für ^{111}In in CaF_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

Ebenfalls bei einer Messtemperatur von $T_m = 500$ °C zeigt sich eine Defektfrequenz f_d . Die Stärke des zugehörigen Feldgradient ist mit 220 MHz relativ groß. Dies weist auf einen Defekt in unmittelbarer Sondenumgebung hin. Die Verteilung des Feldgradienten beträgt 6%, er ist also relativ klar definiert. Der Asymmetrieparameter beträgt $\eta_d = 0$. Ein axialsymmetrischer Feldgradient ist ein Indiz für einen einzelnen Defekt. Möglich wäre hier zum Beispiel die Anlagerung einer Stickstoff-Leerstelle oder eines Fremdatoms.

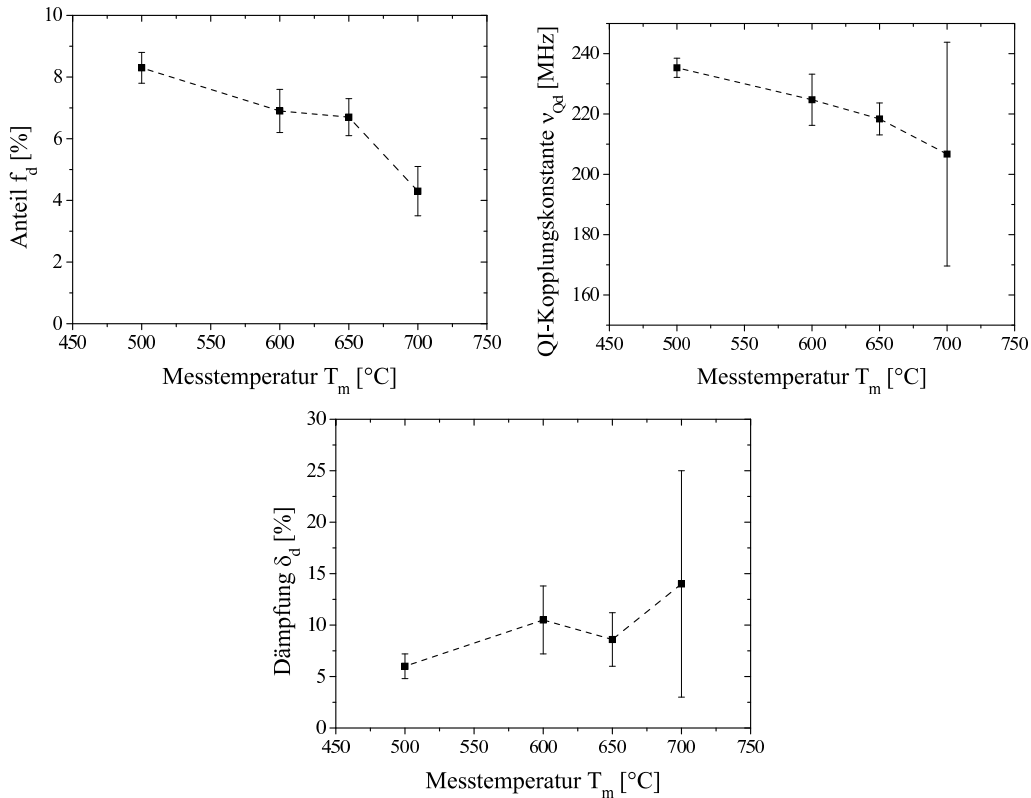


Abbildung 5.5: δ_d , f_d , ν_{Qd} des Defektanteils dargestellt in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

Der Anteil der Sonden in dieser Umgebung beträgt etwa 8%. Mit steigender Messtemperatur verringert sich der Anteil f_d auf etwa 4% bei 700 °C (Abb. 5.5). Die Kopplungskonstante ν_{Qd} verringert sich von anfänglich 220 MHz auf 195 MHz, wobei deren Verteilung von 6% auf 14% ansteigt. Anschließend wurde die Probe nochmals bei Raumtemperatur vermessen. Hier zeigt sich nun wieder das gleiche Spektrum wie

T_m [°C]	500	600	650	700
f_d [%]	8,3(5)	6,9(7)	6,4(6)	4,8(8)
δ_d [%]	6(1)	11(3)	9(3)	14(11)
ν_{Qd} [MHz]	235(3)	225(9)	218(5)	206(37)

Tabelle 5.3: Parameter f_d , δ_u und ν_d des Defektanteils von ^{111}In in CaF_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m . Die vollständigen Parameter der Anpassung finden sich in Anhang C.1.

zuvor. Während die Beobachtung eines ungestörten Feldgradienten bei hohen Temperaturen reversibel ist, verschwindet der Defektanteil f_d gänzlich. Möglich ist, dass die Implantationsschäden nach dem Anlassen bei 850 °C für 15 min nicht vollständig ausgeheilt wurden. Da die Defektdichte nach der Implantation in der Nähe der Sonden am größten ist, können sich hier leichter Defekt-Sonden-Paare bilden. Für die Dissoziation dieser Defekte scheint neben der Temperatur ebenfalls die Anlasszeit relevant zu sein. Diese beträgt bei den Messungen zwischen 5 und 10 Stunden. Es wurde nun eine weitere Messung bei 800 °C durchgeführt, was jedoch zur Zerstörung der Probe führte. Dies äußerte sich dadurch, dass sämtliches Indium aus der Probe ausdampfte. Die Calciumfluorid-Probe zeigte nun eine deutliche Trübung.

5.2 Die Sonde ^{77}Br (^{77}Se)

Die Sonde ^{77}Br konnte leider nur einmal erfolgreich in Calciumfluorid implantiert werden. Da die Population der γ - γ -Kaskade sehr gering ist, wurde hier auf ein Anlassprogramm verzichtet. Stattdessen wurde die Probe direkt im Ofen für 15 min bei 600 °C angelassen und anschließend bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Auch hier wurde die Probe zuvor in mehrere Bruchstücke zerteilt. Auf ein Ausheilen bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, um die Gefahr eines möglichen frühzeitigem Ausdampfens der Sondenatome gering zu halten. Dies sind, soweit bekannt, die ersten Messungen mit dieser Sonde in Calciumfluorid.

5.2.1 Temperaturabhängige Messungen

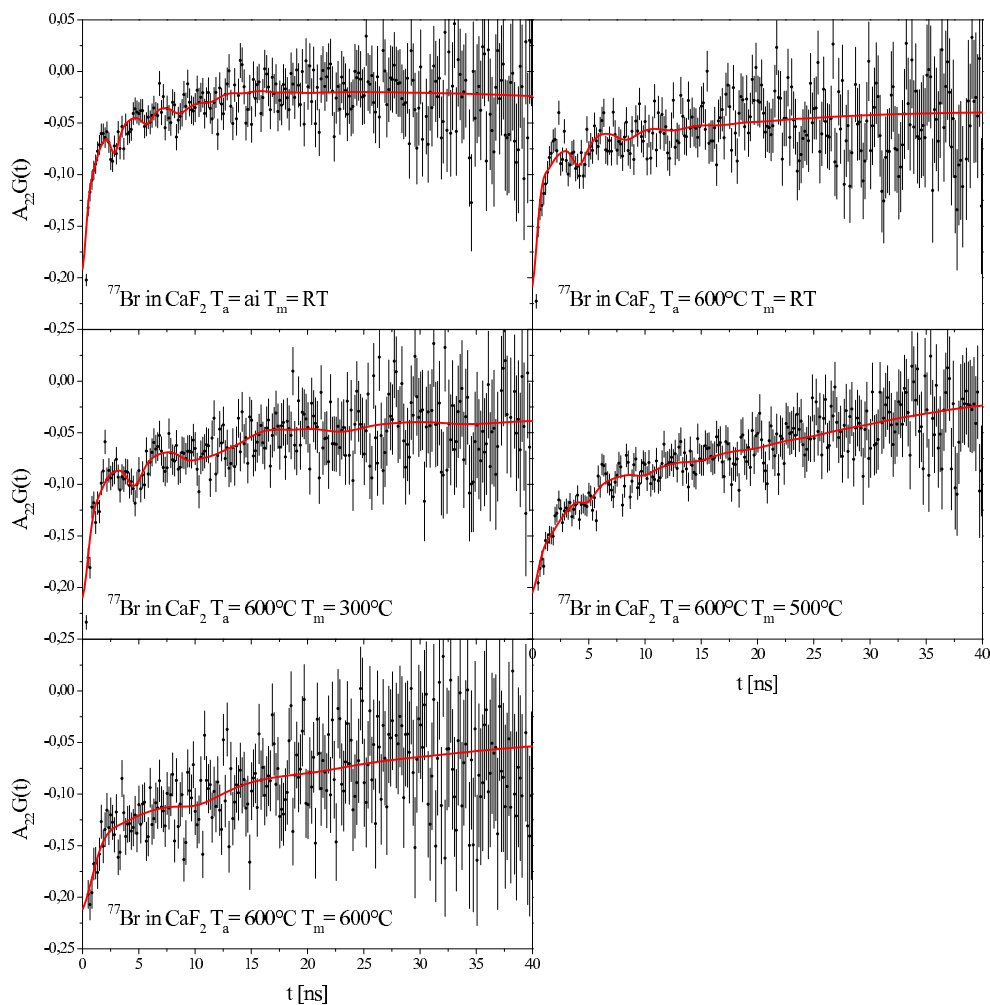


Abbildung 5.6: PAC-Spektren der Sonde ^{77}Br in Calciumfluorid gemessen bei verschiedenen Temperaturen T_m nach dem Anlassen bei 600 °C für 15 min.

Abbildung 5.6 zeigt die PAC-Spektren der Sonde ^{77}Br in CaF_2 . Direkt nach der Implantation zeigt sich neben einem Anteil der eine gestörte Sondenumgebung repräsentiert, ein einheitlicher EFG, dem etwa 20% der Sonden ausgesetzt sind. Die Ursache für diesen Feldgradienten ist wiederum in der Entstehung von Defekten in direkter Sondenumgebung durch die Implantation zu finden (korrelierter Schaden). ^{77}Br zerfällt, ebenso wie ^{111}In , über Elektroneneinfang und somit ist ein Einfluss des *after effect* zu erwarten. Dennoch lassen sich bereits nach dem Anlassen bei 600°C für 15 min 45% der Sonden in einer Umgebung mit kleinem Feldgradienten beobachten (Anteil f_u), der eine große Verteilung aufweist. Die Mehrheit der Sonden befindet sich jedoch immer noch in einer vollständig gestörten Umgebung. Mit steigender Messtemperatur steigt der Anteil der Sonden auf einem ungestörten Gitterplatz bis auf 70% an (Abb. 5.7). Für die Anpassung der Störfunktion musste hier ebenfalls die Quadrupol-Kopplungskonstante ν_{Qu} festgehalten werden.

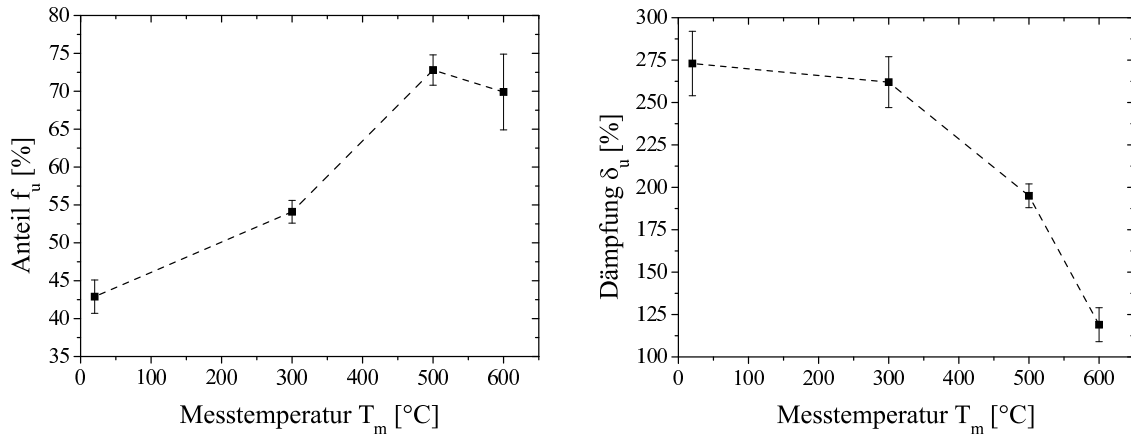


Abbildung 5.7: δ_u , f_u des nahezu ungestörten Anteils dargestellt in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m . Für die Anpassung der Störfunktion wurde für alle Messtemperaturen eine mittlere Quadrupol-Kopplungskonstante von $\nu_{Qu} = 20$ MHz angenommen.

T_m [°C]	20	300	500	600
f_u [%]	45(2)	54(2)	69(2)	69(5)
δ_u [%]	273(19)	262(15)	212(7)	119(10)

Tabelle 5.4: Parameter f_u und δ_u des ungestörten Anteils von ^{77}Br in CaF_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

Dass sich Brom auf einem substitutionellen Gitterplatz befindet, liegt nahe, da es ebenfalls zu den Halogenen zählt. Es ist somit isoelektronisch zu Fluor, und ein substitutioneller Einbau in das Fluor-Untergitter scheint als wahrscheinlich.

Der Defektanteil f_d der Sonden in einer Umgebung mit großem Feldgradienten sinkt mit steigender Messtemperatur von anfänglich 28% auf nahezu 0% bei $T_m = 600$ °C. Die Quadrupol-Kopplungskonstante ν_{Qd} und die Dämpfung δ_d bleiben relativ konstant. Die Stärke dieses Feldgradienten weist darauf hin, dass es sich hierbei um einen Defekt in unmittelbarer Sondenumgebung handeln muss.

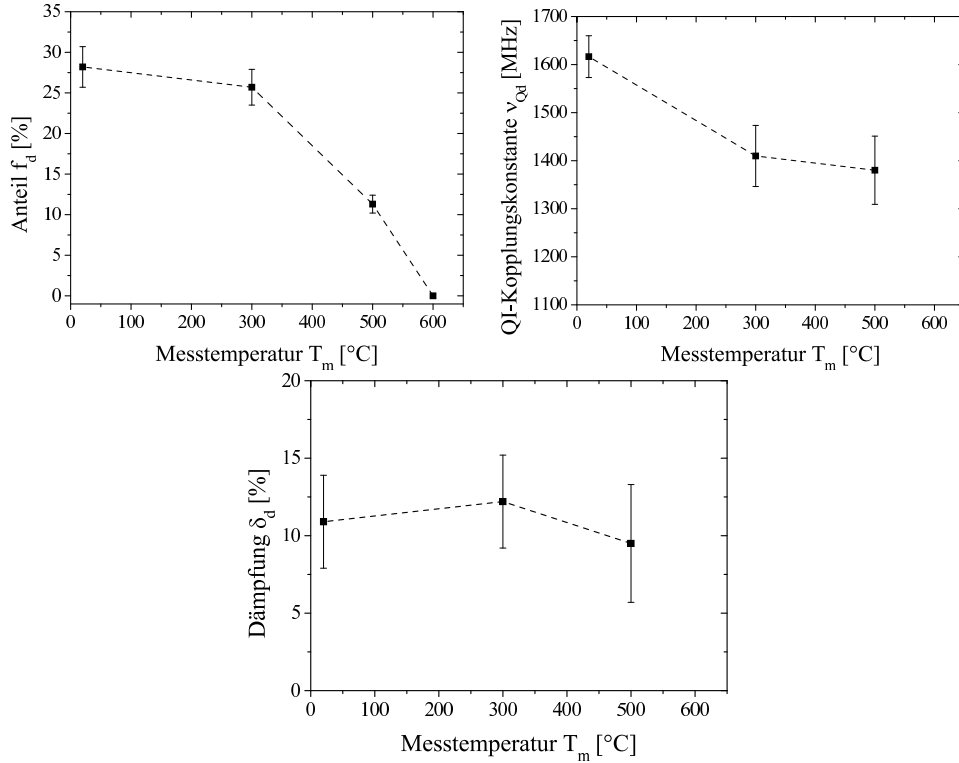


Abbildung 5.8: δ_d , f_d , ν_{Qd} des Defektanteils von ^{77}Br in CaF_2 dargestellt in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

T_m [°C]	20	300	500	600
f_d [%]	28(3)	26(2)	11(1)	-
δ_d [%]	101(3)	12(3)	10(4)	-
ν_{Qd} [MHz]	1616(43)	1410(63)	1380(70)	-

Tabelle 5.5: Parameter f_d , δ_d und ν_{Qd} des Defektanteils von ^{77}Br in CaF_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

Um die volle Anisotropie darzustellen, war jedoch noch ein dritter Anteil nötig, der die Sonden in einer vollständig gestörten Umgebung beschreibt. Der Anteil f_g liegt bei etwa 30%. Da die Probe allerdings nur bei 600 °C ausgeheilt wurde, ist dies durchaus verständlich. Messungen nach höheren Anlasstemperaturen konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Ebenso konnte nicht geprüft werden, ob das Verhalten der Sonde ^{77}Br ebenso reversibel ist wie das von Indium.

5.3 Die Sonde $^{117}\text{Cd}(^{117}\text{In})$

Die Sonde ^{117}Cd konnte ebenfalls nur ein einziges Mal implantiert werden, zur Vollständigkeit werden die Resultate aber auch angegeben. Bedingt durch die kurze Halbwertszeit des Isotops und die geringe Population der Kaskade konnte nur eine einzige Messung an dieser Probe durchgeführt werden. Die Probe wurde daher bei nur 700°C für 15 min in einem Rohofen unter Vakuum ausgeheilt, um kein unnötiges Risiko einzugehen.

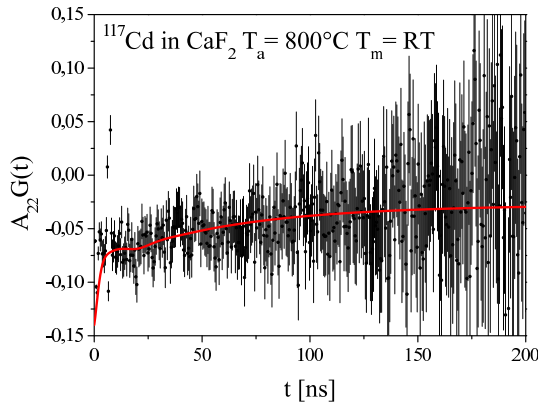


Abbildung 5.9: PAC-Spektrum von ^{117}Cd in CaF_2 aufgenommen nach dem Anlassen bei 700°C , gemessen bei Raumtemperatur. Die apparative Anisotropie beträgt in etwa $A_{22}^{app} = -0,14$, und somit können etwa 50% der Sonden in einer ungestörten Umgebung beobachtet werden.

Die Messung wurde am CERN an einer 6-Detektor-Anlage durchgeführt. Die apparative Anisotropie für diese Sonde ist hier nicht bekannt, wurde aber anhand einer weiteren Messung von ^{117}Cd in ZnO auf $A_{22}^{app} = -0,14$ abgeschätzt. Somit ergibt sich für die Sonden, die sich in einer ungestörten Umgebung befinden, nur ein Anteil von etwa 50%. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen aus der Messung mit ^{111}In , dessen Tochterkern ^{111}Cd ist. Für Indium und Cadmium wurde keine Bestimmung des Gitterplatzes durchgeführt. Es ist also möglich, dass sich nicht alle Sonden substitutionell auf einem Gitterplatz und somit in einer ungestörten kubischen Umgebung befinden.

5.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Sonde ^{111}In

Die Messungen bei verschiedenen Anlasstemperaturen T_a zeigen für die Sonde ^{111}In das einheitliche Bild einer vollständig gestörten Sondenumgebung. Ein Ausheilen der Implantationsschäden konnte selbst bis zu einer Temperatur von $T_a = 850\text{ °C}$ bei Raumtemperaturmessungen nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch den *after effect* erklärt werden. Durch den Elektroneneinfang befinden sich die Sonden nach dem Zerfall in einem angeregten Zustand. Die Relaxationszeit bei RT liegt, bedingt durch die geringe Elektronendichte in CaF_2 , in der gleichen Größenordnung wie die Lebensdauer des Zwischenniveaus. Die Sonde selbst ist also die Ursache für die Störung, Aussagen über die Sondenumgebung können hier nicht getroffen werden.

Höhere Proben temperaturen T_m können die Relaxationszeit stark verringern. So werden bei Messungen mit $T_m > 500\text{ °C}$ etwa $f_u = 45\%$ der Sonden in einer Umgebung mit geringer Störung beobachtet. Für einen substitutionellen Gitterplatz in CaF_2 in kubischer Umgebung ist dies zu erwarten. Der Rest der Sonden f_g zeigt aber immer noch einen starken Abfall der Anisotropie in den ersten Nanosekunden. Dies deutet auf eine stark gestörte Sondenumgebung hin. Beim Anlassen erfolgt der Einbau der Sonden in das CaF_2 -Gitter am Mutterkern Indium. Indium liegt in der Verbindung InF_3 als trivalentes Ion vor. Der Ionenradius von In^{3+} beträgt in 8-facher Koordination $r_i = 98\text{ pm}$ und ist somit um 14% kleiner als der von Ca^{2+} mit $r_i = 112\text{ pm}$ [SHAN76]. Die höhere Valenz des Sondenions kann durch die Anlagerung von geladenen Defekten wie ein interstitielles Fluorion oder Fremdelemente (z.B. Sauerstoff) kompensiert werden. Durch den geringeren Ionenradius stellt ein substitutionelles In^{3+} über eine elastische Wechselwirkung aber auch ein attraktives Potential für neutrale Defekte dar. So können sich viele verschiedene größere Defekt-Komplexe ausbilden. Dies führt zu einer großen Verteilung der Feldgradienten und somit zu einer starken Dämpfung der WW-Frequenz des Anteils f_g im PAC-Spektrum.

Die eigentliche Messung der gestörten Winkelkorrelation geschieht aber im angeregten Zustand des Tochterkerns Cadmium. Cadmium ist ebenso wie Calcium zweiwertig und kristallisiert als Cadmiumdifluorid (CdF_2) ebenfalls in der Fluorit-Struktur. Die Gitterkonstante von CdF_2 unterscheidet sich dabei nur gering von der von CaF_2 . Durch die unterschiedlichen Ionenradien von Cd^{2+} $r_i = 110\text{ pm}$ und Ca^{2+} $r_i = 112\text{ pm}$ wird das Gitter in der nahen Umgebung des Sondenkerns nur leicht gestört. Substitutionelles Cadmium benötigt also keine stabilisierenden Defekte. Die mit Indium assoziierten Defekte sind nun nicht mehr oder nur noch schwach an Cadmium gebunden. Bei hohen Messtemperaturen werden diese Defekte beweglich und entfernen sich von der Sonde ^{111}Cd . 45% der Sonden befinden sich dann in einer nur noch gering gestörten Sondenumgebung f_u .

Das Auftreten des Defektanteils f_d bei einer Messtemperatur $T_m = 500$ °C kann durch ein unzureichendes Ausheilen der Implantationsschäden beim Anlassen bei $T_a = 850$ °C erklärt werden, da dieser Defekt irreversibel ist.

Die Sonde ^{77}Br

Bereits nach dem Anlassen bei $T_a = 600$ °C befinden sich etwa 40% der Sonden in einer Umgebung mit kleinem Feldgradienten f_u , der allerdings eine breite Verteilung aufweist. Obwohl ^{77}Br wie ^{111}In über Elektroneneinfang zerfällt, scheint hier der *after effect* nicht so stark in Erscheinung zu treten. Ebenfalls kann eine Defektfrequenz f_d beobachtet werden, die durch einen sehr starken, axialsymmetrischen Feldgradienten hervorgerufen wird. Brom ist isoelektronisch zu Fluor und kann ohne ladungskompensierende Defekte in das Fluorgitter substitutionell eingebaut werden. Allerdings wird durch ein substitutionelles Br^- -Ion das Gitter stark verzerrt, da der Ionenradius mit $r_i = 196$ pm etwa 30% größer ist als der von F^- mit $r_i = 131$ pm. Durch Fluorleerstellen in der Nähe des Sondenions kann nun das Gitter relaxieren. Wird die Leerstelle direkt am Sondenatom auf einen NN-Platz eingefangen, erzeugt sie einen Feldgradienten, der die Eigenschaften von f_d besitzt. Da die Stärke des EFG mit der dritten Potenz des Abstandes Sonde-Defekt abnimmt, werden weiter entfernte Leerstellen nur noch als kleine Störung wahrgenommen. Dies würde gleichzeitig die große Verteilung des Anteils f_u erklären.

Bei einer Messtemperatur von $T_m = 600$ °C sind etwa 70% der Sonden in einer Umgebung f_u mit geringem Feldgradienten. Dass sich nicht alle Sonden in dieser Umgebung befinden, kann mit der niedrigen Anlasstemperatur von $T_a = 600$ °C erklärt werden. So wurde mit der Sonde ^{181}Hf beobachtet, dass der gestörte Anteil f_g beim Anlassen bei $T_a = 850$ °C noch weiter reduziert werden kann. Die Implantationsschäden sind demnach bei $T_a = 600$ °C noch nicht vollständig ausgeheilt. ^{77}Br zeigt von den hier verwendeten PAC-Isotopen mit Abstand den größten Anteil von Sonden in kubischer Umgebung. Gleichzeitig ist es die einzige Sonde, die substitutionell in das Anionengitter eingebaut wird.

Die Sonde ^{117}Cd

Nach dem Anlassen bei $T_a = 800$ °C zeigt die Anpassung der Störfunktion, dass sich etwa 50% der Sonden in einer nahezu ungestörten Umgebung f_u befinden. Die anderen 50% sind einem großen EFG mit breiter Verteilung ausgesetzt. Eine definierte Defektfrequenz, wie sie bei den anderen Sonden beobachtet wurde, tritt hier nicht auf. Da ^{117}Cd über die β^- -Kernumwandlung zerfällt, kann die ungestörte, kubische Gitterumgebung bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Cadmium besitzt als Cd^{2+} mit $r_i = 110$ pm einen ähnlichen Ionenradius wie Ca^{2+} mit $r_i = 112$ pm und kann so sehr leicht substitutionell ins Calcium-Untergitter eingebaut werden. Die Hälfte der Sonden befindet sich aber weiterhin in einer gestörten Umgebung.

Verschiedene Defekt-Komplexe, die mit der Sonde assoziiert sind, können hier auch wieder die Ursache der Störung sein. Allerdings scheint diese Art der Störung sich auf die Sonden, die als Kationen in das Gitter eingebaut werden, zu beschränken. Bei der Sonde ^{77}Br wird solch ein Anteil nicht beobachtet.

Durch die Ionenimplantation wird das Kristallgitter stark geschädigt. Dort, wo das implantierte Ion zur Ruhe kommt, ist die Schädigung besonders hoch, da die meiste Energie am Ende des Abbremsvorgangs an das Gitter abgegeben wird. Hier ist die Defektdichte nun besonders groß und es können sich leicht größere Komplexe bilden (korrelierter Strahlenschaden). So kann es zur vermehrten Bildung von F -Zentren kommen, die sich wiederum zu größeren F_n -Zentren vereinigen bis hin zu metallischen Ausscheidungen von Calcium. Die Bildung dieser Ausscheidungen ist begünstigt, da die Gitterkonstante von fcc Ca-Metall mit $a = 5,59 \text{ \AA}$ nur geringfügig größer ist als die von CaF_2 . Da die Ausscheidungen meist mit Versetzungen oder Fremdelementen assoziiert sind, können die implantierten Sonden als Keime für die Bildung der Ca-Ausscheidungen dienen. Während sich die Kationen In^{3+} und Cd^{2+} ebenfalls in die Ca-Metallmatrix einbauen können, ist dies für das Anion Br^- nicht möglich. So kann für Brom ein größerer Anteil der Sonden in einer ungestörten Umgebung beobachtet werden.

Kapitel 6

PAC-Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vier Implantationen erfolgreich durchgeführt werden. Die ersten Messungen dienten dazu, das Ausheilverhalten der Sonde ^{181}Hf in Calciumfluorid zu untersuchen. Bereits hier konnten erstmalig drei verschiedene EFGs beobachtet werden. Des Weiteren zeigte sich eine Zeitabhängigkeit der Amplitude der Anteile. Im Anschluss wurde die Temperaturabhängigkeit dieser Feldgradienten untersucht. Um die Ursprünge der EFGs zu identifizieren, wurden Orientierungsmessungen an CaF_2 -Einkristallen durchgeführt. Der Einfluss von Röntgen-, UV-Strahlung und Wasserstoff auf die Proben wurde ebenfalls analysiert.

6.1 Anlassprogramm

Um die durch die Implantation entstandenen Strahlenschäden zu untersuchen, wurde ein isochrones Anlassprogramm durchgeführt. Die einkristalline Probe P1 (hochreines CaF_2) wurde dabei in der RTA jeweils für 15 min in Vakuum bei steigender Temperatur angelassen. Zwischen zwei aufeinander folgenden Anlassschritten wurde die Probe bei Raumtemperatur vermessen. In Abbildung 6.1 sind die Schritte bis zu einer Anlasstemperatur $T_a = 600\text{ °C}$ dargestellt.

Die ersten Messungen bis zu einer Anlasstemperatur von $T_a = 600\text{ °C}$ wurden an einer LSO-4-Detektor-Anlage durchgeführt. Durch die Eigenaktivität der Szintillationskristalle (^{176}Lu) ist dem Lebensdauerspektrum ein prompter Anteil überlagert, der die Auswertung der ersten 10 ns erschwert. Diese wurden bei der Anpassung der Störfunktion nicht berücksichtigt. Das erste Spektrum in Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf der Anisotropie direkt nach der Implantation. Der Großteil der Sonden befindet sich in einer gestörten Sondenumgebung, hervorgerufen durch die Implantationsschäden. Ein geringer Anteil unterliegt einer starken einheitlichen Wechselwirkung,

wie sie für Punktdefekte typisch ist. Da nach der Implantation die Defektdichte in der Sondenumgebung besonders groß ist, können die Defekte sich leicht an die Sonde anlagern. Diese Defekt-Sonden-Komplexe sind aber meist sehr schwach gebunden. So verschwinden sie mit steigender Anlasstemperatur und bei $T_a = 450\text{ °C}$ befinden sich alle Sonden in einer stark gestörten Umgebung. Bei $T_a = 500\text{ °C}$ zeigen sich zwei QI-Frequenzen. Die schnelle Oszillation mit einer QI-Kopplungskonstanten von $\nu_{Qd} = 1378\text{ MHz}$ und einem Asymmetrieparameter $\eta_d = 1$ tritt allerdings nur bei dieser Probe auf. Über ihren Ursprung lässt sich nur spekulieren.

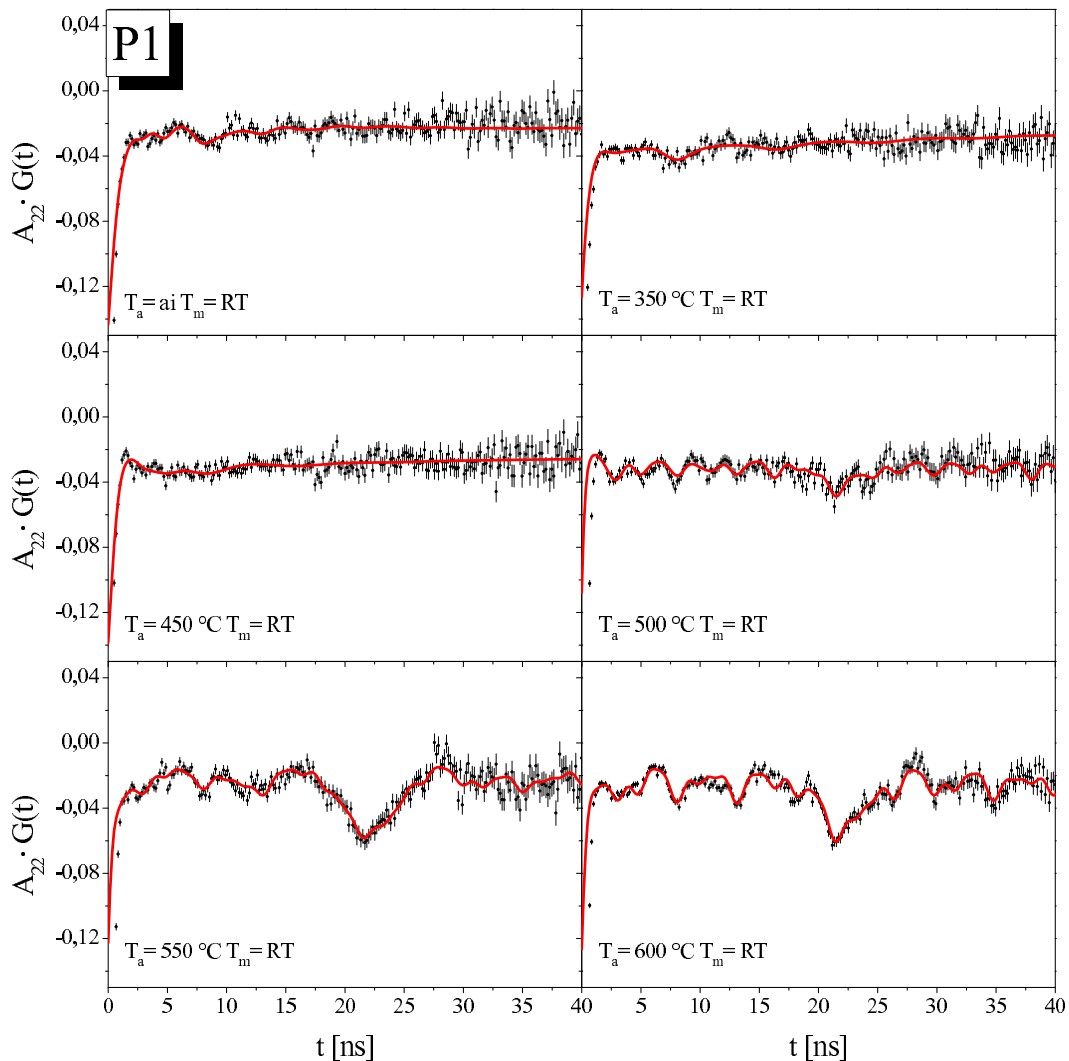


Abbildung 6.1: PAC-Spektren der Sonde ^{181}Hf in CaF_2 P1 direkt nach der Implantation und nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Nach dem Anlassen bei $T_a = 600\text{ °C}$ sind zwei verschiedene QI-Frequenzen $\nu_{Q1} = 1285\text{ MHz}$ $\nu_{Q3} = 300\text{ MHz}$ und zu beobachten. Das Auftreten der schnellen Defektfrequenz bei $T_a = 500\text{ °C}$ konnte nur bei dieser Probe beobachtet werden.

Die zweite, langsamere Oszillation mit einer QI-Kopplungskonstanten von $\nu_{Q3} = 300 \text{ MHz}$ und $\eta_3 = 0$ hingegen wurde bei mehreren Proben beobachtet. Im Folgenden wird der Anteil der Sonden in dieser Umgebung mit \mathbf{f}_3 bezeichnet. Der Anteil f_3 steigt auf etwa 20% bei $T_a = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ an, der Defektanteil f_d verschwindet hier bereits. Bei $T_a = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ erscheint nun eine weitere Oszillation \mathbf{f}_1 , die durch eine QI-Kopplungskonstante von $\nu_{Q1} = 1285 \text{ MHz}$ und einen Asymmetrieparameter $\eta_1 = 0,43$ beschrieben wird.

Obwohl es sich bei der Probe um einen Einkristall handelt, erwies es sich für die Analyse als günstig, die Anteile als polykristallin anzunehmen. Dies ist in sofern gerechtfertigt, da in einem kubischen Kristall keine Vorzugsrichtung vorhanden ist. Die Defekte sind also statistisch um die Sonde verteilt. So kann sich zum Beispiel ein einzelner Punktdefekt im kubischen CaF_2 -Gitter auf vier äquivalenten Positionen an das Sondenatom anlagern. Die Positionen unterscheiden sich nur durch ihre Orientierung bezüglich der Detektoren. Im Regelfall kann man dies durch einen polykristallinen Anteil ausdrücken. Die freien Parameter bei der Anpassung der Störfunktion werden so drastisch reduziert, da die Winkel ϕ und θ entfallen. Diese sind ohnehin ohne genaue Kenntnis des Defektes weitgehend unbekannt.

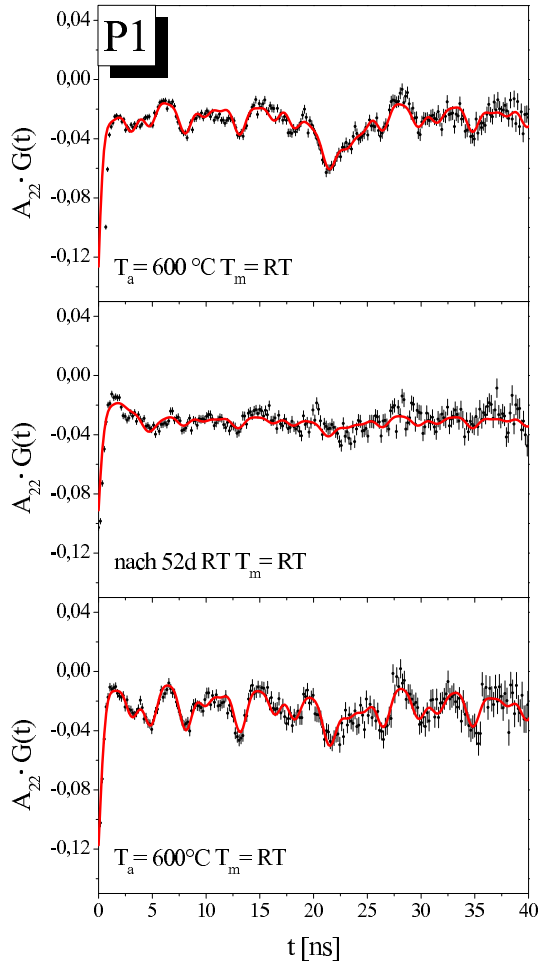


Abbildung 6.2: PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 P1 vor und nach dem Auslagern für 52 Tage bei Raumtemperatur. Das erste Spektrum zeigt die Probe nach dem Anlassen bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Hier befinden sich etwa 25% der Sonden in einer Umgebung mit einem einheitlichem Feldgradienten. Nachdem die Probe für 52 Tage ausgelagert wurde, zeigt sich im zweiten Spektrum, dass nahezu alle Sonden sich in einer vollständig gestörten Umgebung befinden. Nach erneutem Anlassen bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ unterliegen nun wieder 25% der Sonden einem einheitlichem Feldgradienten, allerdings mit einem veränderten Verhältnis der Anteile.

Das Anlassprogramm musste an dieser Stelle aus organisatorischen Gründen für 52 Tage unterbrochen werden. Um nahtlos an die vorangegangenen Messungen anschließen zu können, wurde die Probe vor dem nächsten Ausheilschritt nochmals bei Raumtemperatur gemessen. Hier zeigte sich jedoch, dass die zuvor beobachteten Feldgradienten nahezu verschwunden waren (6.2 mittleres Spektrum). Ein erneutes Anlassen bei 600 °C führte dazu, dass die QI-Frequenzen zwar wieder zum Vorschein kamen, jedoch mit stark veränderter Amplitude. Die drei Spektren sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Anteil der Sonden in der Umgebung f_3 geht auf Kosten von Anteil f_1 zurück. Insgesamt bleibt aber der Anteil der Sonden, die einem einheitlichen elektrischen Feldgradienten ausgesetzt sind, mit 25% konstant.

Das Anlassprogramm wurde auf der 4-Detektor-BaF₂-Anlage fortgesetzt. Hier konnten nun wieder alle Datenpunkte zur Anpassung der Störfunktion ausgenutzt werden. Mit steigender Anlasstemperatur sinkt der Anteil f_3 , bis er bei $T_a = 750\text{ °C}$ gänzlich verschwindet. Der Anteil der Sonden in der Umgebung f_1 steigt kontinuierlich bis auf etwa 40% bei 850 °C an. Nicht direkt im Spektrum zu erkennen ist ein weiterer Anteil f_2 , der zur Anpassung der Störfunktion nötig ist. Er ist durch eine QI-Kopplungskonstante $\nu_{Q2} = 1035\text{ MHz}$ und den Asymmetrieparameter $\eta_2 = 0$ definiert.

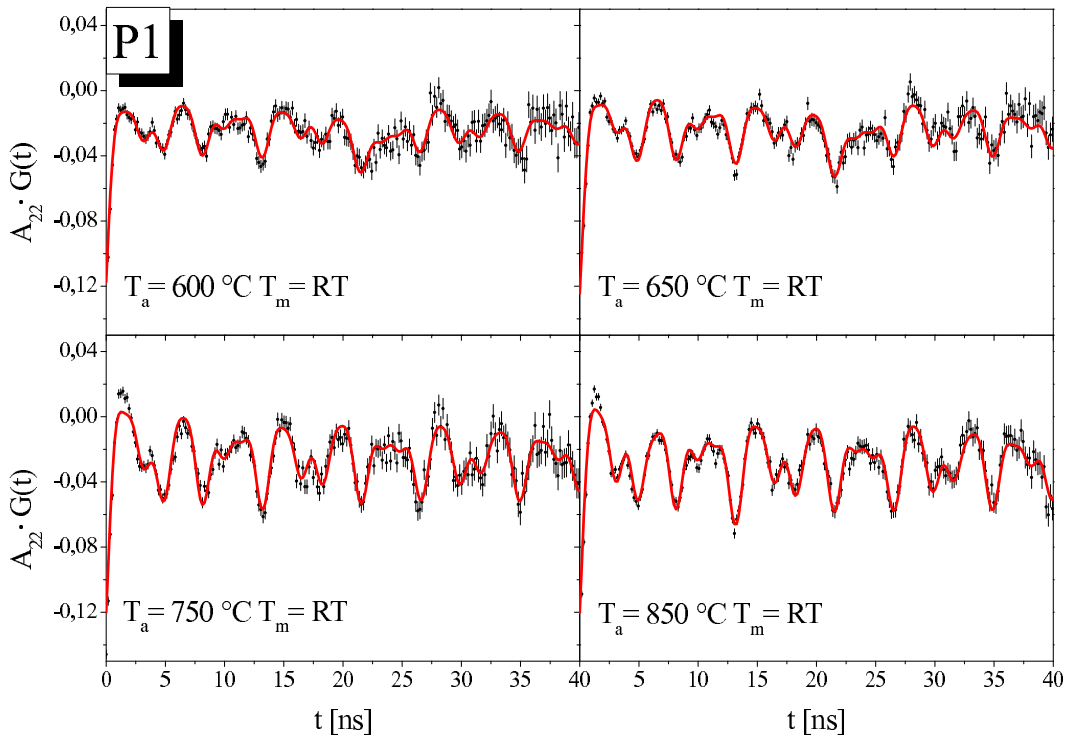


Abbildung 6.3: Fortsetzung des Anlassprogramms (siehe Abb. 6.1) nach einer Unterbrechung von 52 Tagen. Zur Anpassung der Störfunktion in den letzten beiden Spektren ist noch ein weiterer Anteil f_2 notwendig.

In Abbildung 6.4 sind die Anteile f_1 , f_2 und f_3 in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_a dargestellt. Auf ein Anlassen bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, da die Probe noch für weitere temperaturabhängige Messungen verwendet werden sollte. Der Schmelzpunkt von Calciumfluorid liegt bei $T_s = 1420$ °C, der des Fluor-Untergitters bei etwa bei $T'_s = 1150$ °C. Mit $T_a/T_s = 0,66$ bzw. $T_a/T'_s = 0,79$ sollte demzufolge ein Ausheilen der Implantationsschäden ausreichend gewährleistet sein.

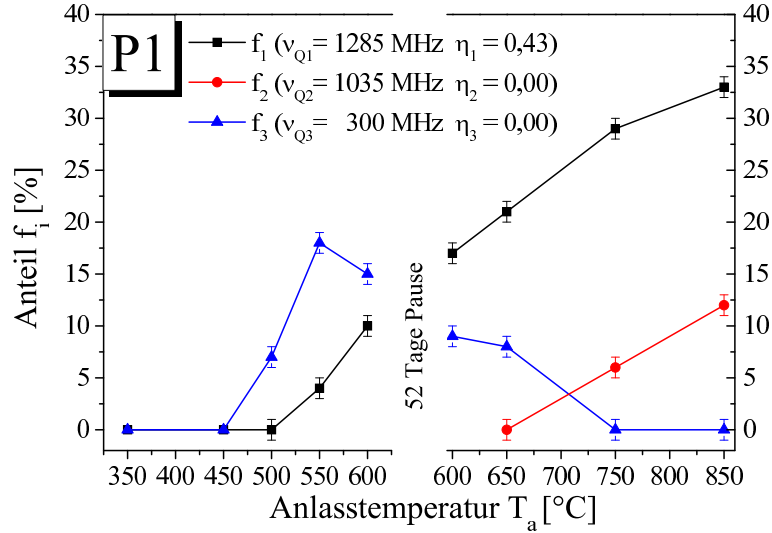


Abbildung 6.4: Verlauf der Anteile f_1 , f_2 und f_3 in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_a . Nach einer Unterbrechung des Anlassprogramms für 52 Tage erhöht sich nach erneutem Anlassen bei 600 °C der Anteil der Sonden f_1 auf Kosten des Anteils f_3 . Nach dem Anlassen bei 850 °C ist der Anteil der Sonden in einer vollständig gestörten Sondenumgebung mit 60% allerdings unerwartet groß.

T_a [°C]	500	550	600	600 ¹	600 ²	650	750	850
f_1 [%]	-	4(1)	10(1)	4(1)	17(1)	21(1)	29(1)	33(1)
f_2 [%]	-	-	-	-	-	-	6(1)	12(1)
f_3 [%]	7(1)	18(1)	15(1)	4(1)	9(1)	8(1)	-	-

Tabelle 6.1: Parameter $f_{1,2,3}$ ^{181}Hf in CaF_2 P1 in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_a . Die vollständigen Parameter der Anpassung finden sich in Anhang C.2.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden noch vier weitere, allerdings weniger ausführliche Anlassprogramme durchgeführt. Ziel war es, den Einfluss der verschiedenen Reinheitsgrade der CaF_2 -Proben auf das Ausheilverhalten der Implantationsschäden zu untersuchen. Auf eine Darstellung der PAC-Spektren wird hier verzichtet, sie können in Anhang B.3-B.6 eingesehen werden.

¹Messung bei RT nach 52 Tagen Auslagern der Probe bei RT

²Messung bei RT nach erneutem Anlassen bei 600 °C nach dem Auslagern

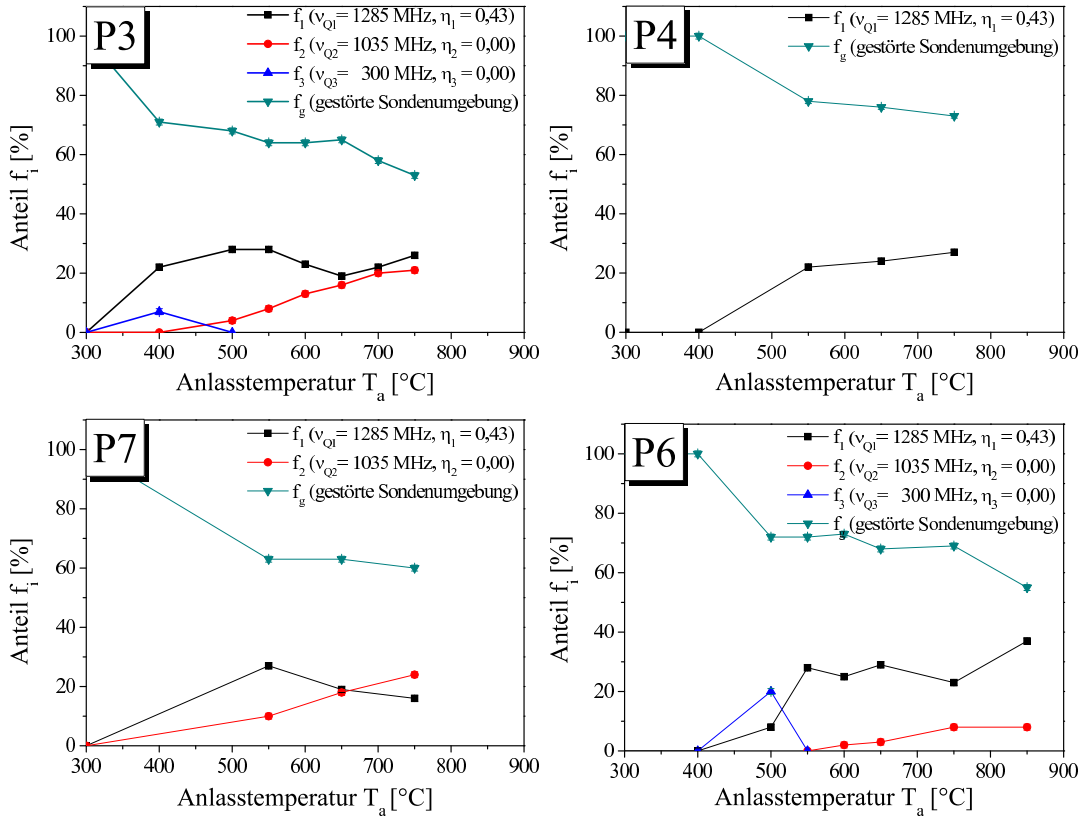


Abbildung 6.5: Anteile $f_{1,2,3}$ von ^{181}Hf in CaF_2 für verschiedene Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei allen Proben konnte keine ungestörte Sondenumgebung beobachtet werden, wie sie für ein Hf-Atom auf einem substitutionellen kubischen Gitterplatz zu erwarten gewesen wäre. Die zugehörigen PAC-Spektren finden sich in Anhang B.3-B.6.

Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der Anteile $f_{1,2,3}$ und des gestörten Anteils von verschiedenen Proben jeweils in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_a . Die Proben P1-P3 wurden nur bis zu einer Temperatur von 750 °C ausgeheilt. Auffällig ist, dass bei allen Proben zu keiner Zeit Sonden in einer ungestörten Sondenumgebung beobachtet werden konnten. Alle Sonden, die keinem einheitlichen EFG ausgesetzt sind, befinden sich in einer vollständig gestörten Umgebung. Die Sondenumgebung f_3 wurde nur bei der Probe P4 beobachtet, hier auch nur bei einer Anlasstemperatur von 500 °C. Ein gesicherter Zusammenhang zwischen der Reinheit der Proben und dem Ausheilverhalten konnte nicht festgestellt werden. Viel entscheidender ist die Vorgehensweise beim Anlassprogramm. So ist die Zeit zwischen Implantation und Ausheilen ebenso von Bedeutung wie die Zahl der Ausheilschritte. Diese Zeitabhängigkeiten in die Messungen einzuplanen, ist aber keineswegs trivial. Da die Anlagen nicht immer zur freien Verfügung stehen, ist eine 100%-ige Reproduktion eines Anlassprogramms nicht möglich. Mögliche Ursache für diese Abhängigkeit von der Zeit ist die Diffusion der Sonden, aber auch der Defekte, die durch die Implantation entstehen. Die Komplexität dieser Diffusionsprozesse lässt sich mit dieser Methode nur unvollständig aufschlüsseln.

P3							
T_a [°C]	400	500	550	600	650	700	750
f_1 [%]	22(1)	28(1)	28(1)	23(1)	19(1)	22(1)	26(1)
f_2 [%]	-	4(1)	8(1)	13(1)	16(1)	20(1)	21(1)
f_3 [%]	7(1)	-	-	-	-	-	-

P4				P7			
T_a [°C]	550	650	750	T_a [°C]	550	650	750
f_1 [%]	22(1)	24(1)	27(1)	f_1 [%]	27(1)	19(1)	16(1)
f_2 [%]	-	-	-	f_2 [%]	10(1)	18(1)	24(1)

P6							
T_a [°C]	400	500	550	600	650	750	850
f_1 [%]	-	8(1)	28(1)	25(1)	29(1)	23(1)	37(1)
f_2 [%]	-	-	-	2(1)	3(1)	8(1)	8(1)
f_3 [%]	-	20(1)	-	-	-	-	-

Tabelle 6.2: Parameter $f_{1,2,3}$ ^{181}Hf in CaF_2 der Proben $P3$, $P4$, $P6$, $P7$ in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur T_a . Die vollständigen Parameter der Anpassung finden sich in Anhang C.4-C.8.

Im Rahmen mehrerer Anlassprogramme konnten drei einheitliche Feldgradienten mit der Sonde ^{181}Hf in Calciumfluorid beobachtet werden [GERU09]:

- f_1 mit $\nu_{Q1} = 1285$ MHz und $\eta_1 = 0,43$ – Dieser Anteil konnte bei allen Proben beobachtet werden. Mit 20 bis 40% ist dies der dominierende Anteil.
- f_2 mit $\nu_{Q2} = 1035$ MHz und $\eta_2 = 0,00$ – Bei vier von fünf Proben konnte dieser Feldgradient während des Anlassprogramms beobachtet werden.
- f_3 mit $\nu_{Q3} = 300$ MHz und $\eta_3 = 0,00$ – Dieser Feldgradient konnte nur bei drei Proben in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C beobachtet werden.

Auf die Anteile f_1 und f_2 wird im weiterem Verlauf genauer eingegangen, da sich hier eine Temperaturabhängigkeit zeigte. Anteil f_3 bleibt dabei weitestgehend unberücksichtigt, da eine gezielte Erzeugung dieses Defektes nicht erreicht werden konnte. Vielmehr taucht er scheinbar zufällig im Laufe der Messungen auf. Der Ursprung dieses Feldgradienten konnte bisher nicht gefunden werden.

6.2 Temperaturabhängige Messungen

In Abbildung 6.6 sind die Spektren von zwei verschiedenen CaF_2 -Proben, gemessen bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur, dargestellt.

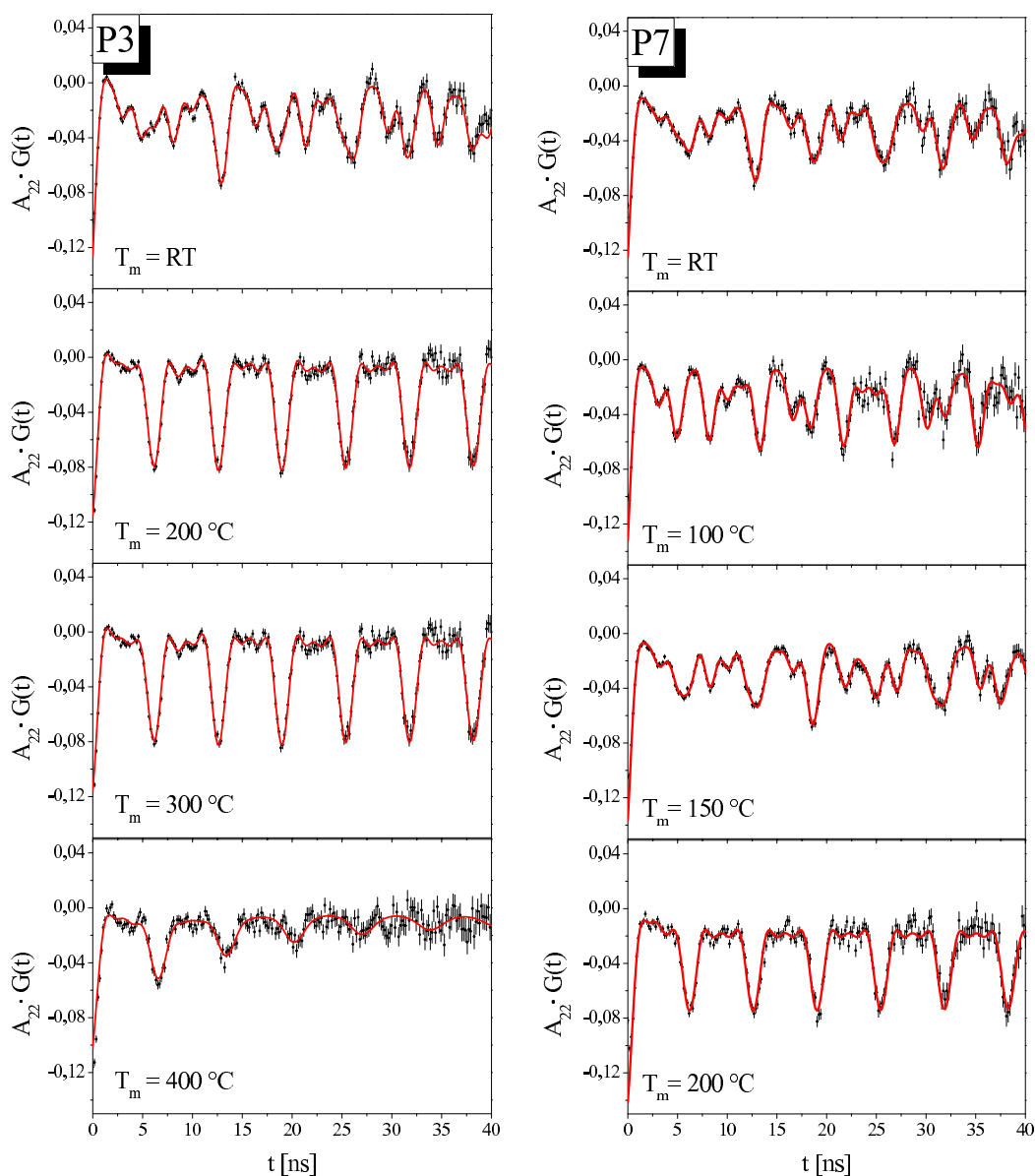


Abbildung 6.6: PAC-Spektren der Sonde ^{181}Hf in CaF_2 aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen T_m nach dem Anlassen bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ im PAC-Ofen. links: P3 - reine Probe, rechts: P7 - Probe mit 150 ppm Sauerstoff.

Bei der Probe P3 handelt es sich um CaF_2 mit einer geringen Konzentration von Fremdelementen, die Probe P7 ist mit 150 ppm Sauerstoff dotiert. Durch die vorangegangenen Messungen zeigte sich, dass, obwohl die Probe einkristallin ist, sämtliche Feldgradienten sehr gut durch eine polykristalline Störfunktion beschrieben werden

können. Dies und die Tatsache, dass sich polykristalline Proben besser für den PAC-Ofen eignen, gab den Anlass dazu, die Proben nach der Implantation in mehrere Bruchstücke zu zerteilen. Die Probe konnte so in einem Quarzröhrchen unter Vakuum abgeschmolzen werden. Die Verwendung eines Einkristalls hat weiterhin den Nachteil, dass, bedingt durch den Kontakt mit dem Graphitheizer und dem Haltdraht, die Lebensdauer der Probe herabgesetzt wird. Vermutlich führt ein Ausdampfen von Fluor zu einer langsamen Zersetzung der Probe. Im abgeschmolzenen Quarzröhrchen verhindert der Partialdruck des ausgetretenen Fluors eine weitere Degradierung.

Nach dem Anlassen der Probe P3 bei 750 °C zeigt sich das aus dem vorangegangenen Kapitel bekannte Spektrum. f_1 und f_2 sind jeweils mit einem Anteil von etwa 20% vertreten, die restlichen Sonden befinden sich wieder in einer gestörten Umgebung. Bei $T_m = 200$ °C verschwindet der Anteil f_1 gänzlich. Die gesamte Oszillation kann allein mit dem Anteil f_2 beschrieben werden. Mit steigender Messtemperatur erhöht sich jedoch die Dämpfung δ_2 von 0,5% bei 200 °C auf 5% bei 400 °C.

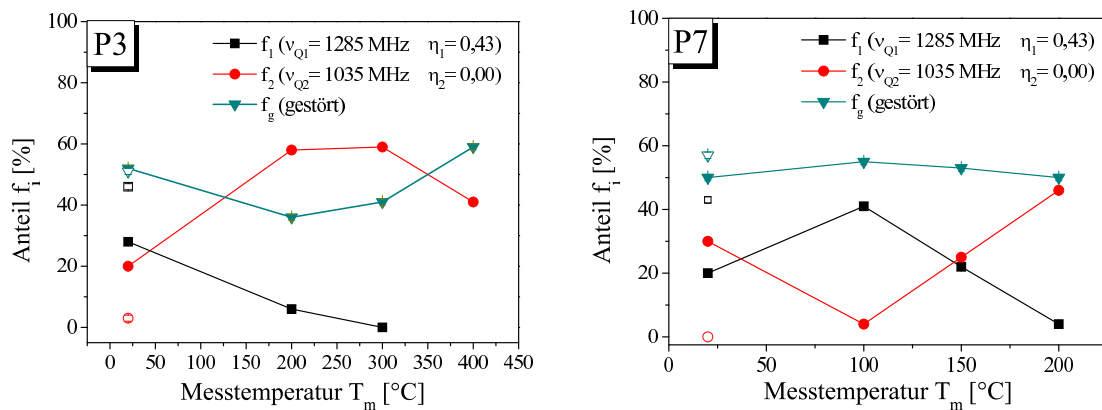


Abbildung 6.7: Verlauf von f_1 , f_2 und des gestörten Anteils f_g in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m . Die offenen Symbole stellen die Anteile bei erneuter Messung bei RT nach den Ofen-Messungen dar.

	T_m [°C]	20	100	300	400	20 ¹
P3	f_1 [%]	27,5(5)	-	-	-	47,7(7)
	f_2 [%]	20,8(5)	61(1)	62(2)	(2)	2,9(3)

	T_m [°C]	20	100	150	200	20 ¹
P7	f_1 [%]	18,3(4)	35,8(9)	18,9(3)	2,9(6)	38(1)
	f_2 [%]	27(7)	2,5(6)	21,2(4)	38(8)	1,5(6)

Tabelle 6.3: Parameter $f_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 für die Proben P3 und P7 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

¹Raumtemperaturmessung nach dem Ofenprogramm

Der Verlauf der Anteile in Abhängigkeit von der Messtemperatur ist in Abbildung 6.7 (l.) dargestellt. Anschließend an die 400 °C-Messung wurde die Probe nochmals bei Raumtemperatur vermessen. Hier zeigte sich, dass das Verhalten nicht gänzlich reversibel ist. Der Anteil f_2 , der zu Beginn der Ofenmessungen noch 20% beträgt, verschwindet bereits bei der zweiten Messung bei RT. Es wird nun nur noch f_1 beobachtet. Weitere Messungen bei höheren Temperaturen zeigen jedoch, dass anschließend der Wechsel von f_1 bei RT zu f_2 bei Temperaturen über $T_m = 200$ °C vollständig reversibel ist (siehe Abb. 6.8).

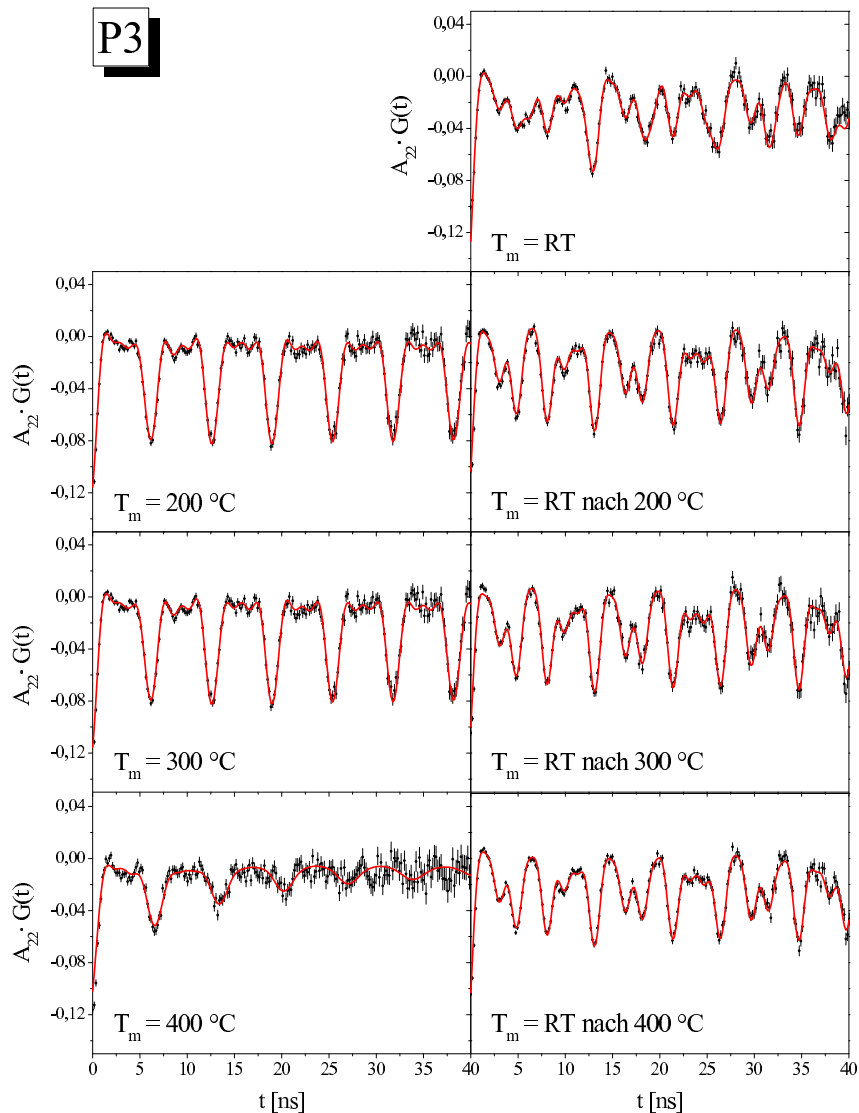


Abbildung 6.8: PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 Probe P3 bei verschiedenen Temperaturen T_m und jeweils bei Raumtemperatur vor und nach der Hochtemperaturmessung. Während direkt nach dem Anlassen für 15 min bei 750 °C beide Anteile f_1 und f_2 beobachtet werden, tritt nach der ersten Messung bei $T_m = 200$ °C nur noch Anteil f_1 bei den RT-Messungen in Erscheinung. Der Wechsel von f_1 bei Raumtemperatur zu f_2 bei $T_m \geq 200$ °C ist im weiteren Verlauf vollständig reversibel.

T_m [°C]	20	200	20	300	20	400	20
f_1 [%]	27,5(6)	-	55(1)	-	54(1)	-	46,7(7)
f_2 [%]	20,8(5)	61(1)	-	62(2)	-	47(2)	2,9(3)

Tabelle 6.4: Parameter der Anpassung der Störfunktion $f_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P3 zur Darstellung der Reversibilität des Verhaltens bei hohen Messtemperaturen T_m .

Für die Probe P7 zeigt sich nach dem Anlassen bei 750 °C ein ähnliches Bild wie für P3. Auch hier werden jeweils etwa 20% der Sonden in der Umgebung f_1 und f_2 beobachtet. Mit steigender Messtemperatur verschwindet zunächst für $T_m = 100$ °C f_2 vollständig, taucht aber bereits bei 150 °C wieder auf. Bei 200 °C befinden sich nun wieder alle Sonden, die einem einheitlichem EFG unterliegen, in der Umgebung f_2 (Abb. 6.7 (r.)).

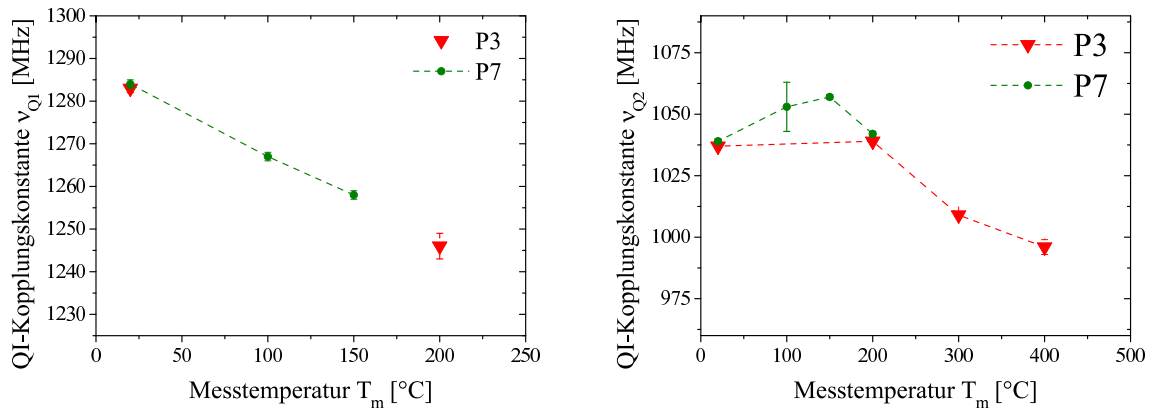


Abbildung 6.9: Verlauf der QI-Kopplungskonstanten ν_{Q1} und ν_{Q2} für ^{181}Hf in CaF_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m . Dargestellt sind die Resultate der Anpassung der Störfunktion für die Proben P3 und P7 (Abb. 6.6).

T_m [°C]	20	100	150	200	300	400
P3 ν_{Q1} [MHz]	1286(1)	N.A.	N.A.	-	-	-
ν_{Q2} [MHz]	1037(1)	N.A.	N.A.	1038(1)	1008(1)	976(4)
P7 ν_{Q1} [MHz]	1283(1)	1265(1)	1258(1)	-	N.A.	N.A.
ν_{Q2} [MHz]	1039(1)	-	1056(1)	1038(1)	N.A.	N.A.

Tabelle 6.5: Parameter $\nu_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P3 und P7 in Abhängigkeit der Messtemperatur T_m .

Abbildung 6.9 zeigt den Verlauf der Kopplungskonstanten ν_{Q1} und ν_{Q2} der Proben P3 und P7 als Funktion der Messtemperatur T_m . Während ν_{Q1} mit steigender Messtemperatur kontinuierlich sinkt, wächst ν_{Q2} zunächst bei $T_m = 150$ °C an. Für $T_m \geq 200$ °C sinkt aber ν_{Q2} ebenfalls kontinuierlich ab. Bei Raumtemperatur und bei 200 °C sind für beide Proben die Werte der QI-Kopplungskonstanten

nahezu identisch. Um weitere Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der QI-Kopplungskonstanten ν_{Q2} und ν_{Q1} treffen zu können, wurde eine weitere umfangreichere Messreihe durchgeführt.

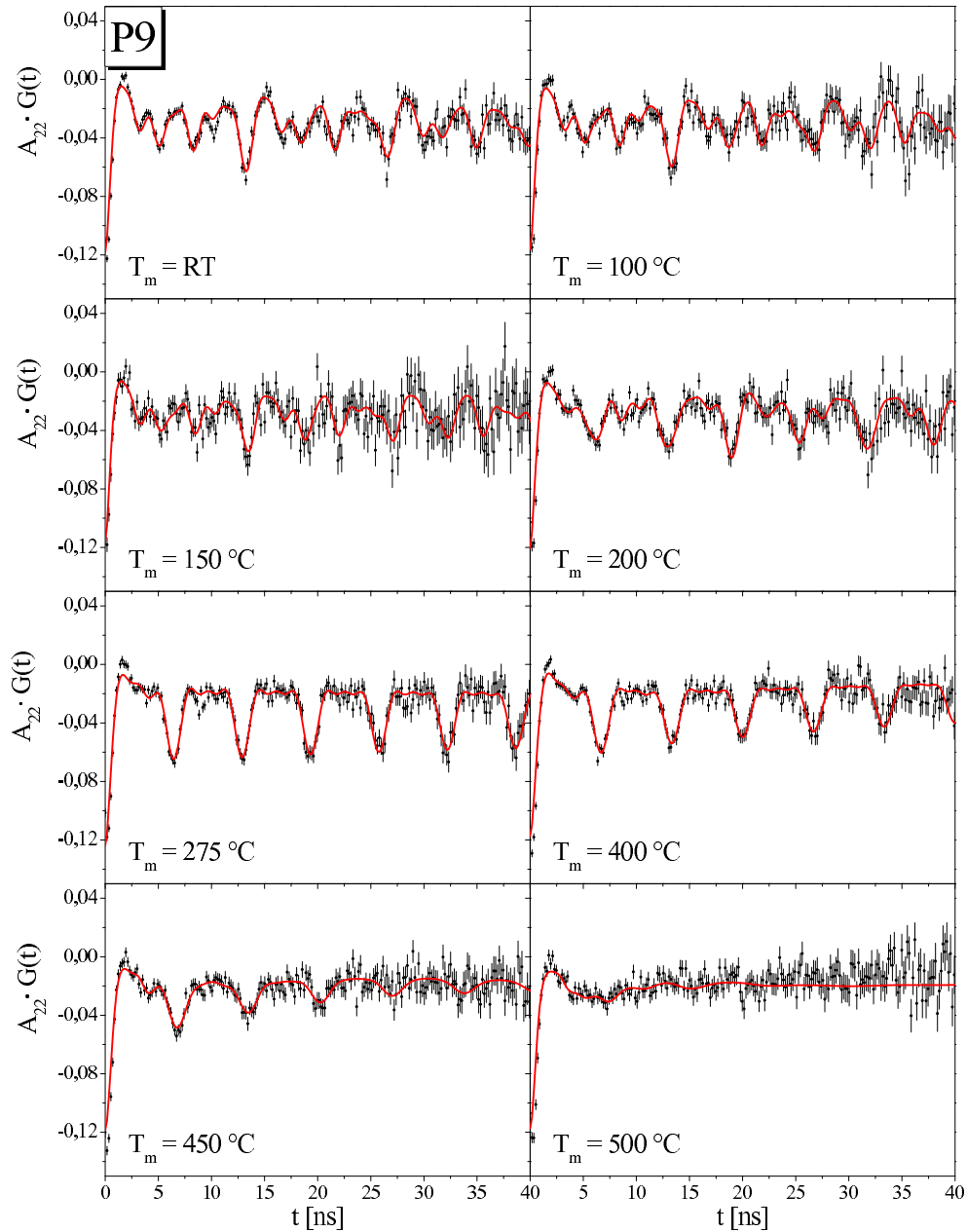


Abbildung 6.10: PAC-Spektren der Sonde ^{181}Hf in CaF_2 P9 aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen T_m , gemessen im PAC-Ofen.

In Abbildung 6.10 sind die Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 für eine weitere Probe P9 dargestellt. Hierbei handelt es sich um das gleiche Material wie Probe P7, also Calciumfluorid mit 150 ppm Sauerstoff dotiert. Das erste Spektrum zeigt die Probe nach dem Anlassen bei $T_a = 850\text{ °C}$ gemessen bei Raumtemperatur.

Etwa 30% der Sonden befinden sich in der Umgebung f_1 und etwa 10% in der Umgebung f_2 . Der Rest der Sonden unterliegt wieder einem großen uneinheitlichen Feldgradienten. Mit steigender Temperatur geht der Anteil f_1 auf Kosten von f_2 zurück. Allerdings ist erst bei $T_m = 275$ °C nur noch der Anteil f_2 im Spektrum zu beobachten. Mit weiter steigender Messtemperatur geht f_2 ebenfalls zurück, gleichzeitig steigt die Dämpfung δ_2 an. Bei $T_m = 500$ °C befinden sich nun alle Sonden in einer gestörten Umgebung.

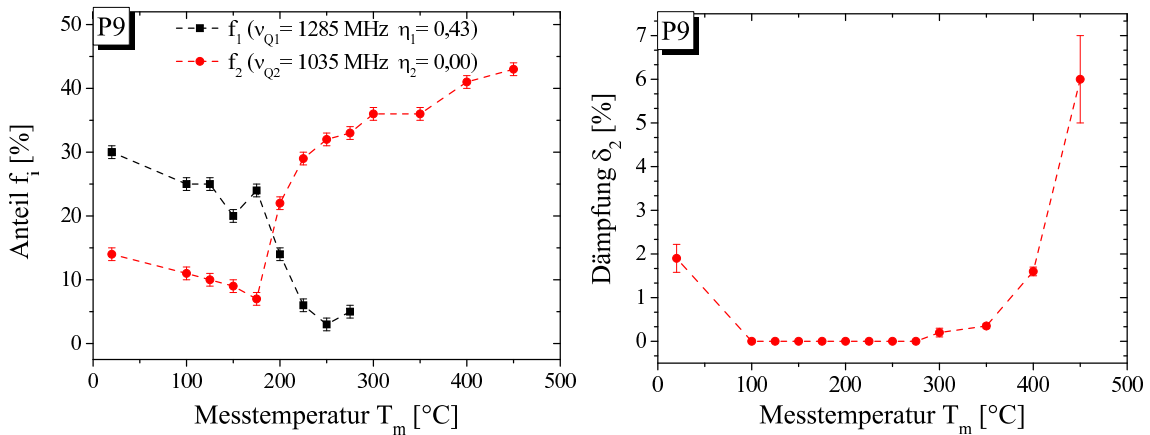


Abbildung 6.11: Verlauf der Anteile f_1 und f_2 (links) und der Dämpfung δ_2 (rechts) in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m für die Probe P9.

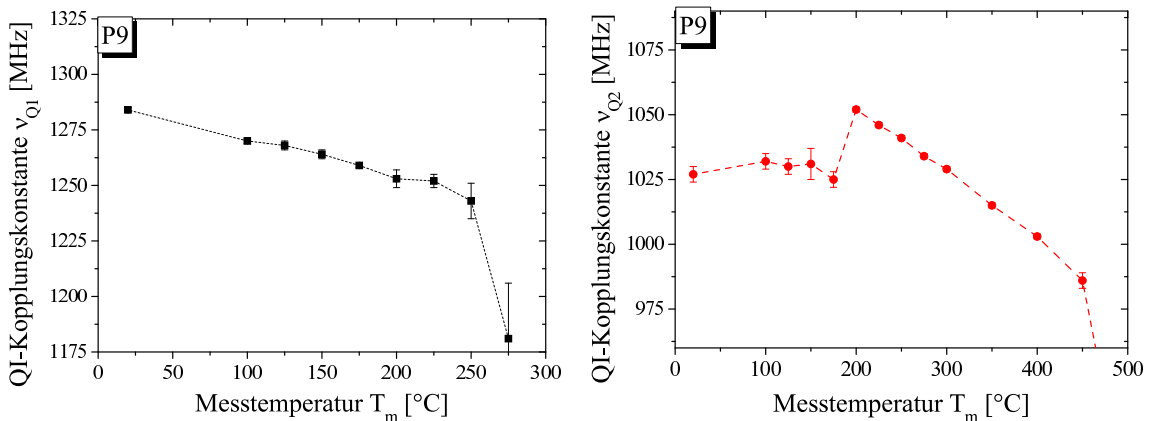


Abbildung 6.12: Verlauf der QI-Kopplungskonstanten ν_{Q1} (l.) und ν_{Q2} (r.) in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m für die Probe P9.

In Abbildung 6.11 ist der Verlauf der Anteile der Sonden in der Umgebung f_1 und f_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m dargestellt. Er lässt sich in drei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich von RT - 175 °C bleibt f_2 nahezu konstant bei 10%, während f_1 langsam auf etwa 25% absinkt. Zwischen 200 °C und 275 °C steigt f_2 kontinuierlich auf 40% an, der Anteil f_1 verschwindet gleichzeitig. Im Temperaturbereich 300 - 450 °C bleibt nun f_2 konstant bei 40%, allerdings steigt die Dämpfung, also die Verteilung des Feldgradienten, merklich an (Abb. 6.11 rechts).

Eine weitere Erhöhung der Messtemperatur führt zu einem rapiden Abfall des Anteils f_2 . Oberhalb einer Messtemperatur von 500 °C können keine Sonden mehr in der Umgebung f_2 beobachtet werden. Der Verlauf der QI-Kopplungskonstanten der beiden Anteile ist in Abbildung 6.12 dargestellt. ν_{Q1} sinkt kontinuierlich von 1285 MHz bei Raumtemperatur auf etwa 1225 MHz bei $T_m = 250$ °C. Die großen Fehler der Kopplungskonstanten für die Temperaturen oberhalb von 225 °C sind bedingt durch den geringen Anteil f_1 , der hier nur noch wenige Prozentpunkte beträgt. Die QI-Kopplungskonstante ν_{Q2} hingegen bleibt bis zu einer Temperatur von 175 °C nahezu konstant bei 1035 MHz und steigt dann bei 200 °C sprunghaft auf 1050 MHz an. Mit weiter steigender Temperatur sinkt ν_{Q2} dann kontinuierlich bis auf 980 MHz bei $T_m = 450$ °C ab.

T_m [°C]	20	100	125	150	175	200	225
f_1 [%]	30(1)	25(1)	25(2)	20(2)	24(1)	14(1)	6(1)
f_2 [%]	14(1)	11(1)	10(1)	9(1)	7(1)	22(1)	29(1)
ν_{Q1} [MHz]	1284(1)	1270(1)	1268(2)	1264(2)	1259(1)	1253(4)	1252(3)
ν_{Q2} [MHz]	1027(3)	1032(3)	1030(3)	1031(6)	1025(3)	1052(1)	1046(1)
δ_2 [%]	1,9(3)	0	0	0	0	0	0

T_m	250	275	300	350	400	450
f_1 [%]	3(1)	5(1)	-	-	-	-
f_2 [%]	32(1)	33(1)	36(1)	36(1)	41(1)	43(2)
ν_{Q1} [MHz]	1243(8)	1181(25)	-	-	-	-
ν_{Q2} [MHz]	1041(1)	1034(1)	1029(1)	1015(1)	1003(1)	986(3)
δ_2 [%]	0	0	0,2(1)	0,35(8)	1,6(1)	6(1)

Tabelle 6.6: Parameter $f_{1,2}$ und $\nu_{Q1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P9 in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_m .

In Abbildung 6.13 ist der Verlauf von ν_{Q1} und ν_{Q2} als Funktion von T_m für die drei vermessenen Proben zusammengefasst. Die beiden oberen Diagramme zeigen die Daten, wie sie für die Proben aufgenommen wurden. Auffällig ist, dass die Daten der Probe P9 zu höheren Temperaturen hin verschoben zu sein scheinen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Probe nicht exakt in der Mitte des Graphitheizers platziert wurde. Da die Probe sich in einer Quarzampulle befindet, ist es natürlich nicht möglich, das Thermoelement direkt an der Probe zu positionieren. Jenachdem wie gut das Abschmelzen gelungen ist, kann der Abstand zwischen Probe und Thermoelement 2 bis 5 mm betragen. So sind Temperaturunterschiede bis zu 100 °C durchaus im Bereich des Möglichen. In den beiden unteren Diagrammen in Abbildung 6.13 sind ν_{Q1} und ν_{Q2} für die Probe P9 mit einer angenommenen Temperaturverschiebung von 40 °C zu tiefen Temperaturen hin dargestellt.

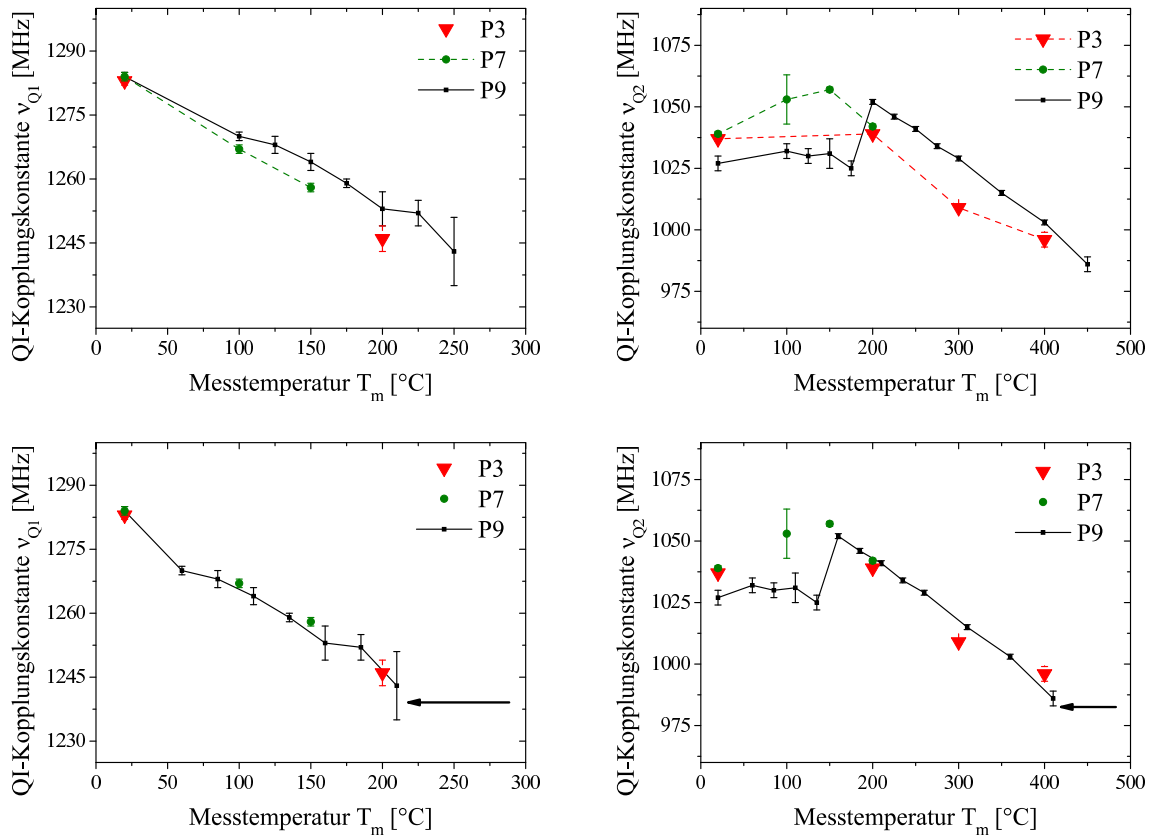


Abbildung 6.13: Oben: Temperaturabhängiger Verlauf der QI-Kopplungskonstanten ν_{Q1} (l.) und ν_{Q2} (r.) der drei Proben P3, P7, P9. Unten: Verlauf von ν_{Q1} und ν_{Q2} mit P3 verschoben um $40\text{ }^\circ\text{C}$ auf der T_m -Achse nach links.

Für Messtemperaturen $T_m \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ stimmen die Messwerte der drei Proben sehr gut überein. Zu hohen Temperaturen hin kommt es zu einer geringen Abweichung, die aber durchaus im Rahmen der Messungenauigkeit liegt. Zudem ist die Annahme einer konstanten Temperaturverschiebung über den gesamten Messbereich ein sehr einfaches Modell.

Die Abnahme der Stärke der Feldgradienten mit steigender Temperatur lässt sich zunächst einfach mit der thermischen Expansion des CaF_2 -Gitters erklären. In einem kubischen Kristall werden die Feldgradienten in erster Linie durch Punktdefekte erzeugt, die sich an die Sonde anlagern. Die Stärke dieser EFGs nimmt mit der dritten Potenz des Abstandes zwischen Sonde und Defekt ab. Somit können bereits kleine Änderungen in der Gitterkonstante des Kristalls zu einer merklichen Änderung der Feldgradienten und somit der QI-Kopplungskonstante führen. Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf der QI-Kopplungskonstanten $\nu_{Q1,2}$ der Probe P9, normiert auf den Wert bei $T_m = 160\text{ }^\circ\text{C}$, in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die gestrichelte und die gepunktete Linie repräsentieren die Daten einer Simulation eines Feldgradienten unter Berücksichtigung der Gitterexpansion [SHAR50, SCHU84]. Für die Simulation wurde ein einfaches Punktladungsmodell angenommen. Es eignet sich besonders gut für ionische Kristalle.

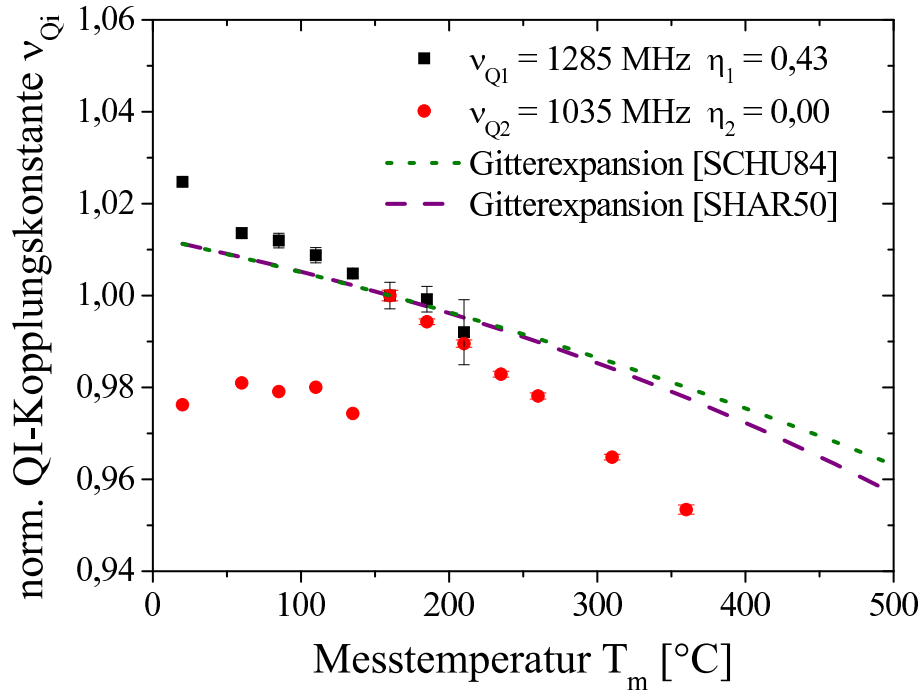


Abbildung 6.14: Verlauf der normierten QI-Kopplungskonstanten ν_{Q1} und ν_{Q2} der Probe P9 in Abhängigkeit von T_m . Die Linien stellen eine Simulation der EFGs im Punktladungsmodell [ASSM85] dar. Dabei wurde die Gitterexpansion [SHAR50, SCHU84] mit steigender Temperatur berücksichtigt.

Die Simulation der Feldgradienten wurde mit Hilfe eines FORTRAN-Programms durchgeführt, welches ausführlich in der Staatsexamensarbeit von M. Aßmann [ASSM85] beschrieben wird. In der Berechnung wurde der Feldgradient durch eine Fluor-Leerstelle in unmittelbarer Nähe des Sondenatoms erzeugt. Dies entspricht einer möglichen Defektanordnung, wie sie für f_2 vorliegen könnte (großer axialsymmetrischer Feldgradient). Abbildung 6.14 macht deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit mit einer einfachen Gitterexpansion im Punktladungsmodell nicht vollständig darzustellen ist. Da die genaue Defektanordnung noch unbekannt ist, kann hier z.B. eine mögliche Relaxation der Sonden oder der Defekte nicht mit berücksichtigt werden. Experimentelle und simulierte Daten besitzen jedoch qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Die Gitterexpansion übt also einen wesentlichen Einfluss auf die Feldgradienten am Sondenort aus.

Im Temperaturbereich von 20 °C bis 160 °C bleibt jedoch die QI-Kopplungskonstante ν_{Q2} scheinbar unbeeinflusst von der Gitterexpansion (siehe Abb. 6.12). Während bei einer Raumtemperaturmessung vor Beginn des Ofenprogramms bei allen drei untersuchten Proben der Anteil f_2 zwischen 14% und 25% liegt, werden bei einer abschließenden RT-Messung keine Sonden mehr in dieser Umgebung beobachtet. Dies lässt vermuten, dass der Ursprung des Feldgradienten bei Raumtemperatur mit einer zugehörigen QI-Konstante von $\nu_Q = 1035 \text{ MHz}$ und des bei Temperaturen $T_m \geq 160 \text{ °C}$ verschieden ist.

6.3 Zeitabhängige Messungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Zeitabhängigkeit der Anteile bei Raumtemperatur bereits kurz angeschnitten (Abb. 6.2). Um dieses interessante Phänomen näher zu untersuchen, wurden an verschiedenen Proben Langzeitmessungen durchgeführt. Dabei wurde in regelmäßigen Abständen die Daten ausgelesen und ausgewertet. Auf eine vollständige Darstellung der Spektren soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die Unterschiede meist mit dem bloßem Auge nicht zu erkennen sind. Abbildung 6.15 und 6.17 zeigen daher nur einen kleinen Auszug aus den Spektren der Langzeitmessungen. Die Probe P6 wurde bei 850 °C in der RTA für 15 min angelassen und anschließend bei Raumtemperatur vermessen. Das linke Spektrum in Abbildung 6.15 zeigt die Probe P6 direkt nach dem Anlassen. Es befinden sich etwa 40% der Sonden in der Umgebung f_1 und 6% in der Umgebung f_2 .

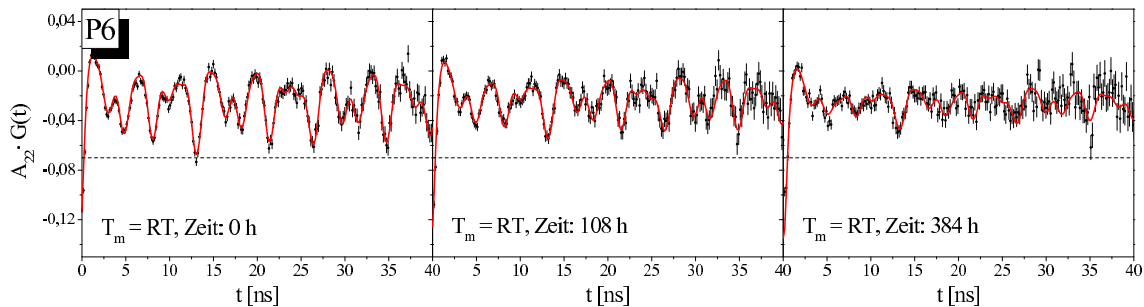


Abbildung 6.15: PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 Probe P6 nach dem Anlassen bei $T_a = 850\text{ °C}$, gemessen bei RT, unmittelbar nach dem Anlassen, nach 108 h und nach 384 h. Es ist eine deutliche Abnahme der Amplitude des Anteils f_1 zu erkennen.

Nach etwa 100 Stunden geht die Amplitude auf die Hälfte des Ausgangswertes zurück. Weitere 200 h später beträgt f_1 nur noch 16%, geht jedoch nicht gänzlich zurück. Abbildung 6.16 (l.) zeigt den Verlauf der Amplitude f_1 in Abhängigkeit von der Zeit. Als Nullpunkt wurde das Ende der ersten Messung festgelegt. Alle 12 Stunden wurde dann ein weiteres Spektrum aufgenommen. Nach ca. vier Tagen musste die Messung unterbrochen werden, wurde aber 8 Tage später wieder fortgesetzt.

Der Verlauf der Messwerte lässt sich gut als Summe zweier Exponentialfunktionen beschreiben. Die erste Komponente besitzt eine Lebensdauer von etwa $\tau_1 = 115\text{ h}$ und ist für den starken Abfall von f_1 in den ersten 200 Stunden verantwortlich. Die zweite Exponentialfunktion ist notwendig, da der Anteil auch bei langen Messzeiten nicht auf Null zurückgeht, hier ist $\tau_2 = 3550\text{ h}$. Die Lebensdauer des Isotops ^{181}Hf beträgt $\tau = 1450\text{ h}$. Eine direkte Korrelation des β^- -Zerfalls der Sonde mit der Abnahme der Anisotropie mit der Zeit erscheint so als unwahrscheinlich. Der zeitliche Verlauf lässt sich ebenso mit nur einer Exponentialfunktion und einem Offset $f_0 \approx 15\%$ beschreiben.

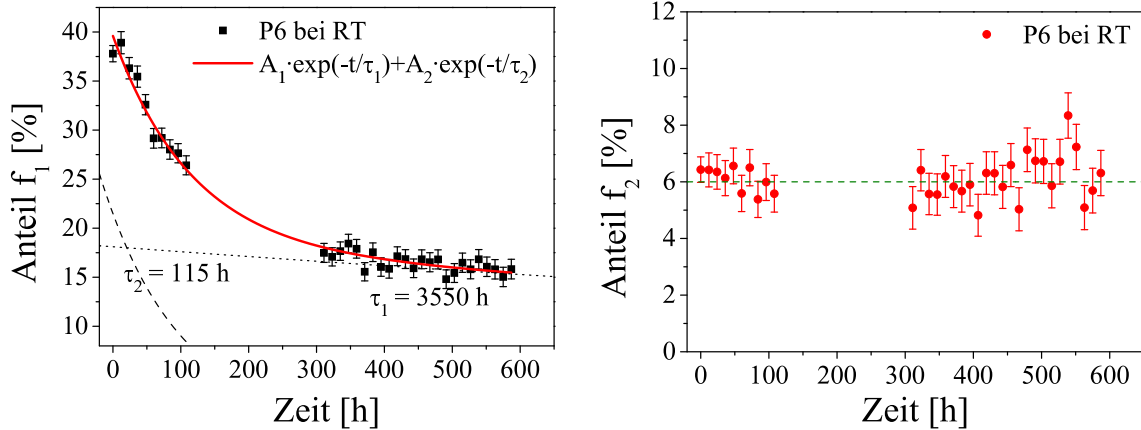


Abbildung 6.16: Verlauf der Anteile f_1 (l.) und f_2 (r.) für die Probe P6 in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen bei Raumtemperatur. Das Ende der ersten Messung nach dem Anlassen bei 850°C wurde als Nullpunkt festgelegt. Anschließend wurde alle 12 Stunden ein neues Spektrum aufgenommen.

Der Anteil f_2 bleibt hingegen über den gesamten Zeitbereich von ungefähr 24 Tagen relativ konstant (Abb. 6.16 rechts). Allerdings kann man dies nicht direkt mit dem Verlauf von f_1 vergleichen, da der Anteil mit $f_2 \approx 6\%$ sehr gering ist.

Die Probe P5 wurde ebenfalls bei 850°C in der RTA angelassen, anschließend aber im Kryostaten bei 25 K vermessen. Die Messungen wurden an der 4-Detektor-LSO Apparatur durchgeführt; daher werden hier wiederum die ersten 5 ns bei der Anpassung der Störfunktion nicht berücksichtigt. Die Langzeitmessung konnte hier nur über einen Zeitraum von etwa 7 Tagen durchgeführt werden. Die Probe P5 wies eine geringere Aktivität auf, so dass nur alle 24 Stunden ein Spektrum mit ausreichender Statistik aufgenommen werden konnte. Das erste Spektrum in Abbildung 6.17 zeigt die Probe direkt nach dem Anlassen. Der Anteil f_1 ist mit etwa 25% deutlich geringer als bei der Probe P4. Auch lassen sich keine Sonden in der Umgebung f_2 beobachten.

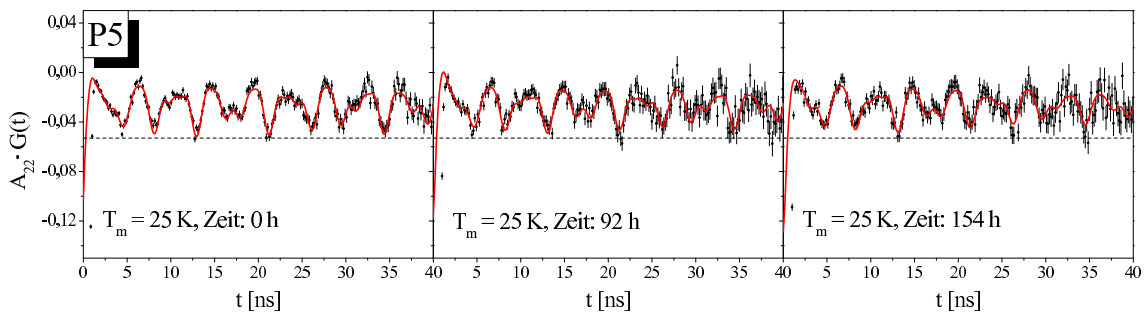


Abbildung 6.17: PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 Probe P5 nach dem Anlassen bei $T_a = 850^\circ\text{C}$, gemessen bei 25 K . Nur etwa 25% der Sonden befinden sich in der Umgebung f_1 , f_2 hingegen kann bei dieser Probe nicht beobachtet werden.

Nach 96 h wie auch nach 164 h am Ende der Messung, geht der Anteil f_1 nur wenig zurück. Aus der Anpassung der Störfunktion erhält man so nur einen Rückgang um etwa 2% nach 7 Tagen. Der Verlauf von f_1 mit der Zeit ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Es lässt sich ein leichter Abfall des Anteils mit der Zeit erkennen. Eine exakte Anpassung einer Exponentialfunktion ist auf Grund der Schwankungen der Messwerte hier nicht möglich. Die Zeitkonstante kann aber auf $\tau > 800$ h abgeschätzt werden.

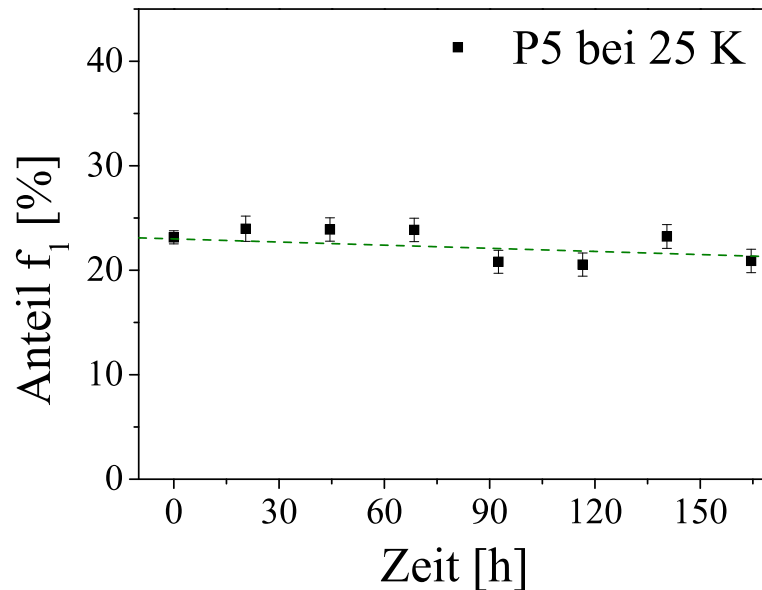


Abbildung 6.18: Verlauf des Anteils f_1 der Probe P5 in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen bei 25 K im Kryostaten. Im Vergleich zur Messung bei RT (Abb. 6.16) geht hier der Anteil f_1 exponentiell mit einer Zeitkonstanten von $\tau > 800$ h zurück.

Während bei tiefen Temperaturen der Rückgang der Amplitude von f_1 mit der Zeit unterdrückt ist, konnte bei Temperaturen oberhalb von RT keine Beschleunigung dieses Rückgangs beobachtet werden. So zeigen die Spektren, die nach den Ofenmessungen bei 200 °C bzw. 300 °C für die Probe P3 aufgenommen wurden (siehe Abb. 6.8), keinerlei Änderung in der Amplitude des Anteils f_1 . Ein erneutes Anlassen bei $T_a = 850$ °C führt sogar dazu, dass der Anteil wieder vollständig wiederhergestellt wird.

6.4 UV empfindlicher Anteil

Als weitere Möglichkeit, den Anteil f_1 wiederherzustellen, stellte sich im Laufe der Arbeit die Bestrahlung mit einer UV-Lampe heraus. So konnte bereits nach zwei Stunden Bestrahlung nahezu die gesamte Amplitude von f_1 wiederhergestellt werden. Dieser Effekt konnte bei allen Proben beobachtet werden, aus Platzgründen wird an dieser Stelle aber nur auf wenige Messungen eingegangen. Abbildung 6.19 zeigt die Spektren der Probe P3 nach dem Anlassen bei 750 °C (oben), nach 12 Tagen (Mitte) und nach einer anschließenden Bestrahlung für 120 min mit UV-Licht (unten).

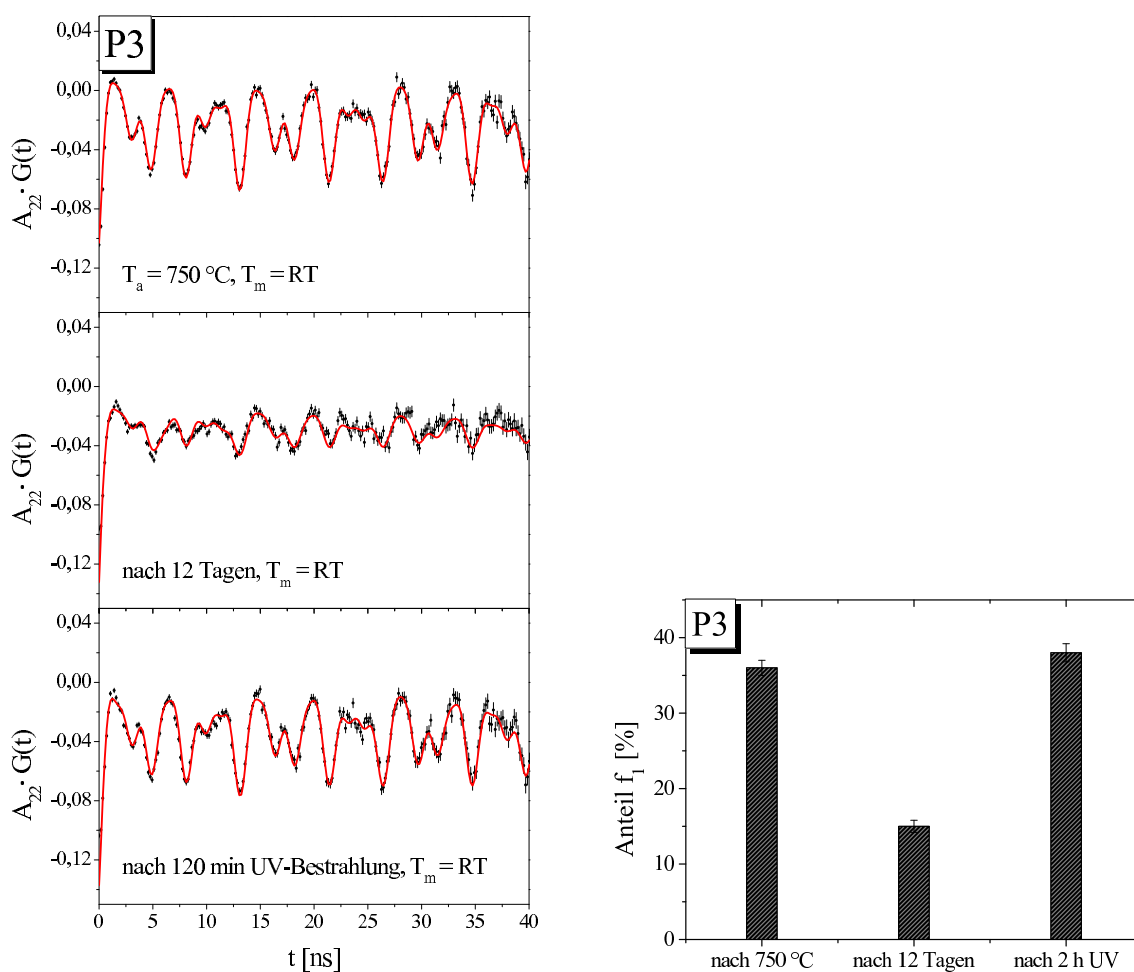


Abbildung 6.19: PAC-Spektren der Probe P3 nach dem Anlassen bei 750 °C (l. o.), nach 12 Tagen (l. m.) und nach einer anschließenden Bestrahlung für 120 min mit UV-Licht (l. u.). Nach der UV-Bestrahlung geht der Anteil f_1 wieder auf den Ursprungswert zurück (r.).

Als Quelle der UV-Strahlung diente eine *Philips PL-S 9W TUV*-Lampe mit einer minimalen Wellenlänge des UV-Lichtes von $\lambda_{\min} \approx 255\text{ nm}$. Die Probe wurde in ca. 1 cm Entfernung platziert, dabei war die implantierte Oberfläche der Lampe zugewandt. Während der Bestrahlung lag die Probentemperatur bei etwa 50 °C .

Um den Wellenlängenbereich, in dem der Defekt optisch aktiv ist, weiter einzugrenzen, wurde eine weitere Probe mit LEDs verschiedener Wellenlänge bestrahlt. Die Probe P13 wurde zunächst bei $T_a = 850 \text{ °C}$ in der RTA für 15 min angelassen und anschließend bei RT vermessen. Hier ergibt sich für f_1 ein Anteil von etwa 27%. Nun wurde die Probe für ca. 12 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur ausgelagert. Eine anschließende Messung bei RT zeigte jetzt $f_1 = 18\%$. Nun wurde jeweils für 3 Stunden die Probe mit handelsüblichen verschieden farbigen LEDs bestrahlt und anschließend wieder bei Raumtemperatur vermessen.

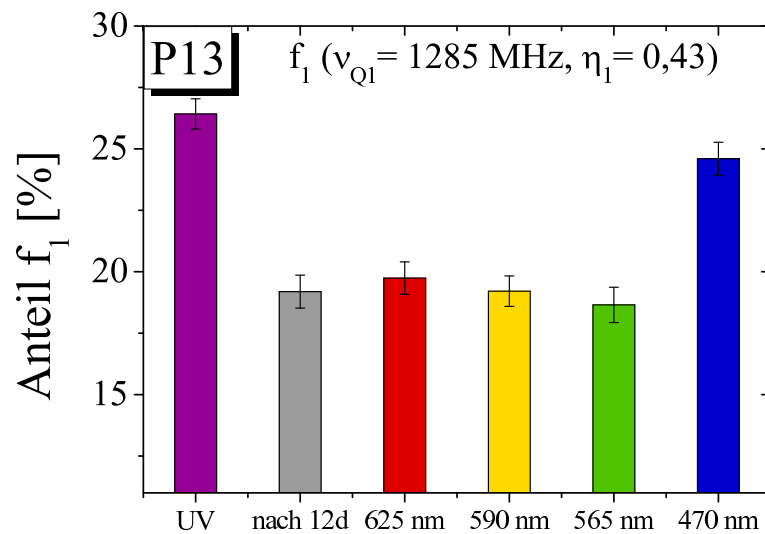


Abbildung 6.20: Anteil f_1 der Probe P13 nach der Bestrahlung mit LEDs verschiedener Wellenlängen. Erst für die blaue LED mit einer Wellenlänge von $\lambda = 470 \text{ nm}$ steigt der Anteil fast wieder auf den Ausgangswert an.

Abbildung 6.20 zeigt den Anteil f_1 nach der Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge. Für Wellenlängen größer 565 nm ist kein Einfluss auf den Defekt zu beobachten. Der Anteil verringert sich sogar wieder, bedingt durch die Messzeit. Für die blaue LED mit einer Wellenlänge von etwa 470 nm nimmt der Anteil f_1 dann aber wieder sprunghaft zu und erreicht fast seinen Ausgangswert. Dass der Anteil nicht vollständig wieder hergestellt wird, liegt an der geringen Leistung der LED im Vergleich zur UV-Lampe.

6.5 Röntgenbestrahlung

Der Einfluss von Röntgenstrahlung auf die beobachteten Defekte soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Dazu wurde die Probe P6 zuerst bei 850 °C angelassen und bei Raumtemperatur vermessen. Anschließend wurde die Probe für 120 min Röntgenstrahlung mit einer Energie von 40 keV ausgesetzt. Der Anodenstrom der Wolfram-Röntgenröhre betrug dabei 30 mA. Nach der Bestrahlung wurde die Probe wiederum bei RT vermessen.

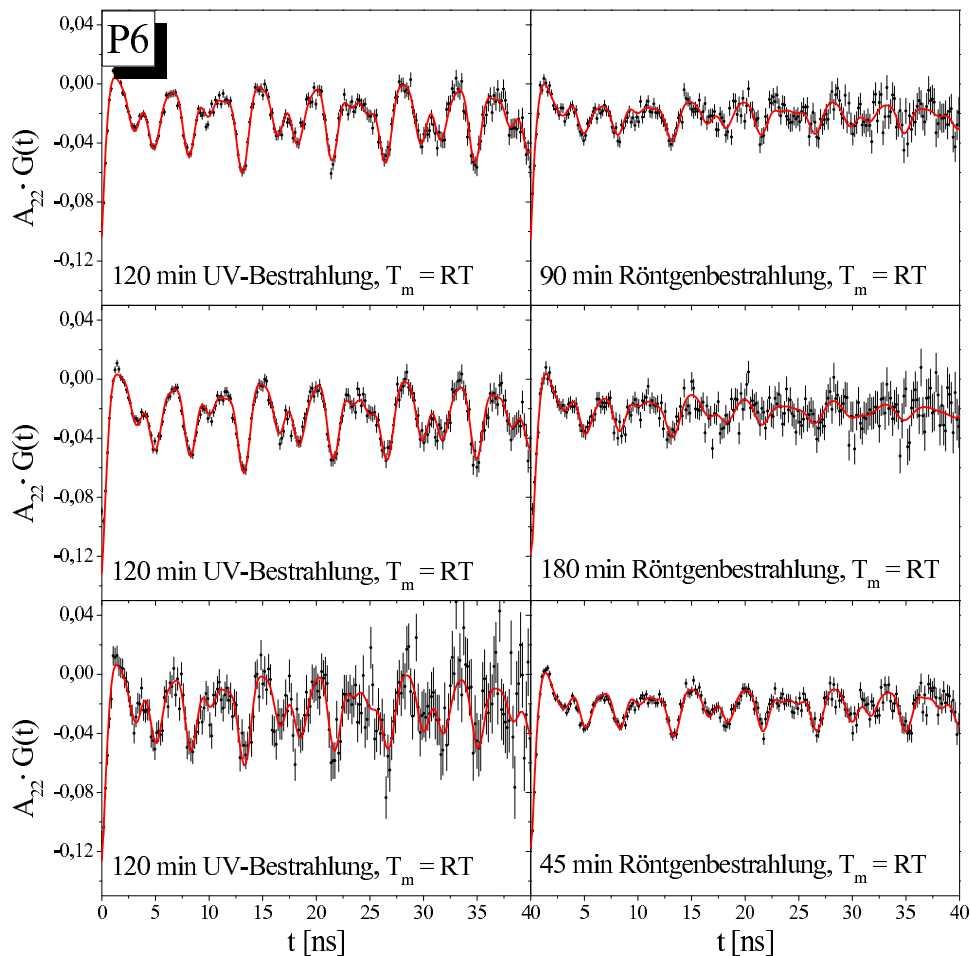


Abbildung 6.21: PAC-Spektren von CaF_2 Probe P6 nach der Bestrahlung mit UV-Licht (linke Spektren) und mit Röntgenstrahlung (rechts). Während die UV-Strahlung dafür sorgt, dass der Anteil f_1 wieder auf den Ursprungswert ansteigt, kann durch die Röntgenstrahlung eine deutliche Verminderung der Amplitude erreicht werden.

Abbildung 6.21 zeigt die Spektren der Probe P6 jeweils nach einer Bestrahlung mit UV-Licht (links) und mit Röntgenstrahlung (rechts). Insgesamt wurden drei aufeinander folgende Messungen durchgeführt. Die Probe wurde bereits für die Langzeitmessungen bei 850 °C angelassen, jedoch ist aufgrund der vergangenen Zeit der

Anteil f_1 auf unter 16% gefallen (s. Abb. 6.16). Anstatt die Probe erneut bei 850 °C anzulassen, um die Amplitude von f_1 wiederherzustellen, wurde die P6 für 120 min mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Messungen bei Raumtemperatur nach der UV-Bestrahlung zeigen nun wieder einen Anteil $f_1 \approx 33\%$. Dies ist zwar 4% geringer als der Anteil, der zuvor gemessen wurde, ist aber ausreichend für die weiteren Betrachtungen. Gleichzeitig konnte aber so die Reversibilität des Einflusses der UV-Strahlung überprüft werden. Die Probe wurde nach der Messung Röntgenstrahlung mit einer Energie von 40 keV ausgesetzt. Es wurde hierfür eine Wolfram-Röntgenröhre verwendet, der Anodenstrom betrug 30 mA.

Für unterschiedliche Bestrahlungszeiten wurde nun jeweils ein Spektrum bei RT aufgenommen. Es zeigt sich hier deutlich ein Rückgang der Amplitude von f_1 . Abbildung 6.22 zeigt den Anteil f_1 der Probe P6 vor und nach der Röntgenbestrahlung. f_1 ist hier gegen die Zeitdifferenz zwischen Bestrahlung und Messungen aufgetragen, um den zeitabhängigen Faktor berücksichtigen zu können. Der Anteil f_1 wurde für jede der drei Messungen auf den Wert nach der UV-Bestrahlung normiert. Die durchgezogene Linie stellt den Abfall des Anteil f_1 mit einer angenommenen Zeitkonstante $\tau_1 = 115$ h dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Röntgenstrahlung der Anteil f_1 reduziert werden kann. Die Bestrahlungszeit scheint offensichtlich keinen großen Einfluss auf Amplitude von f_1 auszuüben. Leider arbeitete die Röntgen-Apparatur zu dieser Zeit nicht sehr zuverlässig, so dass es möglich ist, dass die Bestrahlungszeiten stark von den Voreinstellungen abweichen. Da dieser Fehler erst spät erkannt wurde, konnten keine weiteren Messungen durchgeführt werden.

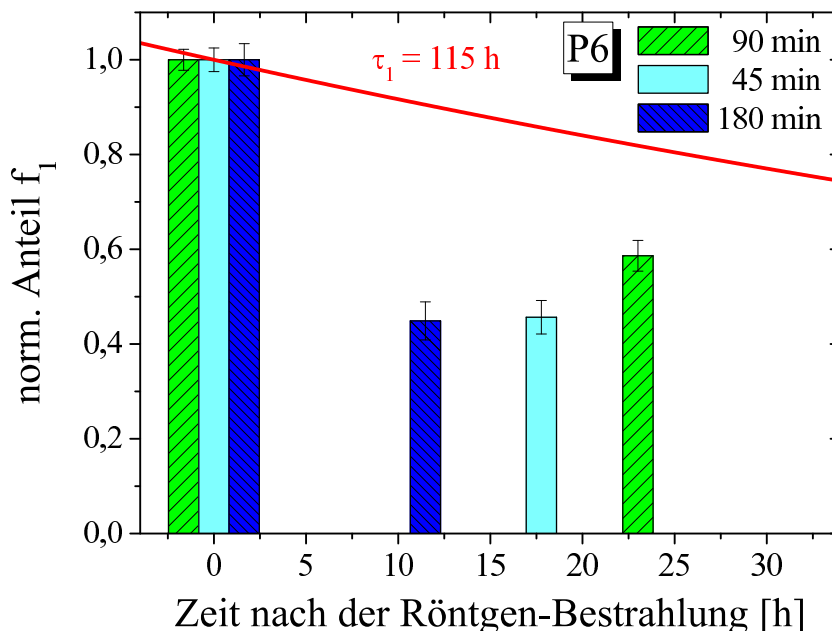


Abbildung 6.22: Anteil f_1 vor und nach der Bestrahlung mit 40 keV Röntgenstrahlung, normiert auf den Betrag nach Anlassen bei 850 °C. Die durchgezogene Linie stellt die Abnahme des Anteils mit der Zeitkonstante $\tau_1 = 115$ h dar.

6.6 Gasbeladung

In einer weiteren Versuchsreihe wurde geprüft inwiefern der Defekt von Wasserstoff beeinflusst werden kann. Dazu wurde eine Probe CaF_2 P13 für zwei Stunden einer Wasserstoff-Gasentladung ausgesetzt. Während der Beladung betrug die Temperatur der Probe $100\text{ }^\circ\text{C}$. Vor und nach der Beladung wurde die Probe wieder bei Raumtemperatur vermessen. Abbildung 6.23 zeigt das PAC-Spektrum einer mit Wasserstoff beladenen Probe (oben). Nach dem Anlassen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ in der RTA befinden sich 22% der Sonden in der Umgebung f_1 und etwa 15% in der Umgebung f_3 .

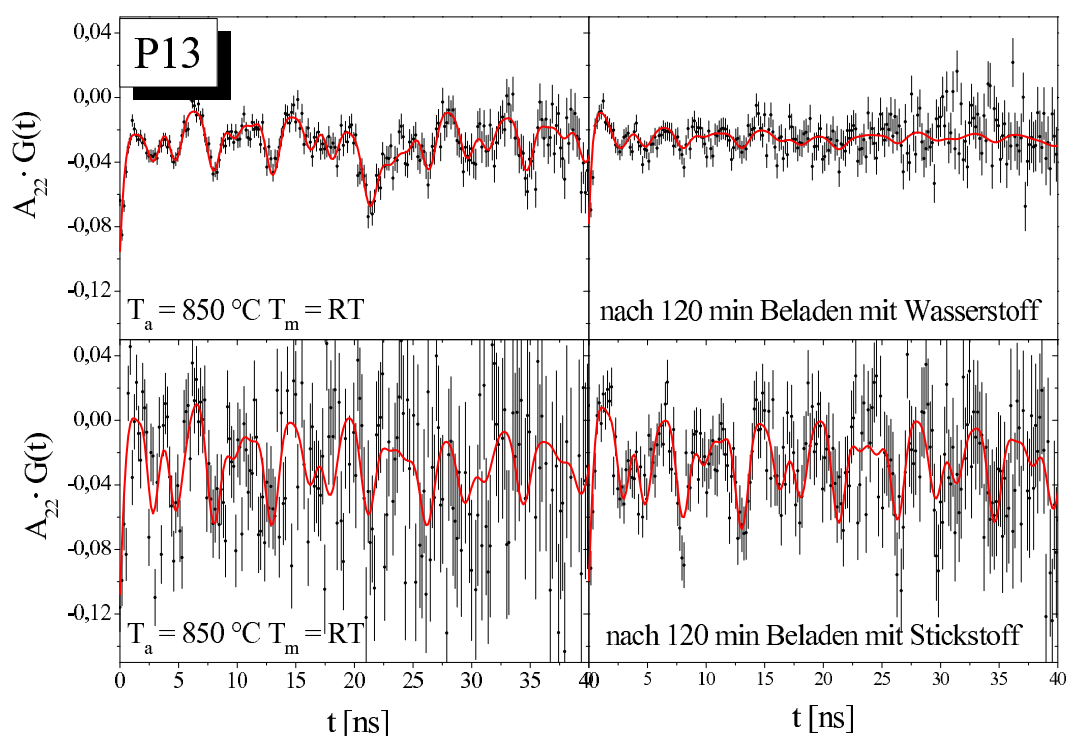


Abbildung 6.23: Oben: Die Probe P13 vor und nach dem Beladen mit Wasserstoff gemessen bei RT. Unten: Vor und nach dem Beladen mit Stickstoff.

Obwohl die Bedingungen beim Anlassen der Probe P13 in der RTA, im Vergleich zu den anderen Proben, nicht verändert wurden, taucht hier wieder der Anteil f_3 auf. Nach dem Beladen mit Wasserstoff gehen beide Anteile deutlich auf unter 10% zurück. Ein erneutes Anlassen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ führt nun allerdings wieder dazu, dass der Anteil f_3 ganz verschwindet. Stattdessen werden fast 50% der Sonden in der Umgebung f_1 beobachtet. Allerdings ist dieser große Anteil, aufgrund der schlechten Statistik der Messung, mit einem großen Fehler behaftet. Die Probe wurde anschließend in einer Stickstoff-Gasentladung, bei gleichen Bedingungen wie zuvor, mit Stickstoff beladen. Hier zeigt sich nur ein geringer Rückgang von f_1 , der im Rahmen der Fehler und unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit der Amplitude, nahezu vernachlässigbar ist.

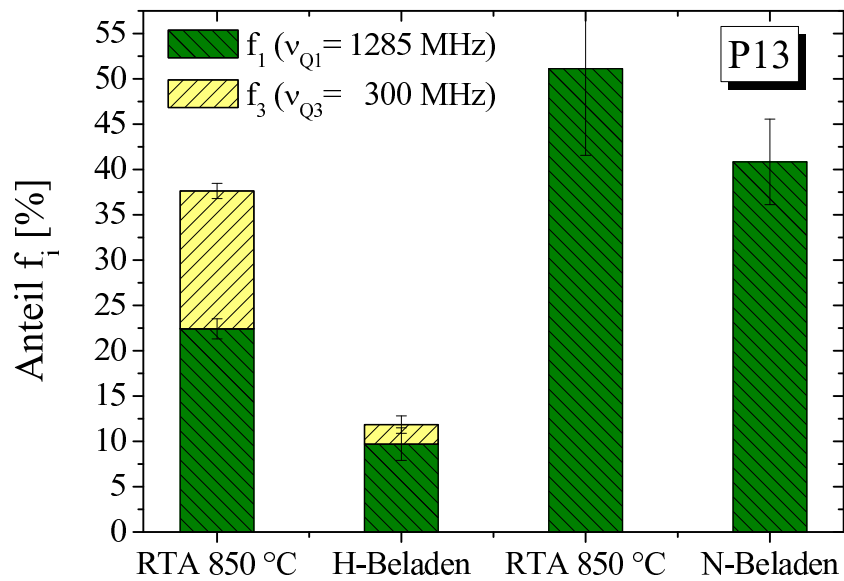


Abbildung 6.24: Der Anteil f_1 und f_3 der Probe P6 vor und nach dem Beladen mit Wasser- bzw. Stickstoff. Während eine Stickstoff-Gasentladung keinerlei Wirkung auf die Amplitude f_1 zeigt, geht diese bei einer Wasserstoffentladung um fast 75% zurück.

Abbildung 6.24 zeigt die Anteile f_1 und f_3 jeweils vor und nach dem Beladen mit Wasser- bzw. Stickstoff. Aufgrund der geringen Aktivität der Probe konnten keine weiteren Messungen durchgeführt werden.

6.7 Sauerstoff-Implantation

Sauerstoff spielt bei den Untersuchungen an CaF_2 eine besondere Rolle, da es, bedingt durch den Herstellungsprozess, immer in den Einkristallen vorhanden ist. So kommt es zur Bildung von Farbzentren, die besonders im DUV-Bereich die Transmission sehr stark herabsetzen. Um den Einfluss von Sauerstoff auf die hier beobachteten Defekte zu prüfen, wurde eine Probe nachträglich mit atomarem Sauerstoff dotiert. Bei der Probe P2 handelt es sich um hochreines CaF_2 , die Ausgangskonzentration von Sauerstoff sollte hier also äußerst gering sein. Die Sauerstoffdosis bei der Implantation betrug in etwa 1×10^{14} O/cm² und die Implantationsenergie 25 keV, um einen ausreichenden Überlapp mit dem Hf-Implantationsprofil zu erreichen. Die Probe wurde, wie bei der vorangegangenen Implantation mit ^{181}Hf , um 5° zur Strahlachse verkippt. Die Implantationsprofile von Hf und O sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Die Sauerstoffkonzentration beträgt durchschnittlich etwa 200 ppm im markierten Bereich.

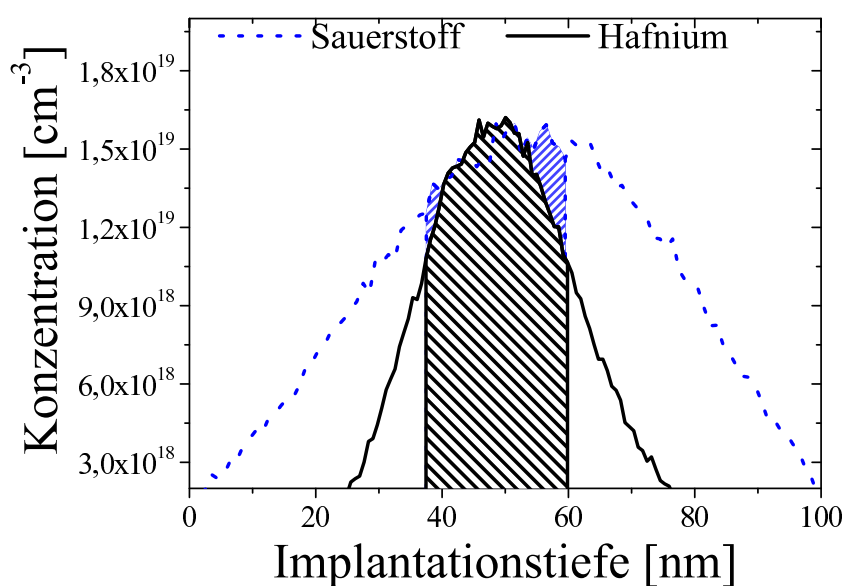


Abbildung 6.25: *Implantationsprofil von atomarem Sauerstoff und Hafnium in CaF_2 . Die Implantationsenergie des Sauerstoffs wurde mit 25 keV so gewählt, dass die Profile möglichst gut überlappen. Im markierten Bereich beträgt die Konzentration von Sauerstoff und Hafnium durchschnittlich 200 ppm.*

Die Probe P7 wurde bereits vor der Sauerstoff-Implantation bei 800°C in der RTA angelassen und bei RT vermessen. Hier zeigte sich ein Anteil der Sonden in der Umgebung f_1 von etwa 25% (Abb. 6.26)

Direkt nach der Implantation zeigt das PAC-Spektrum keine deutlichen Oszillationen, der Kristall ist durch die Implantation wieder stark geschädigt. Ein erneutes Anlassen bei $T_a = 800^\circ\text{C}$ stellt nahezu den Ausgangszustand wieder her. Die Anpassung der Störfunktion ergibt ebenfalls einen Anteil von $f_1 = 25\%$. Ein direkter

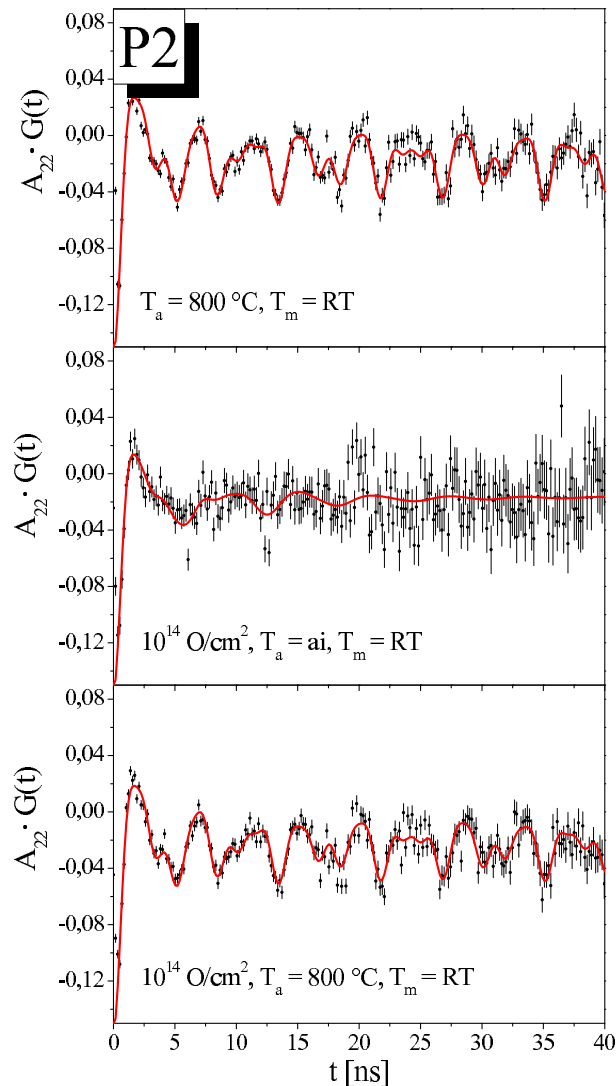


Abbildung 6.26: PAC-Spektren von einer mit Sauerstoff dotierten Probe CaF_2 (P2). Das erste Spektrum zeigt die Probe nach dem Anlassen bei 800 °C vor der Implantation. Es befinden sich etwa 25% der Sonden in der Umgebung f_1 . Nach der Implantation von atomarem Sauerstoff mit einer Energie von 25 keV und einer Dosis von 10^{14} at/cm^2 ist das Gitter stark gestört (mittleres Spektrum). Ein erneutes Anlassen der Probe bei 800 °C führt dazu, dass f_1 wieder auf den Ausgangswert steigt. Die Dotierung mit Sauerstoff zeigt also keinen messbaren Einfluss auf den Defekt f_1 .

Einfluss der Sauerstoffdotierung auf den beobachteten Anteil f_1 kann also nicht festgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls CaF_2 -Kristalle untersucht, bei denen die Dotierung mit Sauerstoff während Wachstumsphase durchgeführt wurde. Dabei wird in der Regel eine wohldefinierte Menge CaO der Schmelze beifügt. Es standen zwei verschiedene Dotierungen zur Verfügung, 10 ppm und 150 ppm. Die Angaben beziehen sich hier auf die zugefügte Menge CaO , der exakte Anteil von Sauerstoff im Kristall wurde nicht bestimmt. Auch bei diesen Proben zeigte sich kein systematischer Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration und den Anteilen $f_{1,2,3}$. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass bei den verschiedenen Proben nicht die gleiche Ausheilprozedur angewandt werden konnte. Ein direkter Vergleich der Amplituden f_1 gemessen bei RT für die verschiedenen Proben ist so nicht möglich.

6.8 Orientierungsmessungen

Für den axialsymmetrischen Anteil f_2 wurden PAC-Messungen durchgeführt, um die Anordnung der EFG-verursachenden Defekte relativ zur Probe näher zu untersuchen. So sollte geprüft werden, ob es sich hierbei um einen Punktdefekt handelt, der sich in nächster Position zur Sonde ^{181}Hf substitutionell auf einem Gitterplatz befindet oder ob er interstitiell in den Kristall eingebaut ist. Dazu wurde die einkristalline Probe P13 in einem provisorischen Probenhalter (Abb. 6.27) auf Temperaturen $T_m \approx 250\text{ °C}$ gebracht und unter verschiedenen Orientierungen der Kristallachsen zum Detektorsystem vermessen. Die Probe wurde in Kupferfolie eingewickelt und auf einen LötKolben mit eigener Temperaturregelung, montiert. Um den Wärmefluss und die Konvektion besser zu kontrollieren, wurde der LötKolben mittels eines Glasrohres abgeschirmt. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Thermoelement Typ K bestimmt. Mit dieser einfachen Konstruktion konnten nun Temperaturen bis 400 °C relativ konstant über mehrere Stunden an der Probe erreicht werden. Dieser Aufbau besitzt jedoch den Nachteil, dass die Probe einen großen Temperaturgradienten aufweist, der teilweise bis 50 °C betragen kann. Ebenfalls ist eine exakte Positionierung der Probe in dieser Konstruktionsweise nicht möglich.

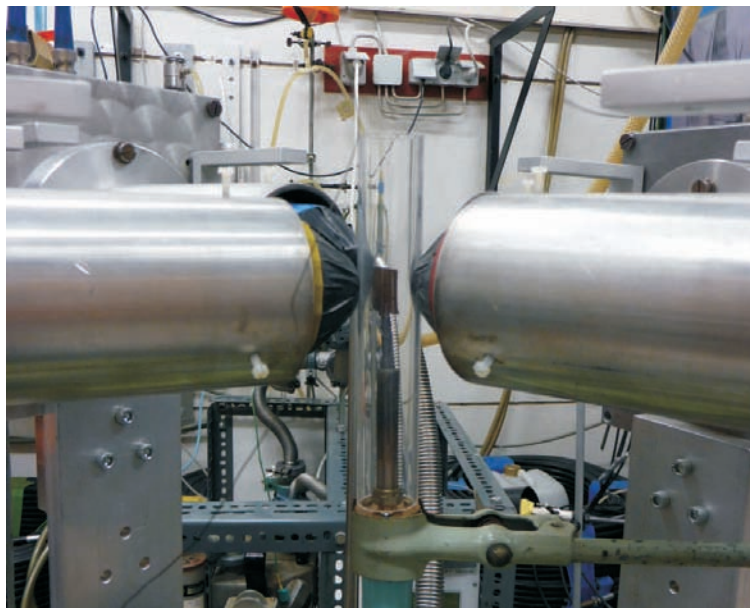


Abbildung 6.27: Aufbau des Probenhalters für die Orientierungsmessungen an CaF_2 Probe P13. Die Probe ist in Kupferfolie eingewickelt und auf einen LötKolben mit eigener Temperaturregelung montiert. Wärmefluss und Konvektion werden durch ein Glasrohr besser kontrolliert.

Da zunächst nur die $\langle 111 \rangle$ -Achse des Kristalls als Oberflächennormale bekannt ist, ist es notwendig, eine weitere Kristallachse zu bestimmen. Hierzu wurde mit einer *DIFFRACTIS 582* ein Lauebild des Einkristalls aufgenommen. Dabei wurde

eine Wolfram-Kathode (30 keV, 30 mA, für 4 min) verwendet. Das Bild wurde in Rückstreurichtung auf einem Polaroidfilm abgebildet. Abbildung 6.28 zeigt das Lauebild der Probe P13. Es zeigt sich das typische Beugungsmuster einer Fluorit-Struktur in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die dreizählige Symmetrie ist deutlich zu erkennen. Durch den Vergleich mit berechneten Beugungsmustern konnten weitere Kristallachsen identifiziert werden. Es stellte sich heraus, dass die Längskanten der Probe P13 entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung des fcc-Calcium-Untergitters orientiert sind (Abb. 6.28 gestrichelte Linien). Die Probe stand während der Aufnahme nicht senkrecht, so dass das Beugungsmuster auf dem Bild gedreht erscheint.

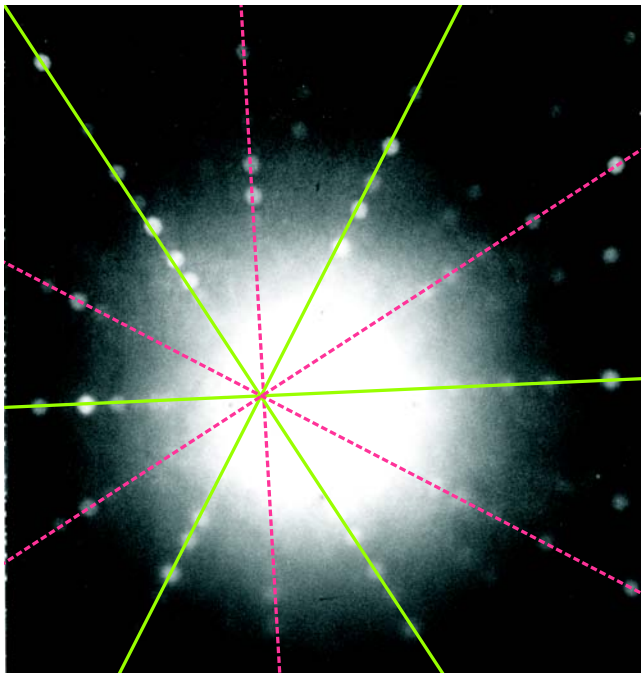


Abbildung 6.28: Lauebild von CaF_2 Probe P13, aufgenommen mit einem DIFFRACTIS 582-Spektrometer der Firma ENRAF NONIUS (Delft) mit einer Wolfram-Röntgenröhre (30 keV, 30 mA, 4 min). Die Strahlachse ist parallel zur $\langle 111 \rangle$ -Oberflächennormale des Einkristalls. Rot (gestrichelte Linien) eingezeichnet sind die drei Symmetrieachsen, grün (durchgezogene Linien) die $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen.

Die Probe wurde so positioniert, dass die Probenormale $\langle 111 \rangle$ auf den grünen Detektor weist und die $\langle 110 \rangle$ -Achse senkrecht auf der Detektorebene steht. Die Detektoren wurden so angeordnet, dass sie im Winkel $70,5^\circ/109,5^\circ$ zueinander stehen. In dieser Geometrie ist jeder Detektor entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Achse ausgerichtet. Es können nun mehrere Detektorkombinationen zur Bildung eines R-Wertes herangezogen werden, wodurch der statistische Fehler reduziert wird. Eine Simulation der Störfunktion $G(t)$ (Abb. 6.29) zeigt, dass ein Defekt auf nächster Nachbarposition (NN) im Fluor-Untergitter von einem NN-Defekt im Calcium-Untergitter sehr gut zu unterscheiden ist. Gleiches gilt für einen interstitiellen Defekt, der sich im Zentrum der leeren Fluorwürfel befinden würde.

Die Auswertung der aufgenommenen Lebensdauer-Spektren zeigte jedoch, dass die verschiedenen Detektorkombinationen nicht äquivalent sind, wie erwartet wurde. Ursache hierfür ist vermutlich eine nicht korrekte Orientierung des Einkristalls. So gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, den Kristall mit der $\langle 111 \rangle$ -Oberfläche auf einen Detektor und der $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Detektorebene zu orientieren. In der hier vorliegenden Variante befinden sich die Detektoren Blau und Rot nicht

entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Kristallachse und sind somit nicht äquivalent zu den Detektoren Grün und Gelb. Abbildung 6.30 zeigt die wahrscheinliche Orientierung der Probe P13 bezüglich des Detektorsystems. Der Kristall ist also um 180° um die Oberflächennormale verdreht. Eine Auswertung der Daten ist hier trotzdem möglich, allerdings können nur 4 der 12 Spektren zur Bildung der Winkelkorrelation herangezogen werden. Die Statistik ist dadurch geringer, qualitativ lassen sich aber die gleichen Aussagen treffen.

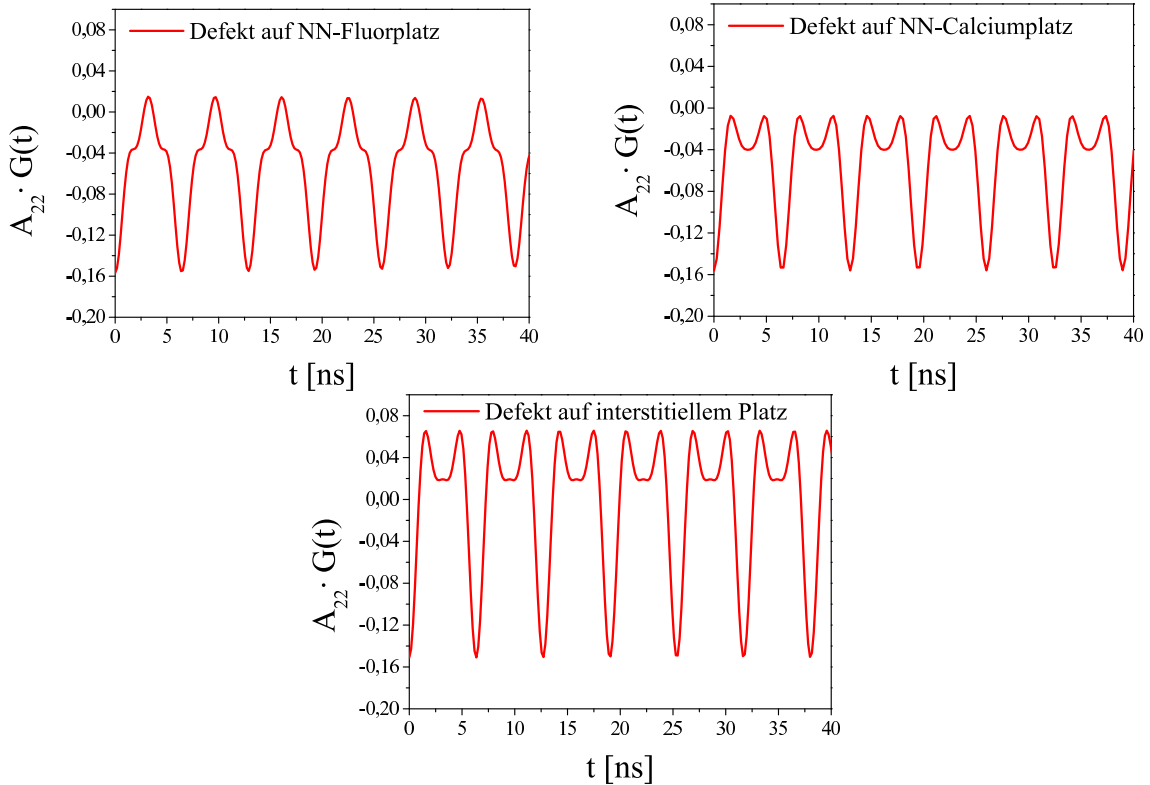


Abbildung 6.29: Simulation der Störfunktion $G(t)$ für einen Defekt auf einem nächsten Nachbar (NN) - Platz im Fluor- und Calcium-Untergitter und auf einem interstitiellen Platz unter vorgegebener Orientierung des Kristalls. Dabei weist die $\langle 111 \rangle$ -Achse auf den Start-Detektor und die $\langle 110 \rangle$ -Achse steht senkrecht zur Detektorebene.

Geht man von der Annahme aus, dass sich der Defekt auf einem NN-Fluorplatz befindet, so muss der EFG entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Achse orientiert sein. Dies könnten zum einen Farbzentren, also in einer Fluorleerstelle eingefangene Elektronen, oder aber substitutioneller Sauerstoff als O^{2-} -Ion sein. Beides kann einen ladungskompensierenden Defekt darstellen, der einen axialsymmetrischen EFG erzeugen würde. Da diese Messmethode nicht sensitiv auf das Vorzeichen des Feldgradienten ist, gibt es so vier äquivalente Positionen. Die Winkel ϕ und θ bezüglich der Start-Detektoren sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. ϕ ist dabei der Winkel zwischen Start-Detektor und der Projektion der EFG-Achse auf die Detektorebene, θ ist der Winkel zwischen EFG-Achse und Detektorebene. In das Fitprogramm *NIGHTMARE* wurden

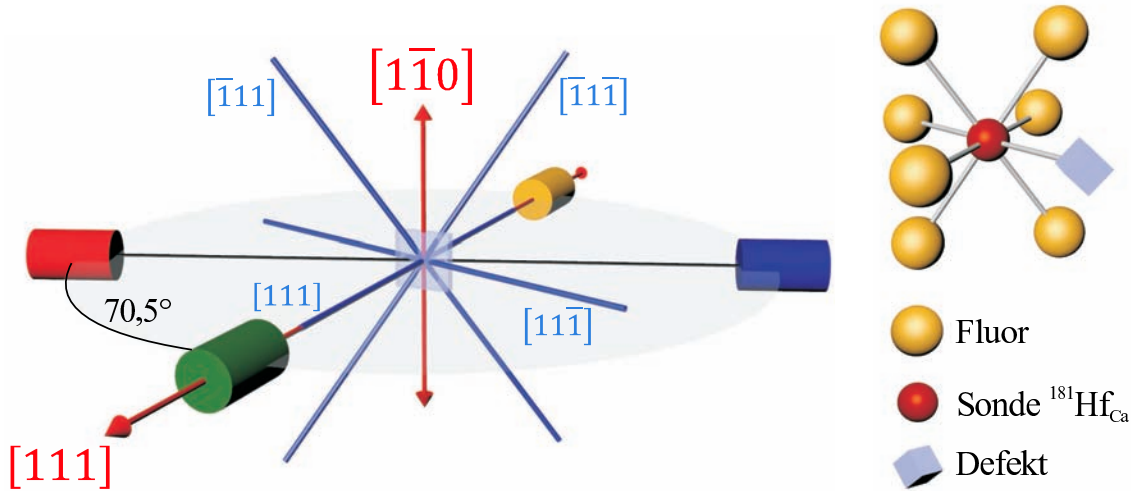


Abbildung 6.30: Lage der $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen im Detektorsystem (l.) für die Orientierungsmessung an der Probe P13. Für ^{181}Hf auf einem substitutionellen Ca-Platz befinden sich die NN-Fluoratome entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achsen (r).

die Winkel θ und ϕ_{eff} übernommen und während der Anpassung der Störfunktion festgehalten. Die Orientierung der Probe ist durch den provisorischen Probenhalter nur ungenau möglich. Daher mag das Festhalten der Winkel an dieser Stelle als falsch erscheinen. Diese Vorgehensweise ist jedoch gerechtfertigt, da ansonsten zu viele freie Parameter in die Anpassung der Störfunktion eingehen. Die Winkel der Feldgradienten können in der Fitroutine nur unabhängig voneinander angepasst werden, was auf den hier untersuchten Fall nicht zutrifft.

GRÜNGELB				ROTBLAU			
V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ	V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ
$[111]$	0°	0°	0°	$[111]$	$70,5^\circ$	$70,5^\circ$	0°
$[11\bar{1}]$	$70,5^\circ$	$70,5^\circ$	0°	$[11\bar{1}]$	141°	39°	0°
$[\bar{1}11]$	$125,7^\circ$	$54,7^\circ$	$54,7^\circ$	$[\bar{1}11]$	$196,2^\circ$	$16,2^\circ$	$54,7^\circ$
$[\bar{1}\bar{1}1]$	$305,7^\circ$	$54,7^\circ$	$54,7^\circ$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$376,2^\circ$	$16,2^\circ$	$54,7^\circ$

Tabelle 6.7: Winkel ϕ und θ der vier möglichen Positionen eines NN-Defektes im Fluor-Untergitter ($\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen) für die in Abbildung 6.30 dargestellte Geometrie. ϕ ist dabei der Winkel zwischen Start-Detektor und der Projektion der V_{zz} -Achse auf die Detektorebene, θ ist der Winkel zwischen V_{zz} -Achse und Detektorebene. ϕ_{eff} und θ sind die Parameter, die in das Fitprogramm NIGHTMARE übernommen wurden.

Für einen Defekt auf einen nächsten Nachbarplatz im Calcium-Untergitter gibt es nun sechs verschiedene Positionen. Diese sind entlang der Flächendiagonalen $\langle 110 \rangle$ des fcc-Calciumgitters orientiert. Ein möglicher Defekt ist hier z.B. eine Calcium-

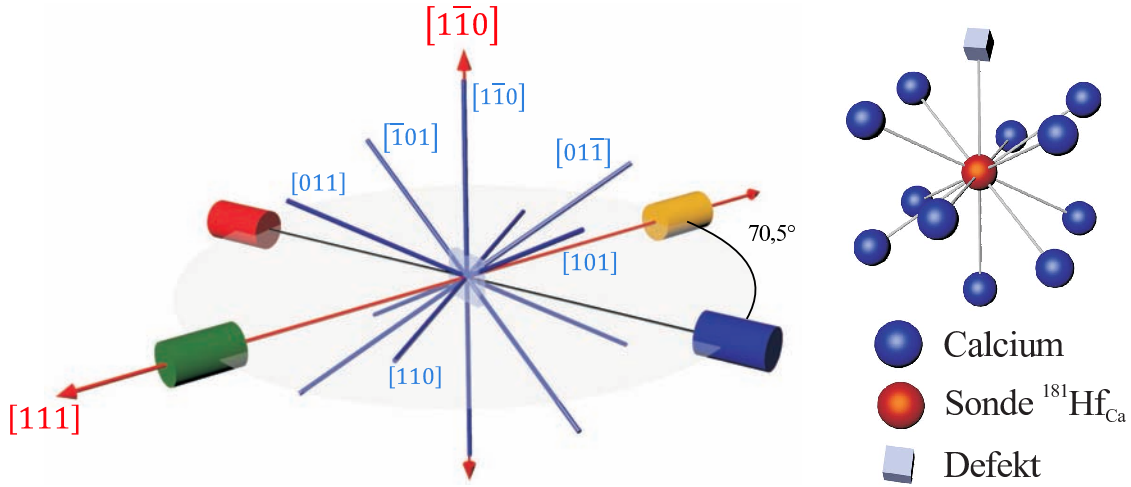


Abbildung 6.31: Lage der $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen im Detektorsystem (l.) für die Orientierungsmessung an der Probe P13. Für ^{181}Hf auf einen substitutionellen Ca-Platz befinden sich die NN-Calciumatome entlang der $\langle 110 \rangle$ -Achsen (r.).

leerstelle in nächster Nachbarschaft zur Sonde. Diese könnte zur Ladungskompensation des vierwertigen Hafniums dienen. Abbildung 6.31 zeigt die Orientierung der $\langle 110 \rangle$ -Achsen bezüglich der Detektoren. Die Winkel ϕ und θ sind in Tabelle 6.8 zusammengestellt.

GRÜNGELB				ROTBLAU			
V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ	V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ
$[110]$	35,3	35,3°	0°	$[110]$	105,8°	74,2°	0°
$[1\bar{1}0]$	0°	0°	90°	$[1\bar{1}0]$	0°	0°	90°
$[01\bar{1}]$	90°	90°	30°	$[01\bar{1}]$	160,5°	19,5°	30°
$[101]$	160,5°	19,5°	30°	$[101]$	230,5°	50,5°	30°
$[\bar{1}01]$	270°	90°	30°	$[\bar{1}01]$	340,5°	19,5°	30°
$[011]$	340,5°	19,5°	30°	$[011]$	410,5°	50,5°	30°

Tabelle 6.8: Winkel ϕ und θ der sechs möglichen Positionen eines NN-Defektes im Calcium-Untergitter ($\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen) für die in Abbildung 6.31 dargestellte Geometrie bezogen auf den grünen bzw. roten Detektor.

Die Ladungskompensation trivalenten Seltener Erden in CaF_2 geschieht meist durch ein interstitielles Fluorion. Dieses befindet sich im Zentrum eines der leeren Fluorwürfel, die direkt an das SE-Ion angrenzen [BAKE68]. Ein so hervorgerufener Feldgradient ist ebenfalls axialsymmetrisch ($\eta = 0$) und V_{zz} wäre in einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert. Somit ist ein interstitieller Defekt ebenfalls ein Kandidat für den Anteil f_2 . In Abbildung 6.32 ist die entsprechende Orientierung der $\langle 100 \rangle$ -Achsen für den hier untersuchten Fall dargestellt.

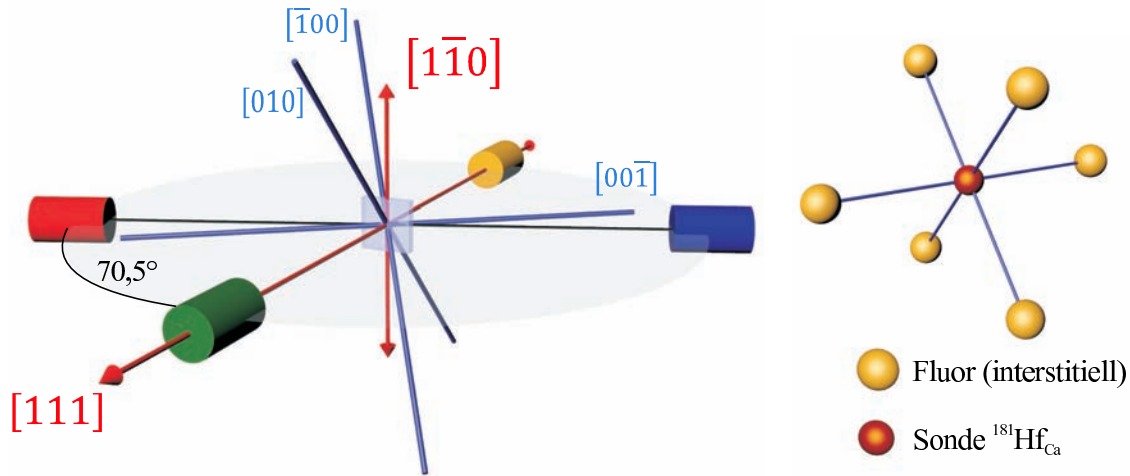


Abbildung 6.32: Lage der $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen im Detektorsystem (l.) für die Orientierungsmessung an der Probe P13. Für ^{181}Hf auf einem substitutionellen Ca -Platz befinden sich die interstitiellen Fluorionen entlang der $\langle 100 \rangle$ -Achsen.

GRÜNGELB				ROTBLAU			
V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ	V_{zz} -Achse	ϕ	ϕ_{eff}	θ
[010]	$35,3^\circ$	$35,3^\circ$	45°	[010]	$105,8^\circ$	$74,2^\circ$	45°
[00 $\bar{1}$]	$125,3^\circ$	$54,7^\circ$	0°	[00 $\bar{1}$]	$195,8^\circ$	$15,8^\circ$	0°
[$\bar{1}00$]	$215,3^\circ$	$35,3^\circ$	45°	[$\bar{1}00$]	$285,8^\circ$	$74,2^\circ$	45°

Tabelle 6.9: Winkel ϕ und θ der drei möglichen Positionen eines interstitiellen Fluorions ($\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen) für die in Abbildung 6.32 dargestellte Geometrie.

Die Simulation der Störfunktionen $G(t)$ in Abbildung 6.29 wurde mit den Winkeln der Detektorkombination GRÜN-GELB durchgeführt. Für die Kombination ROT-BLAU zeigt die Simulation hier keine deutlichen Unterschiede zwischen einem Defekt in NN-Fluor- und NN-Calcium-Position.

Abbildung 6.33 zeigt die PAC-Spektren der Probe P13 für die beiden verschiedenen Detektorkombinationen ROT-BLAU und GRÜN-GELB. Es wurde dabei jeweils das Modell eines Defektes in NN-Position im Fluor- bzw. Calcium-Untergitter und das eines interstitiellen Defektes an die Daten angepasst. Der Anteil f_2 beträgt bei der Probe etwa 25%. Die ersten 8 ns werden noch stark vom gestörten Anteil f_g beeinflusst und wurden daher bei der Anpassung der Störfunktion nicht berücksichtigt. Für die Kombination ROT-BLAU zeigt sich kein Unterschied zwischen den Modellen für einen NN-Calcium- und einen NN-Fluordefekt. Beide beschreiben in etwa den Verlauf der beobachteten Anisotropie. Die Anpassung der Störfunktion für das Modell eines interstitiellen Defektes weist keine Übereinstimmung mit den Beobachtungen auf.

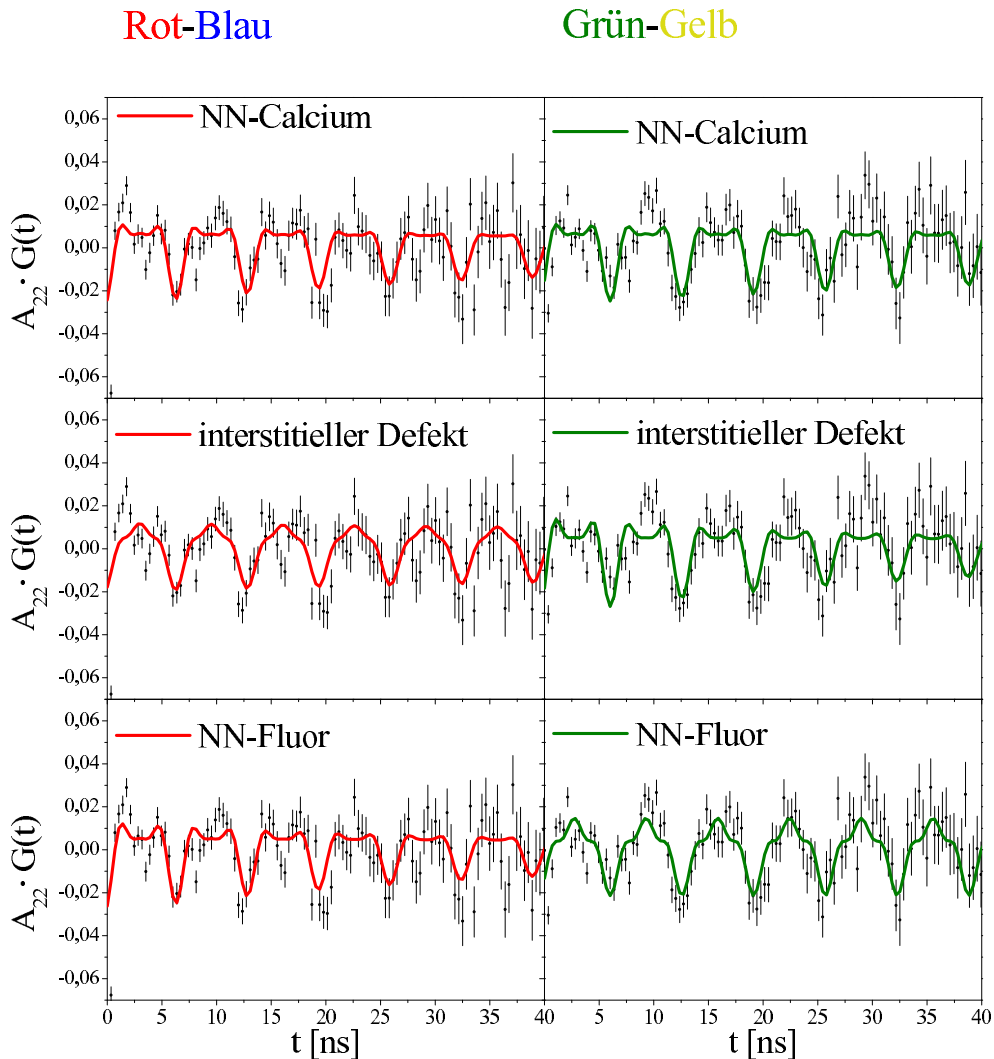


Abbildung 6.33: PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 P13 (einkristalline Probe) gemessen bei $T \approx 250$ °C. Für diese Messung standen die Detektoren in einem Winkel von $109,5^\circ/70,5^\circ$ zueinander. Die Anpassung der Störfunktion für das Modell eines Defektes in NN-Fluorposition zeigt die beste Übereinstimmung in beiden Orientierungen.

Bei der Kombination GRÜN-GELB zeigt die Anpassung des Modells eines Defektes im Fluor-Untergitter eine deutlich bessere Übereinstimmung als die der beiden anderen Defekte. Die Hauptkomponente V_{zz} des Feldgradienten f_2 ist also entlang der $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen orientiert. Die Ursache hierfür kann zum einen in der nicht konstanten Proben temperatur liegen. Aufgrund der geringen Aktivität und des großen Abstands zwischen Detektoren und der Probe betrug die Messzeit etwa 70 Stunden. So sind Schwankungen der Temperatur bei diesem einfachen Messaufbau zu erwarten. Die Temperatur ist ebenfalls nicht konstant über die gesamte Probe, da der LötKolben eine relativ kleine Heizfläche besitzt. Zum anderen konnte die Probe nicht exakt orientiert werden.

6.9 Diskussion und Zusammenfassung

Aus den RBS-Channeling-Messungen ist bekannt, dass sich bereits nach der Implantation ca. 90% der Hf-Sonden auf einem substitutionellen Ca-Gitterplatz befinden. Durch die Implantationsschäden ist die Umgebung der Sonden jedoch massiv gestört. Das Auftreten einer wohldefinierten Defektfrequenz bei einigen Proben direkt nach der Implantation bei Raumtemperatur hängt unmittelbar mit den Implantationsbedingungen zusammen. Eine Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung, insbesondere vom Sauerstoffgehalt, konnte nicht beobachtet werden. Der Implantationswinkel scheint hier eine besondere Rolle zu spielen. Dieser kann auch während einer Implantationsreihe stark von Probe zu Probe abweichen, da er immer neu eingestellt werden muss. Auch kann es bereits bei der Probenpräparation zu einer Abweichung kommen. Die Proben werden im Probenhalter auf der Rückseite durch ein Aluminiumklebeband fixiert. Da die einzelnen Kristalle durch Spalten hergestellt werden, besitzen die Oberflächen Unebenheiten, insbesondere Stufen. Die zu implantierende Oberfläche wurde zwar so gewählt, dass sie ein möglichst ebenes Profil besitzt, für die Rückseite konnte jedoch darauf keine Rücksicht genommen werden. So kann es zu einem Verkippungswinkel kommen, da die Probe nicht eben auf dem Klebeband aufliegt.

Werden die Sonden unter einem Winkel von $\approx 0^\circ$ zur Probenoberflächennormalen implantiert, kann der Gitterführungseffekt ausgenutzt werden. Dieser sorgt dafür, dass die Sondenatome tiefer in den Kristall eindringen können und dadurch auch weiter verteilt sind. Das Implantationsprofil besitzt eine größere Breite und weist eine Abweichung von der erwarteten symmetrischen Gaußverteilung auf. Die Implantationsschäden sind ebenfalls geringer, da auch diese über einen größeren Bereich verteilt sind. Ist nun der Verkippungswinkel durch die Probenpräparation groß genug, tritt keine Gitterführung mehr auf. Die Defektdichte in der Sondenumgebung ist nun wieder größer. Es können sich hier leichter einheitliche Sonden-Defekt-Komplexe, der sogenannte korrelierte Schaden, bilden. Die Bindungsenergie dieser Komplexe ist aber gering, und sie lösen sich bereits bei Anlasstemperaturen von $T_a = 300^\circ\text{C}$ auf. Hier zeigt sich nun für die verschiedenen Proben ein einheitliches Bild einer vollständig gestörten Sondenumgebung.

Das Auftreten des Defektes f_3 mit einer QI-Kopplungskonstante $\nu_{Q3} = 300$ MHz bei einer Anlasstemperatur von etwa $T_a \approx 500^\circ\text{C}$ konnte nicht bei allen Proben beobachtet werden, da dieser Defekt nur in einem schmalen Temperaturfenster auftritt. Die Stärke des Feldgradienten ist, verglichen mit den anderen hier beobachteten Defekten, etwa 3 bis 4 mal geringer. Der Defekt, der diesen EFG erzeugt, muss also weiter von der Sonde entfernt sein, da die Stärke des Feldgradienten mit der dritten Potenz der Entfernung zwischen Sonde und Defekt abnimmt. Die Gitterabstände eines Sondenatoms auf einem Ca-Platz zu seinen nächsten Nachbaratomen (NN) betragen für Hf-F 0,237 nm und für Hf-Ca 0,386 nm. Ein gleich geladener Defekt auf einem NN-Calciumplatz erzeugt dann gemäß der $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit einen 4,3 mal kleineren Feldgradienten als ein Defekt auf einem NN-Fluorplatz. So kann ein

Hf^{4+} -Ion auf einem Ca-Gitterplatz zur Ladungskompensation durch eine Leerstelle im Ca-Untergitter (V_{Ca}) in nächster Nachbarschaft stabilisiert werden. Diese sind durch die Implantationsschäden in ausreichender Zahl vorhanden. Mit steigender Anlasstemperatur werden die Leerstellen aber nun sukzessive wieder durch Ca-Ionen besetzt, da die Bildungsenergie eines Kationen-Frenkelpaares mit 8 eV relativ groß ist. Daher verschwindet dieser Defekt bei hohen Temperaturen T_a . Die Hafniumsonden gehen nun zur Stabilisierung einen anderen Defektkomplex ein. Sind die durch die Implantation hervorgerufenen Gitterschäden gering, können sich nicht genug Kationen-Frenkelpaare bilden. Somit stehen weniger Calciumleerstellen zur Bildung des Defektes f_3 zur Verfügung, und dieser kann während des Anlassprogramms nicht beobachtet werden.

Bereits bei Anlasstemperaturen von $T_a = 600 \text{ °C}$ tritt der Defekt f_1 auf. Dieser zeichnet sich durch eine sehr schmale Verteilung des EFG ($\delta_1 \ll 1\%$) und einen Asymmetrieparameter von $\eta_1 = 0,43$ aus. Der Anteil der Sonden, die diesem Feldgradienten ausgesetzt sind, steigt bei Anlasstemperaturen von $T_a = 850 \text{ °C}$ auf bis zu 60% an. Auch hierbei zeigt sich keine klar definierte Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. Insbesondere scheint die Sauerstoffkonzentration keinen Einfluss auf die Amplitude von f_1 zu haben. Die Unterschiede der Größe des Anteils f_1 von Probe zu Probe hängt auch hier in erster Linie von der Schädigung des Gitters bei der Implantation ab.

Im Gegensatz zu den anderen hier beobachteten Feldgradienten weist f_1 eine Abweichung von der Axialsymmetrie auf. Diese wird häufig beobachtet, wenn zwei oder mehr Defekte an die Sonde angelagert sind. Ebenso ist es möglich, dass die Erniedrigung der Symmetrie durch eine Verschiebung der Sonde vom substitutionellen Gitterplatz erzeugt wird. So stabilisieren sich Defekt-Komplexe oft durch die Relaxation ihrer Konstituenten.

Bei hohen Messtemperaturen tritt der zweite Defekt f_2 in Erscheinung. Die Stärke des zugehörigen Feldgradienten ist etwa 30% geringer als die von f_1 und er ist axialsymmetrisch. Die Verteilung des Feldgradienten ist bei Temperaturen um $T_m = 200 \text{ °C}$ ebenfalls sehr gering ($\delta_2 \ll 1\%$). Sie steigt aber mit der Messtemperatur an, und bereits bei 450 °C kann keine einheitliche WW mehr beobachtet werden. Im Bereich von RT bis 200 °C findet der Übergang der Sonden von der Umgebung f_1 in die Umgebung f_2 statt. Der Anteil f_g der Sonden in einer vollständig gestörten Sondenumgebung bleibt dabei konstant. Man kann also davon ausgehen, dass der Defektkomplex, der die Sonde bei Raumtemperatur stabilisiert, bei $T_m = 200 \text{ °C}$ in eine andere Konfiguration übergeht, die sich insbesondere durch Änderung der Symmetrie unterscheidet. Axialsymmetrische Feldgradienten können z.B. durch einzelne Punktdefekte in der Sondenumgebung hervorgerufen werden. Durch die Orientierungsmessungen konnte gezeigt werden, dass der Defekt f_2 sich vorzugsweise entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achsen zur Sonde anordnet. Er ist also gleich orientiert wie die NN-Fluorionen des Sondenions auf einem substitutionellen Gitterplatz. Die Stärke beider Feldgradienten geht mit steigender Messtemperatur zurück. Dies lässt sich mit der Gitterexpansion zumindest qualitativ erklären. Im Folgenden sollen nun drei möglichst einfache Komplexvarianten für f_1 bzw. f_2 näher diskutiert werden.

Modell A: Interstitieller Fluor

Die Stabilisierung trivalenter Seltener Erden in Calcium geschieht häufig über ein interstitielles Fluorion, das sich im angrenzenden leeren Fluorwürfel befindet [BAKE68]. Ein tetravalentes Hafnium benötigt allerdings zur Ladungskompensation zwei interstitielle Fluorionen. Besetzt jedes dieser Fluorionen einen der nächsten leeren Fluorwürfel, gibt es zwei nichtäquivalente Anordnungen. Befinden sich die Sonde und die beiden Fluorionen entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung (siehe Abbildung 6.34 Position 1-3), ist der am Ort der Sonde hervorgerufene Feldgradient axialsymmetrisch. Im anderen Fall, jeweils ein Fluorion an Position 1 und 2, weist der EFG am Sondenort ebenfalls eine axialsymmetrische Symmetrie auf ($\eta = 0$). Um die beobachtete Abweichung von der Axialsymmetrie für den Anteil f_1 in diesem Modell erklären zu können, ist eine Gitterplatzrelaxation der beteiligten Ionen notwendig.

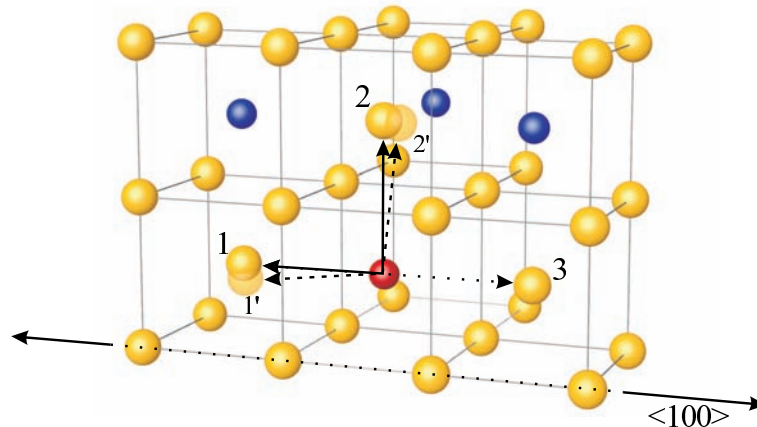


Abbildung 6.34: *Modell A: Zur Ladungskompensation des vierwertigen Hf-Sondenions dienen zwei interstitielle Fluorionen im Zentrum der nächsten leeren Fluorwürfel. Die Anordnung 1-3 erzeugt ebenso wie die Anordnung 1-2 einen axialsymmetrischen EFG am Sondenort. Um den beobachteten nichtaxialsymmetrischen Anteil f_1 mit $\eta_1 = 0,43$ zu erklären, ist es notwendig, dass die Zwischengitterionen relaxieren (Position 1'-2').*

In der Variante, in der die Fluor-Zwischengitterionen und die Sonde entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung angeordnet sind, würde eine Relaxation der Konstituenten ebenfalls in dieser Richtung geschehen. Dies ändert zwar den Betrag des Feldgradienten, aber nicht die Symmetrie. Der EFG wäre immer noch axialsymmetrisch.

In der anderen Konstellation jedoch würde eine geringe Relaxation der interstitiellen Fluorionen den Asymmetrieparameter η stark ändern. Aufgrund der Ladung der interstitiellen Ionen stoßen sie sich gegenseitig ab, und eine gewisse Relaxation ist sogar zu erwarten. Bereits bei einer Änderung des Abstandes der Ionen von 1% sagt das Punktladungsmodell bereits einen Asymmetrieparameter von $\eta = 0,45$ voraus. So könnte der Anteil f_1 mit $\eta_1 = 0,43$ durch eine relaxierte Position der Fluorionen 1' und 2' hervorgerufen werden. Bei Erhöhung der thermischen Energie können die Fluorionen nun wieder den perfekten Zwischengitterplatz einnehmen, wodurch ein

axialsymmetrischer Feldgradient am Sondenort erzeugt wird. Der Wechsel zwischen relaxierter Position und der Position auf regulären Zwischengitterplätzen kann so das beobachtete Verhalten von f_1 und f_2 bei steigender Messtemperatur T_m erklären. Ebenso ist es möglich, dass der axialsymmetrische Anteil f_2 durch den Platzwechsel der Zwischengitterionen in eine Anordnung entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung hervorgerufen wird (Position 1-3). Der Feldgradient ist hier allerdings doppelt so groß wie in der Position 1-2 und wäre somit ebenfalls größer als der Feldgradient des Anteils f_1 . Dies steht im Widerspruch zu den Messungen. Durch die Orientierungsmessungen wurde bestätigt, dass die V_{zz} -Komponente des EFG, der dem Anteil f_2 zugeschrieben wird, in Richtung der Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$ ausgerichtet ist. Die durch zwei interstitielle Fluorionen möglichen Anordnungen mit axialsymmetrischen Feldgradienten 1-2 und 1-3 erfüllen diese Bedingung jedoch nicht.

Modell B: substitutioneller Sauerstoff

Eine weitere Möglichkeit, die zusätzliche Ladung höher valenter Kationen in CaF_2 zu kompensieren, ist substitutioneller Sauerstoff. Dies wurde ebenfalls für Seltene Erden in Calciumfluorid beobachtet [JACO80]. Im diesem Modell wird die Ladungskompensation und Stabilisierung der Sonde Hafnium durch zwei substitutionelle Sauerstoffionen auf NN-Fluorgitterplätzen erzeugt. Auch hier können sich die Konstituenten in zwei nichtäquivalenten Konfigurationen anordnen. Ist die Verbindungslinie der beiden Sauerstoffionen eine $\langle 110 \rangle$ - bzw. eine $\langle 100 \rangle$ -Achse, so weist der zugehörige Feldgradient einen Asymmetrieparameter von $\eta = 1$ auf. Die Stärke des EFG ist in beiden Orientierungen ebenfalls gleich und somit sind sie für die Messungen als äquivalent anzusehen. Um den beobachteten Asymmetrieparameter des Anteils f_1 mit $\eta_1 = 0,43$ erklären zu können, müssen die Konstituenten dieses Komplexes wieder relaxieren. Aufgrund der Ladung der Sauerstoffionen ist dies auch hier zu erwarten. In der anderen Konfiguration befinden sich Sonde und beide Sauerstoffionen entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Der so erzeugte EFG ist wieder axialsymmetrisch. Symmetrie und Orientierung stimmen hier also mit den Beobachtungen für Anteil f_2 überein. Allerdings ist der so erzeugte Feldgradient wieder doppelt so groß wie in der nicht axialsymmetrischen Anordnung.

In allen Messungen konnte keine eindeutige Abhängigkeit der beobachteten Defektanteile vom Sauerstoffgehalt der Proben beobachtet werden. Insbesondere die zusätzliche Implantation von Sauerstoff zeigte keine Veränderung der Anteile f_1 und f_2 . Allerdings zeigen die Messungen auch, dass die gebildeten Defekt-Komplexe bis hin zu hohen Temperaturen sehr stabil sind. Die Sauerstoffaffinität von Hafnium wäre also groß genug, damit sich alle Sonden während der relativ langen Anlassphasen von 15 min mit dem vorhandenen Sauerstoff der Proben zu stabilen Komplexen zusammenfinden. Die Konzentration der Hafniumsonden beträgt lokal einige Promille, auf die Probe bezogen jedoch nur wenige ppb (part per billion). Durch das Kristallwachstum ist immer eine geringe Konzentration Sauerstoff im Material vorhanden. Zudem ist die Oberfläche der Proben in der Zeit bis zur Implantation dem Luftsauerstoff ausgesetzt. So kommt es zur Bildung einer Calciumoxidschicht auf der Probenoberfläche, die bei der Implantation zerstört wird. Der Sauerstoff kann sich

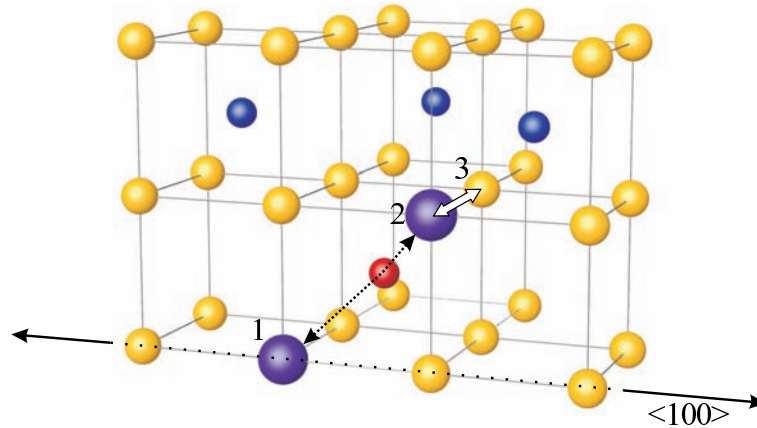


Abbildung 6.35: Modell B: Zur Ladungskompensation des vierwertigen Hf-Sondenions dienen hier zwei substitutionelle Sauerstoffionen auf NN-Fluorgitterplätzen. In der Anordnung 1-2 wird am Sondenort ein EFG erzeugt, der nach dem Punktladungsmodell einen Asymmetrieparameter von $\eta = 1$ besitzt. Durch die Relaxation der Konstituenten kann auch hier der beobachtete nichtaxialsymmetrische Anteil f_1 mit $\eta_1 = 0,43$ erklärt werden. Der Anteil f_2 mit $\eta = 0$ wird dadurch erzeugt, dass sich die Sauerstoffionen entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung anordnen (O^{2-} auf Position 1 und 3).

nun leicht an die Sonden in der Nähe der Oberfläche anlagern. So steht, selbst in den undotierten CaF_2 -Proben mit einem hohen Reinheitsgrad, immer ausreichend Sauerstoff zur Verfügung, um sämtliche Sonden beim Anlassen zu dekorieren. Damit aber ein einheitlicher Feldgradient, wie er für den Anteil f_1 vorliegt, beobachtet werden kann, müssen sich die Defekt-Komplexe in einer relativ ungestörten Gitterumgebung befinden. Wie groß der Anteil f_1 letztendlich ist, hängt somit in erster Linie von den Implantationsbedingungen und den Prozessen beim Ausheilen der Implantationsschäden ab.

Modell C: substitutioneller Sauerstoff und interstitieller Fluor

Im letzten Modell wird nun eine Kombination aus einem substitutionellen O^{2-} und einem interstitiellen F^- als Ausgangskonfiguration angenommen (Abb. 6.36). Befindet sich das O^{2-} -Ion an Position 1 und das F^- an Position 2, ist der erzeugte EFG nichtaxialsymmetrisch. Der Asymmetrieparameter berechnet sich im Punktladungsmodell zu $\eta = 0,42$. Dies stimmt sehr gut mit dem beobachteten Parameter von f_1 mit $\eta_1 = 0,43$ überein. Den Übergang zu f_2 bei hohen Messtemperaturen T_m kann in diesem Modell auf zwei Wegen geschehen. So kann das Sauerstoffion seinen Gitterplatz verlassen und auf eine Zwischengitterposition wandern. Die Leerstelle wird nun durch das interstitielle Fluorion wieder aufgefüllt. Das interstitielle O^{2-} -Ion erzeugt hier einen axialsymmetrischen Feldgradienten. Dieser ist allerdings entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert und somit als Kandidat für f_2 mit den Messungen nicht verträglich. Eine weitere Variante besteht darin, dass das Fluorion mit einer thermisch erzeugten Leerstelle annihilert oder sich mit einem V_k -Zentrum in

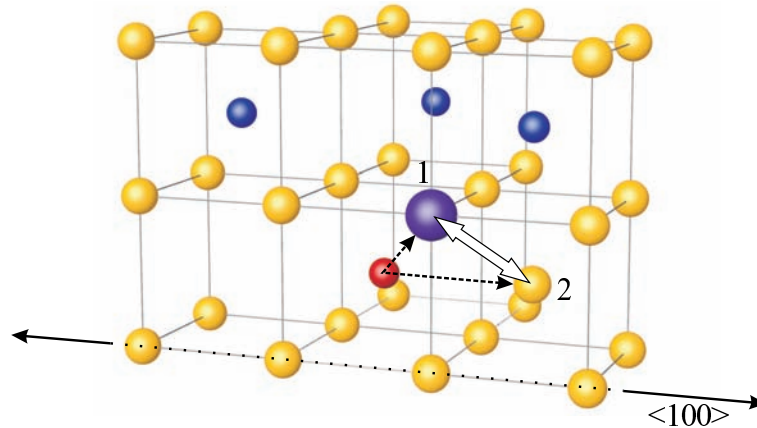


Abbildung 6.36: Modell C: Zur Ladungskompensation des vierwertigen Hf-Sondenions wird ein interstitielles Fluorion im Zentrum der nächsten leeren Fluorwürfel und ein substitutionelles O^{2-} -Ion auf einem NN-Fluorplatz angenommen. In der Anordnung Sauerstoff an Position 1 und Fluor an Position 2 wird am Sondenort ein Feldgradient mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0,42$ erzeugt, wie er für den Anteil f_1 auch beobachtet wird. Tauschen Sauerstoffion und Fluorion ihre Plätze, wird wieder ein axialsymmetrischer EFG (Anteil f_2) erzeugt. Ebenso ist es möglich, dass bei Erhöhung der Messtemperatur das interstitielle Fluorion mit einer Fluorleerstelle annihiliert. Das verbliebene substitutionelle O^{2-} erzeugt dann ebenfalls einen axialsymmetrischen Feldgradienten.

ein H -Zentrum umwandelt. Das neutrale H -Zentrum kann sich nun von der Sonde entfernen und das Sauerstoffion bleibt als einzelner Defekt an der Sonde zurück. Der EFG ist wieder axialsymmetrisch, allerdings würde das Sauerstoffion nun die Ladung der Sonde nicht vollständig kompensieren. Die Orientierung dieses Defekts ist aber ebenso wie die beobachtete Orientierung entlang einer Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$.

Von den drei beschriebenen Modellen besitzt das Modell A die geringsten Übereinstimmungen mit den Beobachtungen. Während bei den trivalenten Selten Erden die Ladungskompensation über interstitielle Fluorionen geschieht [BAKE68], scheint dies beim tetravalenten Hafnium nicht der Fall zu sein. So kann durch keine Konfiguration ein Feldgradient erzeugt werden, dessen größte Komponente V_{zz} in Richtung einer $\langle 111 \rangle$ weist, wie es für den Anteil f_2 bei Messtemperaturen größer $T_m = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wurde. Ebenfalls ist eine Relaxation der interstitiellen Fluorionen nötig um die Asymmetrie mit $\eta_1 = 0,43$ zu erreichen. Das Auftreten des Anteils f_2 bei Raumtemperatur wurde nur bei einigen Proben beobachtet und lässt sich in diesem Modell nicht zufriedenstellend erklären. Dieses Modell ist jedoch unabhängig von der Sauerstoffkonzentration und zumindest damit in Einklang mit den Beobachtungen. Modell B benötigt in der nichtaxialsymmetrischen Konfiguration f_1 ebenfalls eine Relaxation seiner Konstituenten. Dies ist aber bedingt durch die Größe der Sauerstoffionen hier eher zu erwarten. Mit steigender Temperatur T_m gehen dann die Sauerstoffionen in die axialsymmetrische Konfiguration über, indem sich die Sonde

und die O^{2-} -Ionen entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung anordnen. Aufgrund des größeren Abstandes zwischen den beiden Sauerstoffionen ist dies die zu erwartende, stabilere Konfiguration. Allerdings ist in dieser Anordnung der Feldgradient wieder doppelt so groß wie in der nichtaxialsymmetrischen Anordnung. Eine Relaxation der Sauerstoffionen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung führt zu keiner Änderung der Symmetrie, jedoch wird die Stärke des Feldgradienten beeinflusst.

Das Modell C hat gegenüber den anderen Modellen den Vorteil, dass es ohne eine Relaxation die beobachtete Asymmetrie η_1 aufweist. Für den zweiten Anteil f_2 bleibt jedoch nur die Variante eines substitutionellen Sauerstoffions in nächster Nähe, um die beobachtete Orientierung des Feldgradienten zu erklären. In diesem Fall wird die Ladung des Hafniums nur teilweise kompensiert. Bei Messtemperaturen größer $T_m = 200$ °C steigt jedoch die Dämpfung des Anteils δ_2 schnell an. Der Defektkomplex befindet sich also nicht in einer sehr stabilen Konfiguration. Das gemeinsame Auftreten der Anteile f_1 und f_2 bei Raumtemperatur bei einigen Proben kann in diesem Modell durch den Abkühlprozess nach dem Anlassen erklärt werden. Ist die Abkühlphase zu schnell, werden die interstitiellen Fluorionen bzw. die H -Zentren immobilisiert und können nicht mehr zur Sonde gelangen. Ein Teil der Sonden bleibt so in der Umgebung f_2 mit nur einem substitutionellen Sauerstoffion.

Selbst bei hohen Anlasstemperaturen von bis zu $T_a = 850$ °C befindet sich ein Großteil ($\approx 50\%$) der Sonden in einer Gitterumgebung, die durch eine große Verteilung eines starken Feldgradienten gekennzeichnet ist. Durch die Implantation schwerer Ionen werden massive Gitterschäden hervorgerufen. Während des Anlassens können sich nun die Defekte zu größeren Defekt-Komplexen zusammenlagern. Insbesondere können sich Ausscheidungen von metallischem Calcium bilden. Die Bildung von Ca-Ausscheidungen ist in Calciumfluorid besonders begünstigt, da metallisches Calcium ebenfalls in der fcc-Struktur kristallisiert. Die Gitterkonstante ist dabei nur geringfügig größer als die von CaF_2 . Durch die geringe Gitterfehlpassung von fcc-Ca-Metall und CaF_2 ordnen sich die Ausscheidungen meist kohärent im Kristall an. Sie können also auch als Hohlräume (Voids) im Fluor-Untergitter betrachtet werden [JOHN83]. Die Bildung dieser Voids oder Ausscheidungen geschieht bevorzugt an Versetzungen, aber auch an Fremdatomen, die als Keime für das Wachstum dienen. Es werden aber keine Sonden in einer ungestörten Umgebung beobachtet, somit können sie sich auch nicht innerhalb der Ca-Ausscheidungen befinden. Ein substitutionelles Hf-Ion in einer kubischen fcc Ca-Metallmatrix sollte ebenfalls keinen Feldgradienten erfahren. Die Sonden in der gestörten Umgebung f_g können sich jedoch am Rand der Ausscheidungen befinden. Die dort vorherrschende Gitterverzerrung erzeugt einen großen Feldgradienten. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Ausscheidungen und der Anordnungsmöglichkeiten der Sonden weist dieser Feldgradient eine breite Verteilung auf. Die Ausscheidungen sind stabil und können selbst bei Anlasstemperaturen von $T_a = 850$ °C nicht vollständig ausgeheilt werden.

Durch das Auslagern der Proben bei RT reduziert sich der Anteil f_1 drastisch und der Anteil der Sonden in einer vollständig gestörten Gitterumgebung f_g steigt dabei auf nahezu 100% an. Der hier beteiligte Prozess ist allerdings mit einer Zeit-

konstanten von 115 Stunden relativ langsam. Bei Temperaturen von 25 K kann er sogar fast vollständig unterdrückt werden. Diese Dynamik lässt auf einen Diffusionsprozess schließen. Hafnium zeigt, im Vergleich zu den anderen hier verwendeten Sonden, keinen Anteil der eine ungestörte Sondenumgebung darstellt. Hafnium benötigt also weitere Defekte, um sich in der CaF_2 -Matrix zu stabilisieren. Dies geschieht über die sehr einheitlichen Defekt-Komplexe f_1 bzw. f_2 , oder aber durch die uneinheitlichen Ca-Ausscheidungen. Diese Ausscheidungen sind keineswegs feste Gebilde. Sie absorbieren und desorbieren fortwährend F -Zentren und befinden sich so in einem Gleichgewicht mit den freien F -Zentren im Kristall. Sie bilden ein zweiphasiges System ähnlich dem eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit und seiner Gasphase [SEIT54]. Die freien F -Zentren können sich nun an die Sonde anlagern und dort einen Komplex eingehen, der jedoch nur schwach gebunden ist. Die Ausbildung dieser Defektaggregationen führt zu einer Verbreiterung der Verteilung des Feldgradienten am Sondenort und somit zu einer Sondenumgebung, die f_g entspricht. Die intrinsischen F -Zentren, aber auch extrinsische Defekte wie Sauerstoff diffundieren unter anderem, indem sie Komplexe mit Leerstellen bilden. In CaF_2 ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Leerstellen V_F geringer als die der Zwischengitterionen I_{F^-} . Sie beträgt je nach Quelle für V_F 0,52 eV bis 0,87 eV [HAYE74]. Leerstellen sind also bereits bei Raumtemperatur beweglich und können so leicht die Sonde mit anderen Defekten dekorieren.

Röntgenstrahlung zeigt einen ähnlichen Effekt auf den Defektkomplex. Mit einer Energie von 40 keV besitzen sie genügend Energie, um Anionen-Frenkelpaare direkt zu erzeugen. Diese können sich leicht in ein F - und ein H -Zentrum umwandeln. Somit stehen mehr F -Zentren zur Verfügung. Die bei der Frenkelpaar-Bildung entstehenden Leerstellen können aber auch selbst zu einer beschleunigten Diffusion anderer Defekte führen. Ebenso sorgt die Beladung der Probe mit Wasserstoff dafür, dass die Sonden schneller einen uneinheitlichen Defektkomplex ausbilden. Der Wasserstoff befindet sich in CaF_2 meist als H^- -Ion auf einem substitutionellen Fluorgitterplatz. Lagern sich mehrere Wasserstoffionen an die Sonde an, können zwei H^- -Ionen ein neutrales Wasserstoffmolekül bilden. Zurück bleiben zwei F -Zentren. Der Wasserstoff kann aber auch, ähnlich wie die Leerstellen, als ein Mediator für die Diffusion anderer Defekte dienen. Der genaue Mechanismus kann allerdings durch die hier erlangten Ergebnisse nicht vollständig aufgeschlüsselt werden.

Nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht lösen sich diese Defektanlagerungen wieder auf. Die eingefangenen F -Zentren werden ionisiert und wandeln sich in positiv geladene Leerstellen um, die nicht länger an den Sonden-Defektkomplex gebunden sind. Die ultraviolette Strahlung kann aber auch zur vermehrten Bildung von H -Zentren führen, die nun wiederum mit den F -Zentren annihilieren können. Durch die Bestrahlung mit verschiedenen farbigen LEDs konnte der Wellenlängenbereich, der nötig ist, um die Defekt-Komplexe aufzulösen, auf einen Bereich $470 \text{ nm} < \lambda < 565 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. In diesem Wellenlängenbereich befindet sich das bereits von Mollwo und Lüty [LUET53] beobachtete β -Band, welches mit Ca-Ausscheidungen in Zusammenhang steht [WURS93]. Ein erneutes Anlassen der Probe bei gleicher Anlasstemperatur T_a führt ebenfalls zur Auflösung der Aggregation.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Calciumfluorid wird aufgrund seiner hervorragenden optischen Eigenschaften und seinem sehr hohen Schwellwert für laserverursachte Schäden als Linsenmaterial in Laserapplikationen und vor allem in der 193 nm-Mikrolithographie, zur Massenproduktion von Prozessoren, verwendet. Der Anspruch an die Homogenität des Brechungsindex und die Langzeitstabilität der CaF_2 -Linsen unter intensiver Laserbestrahlung insbesondere im DUV-Bereich ist enorm. Daher können in den sehr aufwendigen Optiken der Lithographiesysteme (Waferstepper) nur CaF_2 -Einkristalle von höchster Reinheit verwendet werden.

Dennoch ist eine Restkonzentration von Verunreinigungen, wenn auch in äußerst geringem Maße, in den Kristallen immer vorhanden. So können sich diese stabilisierend auf die Defekte auswirken, die durch die intensive Bestrahlung mit kurzwelligem Laserlicht kontinuierlich erzeugt werden. Im Laufe der Zeit kommt es so, z.B. durch lokale Änderungen des Brechungsindex, letztendlich zu einer Degradierung der Kristalle. Einen besonderen Stellenwert nimmt hier der Sauerstoff als Fremdelement ein, da er bedingt durch den Herstellungsprozess immer im Kristall vorhanden ist. Durch die Verwendung von Radikalfängern kann während des Kristallwachstums die Sauerstoffkonzentration vermindert werden. Es werden aber auch gezielt Verunreinigungen in den Kristall eingebracht, um den Sauerstoff zu stabilisieren und zu neutralisieren. Eine besondere Rolle spielen dabei die Seltenen Erden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von Fremdelementen auf die Stabilisierung von Defekten in Calciumfluorid. Hierzu wurde die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) mit verschiedenen Sonden angewandt. Mit dieser nuklearen Messmethode ist es möglich mittels der Hyperfeinwechselwirkung die nähere Sondenumgebung zu untersuchen. In kubischen Einkristallen wie CaF_2 wird durch das Gitter kein elektrischer Feldgradient (EFG) am Ort der Sonden erzeugt, die auftretenden Feldgradienten stehen also im direkten Zusammenhang mit Gitterdefekten. Da die Stärke des Feldgradienten mit der dritten Potenz des Abstandes von Defekt zur Sonde abnimmt, wird dabei nur die unmittelbare Sondenumgebung untersucht. Dies macht den mikroskopischen Charakter dieser Messmethode aus.

Die hier verwendeten Sonden ^{181}Hf , ^{111}In , ^{117}Cd und ^{77}Br wurden durch Ionenimplantation in die CaF_2 -Einkristalle eingebracht. Das Ausheilen der dabei entstehenden Gitterschäden wurde durch ein isochrones Anlassprogramm bis zu Temperaturen von $T_a = 850\text{ °C}$ genauer untersucht. Der *after effect*, der nach dem Elektroneneinfang auftritt, sorgt bei den Sonden ^{111}In und ^{77}Br dafür, dass bei Messungen bei Raumtemperatur nach dem Anlassen nur eine gestörte Gitterumgebung beobachtet werden kann. Durch die Messung bei hohen Temperaturen kann der Einfluss des *after effect* reduziert werden und beide Sonden weisen einen Anteil in einer ungestörten Gitterumgebung auf. Dies ist für substitutionell eingebaute Sonden in einem kubischen Kristall zu erwarten. Bei ^{117}Cd findet die Kernumwandlung über β^- -Zerfall statt, wodurch *after effects* keine Rolle mehr spielen. So kann bereits bei Raumtemperatur ein Anteil der Sonden in einer ungestörten Gitterumgebung beobachtet werden. Alle verwendeten Isotope weisen aber einen hohen Anteil der Sonden in einer vollständig gestörten Gitterumgebung auf. Dieser wird auf die Bildung von Ca-Ausscheidungen zurückgeführt, die durch die Implantation entstehen. Bei keiner der Sonden ^{111}In , ^{117}Cd oder ^{77}Br kann ein einheitlicher EFG beobachtet werden, der von einem angelagerten Defekt oder Defektkomplex herrührt.

Der Großteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Sonde ^{181}Hf , das als einziges Isotop die Ausbildung einheitlicher Defekt-Komplexe aufweist. Durch Rutherford-Backscattering- und Channeling-Experimente wurde nachgewiesen, dass sich die Hafniumionen bereits nach der Implantation zu fast 90% auf substitutionellen Calcium-Gitterplätzen befinden. Der Anteil der Gitterschäden, die durch die Ionenimplantation und die Probenpräparation entstehen, wurde ebenfalls bestimmt. Dabei zeigte sich, dass das Herstellen der Proben durch Spalten und anschließendes Reinigen der Oberfläche die einfachste und beste Lösung darstellt.

Im Verlauf der isochronen Anlassprogramme und der Messungen bei Proben Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur konnten drei unterschiedliche Sonden-Defekt-Komplexe beobachtet werden:

$$\mathbf{f}_1 \quad \nu_{Q1} = 1285 \text{ MHz}, \quad \eta_1 = 0,43,$$

$$\mathbf{f}_2 \quad \nu_{Q2} = 1035 \text{ MHz}, \quad \eta_2 = 0,00,$$

$$\mathbf{f}_3 \quad \nu_{Q3} = 300 \text{ MHz}, \quad \eta_3 = 0,00.$$

Bei Anlasstemperaturen von $T_a \approx 500\text{ °C}$ wird der erste Defekt an einem Anteil \mathbf{f}_3 der Sonden beobachtet, der jedoch nur in einem engen Temperaturbereich stabil ist. Stärke und Symmetrie des vom Defekt erzeugten Feldgradienten lässt auf einen einzelnen Punktdefekt schließen, der sich auf einem nächsten Ca-Gitterplatz befindet. So kann die überschüssige Ladung des tetravalenten Hafniums durch eine Ca-Leerstelle kompensiert werden. Das Auftreten dieses Defektes wurde nicht bei allen Proben beobachtet und bereits bei Temperaturen von $T_a > 600\text{ °C}$ verschwindet dieser Anteil vollständig.

Gleichzeitig tritt in den Spektren eine weitere Wechselwirkungsfrequenz ν_{Q1} auf, deren Stärke etwa vier mal größer ist als die des ersten Defektes. Die Verteilung des zugehörigen Feldgradienten ist äußerst schmal. Das Kristallgitter weist also in der näheren Umgebung des Defektes keine weiteren Störungen auf. Jedoch zeigt der EFG eine Abweichung von der Axialsymmetrie, was auf die Anlagerung zweier oder mehrerer Defekte an die Sonde hindeutet. Der Anteil der Sonden in dieser Umgebung f_1 steigt bei Anlasstemperaturen von $T_a = 850 \text{ °C}$ auf bis zu 60% an. Die restlichen Sonden befinden sich wieder in einer vollständig gestörten Sondenumgebung, die auch hier der Bildung von Ca-Ausscheidungen zugeordnet wird. Im Gegenteil zu den anderen hier verwendeten PAC-Sonden zeigt ^{181}Hf unter keiner Messbedingung einen ungestörten Sondenanteil, wie er für ein substitutionell eingebautes Hafniumion in einem kubischen Gitter zu erwarten wäre.

Bei Messtemperaturen von $T_m > 150 \text{ °C}$ tritt ein weiterer Defekt f_2 in Erscheinung. Der Anteil dieses Defektes steigt mit der Messtemperatur an, während der Anteil der Sonden in der Umgebung f_1 gleichzeitig zurückgeht. Der gestörte Anteil bleibt dabei konstant. Der Feldgradient, der durch diesen Defekt hervorgerufen wird, ist wieder axialsymmetrisch, die Stärke ist etwa 30% geringer als die des Feldgradienten von Anteil f_1 . Durch eine Orientierungsmessung an einem Einkristall bei $T_m \approx 250 \text{ °C}$ konnte die Richtung der Hauptkomponente V_{zz} des Tensors des Feldgradienten entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Kristallachse bestimmt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass sich der Defekt auf einer substitutionellen Position im Fluor-Untergitter befindet. Mit steigender Proben temperatur verbreitert sich die Verteilung des Feldgradienten rapide und bereits bei $T_m = 450 \text{ °C}$ kann kein einheitlicher Feldgradient mehr beobachtet werden. Der Rückgang der Anisotropie kann hier auf einen dynamischen Effekt zurückgeführt werden.

Für den Übergang des Defekt-Komplex f_1 in die Konfiguration f_2 bei steigender Proben temperatur wurden in dieser Arbeit drei möglichst einfache Modelle erstellt und diskutiert. Die Ladungskompensation des tetravalenten Hafniums durch interstitielle Fluorionen allein, wie sie z.B. bei trivalenten Selten Erden beobachtet wird, erklärt die Ergebnisse der Messungen nicht zufriedenstellend. So kann durch die Anordnung der Fluorionen bezüglich der Sonde keine Konfiguration erreicht werden, die einen Feldgradienten mit der Hauptkomponente V_{zz} entlang einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung erzeugt. Die Annahme zweier substitutioneller O^{2-} -Ionen in nächster Nachbarschaft zur Sonde ist qualitativ im Einklang mit den Messergebnissen, jedoch sind das Verhältnis der Stärken der Feldgradienten von f_1 und f_2 und die beobachtete Asymmetrie des Anteils f_1 nicht verträglich mit Rechnungen im Punktladungsmodell. Allerdings berücksichtigt das hier angewandte Punktladungsmodell nicht die Gitterrelaxation. Das Modell eines einzigen substitutionellen Sauerstoffions und eines interstitiellen Fluorions erklärt bereits ohne Relaxation der Konstituenten die beobachteten Symmetrien und Stärken der Feldgradienten. Weiterhin können in diesem Modell sowohl die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten als auch das Auftreten des Anteils f_2 bei Raumtemperatur, das nur bei einigen Proben beobachtet wurde, erklärt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die genaue Zusammensetzung der

Defekt-Komplexe durch die PAC allein nicht bestimmt werden kann. Das Modell einer Kombination aus einem substitutionellen und einem interstitiellen Defekt in nächster Nachbarschaft zur Sonde stimmt jedoch am Besten mit den Beobachtungen überein.

Bei der Auslagerung der Proben bei Raumtemperatur zeigt sich ein weiteres interessantes Verhalten. Der Anteil der Sonden in der Umgebung f_1 geht mit der Zeit zurück, während gleichzeitig der Anteil der Sonden in einer vollständig gestörten Umgebung f_g auf fast 100% ansteigt. Die Zeitkonstante, mit der dieser Prozess voranschreitet, ist mit etwa fünf Tagen relativ langsam und der Rückgang kann durch Auslagerung bei 25 K nahezu gänzlich unterdrückt werden. Dies lässt auf einen Diffusionsprozess schließen. Die Anlagerung von weiteren Defekten, die erst bei Raumtemperatur beweglich sind, an die Sonde führt hier zu einer Verbreiterung der Verteilung des Feldgradienten und letztendlich zu einem Rückgang des Anteils f_1 zu Gunsten des Anteils f_g . Der Defekt-Komplex f_1 erzeugt also ein attraktives Potential für weitere Defekte. Die Aggregation von F -Zentren (ein Elektron, gefangen in einer Fluor-Leerstelle) und die daraus resultierende Ausbildung von Ca-Ausscheidungen wurde in diesen Rahmen diskutiert.

Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlung, aber auch die Inkorporation von Wasserstoff mittels einer Gasentladung kann den Anteil f_1 ebenfalls reduzieren. Beide Prozesse fördern den Diffusionsvorgang der F -Zentren, indem sie ihre Anzahl bzw. Beweglichkeit erhöhen und bestätigen dadurch die Annahme der Ausscheidungsbildung. Die entstehenden Ca-Ausscheidungen können durch ein erneutes Anlassen aufgelöst werden und es wird wieder der ursprüngliche Anteil der Sonden in der Umgebung f_1 beobachtet. Die Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich $470 \text{ nm} < \lambda < 550$, in dem sich auch die Absorptionsbanden der größeren F_n -Aggregation befinden, führt ebenfalls zu einer Zerstörung der angelagerten Ausscheidungen.

Anhang A

Öffnungswinkelkorrekturen und effektive Anisotropiekoeffizienten

Im Folgenden sind die simulierten (siehe Abschnitt 2.1.3) Korrekturfaktoren Q_{kl} und die daraus resultierenden effektiven Anisotropiekoeffizienten A_{kl} für die verschiedenen verwendeten Sondenkerne aufgeführt. Die Daten beschränken sich auf die Messungen an der 4-Detektor-Anlage mit kegelstumpfförmigen BaF_2 - und LSO-Kristallen. Für die Messung mit der Sonde ^{117}Cd , die an der 6-Detektor-Apparatur am CERN durchgeführt wurde, konnten keine Korrekturfaktoren bestimmt werden, da die Geometrie der dort verwendeten BaF_2 -Szintillationskristalle [BUTZ89b] nicht in dem hier verwendeten Programm implementiert werden kann.

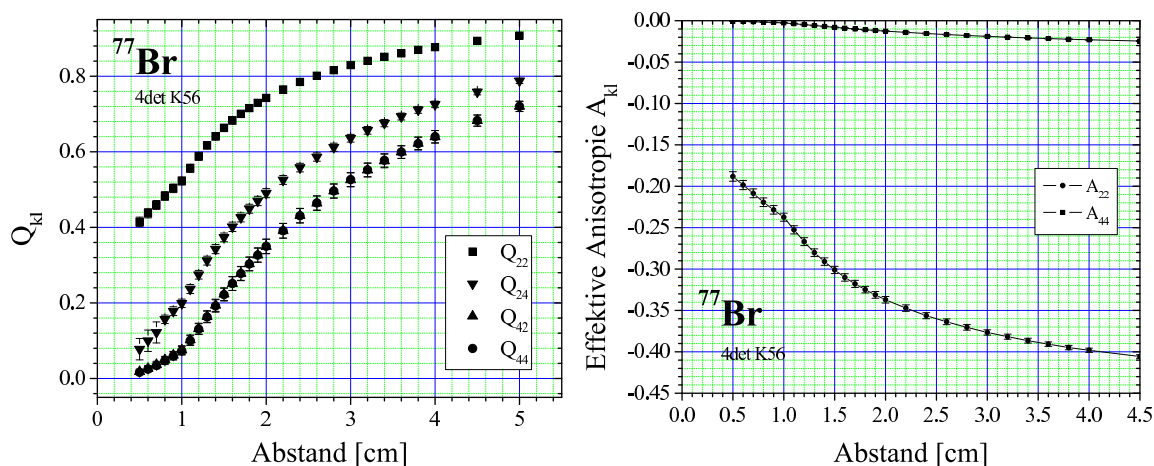


Abbildung A.1: Öffnungswinkelkorrektur Q_{kl} und effektive Anisotropie A_{kl} für die 755 keV-250 keV γ - γ -Kaskade der Sonde ^{77}Br für BaF_2 -Kristalle.

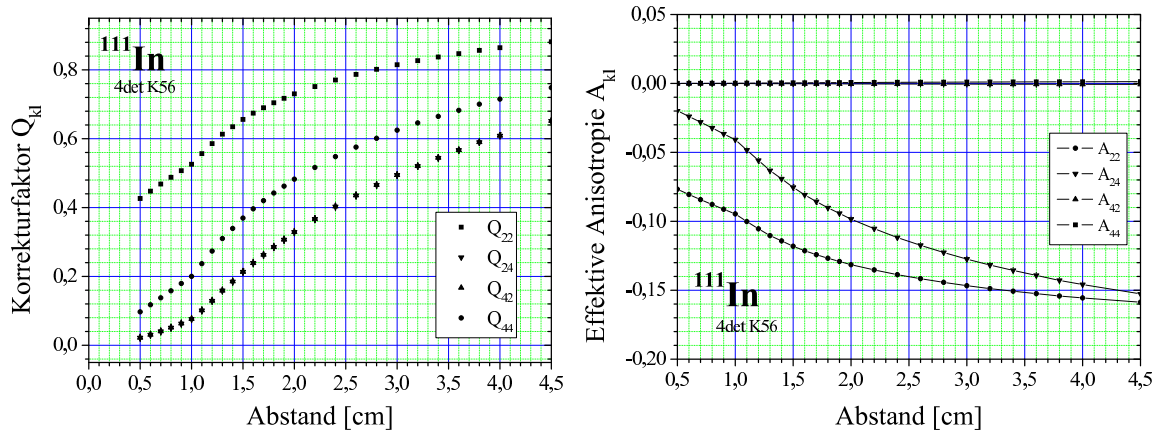


Abbildung A.2: Öffnungswinkelkorrektur Q_{kl} und effektive Anisotropie A_{kl} für die 171 keV - 245 keV γ - γ -Kaskade der Sonde ^{111}In für BaF_2 -Kristalle.

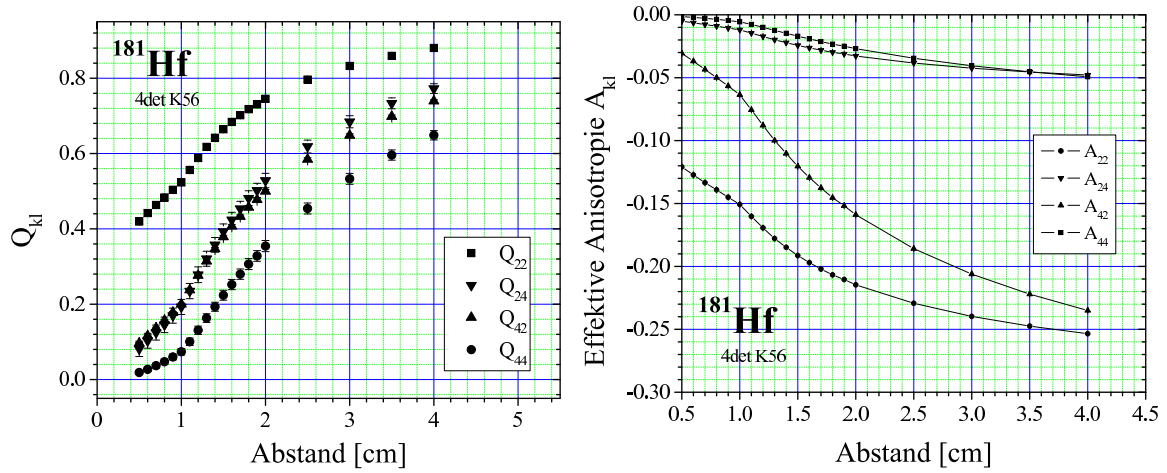


Abbildung A.3: Öffnungswinkelkorrektur Q_{kl} und effektive Anisotropie A_{kl} für die 137 keV - 482 keV γ - γ -Kaskade der Sonde ^{181}Hf für BaF_2 -Kristalle.

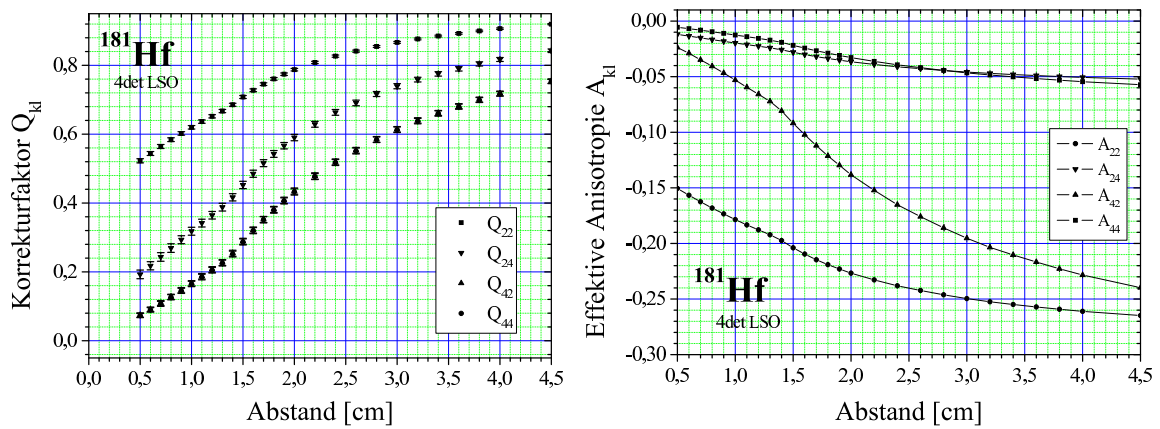


Abbildung A.4: Öffnungswinkelkorrektur Q_{kl} und effektive Anisotropie A_{kl} für die 137 keV - 482 keV γ - γ -Kaskade der Sonde ^{181}Hf für LSO-Kristalle.

Anhang B

PAC-Spektren Sonde ^{181}Hf

B.1 Probe P1

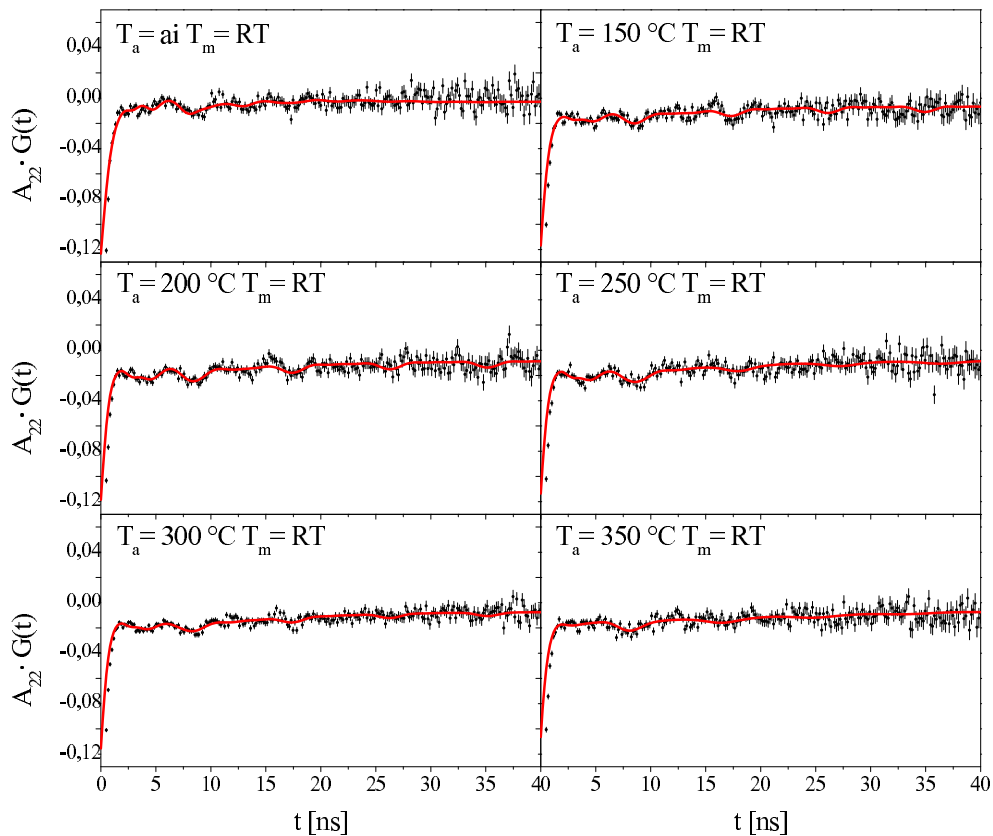


Abbildung B.1: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P1 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Bei der Probe P1 handelt es sich um CaF_2 mit einem hohen Reinheitsgrad (026022).

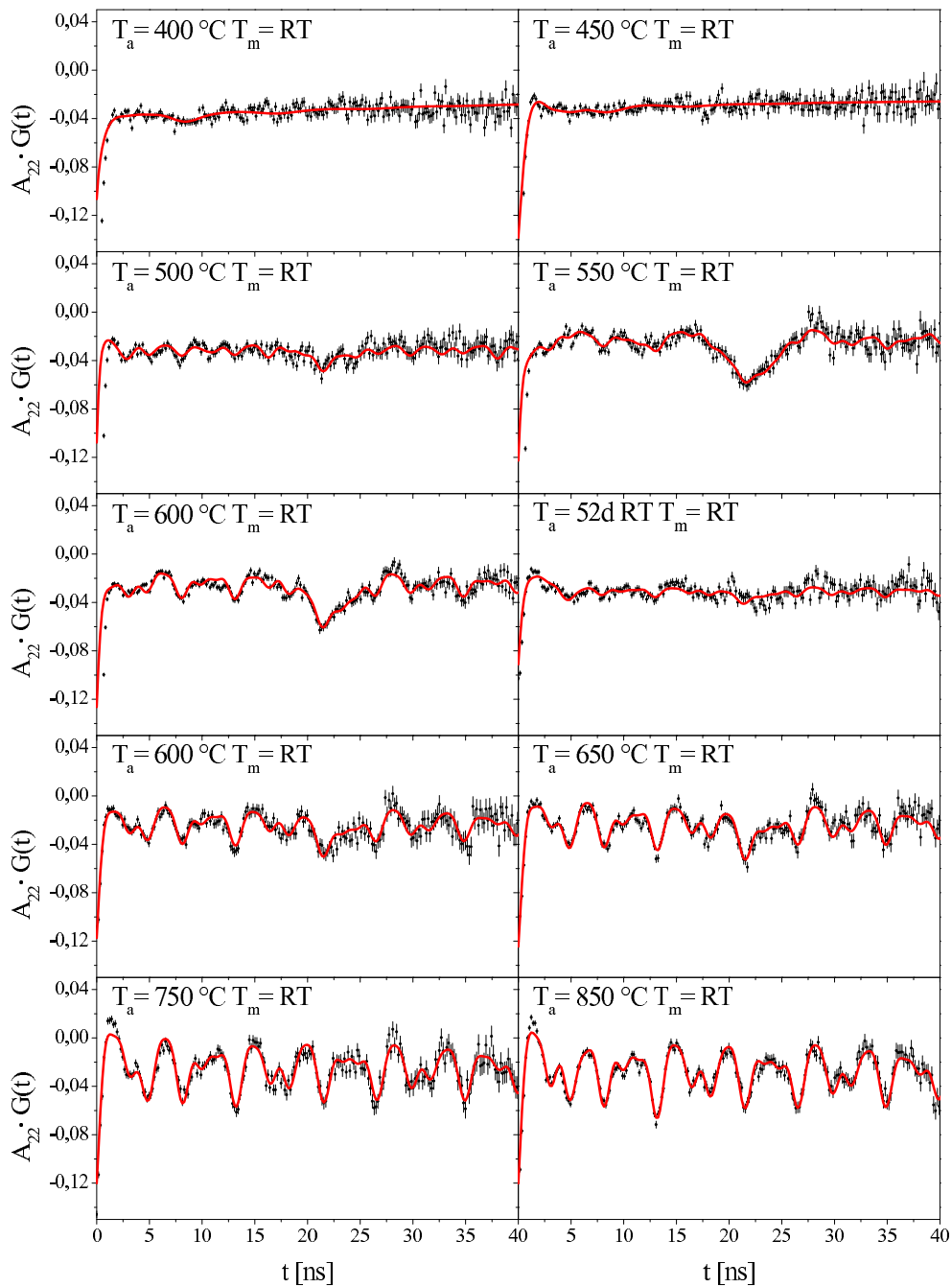


Abbildung B.2: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P1 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a (Fortsetzung). Nach $T_a = 600^\circ\text{C}$ wurde die Probe für 52 Tage in einem Safe ausgelagert. Das Spektrum einer anschließenden Messung bei Raumtemperatur zeigt nun keine Oszillationen mehr. Ein erneutes Anlassen bei $T_a = 600^\circ\text{C}$ kann den Zustand der Probe vor der Auslagerung nicht wieder herstellen.

B.2 Probe P3

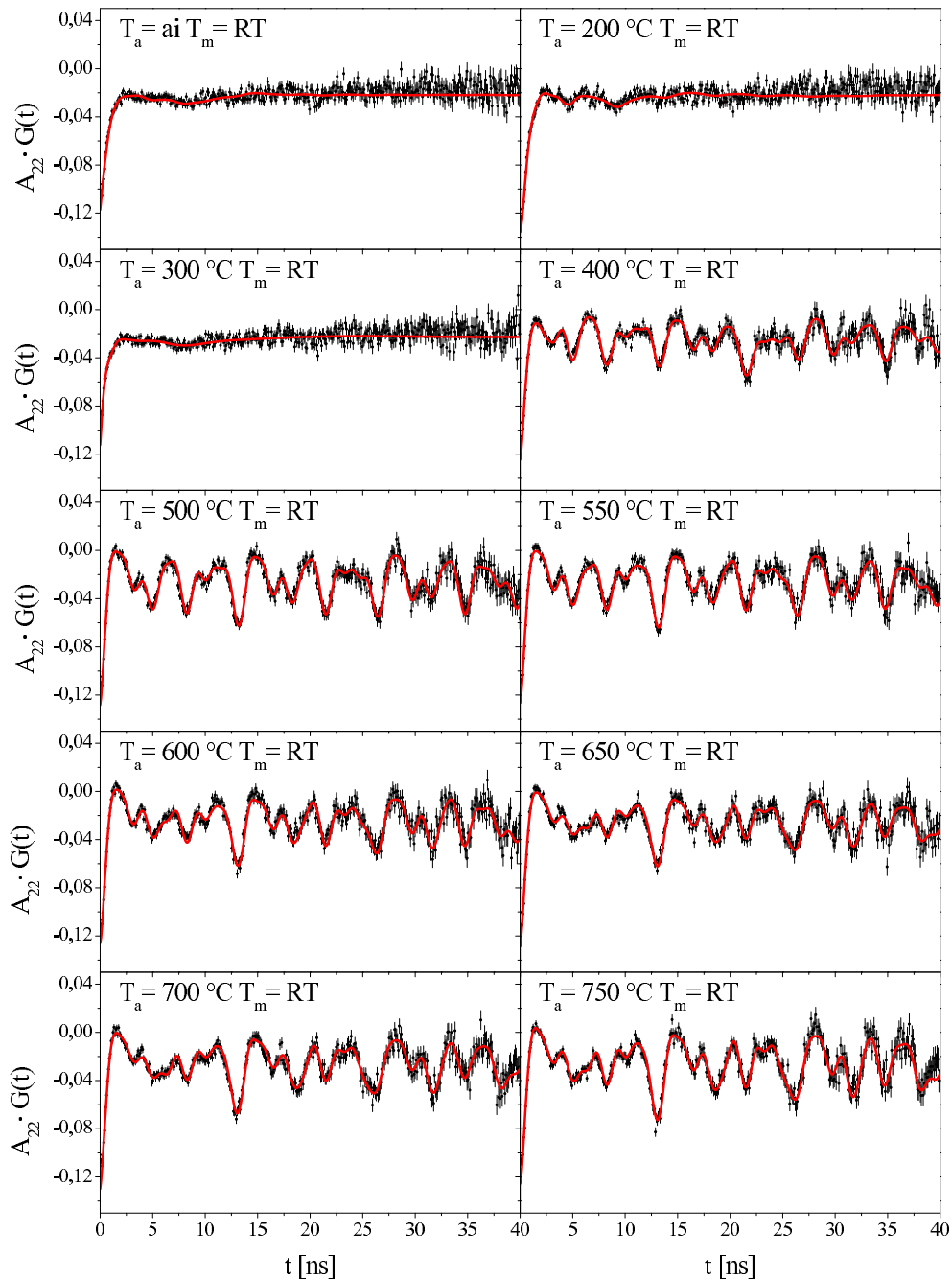


Abbildung B.3: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P3 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Bei der Probe P3 handelt es sich um CaF_2 mit einem hohen Reinheitsgrad (026022).

B.3 Probe P4

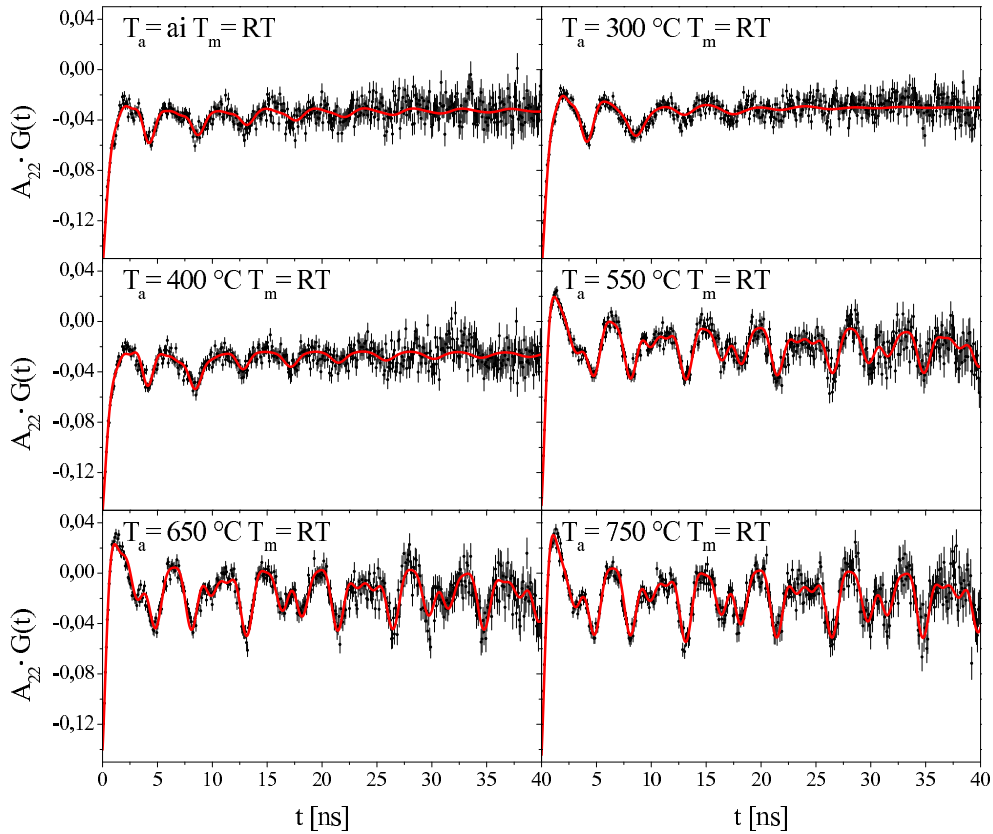


Abbildung B.4: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P4 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Bei der Probe P3 handelt es sich um CaF_2 mit 10 ppm Sauerstoff zudosiert.

B.4 Probe P6

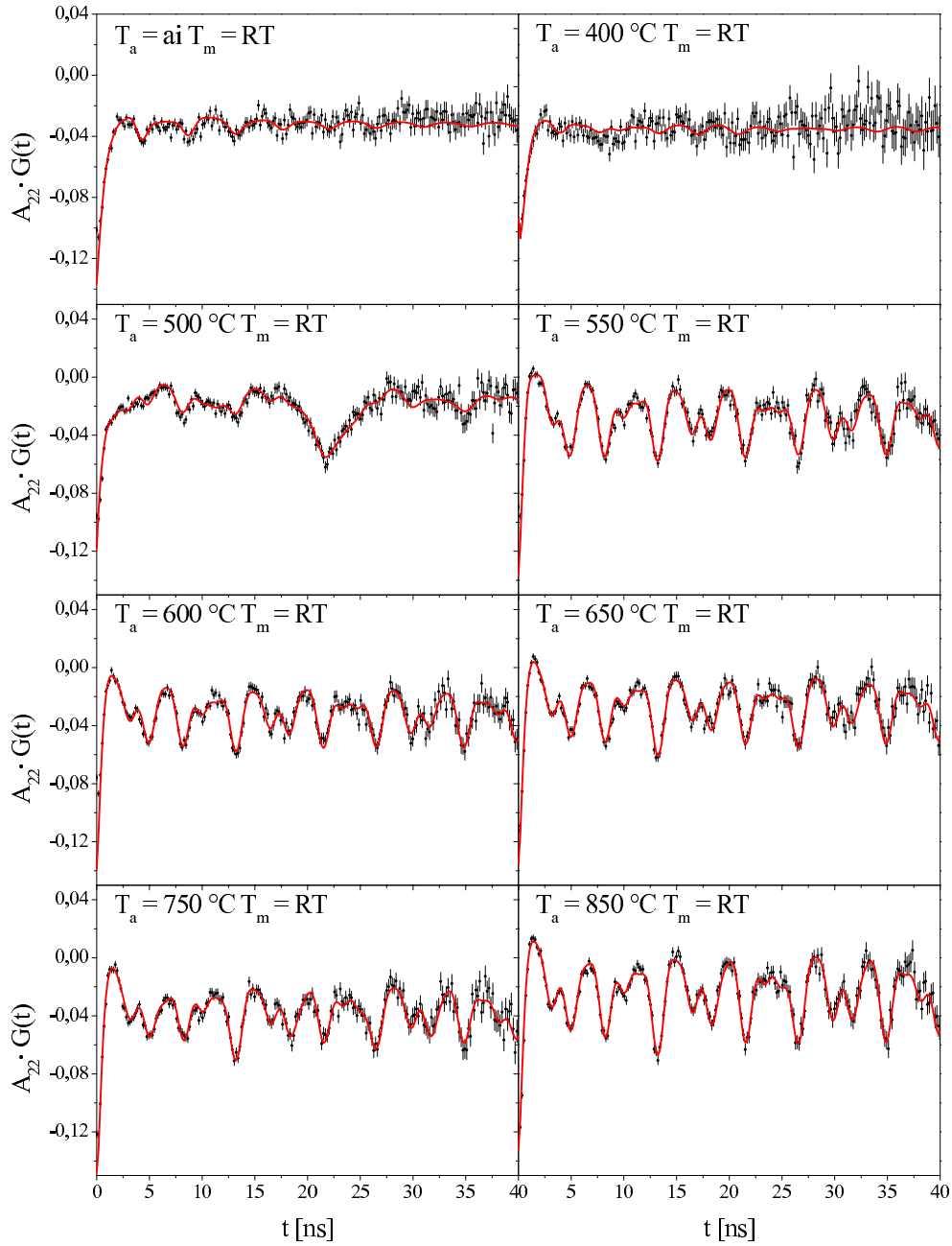


Abbildung B.5: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P6 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Bei der Probe P6 handelt es sich um CaF_2 mit einem hohen Reinheitsgrad (026022).

B.5 Probe P7

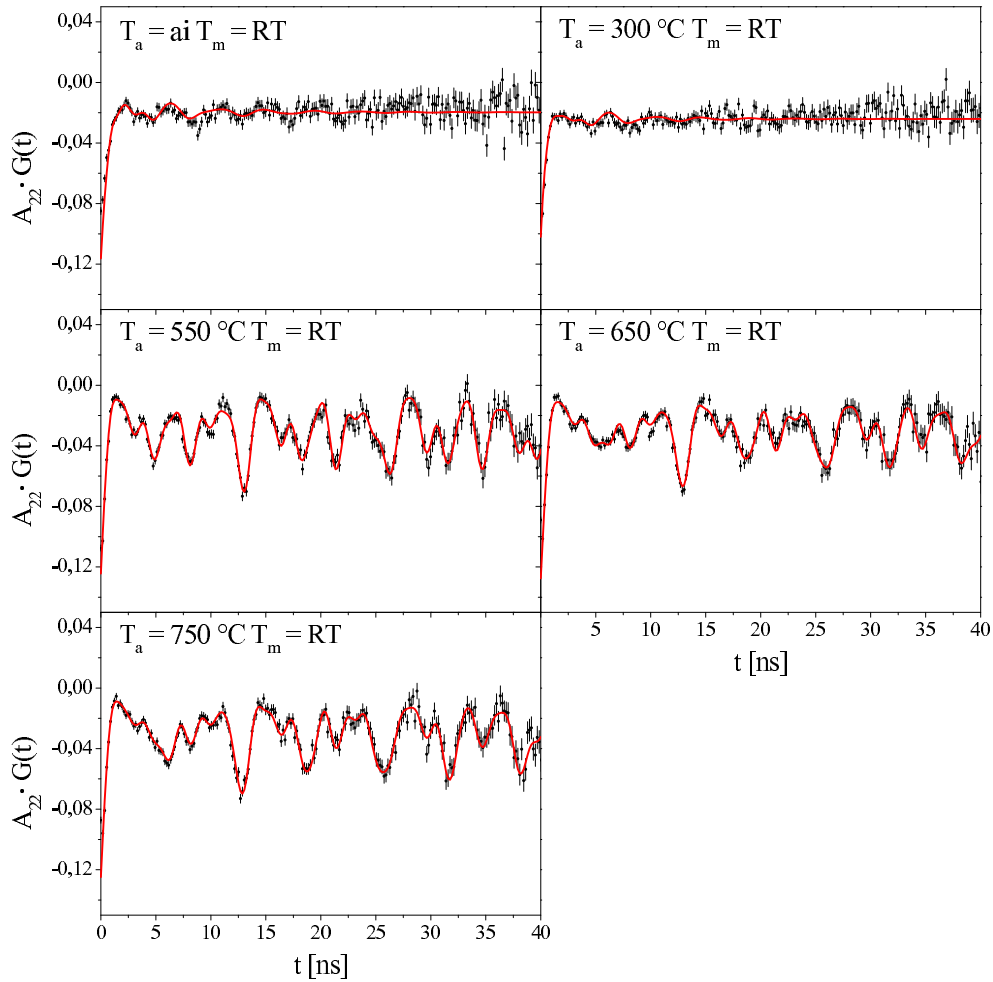


Abbildung B.6: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P7 gemessen bei RT nach dem Anlassen bei verschiedenen Temperaturen T_a . Bei der Probe P7 handelt es sich um CaF_2 mit 150 ppm Sauerstoff zudotiert ($0\text{MH}_4/4$).

B.6 Probe P9

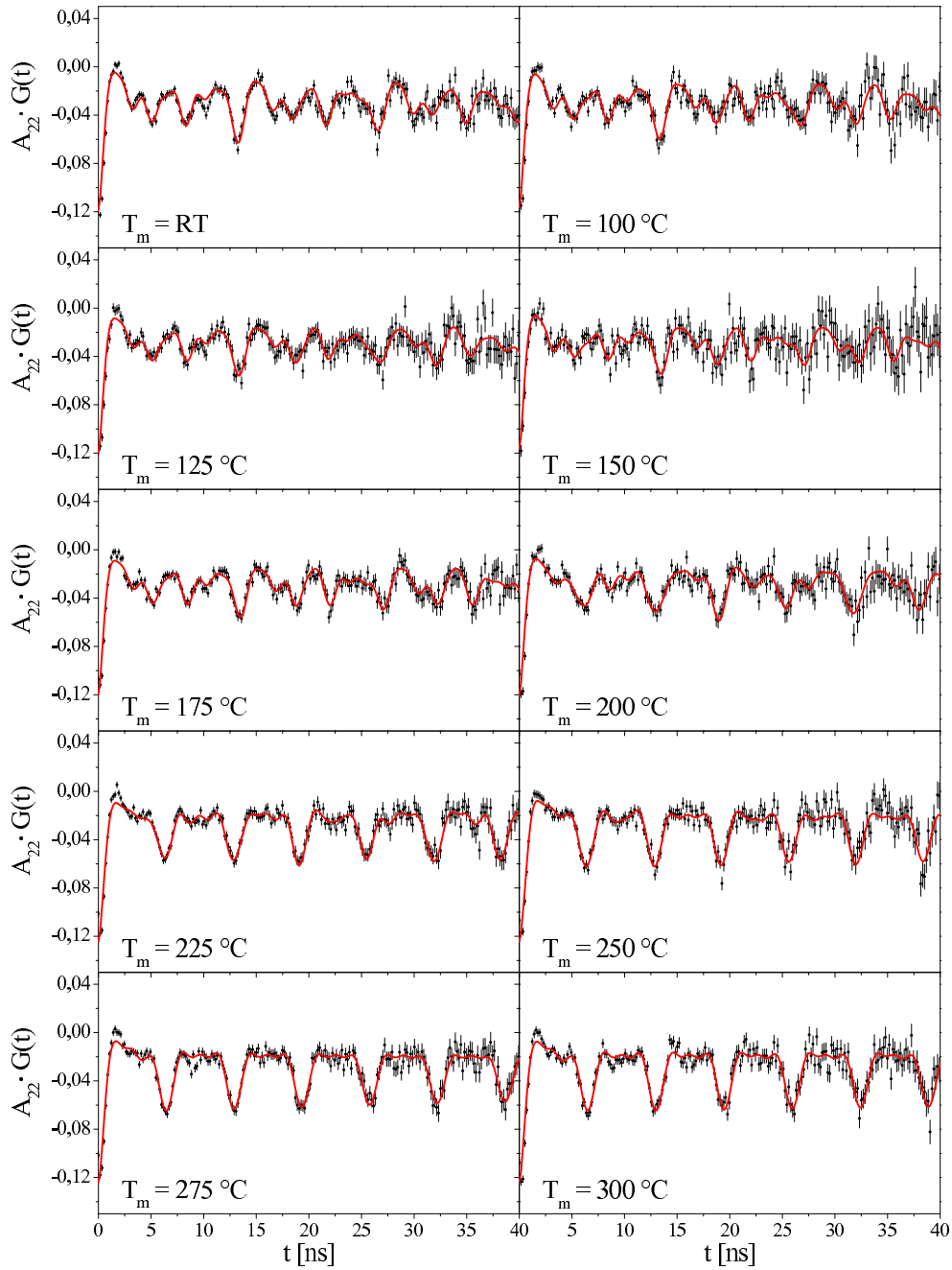


Abbildung B.7: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P9 gemessen bei verschiedenen Temperaturen T_m . Die Probe wurde zuvor für 15 min bei $T_a = 850$ °C im PAC-Ofen angelesen. Bei der Probe P9 handelt es sich um CaF_2 mit einem hohen Reinheitsgrad (026022).

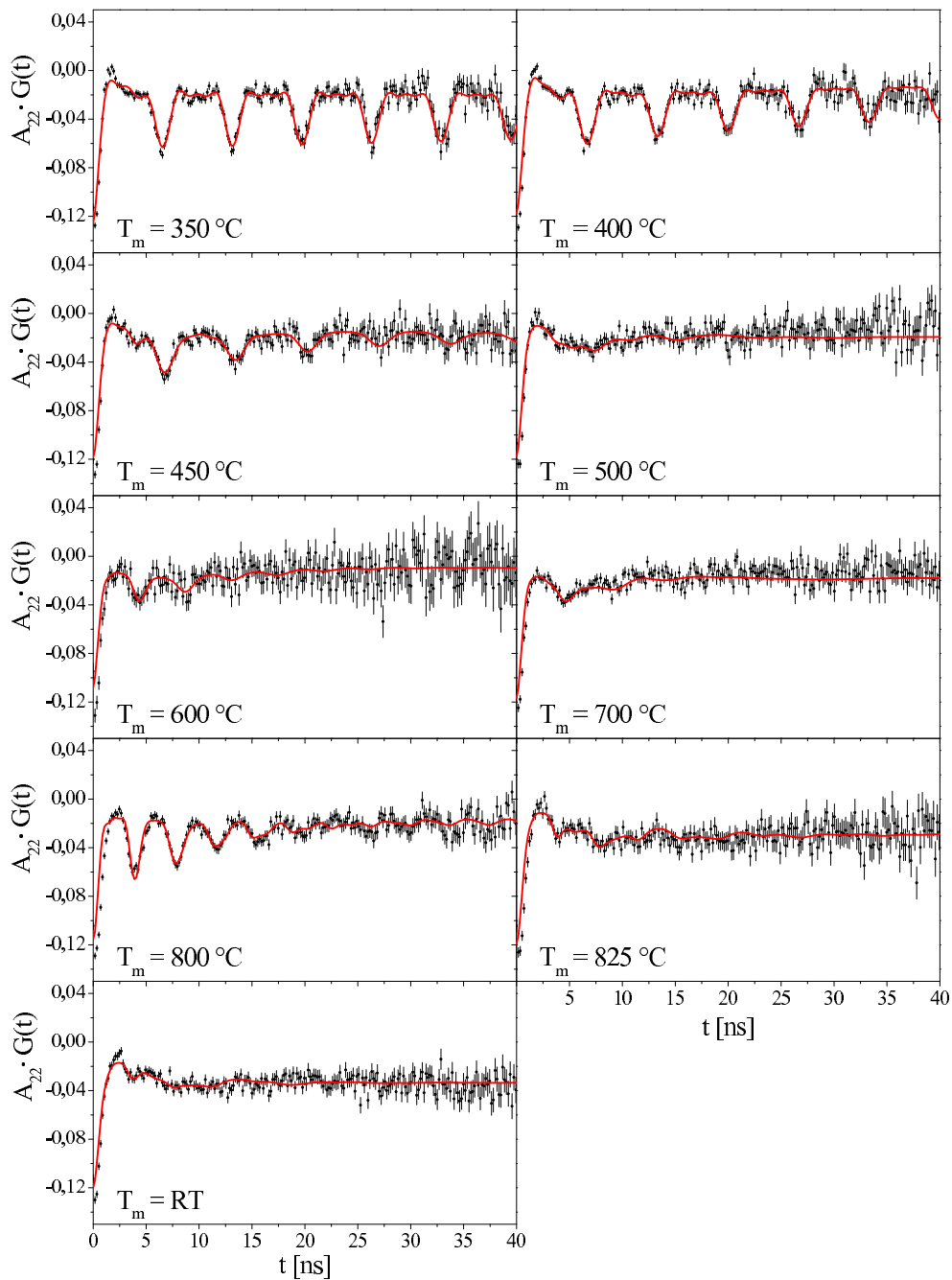


Abbildung B.8: PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P9 gemessen bei verschiedenen Temperaturen T_m – Fortsetzung. Bei $T_m = 800^\circ\text{C}$ tritt einr weitere QI-Wechselwirkung in Erscheinung. Allerdings wurde die Probe bei dieser Messung zerstört.

Anhang C

Tabellen

C.1 ^{111}In in CaF_2

T_a [°C]	ai	400	500	550	600	650	700	800	850
f_1 [%]	92(10)	92(10)	91(8)	90(6)	93(7)	93(5)	93(13)	83(13)	81(13)
$\bar{\nu}_{Q1}$ [MHz]	99(5)	145(8)	164(10)	158(8)	170(6)	194(8)	213(12)	200(22)	198(28)
δ_1 [%]	175(14)	160(16)	183(20)	101(10)	90(10)	71(6)	98(14)	133(32)	152(44)
f_2 [%]	8(1)	8(1)	9(1)	10(1)	7(1)	7(1)	7(2)	17(3)	17(3)
ν_{Q2} [MHz]	15,2(13)	19,3(18)	2,7(4)	1,2(2)	1,3(2)	12,8(13)	11,7(22)	42,4(42)	42,4(42)
δ_2 [%]	12(8)	31(10)	492(68)	573(71)	373(60)	37(14)	70(32)	52(16)	68(20)

Tabelle C.1: *Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a . Die apparative Anisotropie für diese Messungen beträgt $A_{22}^{app} = -0,1103$. Eine mögliche fehlerhafte Ausrichtung der Probe wird durch eine additive Konstante $a = 0,008$ berücksichtigt.*

C.2 ^{181}Hf in CaF_2

Probe P1

T_a [°C]	ai	150	200	250	300	350	400	450
ν_{Qg1} [MHz]	455(10)	623(29)	631(26)	629(16)	653(12)	686(15)	644(14)	1110(23)
η_{g1}	0,52(2)	0,41(2)	0,39(2)	0,31(2)	0,29(1)	0,22(2)	0,23(2)	0,24(2)
δ_{g1} [%]	66(3)	84(4)	79(4)	50(2)	54(2)	51(2)	50(2)	64(3)
f_{g1} [%]	66(3)	81(3)	76(2)	65(2)	71(1)	77(2)	79(2)	65(3)
ν_{Qg2} [MHz]	41(2)	27(1)	28(1)	30(1)	28(1)	28(1)	28(1)	17(1)
η_{g2}	0	0	0	0	0	0	0	0
δ_{g2} [%]	198(11)	219(11)	211(10)	219(8)	227(6)	247(9)	253(9)	251(20)
f_{g2} [%]	14(1)	13(1)	14(1)	20(1)	19(1)	18(1)	19(1)	8(1)
ν_{Qd} [MHz]	1153(11)	1204(6)	1204(6)	1036(9)	1006(8)	1019(9)	1016(5)	1678(38)
η_d	0,59(1)	0,51(1)	0,52(1)	0,71(1)	0,76(1)	0,77(1)	0,75(2)	0,79(4)
δ_d [%]	10(1)	2(1)	3(1)	7(1)	6(1)	2(1)	0	22(2)
f_d [%]	19(2)	6(1)	9(1)	14(1)	9(1)	5(1)	3(1)	27(2)
ν_{Q1} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-
η_1	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_1 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
f_1 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q2} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-
η_2	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_2 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
f_2 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q3} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-
η_3	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_3 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
f_3 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
ca	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ph	1	1	1	1	1	1,57	2,5	-1,11

Tabelle C.2: Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P1. Die Messungen bis zur Unterbrechung wurden an der LSO-Anlage durchgeführt. Lebensdauerspektren, die mit LSO-Szintillationskristallen aufgenommen werden, besitzen aufgrund der Aktivität des Lutetiums einen prompten Anteil, der die Bestimmung der Zeitnullpunkte kompliziert. Daher wurde die Phase ph bei der Anpassung der Störfunktion als freier Parameter zugelassen.

T_a [°C]	500	550	600	600	600	650	750	850
ν_{Qg1} [MHz]	1118(33)	1200(48)	1232(28)	1093(17)	1043(25)	1160(21)	1180(15)	1336(22)
η_{g1}	0,53(2)	0,46(2)	0,46(1)	0,39(1)	0,39(2)	0,39(2)	0,48(1)	0,56(2)
δ_{g1} [%]	58(2)	58(3)	51(2)	41(1)	39(2)	34(2)	22(1)	23(1)
f_{g1} [%]	88(5)	78(2)	75(2)	92(8)	74(3)	71(2)	65(2)	55(2)
ν_{Qg2} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-
η_{g2}	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_{g2} [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
f_{g2} [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Qd} [MHz]	1385(2)	-	-	-	-	-	-	-
η_d	1	-	-	-	-	-	-	-
δ_d [%]	0	-	-	-	-	-	-	-
f_d [%]	5(1)	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	-	1272(3)	1279(1)	1277(3)	1266(1)	1280(1)	1277(1)	1280(1)
η_1	-	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	-	0	0	0	0	0	0	0
f_1 [%]	-	4(1)	10	4(1)	17(1)	21(1)	29(1)	33(1)
ν_{Q2} [MHz]	-	-	-	-	-	-	1007(9)	1044(7)
η_2	-	-	-	-	-	-	0	0
δ_2 [%]	-	-	-	-	-	-	2(1)	5(1)
f_2 [%]	-	-	-	-	-	-	6(1)	12(1)
ν_{Q3} [MHz]	300(2)	299(1)	298(1)	299(2)	293(1)	297(1)	-	-
η_3	0	0	0	0	0	0	-	-
δ_3 [%]	1,6(7)	0,2(2)	0,4(2)	0	0	0	-	-
f_3 [%]	7(1)	18(1)	15(1)	4(1)	9(1)	8(1)	-	-
ca	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,01
ph	1,36	1,45	1,45	1,83	2,64	0,96	1,11	0,96

Tabelle C.3: *Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P1 – Fortsetzung. Nach der 52 tägigen Unterbrechung wurden die Messungen an einer BaF₂-Anlage fortgesetzt. Da die Probe nach jedem Anlansschritt wieder neu im Probenhalter positioniert werden musste, wurde bei allen Messungen die additive Konstante ca als freier Parameter bei der Anpassung der Störfunktion verwendet. Somit können Dejustierungsfehler berücksichtigt werden.*

Probe P3

T_a [°C]	ai	200	300	400	500	550	600	650	700	750
ν_{Qg1} [MHz]	503(8)	431(6)	452(6)	832(20)	797(15)	821(20)	877(20)	902(19)	814(20)	837(25)
η_{g1}	0,75(3)	0,81(4)	0,75(3)	1	1	1	1	1	1	1
δ_{g1} [%]	88(3)	75(2)	68(2)	79(3)	70(3)	76(3)	68(3)	63(2)	69(3)	72(4)
f_{g1} [%]	82(5)	65(2)	60(2)	71(2)	68(1)	64(1)	64(2)	65(2)	59(1)	53(1)
ν_{Qg2} [MHz]	35(3)	18(1)	25(1)	-	-	-	-	-	-	-
η_{g2}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
δ_{g2} [%]	121(17)	113(7)	131(7)	-	-	-	-	-	-	-
f_{g2} [%]	6(1)	13(1)	12(1)	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Qd} [MHz]	1461(7)	1378(13)	1432(34)	-	-	-	-	-	-	-
η_d	0,18(1)	0,28(2)	0,32(3)	-	-	-	-	-	-	-
δ_d [%]	4(1)	13(1)	25(2)	-	-	-	-	-	-	-
f_d [%]	11(1)	23(1)	28(1)	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	-	-	-	1281(1)	1285(1)	1284(1)	1288(1)	1288(1)	1287(1)	1286(1)
η_1	-	-	-	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	-	-	-	0,35(5)	0,14(3)	0,32(4)	0,15(4)	0,3(6)	0,45(6)	0,32(4)
f_1 [%]	-	-	-	22(1)	28(1)	28(1)	23(1)	19(1)	22(1)	26(1)
ν_{Q2} [MHz]	-	-	-	-	1039(3)	1035(2)	1039(1)	1039(1)	1040	1039(1)
η_2	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0
δ_2 [%]	-	-	-	-	0	0,5(2)	0,4(1)	0,2(1)	0,4(1)	0,3(1)
f_2 [%]	-	-	-	-	4(1)	8(1)	13(1)	16(1)	20	21(1)
ν_{Q3} [MHz]	-	-	-	298(1)	-	-	-	-	-	-
η_3	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
δ_3 [%]	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
f_3 [%]	-	-	-	7(1)	-	-	-	-	-	-
ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
ph	1,38	1,26	1,37	0,74	0,74	0,74	0,54	0,48	0,59	0,64

Tabelle C.4: Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P3.

T_a [°C]	20	200	20	300	20	400	20
ν_{Qg1} [MHz]	1421(87)	1009(34)	1171(42)	766(26)	1364(15)	1039(35)	1297(24)
η_{g1}	0	0,31(3)	0,71(5)	1	0,44(2)	0,73(7)	0,45(2)
δ_{g1} [%]	62(5)	41(4)	45(3)	54(4)	27(3)	40(4)	32(2)
f_{g1} [%]	52(1)	36(1)	47(1)	41(1)	44(1)	47(3)	51(1)
ν_{Q1} [MHz]	1283(1)	1246(3)	1282(1)	-	1282(1)	-	1283(1)
η_1	0,43	0,43	0,43	-	0,43	-	0,43
δ_1 [%]	0,24(4)	0,4(3)	0,11(3)	-	0,02(1)	-	0,08(2)
f_1 [%]	28(1)	6(1)	53(1)	-	53(1)	-	46(1)
ν_{Q2} [MHz]	1037(1)	1039(1)	-	1009(1)	1010(34)	996(3)	1034(3)
η_2	0	0	-	0	0	0	0
δ_2 [%]	0,5(2)	0,37(8)	-	0,83(6)	10(4)	7(3)	1(3)
f_2 [%]	20(1)	58(1)	-	59(1)	3(1)	41(1)	3(1)
ca	0,01	0	0,01	0,01	0	0,02	0,01
ph	1,19	1,07	1,03	1,03	1,01	0,15	1,01

Tabelle C.5: Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der T_m für die Probe P3. Die Abschwächung der Anisotropie durch die Ofenabschirmung wurde mit einer multiplikativen Konstante $cm = 0,817$ berücksichtigt.

Probe P4

T_a [°C]	ai	300	400	550	650	750
ν_{Qg1} [MHz]	37(2)	58(2)	83(3)	-	-	-
δ_{g1} [%]	56(10)	42(5)	23(3)	-	-	-
f_{g1} [%]	8(1)	11(1)	11(1)	-	-	-
ν_{Qg2} [MHz]	733(16)	712(9)	729(10)	1401(13)	1214(13)	1054(15)
η_{g2}	0	0	0	0,37(1)	0,44(1)	0,55(2)
δ_{g2} [%]	87(5)	44(2)	44(2)	23(1)	23(1)	22(1)
f_{g2} [%]	78(3)	64(2)	73(2)	78(3)	76(2)	73(3)
ν_{Qd} [MHz]	856(3)	851(3)	861(2)	-	-	-
η_d	1	1	1	-	-	-
δ_d [%]	3,6(3)	7,3(3)	3,5(3)	-	-	-
f_d [%]	14(1)	25(1)	16(1)	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	-	-	-	1281(1)	1281(1)	1278(1)
η_1	-	-	-	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	-	-	-	0,3(1)	0	0
f_1 [%]	-	-	-	22(1)	24(1)	27(1)

Tabelle C.6: *Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P4.*

Probe P6

T_a [°C]	ai	400	500	550	600	650	750	850
ν_{Qg1} [MHz]	755(12)	738(15)	1257(30)	1371(14)	1320(27)	1278(23)	1193(20)	1203(20)
η_{g1}	0	0	0,27(2)	0,28(1)	0,32(2)	0,53(2)	0,7(3)	0,7(3)
δ_{g1} [%]	60(2)	37(2)	56(3)	27(1)	44(2)	40(2)	40(2)	33(2)
f_{g1} [%]	77(3)	72(4)	72(2)	71(2)	73(2)	68(2)	69(2)	55(1)
ν_{Qg2} [MHz]	22(1)	18(1)	-	-	-	-	-	-
η_{g2}	0	0	-	-	-	-	-	-
δ_{g2} [%]	0	0	-	-	-	-	-	-
f_{g2} [%]	17(1)	19(1)	-	-	-	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	-	-	1284(3)	1285(1)	1285(1)	1285(1)	1285(1)	1284(1)
η_1	-	-	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	-	-	0,6(2)	0,24(5)	0,28(5)	0,22(4)	0,11(5)	0,21(3)
f_1 [%]	-	-	8(1)	28(1)	25(1)	29(1)	23(1)	37(1)
ν_{Q2} [MHz]	-	-	-	-	1049(7)	1034(6)	1038(2)	1030(4)
η_2	-	-	-	-	0	0	0	0
δ_2 [%]	-	-	-	-	0	0	0	0
f_2 [%]	-	-	-	-	2(1)	3(1)	8(1)	8(1)
ν_{Q3} [MHz]	-	-	300(1)	285(15)	-	-	-	-
η_3	-	-	0	0	-	-	-	-
δ_3 [%]	-	-	0	0	-	-	-	-
f_3 [%]	-	-	20(1)	1(1)	-	-	-	-
ca	0	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0	0,01
ph	1,57	2,22	0,59	0,42	0,59	0,25	0,21	0,4

Tabelle C.7: *Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P6.*

Probe P7

T_a [°C]	ai	300	550	650	750
ν_{Qg1} [MHz]	684(14)	1225(60)	763(42)	736(27)	797(34)
η_{g1}	0	0	1	1	1
δ_{g1} [%]	86(4)	99(6)	119(12)	88(6)	89(7)
f_{g1} [%]	86(4)	95(7)	63(2)	63(2)	60(2)
ν_{Qg2} [MHz]	32(2)	40(3)	-	-	-
η_{g2}	0	0	-	-	-
δ_{g2} [%]	196(17)	58(31)	-	-	-
f_{g2} [%]	7(1)	4(1)	-	-	-
ν_{Qd} [MHz]	860(5)	906(8)	-	-	-
η_d	0	0	-	-	-
δ_d [%]	0	0	-	-	-
f_d [%]	7(1)	2(1)	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	-	-	1287(1)	1285(1)	1284(1)
η_1	-	-	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	-	-	0,3(2)	0,28(7)	0,5(2)
f_1 [%]	-	-	27(1)	19(1)	16(1)
ν_{Q2} [MHz]	-	-	1040(1)	1036(1)	1040(1)
η_2	-	-	0	0	0
δ_2 [%]	-	-	0	0	0
f_2 [%]	-	-	10(1)	18(1)	24(1)
ca	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ph	0,77	0,95	0,95	1,1	1,08

Tabelle C.8: Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_a für die Probe P7.

T_m [°C]	20	100	150	200	20
ν_{Qg1} [MHz]	836(37)	976(38)	873(21)	668(17)	1030(35)
η_{g1}	0,69(6)	0,33(3)	0,38(2)	1,0(1)	0,55(4)
δ_{g1} [%]	70(6)	49(5)	54(3)	51(3)	39(4)
f_{g1} [%]	50(2)	55(2)	65(1)	50(1)	57(2)
ν_{Q1} [MHz]	1284(1)	1267(1)	1258(1)	1232(4)	1284(1)
η_1	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
δ_1 [%]	0,24(4)	0,4(3)	0,4(3)	0,1(1)	0,1(1)
f_1 [%]	20(1)	41(1)	22(1)	4(1)	43(1)
ν_{Q2} [MHz]	1039(1)	1053(10)	1057(1)	1042(1)	-
η_2	0	0	0	0	-
δ_2 [%]	0,4(1)	1,6(5)	0,1(1)	0,1(1)	-
f_2 [%]	30(1)	4(1)	25(1)	46(1)	-
ca	0	0	0	0	0
ph	1,21	1,13	1,19	0,57	0,77

Tabelle C.9: Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der T_m für die Probe P7.

Probe P9

T_m [°C]	20	100	125	150	175	200	225	250	275
ν_{Qg1} [MHz]	1148(28)	1165(66)	1201(69)	1297(102)	1083(53)	1094(56)	1150(42)	1053(39)	1001(36)
η_{g1}	0,53(3)	0,49(4)	0,4(4)	0,43(5)	0,41(3)	0,41(4)	0,32(3)	0,41(3)	0,42(3)
δ_{g1} [%]	33(2)	39(5)	39(6)	36(6)	45(4)	37(5)	39(4)	36(4)	36(3)
f_{g1} [%]	56(3)	64(4)	65(5)	71(7)	69(3)	63(4)	65(2)	65(3)	62(2)
ν_{Qg2} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
η_{g2}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_{g2} [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
f_{g2} [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Qd} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
η_d	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_d [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
f_d [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q1} [MHz]	1284(1)	1270(1)	1268(2)	1264(2)	1259(1)	1253(4)	1252(3)	1243(8)	1181(25)
η_1	0,43	0,43	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
δ_1 [%]	0,4(1)	0,3(1)	0,6(2)	0(0)	0,17(8)	0,9(2)	0,1(1)	1(1)	3(1)
f_1 [%]	30(1)	25(1)	25(2)	20(2)	24(1)	14(1)	6(1)	3(1)	5(1)
ν_{Q2} [MHz]	1027(3)	1032(3)	1030(3)	1031(6)	1025(3)	1052(1)	1046(1)	1041(1)	1034(1)
η_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
δ_2 [%]	1,91(32)	0	0	0	0	0	0	0	0
f_2 [%]	14(1)	11(1)	10(1)	9(1)	7(1)	22(1)	29(1)	32(1)	33(1)
ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ph	-0,15	0,21	0,23	-0,33	0,4	-0,23	-0,19	-0,14	-0,09

T_m [°C]	300	350	400	450	500	600	700	800	900	20
ν_{Qg1} [MHz]	1112(22)	1145(17)	1414(36)	997(22)	1033(18)	807(35)	1430(39)	2079(31)	805(25)	601(14)
η_{g1}	0,44(2)	0,37(2)	0	0,68(4)	0,5(2)	0	0	0	0	0,54(3)
δ_{g1} [%]	24(2)	23(1)	27(2)	24(2)	17(2)	33(3)	33(3)	18(2)	35(4)	16(2)
f_{g1} [%]	58(2)	57(2)	57(2)	49(3)	51(5)	72(6)	82(4)	47(2)	76(8)	27(2)
ν_{Qg2} [MHz]	1327(14)	1379(16)	45(3)	47(3)	81(4)	76(3)	77(3)	40(2)	127(7)	1258(22)
η_{g2}	0,8(1)	0,82(2)	1(1)	0	0	0	0	0	0	0
δ_{g2} [%]	2(1)	3(1)	0	5(1)	0	0	14(6)	72(8)	11(7)	22(2)
f_{g2} [%]	6(1)	7(1)	3(1)	8(1)	9(1)	13(1)	14(1)	17(1)	14(1)	63(3)
ν_{Qd} [MHz]	-	-	-	-	871(17)	869(13)	907(24)	1018(3)	968(10)	-
η_d	-	-	-	-	1	0,9(1)	0,8(1)	1	1	-
δ_d [%]	-	-	-	-	19(2)	3(1)	4(2)	4,4(3)	1(1)	-
f_d [%]	-	-	-	-	40(4)	15(2)	6(2)	36(2)	10(2)	-
ν_{Q1} [MHz]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
η_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ_1 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
f_1 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{Q2} [MHz]	1029(1)	1015(1)	1003(1)	986(3)	-	-	-	-	-	-
η_2	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
δ_2 [%]	0,2(7)	0,35(6)	1,6(1)	6(1)	-	-	-	-	-	-
f_2 [%]	36(1)	36(1)	41(1)	43(2)	-	-	-	-	-	-
ca	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ph	-0,31	-0,35	-0,42	-0,23	-0,23	0,33	-1,8	-2,48	-1,7	-1,83

Tabelle C.10: *Ergebnisse der Anpassung der Störfunktion in Abhängigkeit von der T_m für die Probe P9. Bei $T_m = 800^\circ\text{C}$ kann ein weiterer Defekt beobachtet werden. Allerdings wurde bei dieser Messung die Probe zerstört.*

Literaturverzeichnis

- [RUMP] *RUMP Simulationsprogramm* (Computer Graphic Services, Lansing, NY (www.genplot.com)).
- [ACT88] **F. Agullo-Lopez, C. Catlow und P. D. Townsend:** *Point Defects in Materials* (Academic Press, London, 1988).
- [ASSM85] **M. Abmann:** *Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell*. Diplomarbeit, Staatsexamensarbeit Universität Bonn (1985).
- [AREN80] **A. R. Arends et al.:** *Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments*. *Hyperfine Interactions* 8, S. 191–213 (1980). doi:10.1007/BF01026869.
- [AREN64] **J. Arends:** *Color Centers in Additively Colored CaF₂ and BaF₂*. *physica status solidi (b)* 7, S. 805–815 (1964). doi:10.1002/pssb.19640070309.
- [ATOB79] **K. Atobe:** *Thermoluminescence and F-center annealing in alkaline-earth fluoride crystals after reactor irradiation at low temperature*. *J. Chem. Phys.* 71, S. 2588 (1979). doi:10.1063/1.438614.
- [BAKE68] **J. M. Baker, E. R. Davies und J. P. Hurrell:** *Charge compensation in calcium fluoride doped with trivalent rare-earth ions at tetragonal sites*. *Physics Letters A* 26, S. 352–353 (1968). doi:10.1016/0375-9601(68)90368-X.
- [BARF83] **H. Barfuß et al.:** *Lattice defects in CaF₂ and SrF₂ after proton irradiation*. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 50, S. 9–16 (1983). doi:10.1007/BF01307220.
- [BARR94] **N. Barradas:** *Cobalt based magnetic systems*. Dissertation, Universität Lissabon (1994).
- [BEUN95] **F. Beuneu, C. Florea und P. Vajda:** *EPR-study of electron-radiation induced Ca colloids in CaF₂ crystals*. *Radiation Effects and Defects in Solids* 136, S. 175–179 (1995). doi:10.1080/10420159508218816.

- [BIER80] **J. Biersack und L. Haggmark:** *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets.* Nuclear Instruments and Methods 174, S. 257–269 (1980). doi:10.1016/0029-554X(80)90440-1.
- [BIER76] **J. Biersack und E. Santner:** *Sputtering of potassium chloride by H, He, and Ar ions.* Nuclear Instruments and Methods 132, S. 229–235 (1976). doi:10.1016/0029-554X(76)90739-4.
- [BUTZ89a] **T. Butz:** *Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of gamma rays.* Hyperfine Interactions 52, S. 189–228 (1989). doi:10.1007/BF02651311.
- [BUTZ89b] **T. Butz et al.:** *A "TDPAC-camera".* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 284, S. 417 – 421 (1989). doi:DOI:10.1016/0168-9002(89)90311-2.
- [CATL73] **C. R. A. Catlow und M. J. Norgett:** *Shell model calculations of the energies of formation of point defects in alkaline earth fluorides.* Journal of Physics C: Solid State Physics 6, S. 1325–1339 (1973). doi:10.1088/0022-3719/6/8/002.
- [CHAD76b] **L. T. Chadderton, E. Johnson und T. Wohlenberg:** *A mechanism for the formation of an ordered void array on the anion sublattice in fluorite.* Radiation Effects and Defects in Solids 28, S. 111–112 (1976). doi:10.1080/00337577608233035.
- [CHAD76a] **L. T. Chadderton, E. Johnson und T. Wohlenberg:** *Observations of a Regular Void Array in Natural Fluorite Irradiated with 100 keV Electrons.* Physica Scripta S. 127 (1976). doi:10.1088/0031-8949/13/2/012.
- [CHU78] **W. K. Chu, J. W. Mayer und M. A. Nicolet:** *Backscattering Spectrometry* (Academic Press New Inc., 1978).
- [DOOL85] **Doolittle:** *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra.* Nucl. Instr. and Meth. 9, S. 344–351 (1985). doi:10.1016/0168-583X(85)90762-1.
- [DOOL86] **L. R. Doolittle:** *A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis.* Nucl. Instr. and Meth. 15, S. 227–231 (1986). doi:10.1016/0168-583X(86)90291-0.
- [DWOR68] **A. S. Dworkin und M. A. Bredig:** *Diffuse transition and melting in fluorite and antifuorite type of compounds. Heat content of potassium sulfide from 298 to 1260 degree K.* The Journal of Physical Chemistry 72, S. 1277–1281 (1968). doi:10.1021/j100850a035.

- [EGRA08] **A. V. Egranov et al.:** *Radiation defects in CaF_2 and SrF_2 crystals doped with cadmium or zinc.* J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/46/465213.
- [FRAG76] **S. Fraga, J. Karwowski und K. Saxena:** *Handbook of atomic data*, Bd. 12 (Elsevier Scientific Pub. Co. (Amsterdam, New York), 1976).
- [FRAU65] **H. Frauenfelder und R. M. Steffen:** *Angular Distribution of Nuclear Radiation* (Kapitel XIX in [?]; North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1965).
- [FUKU08] **Y. Fukuda:** *Thermoluminescence in calcium fluoride doped with terbium and gadolinium ions.* Radiation Measurements 43, S. 455–458 (2008). doi:10.1016/j.radmeas.2007.10.034.
- [GERD69] **E. Gerdau et al.:** *Quadrupole Interaction of ^{181}Ta in Hf Compounds.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 311, S. 197–206 (Jun 24, 1969). doi:doi:10.1098/rspa.1969.0114.
- [GERU09] **T. Geruschke, E. Lorenz, K. and Alves und R. Vianden:** *Lattice location and annealing studies of Hf implanted CaF_2 .* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 267, S. 1472–1475 (2009). doi:10.1016/j.nimb.2009.01.151.
- [GOER03] **C. Görling, U. Leinhos und K. Mann:** *Self-trapped exciton luminescence and repetition rate dependence of two-photon absorption in CaF_2 at 193 nm.* Optics Communications 216, S. 369–378 (2003). doi:10.1016/S0030-4018(02)02344-1.
- [HAYE74] **W. Hayes:** *Crystals with the fluorite structure* (Oxford University Press, 1974).
- [HUGH79] **A. E. Hughes und S. Jain:** *Metal colloids in ionic crystals.* Advances in Physics 28, S. 717–828 (1979). doi:10.1080/00018737900101445.
- [JACO80] **P. W. M. Jacobs und S. H. Ong:** *Thermal depolarization in crystals of calcium fluoride doped with oxygen.* Journal of Physics and Chemistry of Solids 41, S. 437–441 (1980). doi:10.1016/0022-3697(80)90171-7.
- [JOHN79] **E. Johnson:** *[100] Faceted anion voids in electron irradiated fluorite.* Radiation Effects and Defects in Solids 43, S. 43–48 (1979). doi:10.1080/00337577908226441.

- [JOHN83] **E. Johnson und L. T. Chadderton:** *Anion voidage and the void superlattice in electron irradiated CaF_2 .* Radiation Effects and Defects in Solids 79, S. 183–233 (1983). doi:10.1080/00337578308207404.
- [KIDO92] **Y. Kido et al.:** *Lattice location and ionic state of Tm ions implanted into CaF_2 .* Phys. Rev. B 45, S. 4572– (1992). doi:10.1103/PhysRevB.45.4572.
- [KNIC95] **W. Knichel:** *Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur* (VAX Quellcode Version vom 09. Oktober 1995).
- [KOCH92] **H. Koch:** *Defekt-Fremdatom Wechselwirkung in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium.* Dissertation, Universität Bonn (1992).
- [KOMI00] **N. Komine et al.:** *Influence of Sodium Impurities on ArF Excimer-Laser-Induced Absorption in CaF_2 Crystals.* Applied Optics 39, S. 3925–3930 (2000). doi:10.1364/AO.39.003925.
- [KUBO66] **K. Kubo:** *Effects of Proton Bombardment on CaF_2 Crystals.* J. Phys. Soc. Jpn. 21, S. 1300 (1966). doi:10.1143/JPSJ.21.1300.
- [KUO78] **C. S. Kuo und D. Schroerer:** *Mössbauer Study of Dy^{3+} in CaF_2 .* Physica Status Solidi (b) 87, S. 325–331 (1978). doi:10.1002/pssb.2220870138.
- [LAMB76] **R. L. Lambe und D. Schroerer:** *Mössbauer Studies of Oxygen-Stabilized Eu^{2+} in CaF_2 .* Phys. Rev. Lett. 36, S. 45– (1976). doi:10.1103/PhysRevLett.36.45.
- [LEBR04] **J. B. LeBret et al.:** *Colloid formation and laser-induced bleaching in fluorite.* Applied Physics Letters 85, S. 4382–4384 (2004). doi:10.1063/1.1818738.
- [LETZ04] **M. Letz et al.:** *CaF_2 for DUV lens fabrication: basic material properties and dynamic light-matter interaction.* In Proc. SPIE, Bd. 5377, S. 1797–1804 (SPIE, Santa Clara, CA, USA, 2004). doi:10.1117/12.536666.
- [LORE02] **K. Lorenz:** *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden.* Dissertation, Universität Bonn (2002).
- [LUET53] **F. Lüty:** *Farbzentren in Flußspat.* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 134, S. 596–603 (1953). doi:10.1007/BF01330337.
- [MARX90] **Marx:** *Aufbau und Test einer RTA - Kurzzeit-Temper-Anlage.* Diplomarbeit, Universität Bonn (1990).
- [MAYE94] **T. Mayer-Kuckuk:** *Kernphysik* (B.G. Teubner Studienbücher, 1994).

- [MCLA65] **S. D. McLaughlan und R. C. Newman:** *Paramagnetic resonance from ytterbium hydrogen pairs in calcium fluoride.* Physics Letters 19, S. 552–554 (1965). doi:10.1016/0031-9163(65)90773-0.
- [MIZU99] **M. Mizuguchi et al.:** *Time-resolved photoluminescence for diagnosis of resistance to ArF excimer laser damage to CaF₂ single crystals.* J. Opt. Soc. Am. B 16, S. 1153 (1999). doi:10.1364/JOSAB.16.001153.
- [MOGI76] **B. M. Mogilevskii et al.:** *Effect of lattice oxygen on thermal and electrical properties of fluorite.* Journal of Engineering Physics and Thermophysics 30, S. 318–321 (1976). doi:10.1007/BF00861367.
- [MOOR65] **G. E. Moore:** *Cramming more components onto integrated circuits.* Electronics 38 (1965).
- [MOUH07] **J. Mouhovski:** *Control of oxygen contamination during the growth of optical calcium fluoride and calcium strontium fluoride crystals.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53, S. 79–116 (2007). doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.03.001.
- [MYSO05] **A. Mysovsky et al.:** *Optical properties and transformation mechanism of oxygen centres and their aggregates in CaF₂ crystals.* physica status solidi (c) 2, S. 392–396 (2005). doi:10.1002/pssc.200460191.
- [NAMB05] **Y. Namba et al.:** *Surfaces of Calcium Fluoride Single Crystals Ground with an Ultra-Precision Surface Grinder.* CIRP Annals - Manufacturing Technology 54, S. 503–506 (2005). doi:10.1016/S0007-8506(07)60155-3.
- [NEDE07] **R. Nédélec:** *Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode.* Dissertation, Universität Bonn (2007).
- [ORER77] **V. M. Orera und E. Alcalá:** *Optical properties of cation colloidal particles in CaF₂ and SrF₂.* Physica Status Solidi (a) 44, S. 717–723 (1977). doi:10.1002/pssa.2210440239.
- [ORER76] **V. M. Orera und R. Alcalá:** *Formation and size evolution of Ca colloids in additively colored CaF₂.* Physica Status Solidi (a) 38, S. 621–627 (1976). doi:10.1002/pssa.2210380224.
- [PEAR67] **W. B. Pearson:** *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Bd. 2 (Pergamon Press, 1967).
- [PENN03] **J. Penner:** *Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für ¹¹¹In in Al₂O₃ (Saphir).* Diplomarbeit, Universität Bonn (2003).

- [REDD71] **T. R. Reddy et al.:** *Identification of trigonal rare earth centres in calcium fluoride using endor of ^{19}F , ^1H and ^{17}O .* Physics Letters A 36, S. 231–232 (1971). doi:10.1016/0375-9601(71)90436-1.
- [SATO77] **Y. Sato:** *Mössbauer Effect of gamma-Irradiated CaF_2 Doped with ^{57}Co .* Physica Status Solidi (b) 82, S. 611–616 (1977). doi:10.1002/pssb.2220820225.
- [SCHA92] **G. Schatz und A. Weidinger:** *Nukleare Festkörperphysik* (Teubner Studienbücher, 1992).
- [SCHU84] **B. Schumann und H. Neumann:** *Thermal expansion of CaF_2 from 298 to 1173 K.* Crystal Research and Technology 19, S. K13–K14 (1984). doi:10.1002/crat.2170190128.
- [SEIT54] **F. Seitz:** *Color Centers in Alkali Halide Crystals. II.* Rev. Mod. Phys. 26, S. 7– (1954). doi:10.1103/RevModPhys.26.7.
- [SHAN76] **R. D. Shannon:** *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* Acta Crystallographica Section A 32, S. 751–767 (1976). doi:10.1107/S0567739476001551.
- [SHAR50] **S. S. Sharma:** *Thermal expansion of crystals II – Magnetite and Fluorite.* Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A 31, S. 261 (1950).
- [SHI07] **H. Shi, R. Eglitis und G. Borstel:** *Ab initio calculations of the oxygen-vacancy dipoles and M centers in CaF_2 .* Computational Materials Science 39, S. 430–436 (2007). doi:10.1016/j.commatsci.2006.07.015.
- [SILS07] **J. Sils, E. Radzhabov und M. Reichling:** *Characterisation of oxygen defects in calciumdifluoride.* Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, S. 420 – 425 (2007). doi:DOI: 10.1016/j.jpics.2006.12.003.
- [SMUL87] **P. Smulders und D. Boerma:** *Computer simulation of channeling in single crystals.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 29, S. 471 – 489 (1987). doi:DOI: 10.1016/0168-583X(87)90058-9.
- [SORO62] **P. P. Sorokin et al.:** *Spectroscopy and Optical Maser Action in SrF_2 : Sm^{2+} .* Phys. Rev. 127, S. 503– (1962). doi:10.1103/PhysRev.127.503.
- [STEF07] **M. Steffens:** *Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO_2 .* Diplomarbeit, Universität Bonn (2007).
- [STON68] **A. M. Stoneham et al.:** *Hyperfine Interactions of F Centres in Alkaline Earth Fluorides.* Proceedings of the Royal Society of London.

Series A. Mathematical and Physical Sciences 306, S. 369–387 (1968).
doi:10.1098/rspa.1968.0156.

- [WURS93] **C. Wurster, K. Lassmann und W. Eisenmenger:** *Resonant phonon scattering by radiation-induced crystal defects in CaF₂*. Phys. Rev. Lett. 70, S. 3451– (1993). doi:10.1103/PhysRevLett.70.3451.
- [WYCK63] **R. W. G. Wyckoff:** *Crystal structures*, Bd. 1 (Interscience Publ., 1963).
- [YATE65] **M. J. L. Yates:** *Finite Solid Angle Corrections* (Anhang 9 in [?]; North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1965).
- [ZIEG77] **J. F. Ziegler:** *Helium. Stopping Powers and Ranges in all Elemental Matter, Vol. 4 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1977).
- [ZIEG75] **J. F. Ziegler, W. K. Chu und J. S.-Y. Feng:** *Empirical corrections to the energy loss of ⁴He ions in oxides*. Appl. Phys. Lett. 27, S. 387 (1975). doi:10.1063/1.88503.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Calciumfluorid-Oktaeder	3
1.2	Kristallstruktur von CaF_2	4
1.3	Frenkel- und Schottkydefekt in CaF_2	6
1.4	Schematische Darstellung von F^- , H^- , V_k -Zentren	7
1.5	TEM-Aufnahmen von mit 100 keV Elektronen bestrahltem CaF_2	9
1.6	Schematische Darstellung einiger extrinsischer Defekte in CaF_2	10
2.1	Winkelverteilung für Dipolstrahlung	15
2.2	Winkelverteilung für Quadrupolstrahlung	15
2.3	Prinzip einer γ - γ -Winkelkorrelationsapparatur	16
2.4	Darstellung der verwendeten Winkel	16
2.5	Quadrupolaufspaltung und Wechselwirkungsfrequenzen als Funktion von η	19
2.6	Vereinfachte Zerfallsschemata von ^{181}Hf und ^{111}In	21
2.7	Vereinfachte Zerfallsschemata von ^{117}Cd und ^{77}Br	22
2.8	Schematischer Aufbau der 4-Detektor- BaF_2 Apparatur	23
2.9	Schematischer Aufbau des verwendeten PAC-Ofens	24
2.10	Reaktionsgeometrie für elastische Rückstreuung	30
2.11	Streuung an einem dünnen Target	32
2.12	Prinzip der Gitterplatzbestimmung durch Channeling	35
2.13	Gitterprojektion CaF_2	36
2.14	Aufbau RBS und Channeling Experimente am ITN	37
3.1	Simuliertes Tiefenprofil von ^{181}Hf in CaF_2	42
3.2	Simuliertes Tiefenprofile von ^{111}In , ^{117}Cd und ^{77}Br in CaF_2	43
4.1	RBS-Spektren verschieden bearbeiteter Proben	46
4.2	RBS- und Channeling-Spektrum für Hf implantiertes CaF_2	47
4.3	Tiefenverteilung von Hafnium in CaF_2	48
4.4	RBS-Winkelscan entlang der $\langle 110 \rangle$ -Achse in CaF_2	48
5.1	PAC-Spektren für die Sonde ^{111}In in CaF_2 –Anlassprogramm.	52
5.2	ν_{Q1} und δ_1 in Abhängigkeit von T_a für ^{111}In in CaF_2	53
5.3	PAC-Spektren für die Sonde ^{111}In in CaF_2 gemessen bei verschiedenen Temperaturen.	55

5.4	δ_u, f_u in Abhängigkeit von T_m	55
5.5	δ_d, f_d, ν_{Qd} in Abhängigkeit von T_m	56
5.6	PAC-Spektren der Sonde ^{77}Br in Calciumfluorid	58
5.7	δ_u, f_u von ^{77}Br in CaF_2	59
5.8	δ_d, f_d, ν_{Qd} von ^{77}Br in CaF_2	60
5.9	PAC-Spektrum von ^{117}Cd in CaF_2	61
6.1	^{181}Hf in CaF_2 P1 – Anlassprogramm Teil 1	66
6.2	^{181}Hf in CaF_2 P1 – Unterbrechung Anlassprogramm	67
6.3	^{181}Hf in CaF_2 – Anlassprogramm Teil 2	68
6.4	Unterbrechung des Anlassprogramms für 52 Tage – Verlauf der Anteile $f_{1,2,3}$	69
6.5	Anteile $f_{1,2,3}$ für verschiedene Proben – Anlassprogramm	70
6.6	PAC Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 für die Proben P3 und P7	72
6.7	f_1, f_2 und f_g in Abhängigkeit von T_m für P3 und P7	73
6.8	Reversibilität der Ofenmessungen	74
6.9	ν_{Q1} und ν_{Q2} als Funktion von T_m für die Proben P3 und P7	75
6.10	PAC Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P9 – Ofenmessung	76
6.11	Anteil f_1, f_2 und Dämpfung δ_2 als Funktion von T_m	77
6.12	ν_{Q1} und ν_{Q2} als Funktion von T_m für Probe P9	77
6.13	ν_{Q1} und ν_{Q2} als Funktion von T_m für die Proben P3, P7, P9	79
6.14	ν_{Q1} und ν_{Q2} der Probe P9 in Abhängigkeit von T_m	80
6.15	PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 Probe P6	81
6.16	Anteile f_1 und f_2 der Probe P6 in Abhängigkeit von der Zeit bei RT	82
6.17	PAC-Spektren von ^{181}Hf in CaF_2 Probe P5 bei 25 K	82
6.18	Anteils f_1 der Probe P5 in Abhängigkeit von der Zeit bei 25 K	83
6.19	Probe P3 – UV-Bestrahlung	84
6.20	Anteil f_1 LED-Bestrahlung	85
6.21	PAC-Spektren von CaF_2 Probe P6 nach der Bestrahlung mit UV und Röntgenstrahlung	86
6.22	Anteil f_1 vor und nach der Bestrahlung mit 40 keV Röntgenstrahlung	87
6.23	PAC Spektren P13 Beladen mit H und N	88
6.24	Anteil f_1 und f_3 von P6 vor und nach Beladen mit H und N	89
6.25	Konzentrationsprofil von Sauerstoff und Hafnium in CaF_2	90
6.26	PAC-Spektren Dotierung mit Sauerstoff	91
6.27	Probenhalter Orientierungsmessungen	92
6.28	Lauebild von CaF_2 P13	93
6.29	Simulation $G(t)$ für NN-Defekt im Fluor-, Calcium-Untergitter und auf interstitieller Position	94
6.30	Orientierung NN-Fluor im Detektorsystem	95
6.31	Orientierung NN-Calcium im Detektorsystem	96
6.32	Orientierung Fluor (interstitiell) im Detektorsystem	97
6.33	Orientierungsmessung Anteil f_2 – PAC-Spektren	98
6.34	Modell A - Interstitieller Fluor	101
6.35	Modell B - Substitutioneller Sauerstoff	103

6.36	Modell C - Interstitieller Fluor + substitutioneller Sauerstoff	104
A.1	Q_{kl} und A_{kl} für die Sonde $^{77}\text{Br} - \text{BaF}_2$	111
A.2	Q_{kl} und A_{kl} für die Sonde $^{111}\text{In} - \text{BaF}_2$	112
A.3	Q_{kl} und A_{kl} für die Sonde $^{181}\text{Hf} - \text{BaF}_2$	112
A.4	Q_{kl} und A_{kl} für die Sonde $^{181}\text{Hf} - \text{LSO}$	112
B.1	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P1 – Anlassprogramm Teil 1	113
B.2	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P1 – Anlassprogramm Teil 2	114
B.3	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P3 – Anlassprogramm	115
B.4	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P4 – Anlassprogramm	116
B.5	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P6 – Anlassprogramm	117
B.6	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P7 – Anlassprogramm	118
B.7	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P9 – Ofenprogramm Teil1	119
B.8	PAC-Spektren ^{181}Hf in CaF_2 P9 – Ofenprogramm Teil2	120

Tabellenverzeichnis

1.1	Eigenschaften von CaF_2	5
1.2	Bildungsenergie intrinsische Defekte in CaF_2	5
1.3	Gitterfehlpassung CaF_2 , SrF_2 , BaF_2	8
1.4	Atom- und Ionenradien	11
1.5	Aktivierungsenergie für Diffusion intrinsischer Defekte in CaF_2	11
2.1	Eigenschaften der verwendeten PAC-Sonden	21
2.2	Korrekturfaktor a für Ofen und Kryostat	26
3.1	Kennzeichnung der für die PAC-Messungen verwendeten Proben.	41
4.1	Minimum yield χ_{min} für verschieden hergestellte Proben.	46
5.1	Parameter ^{111}In in CaF_2 Anlassprogramm	53
5.2	Parameter f_u und δ_u für ^{111}In in CaF_2 Ofenmessung	56
5.3	Parameter f_d , δ_d und ν_d für ^{111}In in CaF_2 Ofenmessung	57
5.4	Parameter f_u und δ_u für ^{77}Br in CaF_2 Ofenmessung	59
5.5	Parameter f_d , δ_d und ν_{Qd} für ^{77}Br in CaF_2 Ofenmessung	60
6.1	Parameter $f_{1,2,3}$ ^{181}Hf in CaF_2 P1 – Anlassprogramm	69
6.2	Parameter $f_{1,2,3}$ der Proben P3, P4, P6, P7 – Anlassprogramm	71
6.3	Parameter $f_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P3 und P7 – Ofenprogramm	73
6.4	Parameter $f_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P3 – Reversibilität	75
6.5	Parameter $\nu_{1,2}$ von ^{181}Hf in CaF_2 P3 und P7 – Ofenprogramm	75
6.6	Parameter $f_{1,2}$, $\nu_{Q1,2}$ und Dämpfung δ_2 ^{181}Hf in CaF_2 P9 – Ofenprogramm	78
6.7	ϕ , θ der $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen	95
6.8	ϕ , θ der $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen	96
6.9	ϕ , θ der $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen	97
C.1	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{111}In in CaF_2	121
C.2	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P1 – Teil 1	122
C.3	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P1 – Teil 2	123
C.4	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P3	124
C.5	Fitergebnisse Ofenprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P3	124

C.6	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P4	125
C.7	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P6	125
C.8	Fitergebnisse Anlassprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P7	126
C.9	Fitergebnisse Ofenprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P7	126
C.10	Fitergebnisse Ofenprogramm ^{181}Hf in CaF_2 Probe P9	127

Veröffentlichung zu dieser Arbeit

T. Geruschke, K. Lorenz, E. Alves, R. Vianden

Lattice location and annealing studies of Hf implanted CaF₂

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 267 (2009), p. 1472

doi : 10.1016/j.nimb.2009.01.151