

---

Untersuchungen der  
Hyperfeinwechselwirkung in  
halbleitenden oder isolierenden  
Oxiden an den Beispielen  
 $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

---

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

vorgelegt von  
**Michael Steffens**

aus  
Mayen

Bonn, 2013

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

1. Gutachter:	Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden
2. Gutachter:	Prof. Dr. Karl Maier
Tag der Promotion:	28.06.2013
Erscheinungsjahr:	2014

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Die gestörte <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math>- Winkelkorrelation (PAC) unter statischen Wechselwirkungen</b>	<b>3</b>
2.1. Die lokale Sondenumgebung . . . . .	3
2.2. Theoretische Grundlagen der PAC . . . . .	5
2.2.1. Die Winkelkorrelation . . . . .	5
2.2.2. Die ungestörte Winkelkorrelation . . . . .	6
2.3. Die gestörte Winkelkorrelation unter statischer Wechselwirkung . . . . .	8
2.3.1. Axialsymmetrischer Feldgradient ( $\eta = 0$ ) . . . . .	11
2.3.2. Nicht-Axialsymmetrischer Feldgradient ( $\eta \neq 0$ ) . . . . .	12
2.3.3. Polykristalline Proben . . . . .	13
2.4. Der Störterm bei Betrachtung eines Ensembles von Sondenkernen . . . . .	15
<b>3. Die <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math>- Winkelkorrelation unter dynamischen Wechselwirkungen</b>	<b>19</b>
3.1. Dynamische Wechselwirkungen . . . . .	20
3.1.1. Allgemeine Beschreibung und Notation . . . . .	20
3.1.2. Modelle zur Zeitabhängigkeit des Hamiltonians . . . . .	23
3.2. Die Elektroneneinfangsnachwirkung . . . . .	28
3.2.1. Der Elektroneneinfang (EC) . . . . .	29
3.2.2. Wege von Kern und Hülle zum Grundzustand . . . . .	29
3.2.3. Modell der dynamischen Wechselwirkung in Folge des ECAE . . . . .	31
3.2.4. Verwandte Modelle . . . . .	35
3.2.5. Berechnung der Übergangsrate $\Gamma_r$ aus dem Modell von Lupascu . . . . .	36
<b>4. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>39</b>
4.1. Die PAC-Sonden $^{111}\text{In}$ und $^{181}\text{Hf}$ . . . . .	39
4.1.1. Die PAC-Sonde $^{111}\text{In}$ . . . . .	40
4.1.2. Die Sonde $^{181}\text{Hf}$ . . . . .	41
4.2. Die $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz . . . . .	41
4.2.1. Koinzidenzmessung mittels einer Fast-Slow-Schaltung . . . . .	42

4.2.2.	Koinzidenzmessung mit Constant Fraction Diskrimination . . . . .	44
4.3.	Ionenimplantation . . . . .	44
4.4.	Rapid thermal annealing (RTA) . . . . .	45
4.5.	Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen . . . . .	47
4.6.	Temperaturabhängige Messungen im Kryostaten . . . . .	49
<b>5.</b>	<b>Datenanalyse</b>	<b>51</b>
5.1.	Die experimentelle Störfunktion . . . . .	51
5.1.1.	Datenaufbereitung . . . . .	51
5.1.2.	Berechnung des experimentellen Störterms . . . . .	52
5.2.	Anpassung an theoretische Störfunktionen . . . . .	53
5.3.	Bestimmung des EFG . . . . .	54
5.3.1.	Berechnung von $V_{zz}$ aus den Fitparametern . . . . .	54
5.3.2.	Abschätzung von $V_{zz}$ mit dem Punktladungsmodell . . . . .	55
5.3.3.	Vergleich mit Simulationen des EFG nach der Dichtefunktionaltheorie aus der Literatur . . . . .	56
<b>6.</b>	<b>Messungen an HfO<sub>2</sub></b>	<b>57</b>
6.1.	Das Material . . . . .	58
6.2.	Herstellung von HfO <sub>2</sub> -Filmen durch chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	60
6.3.	Bisherige Ergebnisse an 100 nm-Schichten . . . . .	61
6.4.	Implantation von Hf und In in 100 nm dünne Schichten . . . . .	62
6.4.1.	Messung an <sup>181</sup> Ta . . . . .	64
6.4.2.	Messungen an <sup>111</sup> Cd . . . . .	66
6.4.3.	Diskussion . . . . .	68
6.5.	Messungen an Schichten dünner als 20 nm . . . . .	74
6.5.1.	Neutronenaktivierung . . . . .	75
6.5.2.	Ausheilverhalten . . . . .	76
6.5.3.	Temperaturabhängige Messungen . . . . .	79
6.5.4.	Diskussion . . . . .	83
6.6.	Zusammenfassung . . . . .	86
<b>7.</b>	<b>Oxidation von GaN zu <math>\beta</math>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>89</b>
7.1.	Die Materialien . . . . .	90
7.1.1.	GaN . . . . .	90
7.1.2.	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	91
7.1.3.	Defektniveaus in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	91
7.2.	Das System Ga-O-N . . . . .	94
7.3.	Behandlung der Proben . . . . .	97
7.4.	Oxidationsverhalten von undotiertem GaN . . . . .	101
7.4.1.	Schrittweise Oxidation mit der Sonde <sup>111</sup> Cd . . . . .	101

7.4.2.	Reproduzierbarkeit der Oxidation . . . . .	104
7.4.3.	Schrittweise Oxidation mit der Sonde $^{181}\text{Ta}$ . . . . .	106
7.4.4.	Diskussion . . . . .	110
7.5.	Temperaturabhängige Messungen an undotiertem $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . . . . .	121
7.5.1.	Der Temperaturbereich von 293 K bis 973 K: $^{111}\text{Cd}$ . . . . .	121
7.5.2.	Der Temperaturbereich von 18,5 K bis 973 K . . . . .	125
7.5.3.	Der Temperaturbereich von 293 K bis 973 K: $^{181}\text{Ta}$ . . . . .	126
7.5.4.	Diskussion . . . . .	128
7.6.	Temperaturabhängige Messungen an Silizium-dotierten Proben . . . . .	138
7.7.	Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des ECAE in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . . . . .	146
7.7.1.	Gebundene Löcher in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . . . . .	147
7.7.2.	Interpretation der Experimente . . . . .	148
7.8.	Zusammenfassung . . . . .	150
<b>8.</b>	<b>Messungen an <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>153</b>
8.1.	Das Material . . . . .	153
8.2.	Dotierungsatome in Saphir . . . . .	157
8.2.1.	Indium / Cadmium . . . . .	158
8.2.2.	Chrom . . . . .	158
8.2.3.	Magnesium . . . . .	159
8.2.4.	Phosphor . . . . .	159
8.2.5.	Silizium . . . . .	159
8.3.	Probenpräparation . . . . .	160
8.4.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3$ ohne zusätzliche Dotierung . . . . .	161
8.4.1.	Ausheilverhalten . . . . .	161
8.4.2.	Orientierungsmessungen . . . . .	163
8.4.3.	Messungen im Temperaturbereich von 293 K bis 900 K . . . . .	163
8.4.4.	Tiefe Temperaturen . . . . .	167
8.4.5.	Vergleichsmessung an $^{111m}\text{Cd}$ . . . . .	167
8.4.6.	Diskussion . . . . .	169
8.5.	Wechselwirkung in $\text{Al}_2\text{O}_3$ bei zusätzlicher Dotierung . . . . .	184
8.5.1.	Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Chrom . . . . .	188
8.5.2.	Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Magnesium . . . . .	190
8.5.3.	Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Phosphor . . . . .	191
8.5.4.	Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Silizium . . . . .	191
8.5.5.	Diskussion . . . . .	191
8.6.	Zusammenfassung . . . . .	198
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>203</b>
<b>A. zu Kap. 6:</b>	<b>Messungen an <math>\text{HfO}_2</math></b>	<b>207</b>

B. zu Kap. 7: Oxidation von GaN zu $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219
C. zu Kap. 8: Messungen an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235
D. Weitere in dieser Arbeit verwendete Hilfsmittel	247
Abbildungsverzeichnis	249
Tabellenverzeichnis	253
Literaturverzeichnis	255

---

# 1. Einleitung

---

Angefangen bei Kupferoxid (CuO) als einem der ersten, in größerem Maßstab verwendeten Halbleitern überhaupt [Pear55], bis hin zu den Arbeiten der letzten Jahren an Elektroden aus transparenten, elektrisch leitfähigen Oxiden (TCO) [Mina05], spielten Oxidhalbleiter oder -isolatoren in den vergangenen Jahrzehnten eine durchgängig wichtige Rolle. Da die meisten Elemente des Periodensystems mindestens ein stabiles Oxid ausbilden, resultiert dies in einer Vielzahl von Materialien unterschiedlichster Eigenschaften und auch Phasen und damit auch einer Fülle möglicher Anwendungsgebiete.

Drei Oxidhalbleiter mit großer Bandlücke, Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ), Galliumoxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), werden in dieser Arbeit mittels der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) untersucht.

Die kernphysikalische Messmethode der PAC fasst die Hyperfeinwechselwirkung eines radioaktiven Sondenkerns mit dem Gradienten des elektrischen Feldes (EFG) am Sondenplatz im Wirtsgitter in messbare Größen. Da diese Wechselwirkung kurzreichweitig ist, ist die PAC sensitiv auf die nächste Umgebung der Sondenkerne. Hieraus erhält man Informationen über die Gitter- und Defektstruktur des Wirtsgitters.

$\text{HfO}_2$  eignet sich aufgrund seiner großen Dielektrizitätskonstante als Gate-Dielektrikum in MOSFET-Bauteilen und wurde lange als aussichtsreichster Kandidat angesehen,  $\text{SiO}_2$  zu ersetzen. Probleme ergeben sich insbesondere bei der Kontrolle der Kristallinität dieser Schichten. Die Experimente in dieser Arbeit gliedern sich in zwei Teile: zunächst wird der Einfluss einer Ionenimplantation der Sonden  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$  in 100 nm dicke Schichten untersucht. Diese Schichten sind allerdings ca. eine Größenordnung dicker als die in MOSFET-Bauteilen tatsächlich eingesetzten Schichten. Weitere Messungen finden daher an neutronenaktivierten Schichten der Dicken (2,6 – 17) nm statt.

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  zeigt aufgrund seiner Bandlücke von ca. 4,9 eV eine hohe Photoempfindlichkeit im UV-Bereich und eignet sich besonders für Detektion im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 280 nm. Dieser Teil des Sonnenspektrums wird durch die Ozonschicht der Erde absorbiert, so dass ein hierfür spezialisierter Detektor besonders rausch- und untergrundarm arbeiten kann („sonnenblinde“ UV-Detektoren). Die Proben werden durch Oxidation an

Raumluft bei 1223 K hergestellt, der Aufbau der Oxidschicht schrittweise mit der PAC verfolgt. Anschließend werden PAC-Messungen bei Probertemperaturen von 20 K bis 973 K durchgeführt, wobei insbesondere die auftretenden dynamischen Wechselwirkungen betrachtet werden sollen.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird mit seiner sehr großen Bandlücke von 8,8 eV meist als Isolator verwendet. Dieses Material findet eine sehr breite Anwendung, wobei besonders als Substrat in der Dünnschichttechnologie sind genaue Kenntnisse des Materials unter thermischen Belastungen und bei zusätzlicher Dotierung von erheblichem Interesse. Diese Messungen führen frühere PAC-Messungen von J. Penner [Penn03, Penn04] fort, der auch in diesem Material den Übergang von einer stark gedämpften und dynamischen Wechselwirkung in eine ungedämpfte und statische Wechselwirkung von Sonden auf substitutionellen Aluminiumgitterplätzen zeigen konnte. Diese Übergänge sollen hier reproduziert und im Weiteren durch Ko-Dotierung von Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium beeinflusst werden. Dazu wird die Hyperfeinwechselwirkung in einkristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben in Abhängigkeit von der Probertemperatur mit der PAC gemessen.

Den Experimenten mit den einzelnen Materialien übergeordnet ist die genauere Betrachtung dynamischer Hyperfeinwechselwirkungen, insbesondere jener, welche in Folge des Zerfalls des Mutterisotops  $^{111}\text{In}$  zum Sondenkern  $^{111}\text{Cd}$  via Elektroneneinfang auftreten. Im Allgemeinen treten dynamische Wechselwirkungen dann auf, wenn Änderungen der Ladungsverteilung um die Sondenkerne nach dem Zerfall der Mutterkerne während des Zeitfensters der PAC-Messung auftreten, der Hamilton-Operator der Hyperfeinwechselwirkungen also selbst zeitabhängig ist. In den Spinkorrelationsfunktionen  $R(t)$  äußern sich diese als ungewöhnlich starke Dämpfung der Spektren durch eine zusätzliche Wechselwirkung. Die dynamischen Wechselwirkungen an  $^{111}\text{Cd}$  sind jedoch nicht durch die Eigenschaften des Wirtsmaterials gegeben, sondern werden durch die Sonde selbst erzeugt und sind bei Verwendung anderer Sonden nicht sichtbar. In der Literatur findet sich dafür der Name „electron-capture after-effect“ (Elektroneneinfangsnachwirkung, ECAE).

---

## 2. Die gestörte $\gamma$ - $\gamma$ - Winkelkorrelation (PAC) unter statischen Wechselwirkungen

---

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

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

Zur Beschreibung der Ausgangslage und zur Begriffsklärung wird zunächst auf die lokale Umgebung um einen Atomkern in einem Kristall und die Wechselwirkung hiermit eingegangen (Abschnitt 2.1). Um für die PAC als Sondenkern nutzbar zu sein, muss dieser Kern einen radioaktiven Zerfall durchführen, der eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade durchläuft. Hieraus folgt eine Korrelation der Emissionsrichtungen der beiden  $\gamma$  (Abschnitt 2.2.1), welche unter dem Einfluss von elektrischen Feldgradienten oder magnetischen Feldern Zeitabhängigkeit zeigt. Dabei wird zunächst der Fall behandelt, dass dieser Einfluss statisch ist (Abschnitt 2.3).

### 2.1. Die lokale Sondenumgebung

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

kristallographische und elektronische Umgebung des Kerns. Sie beschreibt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit der zweiten Ableitung des Potentials am Kernort, dem Gradienten des elektrischen Felds:

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

$V_{ij}$  ist ein diagonalisierbarer symmetrischer Tensor zweiter Stufe.  $E^{(2)}$  kann dann mit  $r^2 = \sum_i x_i^2$  geschrieben werden als:

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

Unter der Annahme, dass sich keine zum Feldgradienten beitragende Ladung am Ort des beobachteten Kerns befindet, muss das Potential der Laplace-Gleichung genügen ( $\Delta \Phi = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ ) und somit der Tensor  $V_{ii}$  des elektrischen Feldgradienten (EFG) spurfrei sein. Der zweite Term, die elektrische Quadrupolwechselwirkung  $E_q$ , kann durch den Tensor des Kernquadrupolmoments dargestellt werden ( $Q_{ii} = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) d^3 r$ ). Da das Potential antiproportional zum Abstand von der Ladungsquelle ist, fällt der EFG mit der dritten Potenz des Abstandes. Die Wechselwirkung mit dem Kernquadrupolmoment ist deshalb stark lokalisiert.

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

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

Damit ist  $\eta$  auf den Wertebereich  $0 \leq \eta \leq 1$  festgelegt, wobei der EFG axialsymmetrisch um  $V_{zz}$  ist wenn  $\eta = 0$ . Zeigt die Sondenumgebung sogar kubische Symmetrie, verschwindet nicht nur  $\eta$  sondern auch  $V_{zz}$ . Bei niedrigerer Symmetrie (rhombischer EFG) ist  $\eta > 0$ , der EFG und damit auch die Wechselwirkung richtungsabhängig bezüglich  $V_{zz}$ .

Die Begrenzung auf die nächste Umgebung des Kerns birgt den Vorteil, dass die Wechselwirkung mit dem EFG sensitiv auf verschiedene Ladungskonfigurationen in Kernnähe reagiert. So äußert sich eine Expansion des Gitters, z.B. zu verschiedenen Temperaturen, durch eine Abschwächung des Feldgradienten. Die Anwesenheit von Defekten, wie z.B. eine Leerstelle, ein Zwischengitteratom oder ein Fremdatom, in der Sondenumge-

bung ändert das elektromagnetische Feld und erzeugt eine für den Defekt spezifische Änderung des EFG [Wich83]. Diese Sensitivität auf die Ladungsverteilung schließt rein elektronische Effekte, wie eingefangene Elektronen in Kernnähe, explizit mit ein.

Unter bestimmten Umständen kann auch die atomeigene Elektronenhülle einen Einfluss auf den am Kernort wirkenden EFG haben. In Kap. 3.2 wird hierauf gesondert eingegangen und gezeigt, wie auch aus dieser, meist unerwünschten Wechselwirkung, Information über den Kristall als Ganzes erlangt werden können.

## 2.2. Theoretische Grundlagen der PAC

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

Gelingt es, bei einem Ensemble von Kernen die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Feldgradienten zu messen, erhält man eine statistische Erhebung über die Gitter- und Defektstrukturen in dem Festkörper in dem sich diese Kerne befinden.

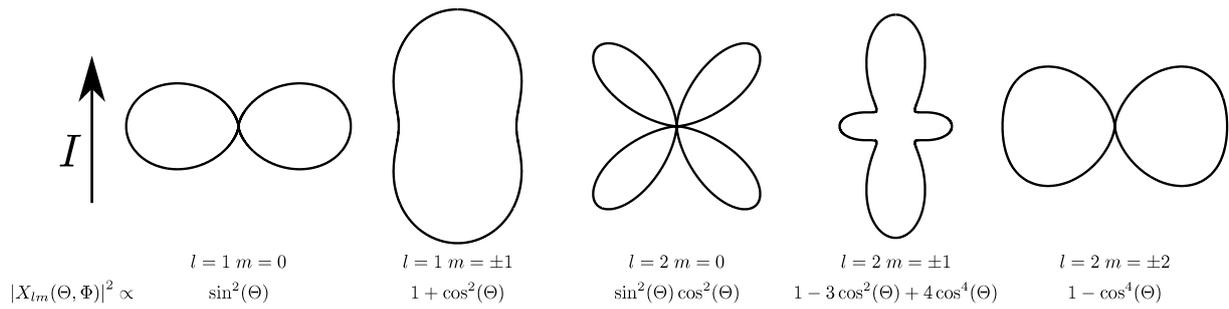
Die gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC), welche im folgenden näher beschrieben werden soll, ist in der Lage die Hyperfeinwechselwirkung eines in die Probe eingebrachten, unter  $\gamma$ -Emission zerfallenden radioaktiven Kerns mit den EFG in der Probe, in messbare Größen zu fassen.

### 2.2.1. Die Winkelkorrelation

Zerfällt ein Kern durch  $\gamma$ -Emission aus einem angeregten Anfangszustand, charakterisiert durch den Kernspin  $I_i$  und die magnetische Quantenzahl  $M_i$ , in einen Zustand mit  $I$  und  $M$ , besitzt die emittierte Strahlung eine definierte Abstrahlcharakteristik bezüglich des Kernspins. Sie ist gegeben durch den Drehimpuls  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$  des emittierten  $\gamma$ . Die möglichen Übergänge sind dabei durch die folgenden Auswahlregeln limitiert [Maye84]:

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

Bei der Entwicklung des Strahlungsfeldes nach Multipoltermen ergibt sich, dass jeder dieser möglichen Übergänge eine definierte Raumwinkelverteilung der emittierten Strahlung bezüglich des Kernspins  $I$  hat, darstellbar durch die normierten Vektorkugelfunktionen  $X_{lm}$  (Abb.(2.1)) [Jack02]. Da die Kernspins eines Ensembles ohne Wirken eines äußeren



**Abbildung 2.1.:** Die Winkelverteilung  $|X_{lm}|^2$  elektromagnetischer Strahlung. Darstellung für verschiedene Werte von  $l, m$  bezüglich des Kernspin  $I$

Feldes jedoch zufällig ausgerichtet sind, ist die Emissionswahrscheinlichkeit der  $\gamma$  für alle Richtungen gleich. Makroskopisch erfolgt die Emission also isotrop.

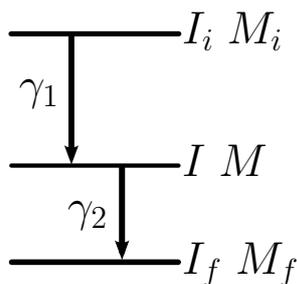
Stellt der Endzustand dieses Zerfalls nur einen Zwischenzustand, also den Anfangszustand für einen weiteren  $\gamma$ -Zerfall in einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade dar, so sind die Winkelcharakteristiken des ersten und zweiten  $\gamma$  miteinander korreliert.

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

### 2.2.2. Die ungestörte Winkelkorrelation

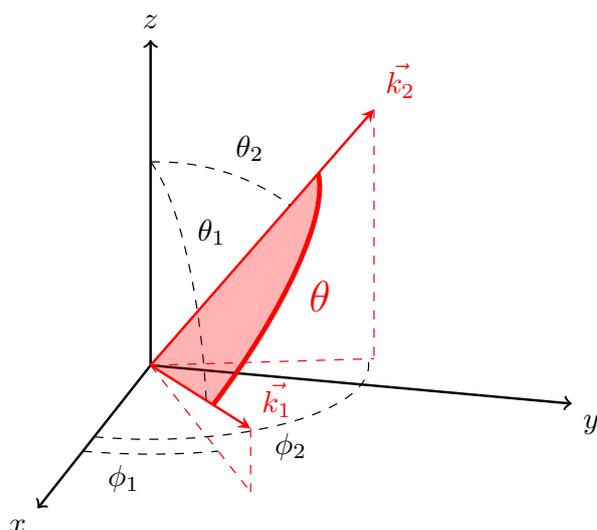
Die in Abb.(2.2) dargestellte Situation zweier aufeinanderfolgender  $\gamma$ -Übergänge werden unter Zuhilfenahme von Übergangsamplituden der Emission von  $\gamma_1$  in eine beliebige Richtung  $\vec{k}_1$  und von  $\gamma_2$  nach  $\vec{k}_2$  beschrieben (Abb. (2.3)):

$$\langle I, M, \vec{k}_1 | \mathcal{H}_1 | I_i, M_i \rangle := \langle M | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle \quad \langle I_f, M_f, \vec{k}_2 | \mathcal{H}_2 | I, M \rangle := \langle M_f | \mathcal{H}_1 | M \rangle \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.2:** Zerfallsschema einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade.

In der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade folgt auf den Zerfall aus dem Zustand  $|I_i, M_i\rangle \rightarrow |I, M\rangle$  mit einer endlichen Lebensdauer  $\tau$  der Zerfall  $|I, M\rangle \rightarrow |I_f, M_f\rangle$ . Ohne zusätzliche Störung stellt der Endzustand des  $\gamma_1$  den Ausgangszustand von  $\gamma_2$  dar.



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

Die Wahrscheinlichkeit, dass beim Kernzerfall  $\gamma_1$  in den Raumwinkel  $d\Omega_1$  um die Richtung  $\vec{k}_1$  und  $\gamma_2$  in  $d\Omega_2$  um  $\vec{k}_2$  emittiert wird, ist gegeben durch  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)d\Omega_1 d\Omega_2$  mit der Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ . Da die Wahl des Koordinatensystems beliebig erfolgen kann, solange der emittierende Kern in dessen Ursprung liegt, ist die Winkelkorrelation allein von dem Winkel  $\Theta$  in der von  $k_1$  und  $k_2$  aufgespannten Ebene abhängig.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\Theta) = e^{-t/\tau} \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | \mathcal{H}_2 | M \rangle \langle M | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.6)$$

Der Vorfaktor  $e^{-t/\tau}$  ergibt sich aus dem radioaktiven Zerfall des Mutterkerns mit der Lebensdauer  $\tau$ . Dieser bevölkert den Anfangszustand des ersten  $\gamma$  der Kaskade. Gemäß dem Boltzmann-Faktor  $e^{-E(M_i)/kT}$  sollten ohne äußeres Feld alle  $M_i$  des Anfangszustandes aufgrund der Energieentartung gleich wahrscheinlich besetzt sein.

Die gleiche Entartung tritt auch im Zwischenniveau auf. Da die Zustände hier zudem nicht unterscheidbar sind, wird zur Bildung von  $W(\Theta)$  über diese Zustände kohärent summiert. Die Summation über Anfangs- und Endzustand erfolgt inkohärent. Dies gilt auch für die Polarisation  $\sigma_i$  der  $\gamma$ . Diese ist prinzipiell messbar, jedoch nicht mit den Mitteln der PAC. Deshalb taucht die Polarisation im folgenden nicht mehr gesondert auf, die Summation darüber sei schon geschehen. Durch Berechnung der auftretenden Matrixelemente und Ausführung der Summation kann der Ausdruck weiter vereinfacht werden [Frau65]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_k A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.7)$$

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

$$0 \leq k \leq \text{Min} [2I, \text{Max} (2l_1, 2l'_1), \text{Max} (2l_2, 2l'_2)] \quad \text{für gemischte Übergänge} \quad (2.8)$$

$$0 \leq k \leq \text{Min} (2I, 2l_1, 2l_2) \quad \text{für reine Multipolübergänge} \quad (2.9)$$

Die Summation über ausschließlich gerade Werte von  $k$  ist eine Folge der Paritätserhaltung beim  $\gamma$ -Zerfall. Die Legendre-Polynome  $P_k(\cos \theta)$  folgen aus der Parametrisierung der Winkelverteilungen mit Kugelflächenfunktionen. Die  $A_k(i)$  sind Koeffizienten, die nur von den Spins und Multipolaritäten der Übergänge abhängen. Durch die Korrelation der Übergänge können sie zu einem Faktor zusammengefasst werden,  $A_{kk}$ . Die  $l_i$  bezeichnen die Multipolaritäten im Falle gemischter Übergänge. Da die  $M$ -Zwischenniveaus rein statistisch besetzt werden, ist das Endergebnis von ihnen unabhängig. Unter festen Winkeln ist die einzige zeitabhängige Größe somit allein durch die Lebensdauer des Kernzwischen-niveaus gegeben (Abb. 2.5(a)).

In dieser Arbeit werden als Sondenkern ausschließlich  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$  mit  $I = 5/2$  verwendet.  $k$  nimmt daher keine Werte größer als 4 an.

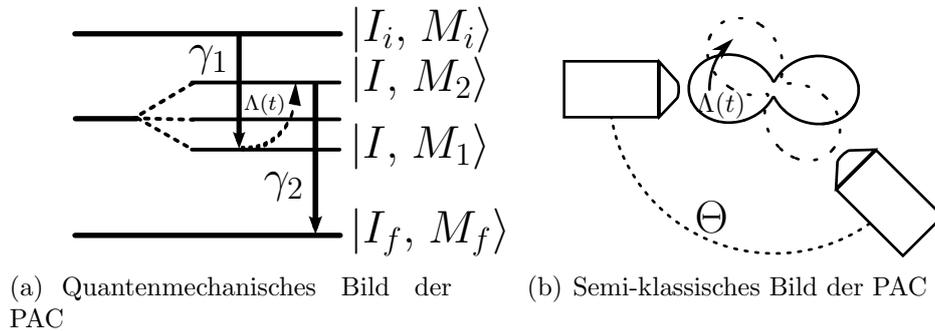
### 2.3. Die gestörte Winkelkorrelation unter statischer Wechselwirkung

Bei der Betrachtung der ungestörten Winkelkorrelation geht man davon aus, dass der Zwischenzustand der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade eine hinreichend kurze Lebensdauer aufweist. Besitzt der Zwischenzustand der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade eine endliche Lebensdauer  $\tau$  (z.B. jener des  $^{181}\text{Ta}$  mit  $t_{1/2} = 10,8$  ns), so kann in diesem Zustand eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem am Sondenort herrschenden elektrischen Feldgradienten oder einem magnetischen Feld eintreten. Diese Wechselwirkung stellt eine Störung des Zwischenzustandes dar und bewirkt eine Umbesetzung der  $M$ -Unterzustände des Zwischenniveaus und wird dadurch abhängig von der Zeit  $t$  zwischen der Emission von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (Abbn. 2.4 und 2.5). Der Zerfall aus dem Zwischenzustand mit  $\gamma_2$  erfolgt dann aus einem anderen als dem Endzustand der  $\gamma_1$ -Emission.

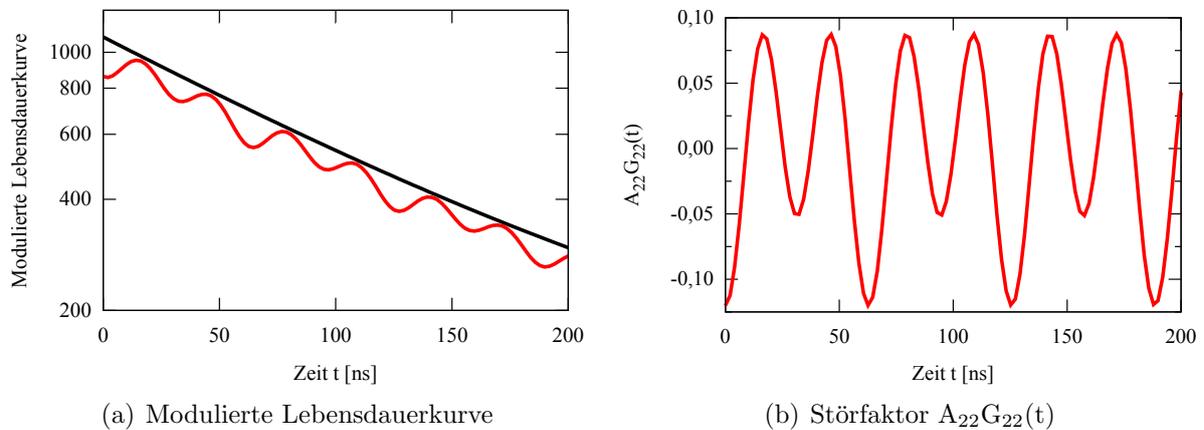
Die Anfangszustände treten als direktes Produkt der Kernzustände und jenen der äußeren Umgebung auf,  $|i\rangle = |M_i\rangle \otimes |n\rangle$ , wovon die Grundannahme fließt, dass die Kernniveaus und Übergänge durch die Umgebung nicht verändert werden.

Genauso kann der Hamilton-Operator des Gesamtsystems separiert werden in

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Kern}} + \mathcal{H}_{\text{Umg}} + \mathcal{H}_{\text{Koppl}} \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.4.: Die Winkelkorrelation als zeitabhängige Größe.** Der EFG hebt die Energieentartung der  $M$ -Zustände des Zwischenniveaus auf. Zudem führt die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspins zu einer Umbesetzung innerhalb der  $M$ -Unterzustände. Die Winkelkorrelationsfunktion wird dadurch zusätzlich abhängig von der Zeit  $t$  zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ . Dies beschreibt der Zeitentwicklungsoperator  $\Lambda(t)$ . Im semi-klassischen Bild wirkt der EFG wie ein Drehmoment auf den Kernspin. Dies führt zu einer Präzession des Kernspins, was zu einer geänderten Abstrahlcharakteristik und damit Winkelkorrelation führt.



**Abbildung 2.5.: Modulation der Lebensdauerkurve und Störterm.** In Abb. 2.5(a) ist eine hypothetische Lebensdauerkurve eines Kernzwischenniveaus mit  $t_{1/2} = 85$  ns ohne Störung dargestellt (schwarz). Unter Einwirken eines EFG wird sie durch den Störterm  $G_{22}$  zeitlich moduliert (rot). Durch Elimination des exponentiellen Abfalls und eines, hier angenommenen, Untergrundes in der Messung, lässt sich dieser Störterm separieren (Abb. 2.5(b)).  $A_{22}G_{22}$  beschreibt diesen dann näherungsweise.

Hierbei beschreibt  $\mathcal{H}_{\text{Kern}}$  den Kern und dessen Zerfall.  $\mathcal{H}_{\text{Koppl}}$  stellt die Kopplung zwischen dem Kern und der extranuklearen Umgebung dar. Dies kann ein äußeres magnetisches Feld oder ein elektrischer Feldgradient am Kernort sein; es bewirkt zunächst eine Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kern und der Umgebung und die Aufhebung der Energieentartung des Zwischenzustandes. Gilt  $\mathcal{H}_{\text{Kern}} + \mathcal{H}_{\text{Koppl}} \ll kT$  [Datt81] bewirkt nur  $\mathcal{H}_{\text{Umg}}$  eine Umbesetzung innerhalb der nun nicht-entarteten Zwischenniveaus  $|M_1\rangle$ ,  $|M_2\rangle$  (siehe Abb. 2.4(a)). Diese Umbesetzung wird nun im Folgenden durch den Zeitentwicklungsoperator  $\Lambda(t)$  dargestellt, der nach den obigen Überlegungen und Annahmen nur durch die Umgebung des Kerns und von diesem unabhängig gegeben ist:

$$|M_1\rangle \rightarrow \Lambda(t) |M_1\rangle = |M_2\rangle \quad (2.11)$$

$\Lambda(t)$  ist dann gegeben durch:

$$\Lambda(t) = e^{-i/\hbar \mathcal{H}t} \quad (2.12)$$

In Gl.(2.6) muss der Umbesetzung der Unterzustände Rechnung getragen werden.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = W(\theta, t) = \sum_{M_i, M_f} \left| \sum_{M_a} \langle M_f | \mathcal{H}_2 \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M_a | \mathcal{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.13)$$

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

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \Phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \Phi_2) \quad (2.14)$$

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

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \cdot \times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle^* \quad (2.15)$$

In Gl. 2.15 treten die Wigner-3-j-Symbole auf. Die  $M_b$ ,  $M'_b$ ,  $M_a$  und  $M'_a$  folgen aus der Indexverdopplung bei Ausführung der Quadrierung in Gl.(2.13). Nach Auswertung von Gl.(2.14) erhält man für den Hamiltonoperator der Wechselwirkung [Stef75b]:

$$\mathcal{H}_{m,m} = \hbar\omega_q (3m^2 - I(I + 1)) \quad (2.16)$$

$$\mathcal{H}_{m,m\pm 1} = 0 \quad (2.17)$$

$$\mathcal{H}_{m,m\pm 2} = \hbar\omega_q \frac{1}{2} [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} \eta \quad (2.18)$$

In den Einträgen des Hamiltonoperators taucht nun eine Frequenz  $\omega_q$  auf, da sich der Zeitentwicklungsoperator in Gl. 2.12 als Drehoperator bezüglich einer ortsfesten Achse schreiben läßt.  $\omega_q$  ist die *spin-abhängige Quadrupolpräzessionsfrequenz*, welche die fundamentale Kopplungskonstante der Hyperfeinwechselwirkung darstellt. Außerdem hängen die Nichtdiagonalelemente vom Asymmetrieparameter  $\eta$  ab, welches gleichzeitig bedeutet, dass im Falle eines axialsymmetrischen Feldes oder EFG der Hamiltonoperator bereits diagonal ist.

Bedient man sich eines semi-klassischen Bildes, so ist der Kernspin des Zwischenzustandes einem Drehmoment durch den EFG ausgesetzt, was zu einer Präzession des Kerns um dessen Symmetrieachse und somit zu einer sich ändernden Winkelkorrelation führt (Abb. 2.4(b)). Im (hier nicht vorliegenden) Fall der Wechselwirkung mit einem Magnetfeld, ist die Präzessionsfrequenz die Larmor-Frequenz. Dieses Bild kann nur im Falle einer statischen Wechselwirkung angenommen werden, welche selbst zeitunabhängig ist.

### 2.3.1. Axialsymmetrischer Feldgradient ( $\eta = 0$ )

Für einen axialsymmetrischen Feldgradienten, für den das aus Gl.(2.3) bekannte  $\eta$  Null wird, verschwindet auch der Term in Gl.2.18 und der Hamiltonian ist schon diagonal. Die Energieeigenwerte sind dann gegeben durch:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (2.19)$$

$$\text{mit } \omega_q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar 4I(2I-1)} \quad (2.20)$$

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

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

$$|E_m - E'_m| = 3\hbar |m^2 - m'^2| \omega_q \quad (2.21)$$

Unter Verwendung der kleinsten auftretenden Energiedifferenz<sup>1</sup>  $\omega_0 = 6\omega_q$ , kann der Störterm vereinfacht als Reihe von Kosinusfunktionen mit  $n = |m^2 - m'^2|$  geschrieben werden (Abb. 2.5(b)):

$$G_{kk} = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad (2.22)$$

<sup>1</sup>dies gilt für halbzahlige Spinwerte, für ganzzahlige gilt:  $\omega_0 = 3\omega_q$

$\omega_0$  ist dann die von  $\omega_q$  abgeleitete *fundamentale Präzessionsfrequenz der Abstrahlcharakteristik*, also der Winkelkorrelation. Die einzelnen Kosinusterme tauchen dabei gewichtet mit den  $s_{kn}$  auf. Anzumerken ist dabei, dass die auftretenden Frequenzen wegen ( $n\omega_0$ ) ganzzahlige Vielfache (harmonische Frequenzen) voneinander sind. Die  $s_{kn}$  beinhalten eine Summe von Quadraten der relevanten Wigner-3-j-Symbole und sind damit richtungsabhängig zur Quantisierungsachse (Abbn. 2.8 und 2.13). Darüber hinaus sind sie mit  $\sum s_{kn} = 1$  normiert.

### 2.3.2. Nicht-Axialsymmetrischer Feldgradient ( $\eta \neq 0$ )

Im nicht-axial-symmetrischen Fall kann  $\mathcal{H}$  mit einer unitären Transformation auf Diagonalform gebracht werden. Der Term  $\langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle^*$  aus Gl.(2.15) muss dann nach Energieeigenwerten entwickelt werden [Gerd69] [Wegn85].

$$\langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle = \sum_n \langle n | M_b \rangle^* \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t) \langle n | M_a \rangle \quad (2.23)$$

Die Energieeigenwerte sind dann abhängig vom Asymmetrieparameter  $\eta$ .

$$E_{\pm 5/2} = 2\alpha \hbar \omega_q \cos(\frac{1}{3} \arccos \beta) \quad (2.24)$$

$$E_{\pm 3/2} = -2\alpha \hbar \omega_q \cos(\frac{1}{3}(\pi + \arccos \beta)) \quad (2.25)$$

$$E_{\pm 1/2} = -2\alpha \hbar \omega_q \cos(\frac{1}{3}(\pi - \arccos \beta)) \quad (2.26)$$

$$\text{mit } \alpha = \sqrt{\frac{28}{3}} (3 + \eta^2) \quad (2.27)$$

$$\text{und } \beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (2.28)$$

Die in der Entwicklung nach Energieeigenwerten auftretenden Matrixelemente sind wiederum von  $\eta$  abhängig:

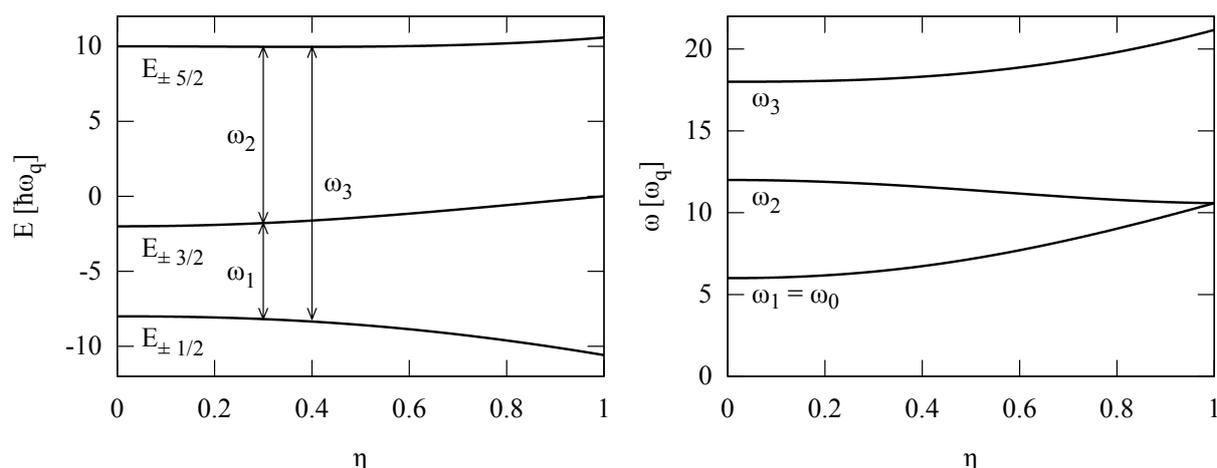
$$\langle n | 1/2 \rangle = [1 + 10\eta^2 / (10 - E_n / \hbar \omega_q)^2 + 18\eta^2 / (-2 - E_n / \hbar \omega_q)^2]^{-1/2} \quad (2.29)$$

$$\langle n | -3/2 \rangle = -\sqrt{18}\eta \langle n | 1/2 \rangle / (-2 - E_n / \hbar \omega_q) \quad (2.30)$$

$$\langle n | 5/2 \rangle = -\sqrt{10}\eta \langle n | 1/2 \rangle / (10 - E_n / \hbar \omega_q) \quad (2.31)$$

In dieser Definition nimmt  $n$  die Werte  $-3/2, 1/2, 5/2$  an. Alle Matrixelemente, bei denen  $n + m$  gerade ist, verschwinden. Zur Berechnung aller auftretenden Matrixelemente wird noch folgende Identität benötigt:

$$\langle -n | -m \rangle = \langle n | m \rangle \quad (2.32)$$



**Abbildung 2.6.: Abhängigkeit der Energieaufspaltung und der Übergangsfrequenzen von  $\eta$ .** Im Falle von  $\eta = 0$  ist der EFG axialsymmetrisch um  $V_{zz}$  [Gerd69]. Die kleinste auftretende Übergangsfrequenz (meist  $\omega_1$ ) wird  $\omega_0$  genannt. Da im Falle von  $\eta > 0$  die Gl. 2.20 nicht mehr anwendbar wäre, wird meist  $\omega_0(\eta = 0) = 6\omega_q$  angegeben.

Aus den Energieeigenwerten folgt, dass auch die in der Störterm-Entwicklung auftretenden Frequenzen abhängig von  $\eta$  sind und keine Harmonischen mehr (siehe Abbn. 2.6 und 2.9).

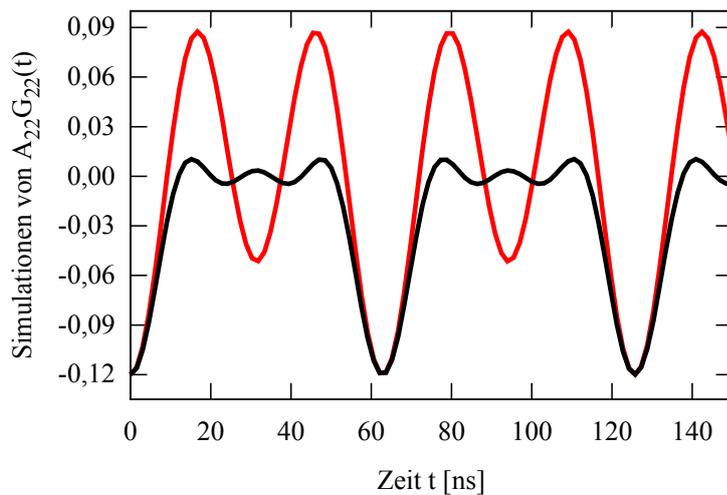
$$G_{kk} = \sum_n s_{kn} \cos(\omega_n(\eta)t) \quad (2.33)$$

Die  $\omega_n$  genügen nunmehr der Bedingung  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  [Gerd69] [Fork73]. Insbesondere wären dann auch  $\omega_q$  und  $\omega_0$  abhängig vom Asymmetrieparameter, wodurch Gl. 2.20 nicht mehr anwendbar wäre. Vorweggreifend sei hier angemerkt, dass das in unserer Arbeitsgruppe verwendete Auswerteprogramm die  $\eta$ -Abhängigkeit via Gln. 2.27 und 2.28 bereits berücksichtigt und direkt  $\omega_0(\eta = 0)$  zurückliefert. In der Literatur wird dennoch oft, die kleinste der auftretenden Präzessionsfrequenzen  $\omega_1(\eta)$  mit  $\omega_0$  bezeichnet und die  $\eta$ -Abhängigkeit nicht aufgelöst.

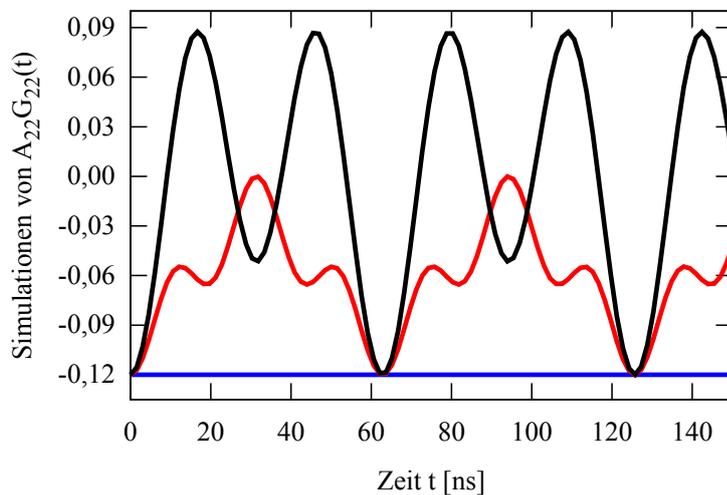
### 2.3.3. Polykristalline Proben

Im Falle einer zufällig orientierten polykristallinen Probe (Abb. 2.7) kann der Störterm durch Mittelung über alle Winkel  $\Theta_i$ ,  $\Phi_i$  berechnet werden. Die Winkelkorrelation reduziert sich dann zu:

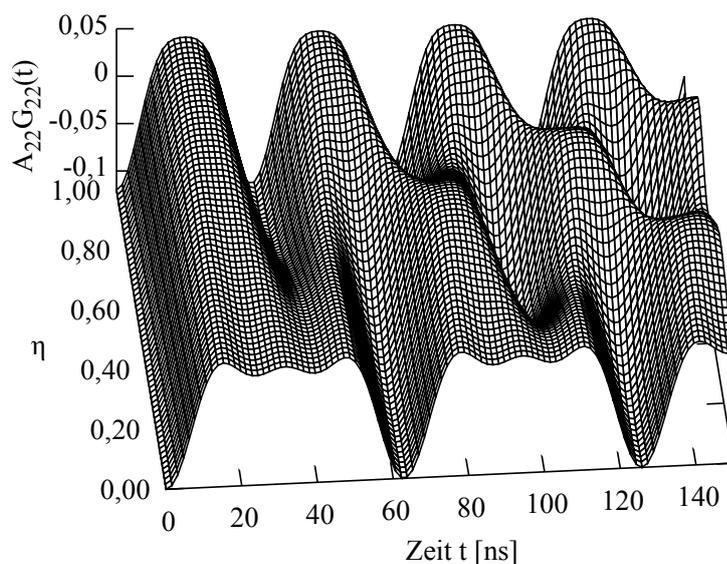
$$W(\Theta, t) = \sum_k A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) G_{kk}(t) P_k(\cos \Theta) \quad (2.34)$$



**Abbildung 2.7:  $A_{22}G_{22}(t)$  in polykristalliner und einkristalliner Umgebung.** Während im polykristallinen Fall (schwarz) die  $s_{kn}$  für alle Raumorientierungen der Probe gleich bleiben, sind im einkristallinen Fall (rot) mit  $V_{zz}$  unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Quantisierungsachse nur  $s_{k1}$  und  $s_{k2} \neq 0$ . (Abb. 2.13)



**Abbildung 2.8: Richtungsabhängigkeit von  $A_{22}G_{22}(t)$  in einkristalliner Umgebung.** Unter  $45^\circ$  (schwarz) verschwinden die Beiträge in  $s_{k0}$  und  $s_{k3}$  (Abb. 2.13), unter  $90^\circ$  (rot) nur jener in  $s_{k2}$ . Liegt die Quantisierungsachse parallel zu  $V_{zz}$  (blau) ist nur noch  $s_{k0}$  realisiert und keine Winkelkorrelation kann beobachtet werden.



**Abbildung 2.9: Abhängigkeit von  $A_{22}G_{22}(t)$  von  $\eta$ .** (polykristalline Probe) Während die Subfrequenzen  $\omega_n$  ( $n = 1,2,3$ ) stark von  $\eta$  abhängen (siehe Abb. 2.6), zeigen auch die Wichtungsfaktoren  $s_{kn}$  eine leichte Abhängigkeit. (Abb. 2.14)

Aus der Bedingung der Rotationsinvarianz folgt in diesem Fall [Butz89] [Stef75]:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (2.35)$$

Die Winkelkorrelation ist damit unabhängig von der Lage der Quantisierungsachse zu  $V_{zz}$  und damit unabhängig von der Orientierung der Probe im Experiment. Die Wichtungsfaktoren  $s_{kn}$  sind damit auch unabhängig von der Richtung, zeigen aber eine leichte Abhängigkeit von  $\eta$  (Abb. 2.14).

## 2.4. Der Störterm bei Betrachtung eines Ensembles von Sondenkernen

Die bisherigen theoretischen Grundlagen betrachten die Hyperfeinwechselwirkung eines einzelnen Kerns unter dem Einfluss einer äußeren Sondenumgebung. Ohne an dieser Stelle näher auf das Messprinzip einzugehen (dies geschieht in Kap. 4.2), ist im Experiment eine Bestimmung der Störfunktion für alle Zeiten nicht realisierbar, da jeder Kernzerfall die Wechselwirkung nur zu genau einem Zeitpunkt wiedergeben kann und keine Informationen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Emissionsrichtung geben kann.

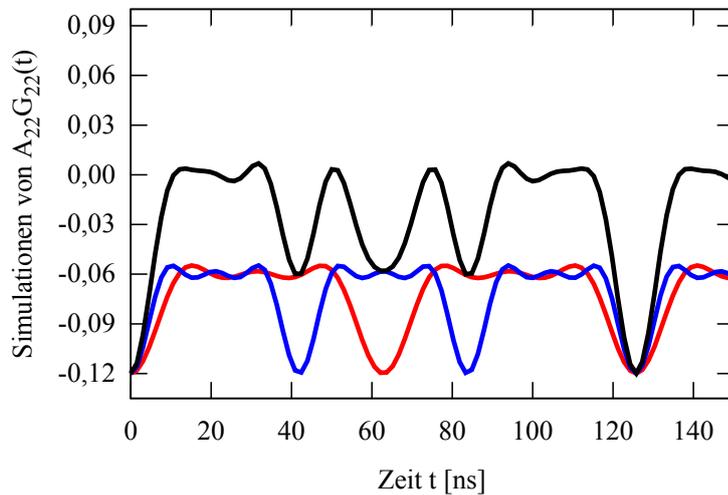
Betrachtet man ein Ensemble von Sondenkernen in der Probe und liegen diese in vollständig äquivalenten Sondenumgebungen vor, dann ist die Zeitabhängigkeit der  $\gamma-\gamma$ -Winkelkorrelation für alle diese Sonden gleich. Die Rekonstruktion der vollen Zeitabhängigkeit der Störfunktion geschieht dann durch Messung einer hohen Zahl an Zerfällen mit einer entsprechenden Messstatistik.

Existieren in der Probe mehrere, nicht äquivalente Sondenumgebungen mit Anzahl  $i$ , welche jeweils eine eigene charakteristische Winkelkorrelation  $G_{kk}^i(t)$  aufgrund verschiedener Wechselwirkungen zeigen, so setzt sich der experimentelle Störfaktor aus der Überlagerung der Einzelbeiträge zusammen (Abb. 2.10):

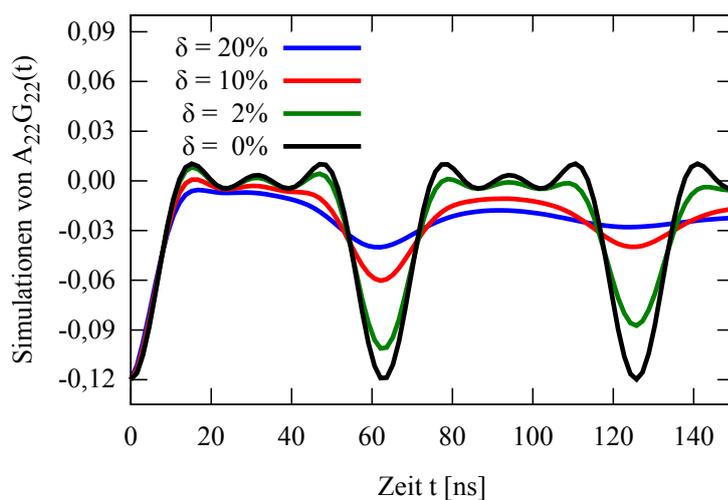
$$G_{kk}(t) = \sum_i f_i G_{kk}^i(t) \quad (2.36)$$

Die Faktoren  $f_i$  entsprechen dabei dem Anteil der Sonden des Ensembles in der Umgebung  $i$ , weshalb folglich  $\sum f_i = 1$  gelten muss.

Sonden in äquivalenten Umgebungen, welche aber nicht exakt dem gleichen Feldgradienten ausgesetzt sind, zeigen geringe Unterschiede in der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$ . Diese Situation kann z.B. bei einer statistischen Verteilung von Gitterdefekten im Abstand mehrerer Atomabstände von den Sondenkernen eintreten. Im experimentellen Störfaktor



**Abbildung 2.10: Beiträge mehrerer Sondenumgebungen zum Störterm.** Tragen wie hier zwei polykristalline Umgebungen mit  $\omega_0 = 100$  MHz (rot) und 150 MHz (blau) und je 50% der Sonden zum Störterm bei, ergibt sich der gesamte Störterm (schwarz) als Superposition aus beiden. Zur besseren Übersicht sind die beiden Einzelbeiträge nach unten verschoben dargestellt.

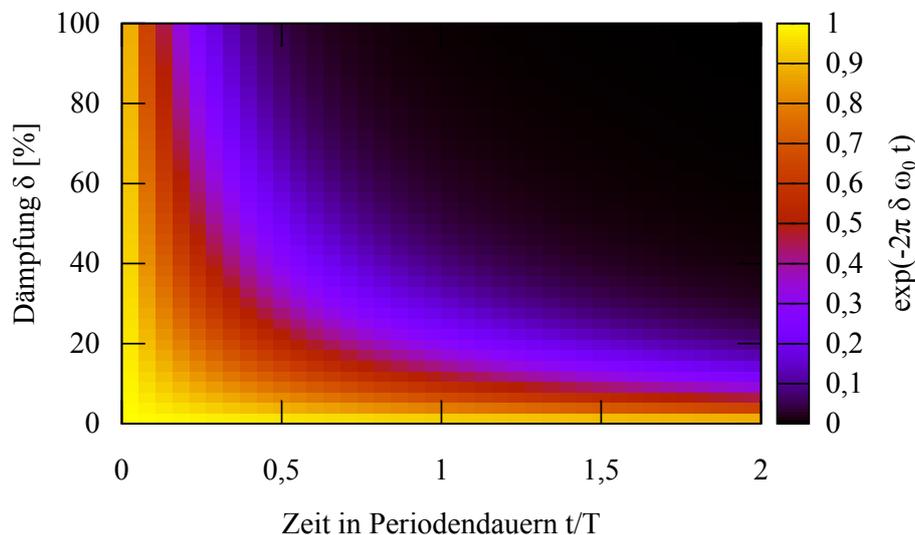


**Abbildung 2.11: Dämpfung der Störterme.** Zeigt der EFG einer Sondenumgebung leichte Inhomogenitäten, z.B. in seiner Richtung, über eine ausgedehnte Probe, äußert sich dies in einer Frequenzverteilung  $\Delta\omega_0$  um  $\omega_0$  beim Ensemble der betrachteten Kerne. Analytisch führt dies zu einer Dämpfung des Störterms mit  $\exp(-\delta\omega_0 t)$ , wobei  $\delta$  die Frequenzverteilung in Prozent der Wechselwirkungsfrequenz angibt.

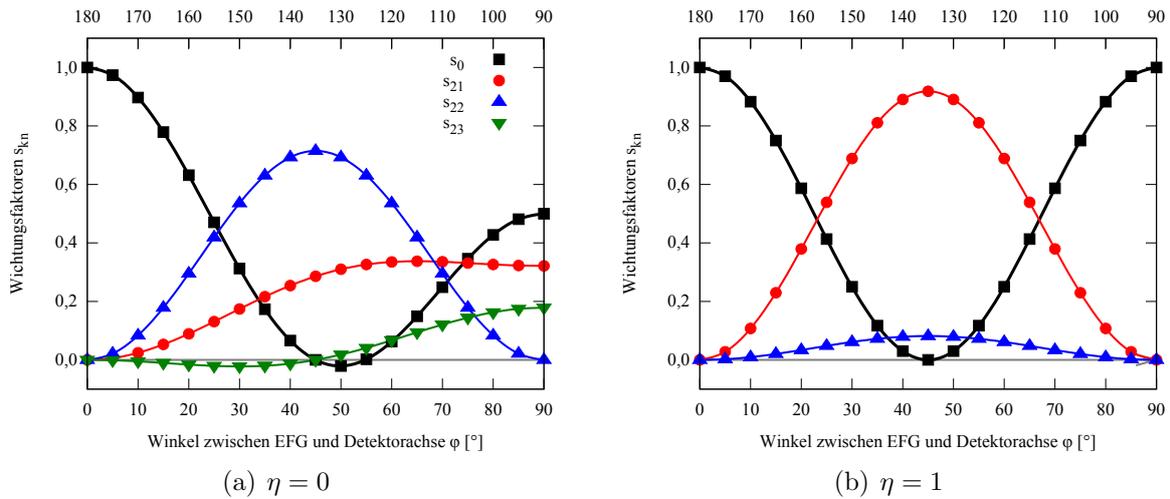
(Gl. 2.33) kann diese Situation zu einer Frequenzverteilung  $\Delta\omega_0$  um  $\omega_0$  genähert werden, welche zu einem zusätzlichen Dämpfungsterm führt (Abb. 2.11):

$$G_{kk} = \sum_n s_{kn} \cos(\omega_n(\eta)t) \exp(-(\delta\omega_n(\eta)t)^p/p) \quad (2.37)$$

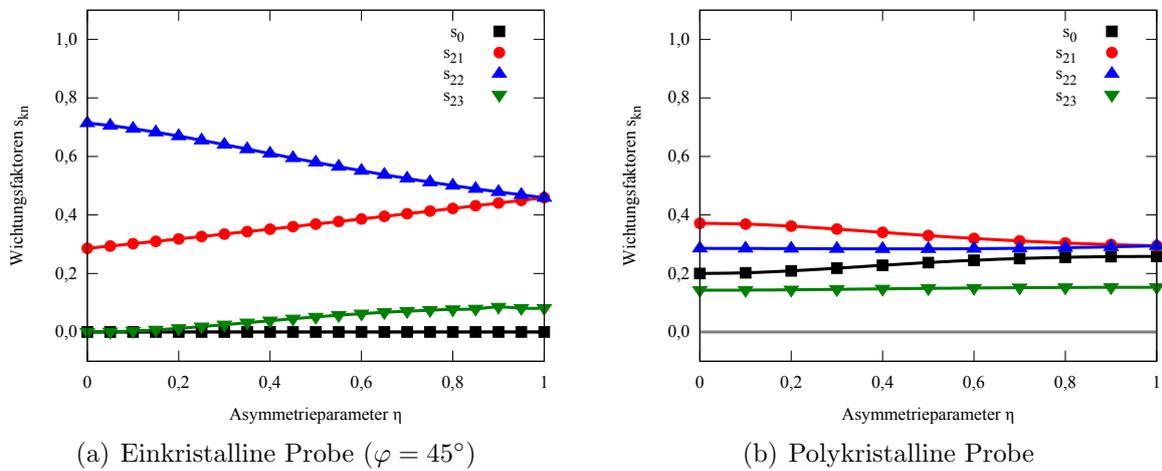
$\delta$  ist hierbei das Maß der relativen Frequenzverteilung um  $\omega_0 = \omega_1(\eta)$  ( $\delta = \Delta\omega_0/\omega_0$ ), somit von  $\omega_0$  unabhängig (Abb. 2.12) und wird in dieser Arbeit zur Angabe dieser Frequenzverteilung verwendet. Wird die Frequenz als Lorentz-verteilt angenommen, ist in der Gleichung  $p = 1$ . Bei einer Gaussverteilung gilt  $p = 2$ . Die Näherung der physikalischen Situation durch eine unidirektionale Verteilung um  $\omega_0$  (entsprechend der Diagonalkomponente  $V_{zz}$  des EFG-Tensors) führt dabei einen systematischen Fehler in den Störterm ein. Bei nicht-axialsymmetrischen Feldgradienten wirkt sich dies vor allem auf den Asymmetrieparameter  $\eta$  aus, da auch  $V_{xx}$  und  $V_{yy}$  einer Verteilung unterliegen [Fork73].



**Abbildung 2.12.: Abfall der Amplitude in Abhängigkeit von  $\delta$ .** Abfall der Amplitude in Abhängigkeit von  $\delta$ . Durch das Auftragen der Dämpfung  $\delta$  in Prozent der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$  gegen die Zeit in Einheiten der Periodendauer  $T$ , ist der Abfall unabhängig von  $\omega_0$ . Da dies nur eine Übersicht liefern soll, wird eine relativ grobe Farbskalierung verwendet.



**Abbildung 2.13.: Winkelabhängigkeit der  $s_{kn}$  einer einkristallinen Probe.** Die im Störterm auftretenden Wichtigkeitsfaktoren  $s_{kn}$  sind bei einem EFG mit Vorzugsrichtung abhängig vom Winkel zwischen der Richtung des EFG (der Quantisierungsachse) und der Detektorachse. Stehen beide parallel zueinander, ( $\varphi = 0^\circ$ ) trägt nur der konstante Faktor  $s_0$  zum Spektrum bei, unter  $90^\circ$  tragen alle außer  $s_{22}$  bei. Bei  $\eta = 1$  existieren nur zwei Übergangsfrequenzen in der Hyperfeinaufspaltung;  $s_{23}$  tritt dann nicht auf. Der Verlauf zeigt bei einem axialsymmetrischen EFG ( $\eta = 0$ ) eine Symmetrie von  $180^\circ$  und für  $\eta = 1$  von  $90^\circ$ .



**Abbildung 2.14.:  $\eta$ -Abhängigkeit der  $s_{kn}$  von ein- und polykristallinen Proben.** Die Wichtigkeitsfaktoren  $s_{kn}$  sind zusätzlich abhängig von der Asymmetrie  $\eta$  des EFG. Da sich mit  $\eta$  auch die Übergangsfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  annähern und bei  $\eta = 1$  gleich groß sind, entspricht dies im Störterm einer Komponente mit  $\omega_1$  und Wichtung  $s_{21} \approx 0,92$  (einkristallin) bzw.  $0,59$  (polykristallin). Der Störterm  $G_{22}(t)$  der polykristallinen Probe zeigt gegenüber der einkristallinen Probe eine Verschiebung entlang der Ordinate durch  $s_0$  (*hardcore*-Wert). Auch diese ist leicht von  $\eta$  abhängig.

---

## 3. Die $\gamma$ - $\gamma$ - Winkelkorrelation unter dynamischen Wechselwirkungen

---

Bisher wurde die Zeitabhängigkeit der Winkelkorrelation unter einer statischen Wechselwirkung beschrieben. Der dann auf das Quadrupolmoment des Zwischenzustandes wirkende Hamilton-Operator verursacht zeitabhängige Umbesetzungen der  $m$ -Unterzustände. In diesem Abschnitt wird nun der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_1$  aus Gl.2.13 selbst als zeitabhängig und die Wechselwirkung daher dynamisch betrachtet. Beispiele für dynamische Wechselwirkungen sind Sondernkerne in einer flüssigen Probe, elektronische Relaxation und Sprungdiffusion von Fehlstellen.

Die allgemeine Darstellung (Kap.3.1.1) zu dynamischen Wechselwirkungen folgt im Wesentlichen den Arbeiten von Winkler [Wink73, Wink76], welche eine Verallgemeinerung und Ausarbeitung des stochastischen Ansatzes von Blume sind [Blum68]. Eine umfangreiche Darstellung, auch in Bezug auf andere Messmethoden der Hyperfeinwechselwirkung wie Kernspinresonanz- (NMR) oder Mößbauer-Spektroskopie, findet sich im Übersichtsartikel von Dattagupta [Datt81]. Daran anschliessend werden zunächst Beispiele aus der Literatur zu einfachen Modellen einer dynamischen Wechselwirkung besprochen (Kap. 3.1.2).

Ein Sonderfall einer dynamischen Wechselwirkung, von welchem ausgegangen wird, dass sie nicht durch äußere Gegebenheiten im Kristall entsteht, sondern durch die kerneigene Elektronenhülle der Sonden generiert wird, ist die Elektroneneinfangsnachwirkung („electron capture after-effect“, ECAE) (Kap. 3.2). Dann tragen auch die Hamilton-Operatoren des Kernes und der Kopplung des Kernes an die Umgebung zum Störterm (Gl. 2.10) bei. Die Wechselwirkung mit der Umgebung wird dann durch die weitaus stärkere Wechselwirkung mit der eigenen Atomhülle überschattet.

Dies zeigt sich in einer starken Reduktion der Anisotropie in den PAC-Spektren bis hin zu einer völligen Auslöschung des Signals. Dieser Effekt zeigt sich vor allem bei Sondenkernen, welche durch Elektroneneinfang (Kap. 3.2.1) des Mutterkerns produziert werden [Frau51, Aep51]. Begründet wird dies damit, dass die infolge des Zerfalls ionisierte Atomhülle eine endliche Zeit bis zum Erreichen des Grundzustandes benötigt,

welche größer als die Lebensdauer des angeregten Zustands des Sondenkerns sein kann (Kap. 3.2.2). Beim EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  zum  $^{111}\text{Cd}$  wird die Zeitskala durch die Lebensdauer des  $7/2$ -Zustandes mit  $t_{1/2} = 120$  ps vorgegeben. Wird der Grundzustand bis zur Emission von  $\gamma_1$  nicht erreicht, wird eine dynamische Wechselwirkung mit den Löchern in der atomeigenen Hülle beobachtet, welche einen starken EFG am Kern bewirken. Ob und in welchem Ausmaß der ECAE im Experiment beobachtet wird, hängt dabei von vielen Randbedingungen ab, wie z.B. dem Wirtsmaterial in welche die Sonde eingebracht ist oder auch der Temperatur der Probe.

Ein sehr allgemein gehaltenes Modell, welches den Übergang vom Zustand dynamischer Wechselwirkungen in den statischen Zustand beschreibt, stammt von D. Lupascu [Lupa95, Lupa96] (Kap. 3.2.3). Dies konnte bereits mehrmals auf den ECAE in Halbleitern angewendet werden [Habe96, Habe99, Penn04, Lohs04] und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

## 3.1. Dynamische Wechselwirkungen

### 3.1.1. Allgemeine Beschreibung und Notation

In der Beschreibung der PAC unter statischen Wechselwirkungen wird vorausgesetzt, dass der Hamilton-Operator der Wechselwirkung in Gl. 2.12, welche die Zeitentwicklung im Zwischenzustand vorgibt, durch die extranukleare Umgebung klar definiert ist und so eine zeitabhängige Umbesetzung innerhalb der  $m$ -Unterzustände des Zwischenzustandes des Sondenkerns bewirkt, welche zur zeitlichen Variation der Winkelkorrelation führt.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist nun nach Blume [Blum68] ein Hamilton-Operator der nicht zeitlich konstant bleibt, sondern mehrere nicht äquivalente Zustände besitzt, zwischen denen zufällige Wechsel stattfinden können.

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \sum_n V_n f_n(t) \quad (3.1)$$

$f_i(t)$  ist dabei eine stochastische Funktion, an welche die Voraussetzung gestellt wird, dass zu jedem Zeitpunkt  $t$  genau ein Zustand  $V_i$  eintritt und diese Zustände nicht mischen können. Im Allgemeinen kommutieren die  $\mathcal{H}_0$  und  $V_i$  nicht. Die Ausgestaltung der  $V_i$  und  $f_i(t)$  hängt dabei von dem im Einzelfall verwendeten Modell ab. Genauso kann im Einzelfall  $\mathcal{H}_0 = 0$  gelten.

Bezüglich Gl. 3.1 wird im stochastischen Modell von zwei weiteren Grundannahmen ausgegangen [Wink73]: dass die Wahrscheinlichkeit, das System zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_2$  in einem bestimmten Zustand  $\mathcal{H}_0 + V_2$  aufzufinden, wenn zu  $t_1$  das System im

Zustand  $\mathcal{H}_0 + V_1$  war, unabhängig von früheren Änderungen des Systems ist und nur von der Zeit  $t = t_2 - t_1$  abhängt, sowie dass die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den möglichen Zuständen gleich sind.

Dies erfordert einen neuen Operator  $\mathcal{H}(t)$ , der nun die zeitliche Entwicklung eines Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  beschreibt. Zur einfacheren Beschreibung soll der Liouville-Operator  $\mathcal{H}^x(t)$  eingeführt werden, der auf einen anderen quantenmechanischen Operator  $B$  so wirkt, dass  $\mathcal{H}^x(t) B$  den Kommutator von  $\mathcal{H}(t)$  und  $B$  ergibt:

$$\mathcal{H}^x(t) B = [\mathcal{H}(t), B] = \mathcal{H}(t) B - B \mathcal{H}(t) \neq 0 \quad (3.2)$$

Einige wichtige Eigenschaften dieser sogenannten Super-Operatoren sind im Anhang von [Blum68] beschrieben und hergeleitet. Wichtig in diesem Fall ist die aus dieser Formulierung folgende Zeitabhängigkeit des Operators  $B$ :

$$B(t) = \exp(i\mathcal{H}t) B \exp(-i\mathcal{H}t) = \exp(i\mathcal{H}^x t) B \quad (3.3)$$

Wendet man den Hamiltonian  $\mathcal{H}$  auf die Zustände  $|\mu\rangle$  und  $|\nu\rangle$  an und erhält die Eigenwerte  $E_\mu$  und  $E_\nu$ , so erhält man die Eigenwerte des Operators  $\mathcal{H}^x$  durch Anwendung auf das Übergangselement  $|\mu\rangle\langle\nu|$ :

$$\mathcal{H}^x |\mu\rangle\langle\nu| = \mathcal{H} |\mu\rangle\langle\nu| - |\mu\rangle\langle\nu| \mathcal{H} = (E_\mu - E_\nu) |\mu\rangle\langle\nu| \quad (3.4)$$

Die Eigenwerte geben also die Energiedifferenzen eines Übergangs wieder, die z.B. als Spektrallinien oder im Falle der PAC als Quadrupolwechselwirkungsfrequenz direkt beobachtbar sind.

Die Matrixelemente von  $\mathcal{H}^x$  sind gekennzeichnet durch vier Indizes und werden durch runde Klammern dargestellt:

$$(\mu\nu | \mathcal{H}^x | \mu'\nu') = \langle\mu|\mathcal{H}|\mu'\rangle \delta_{\nu\nu'} - \langle\nu|\mathcal{H}|\nu'\rangle \delta_{\mu\mu'} \quad (3.5)$$

Von den obigen Annahmen ausgehend leitet Winkler [Wink73] nun die allgemeine Form von Gl. 2.15 unter dynamischen Wechselwirkungen in diesem Formalismus her:

$$\begin{aligned} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) &= \sum_{M_a, M_b, n} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \\ &\cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \\ &\cdot \sum_{\alpha, \beta} p_\alpha (\beta M_b M'_b | \exp\left(\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^x + \hat{R}\right)t\right) | \alpha M_a M'_a) \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei  $p_\alpha$  die Wahrscheinlichkeit angibt, den Kern zum Zeitpunkt  $t = 0$ , dem Beginn der Kaskade, im Zustand  $\alpha$  zu finden. Da die Messmethode keine Rückschlüsse auf die möglichen Anfangs- und Endzustände zulässt, muss über diese zusätzlich summiert werden.

Der Zeitentwicklungsoperator ist damit gegeben durch

$$\Omega(t) = \exp \left( \left( -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^x + \hat{R} \right) t \right) \quad (3.7)$$

wobei die Matrixelemente mit den Umbesetzungswahrscheinlichkeiten  $w_{a \rightarrow b}$  gegeben sind durch folgende Bestimmungsgleichungen:

$$(bM_b M'_b | \hat{R} | aM_a M'_a) = \delta_{M_a M_b} \delta_{M'_a M'_b} w_{a \rightarrow b} \quad (3.8)$$

$$(aM_b M'_b | \hat{R} | aM_a M'_a) = -\delta_{M_a M_b} \delta_{M'_a M'_b} \sum_b w_{a \rightarrow b} \quad (3.9)$$

$$(bM_b M'_b | \mathcal{H}^x | aM_a M'_a) = \delta_{ab} (M_b M'_b | V_a^x | M_a M'_a) \quad (3.10)$$

Die Separation des statischen ( $\mathcal{H}^x$ ) vom dynamischen Anteil ( $\hat{R}$ ) kann nur unter der Randbedingung erfolgen, dass Umbesetzungen durch die Fluktuation keine Umbesetzung der  $m$ -Unterzustände bewirken. Dies gilt offensichtlich nicht für den Zeitpunkt des Elektroneneinfangs; durch die endliche Lebensdauer des  $7/2$ -Niveaus kann dies aber für alle Zeiten danach angenommen werden. Die Eigenwerte hiervon liegen komplex konjugiert vor, d.h.

$$\left( -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^x + \hat{R} \right) | M_q \rangle = -\lambda_d + i\omega_q | M_q \rangle \quad (3.11)$$

$$(N_q | \left( -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^x + \hat{R} \right) = -\lambda_d - i\omega_q (N_q | \quad (3.12)$$

Damit wird Gl. 3.6:

$$\begin{aligned} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) &= \sum_{M_a, M_b, n} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \\ &\cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \\ &\cdot \sum_{\alpha, \beta, q} p_\alpha (\beta M_b M'_b | N_q) (M_q | \alpha M_a M'_a) \exp((- \lambda_q + i\omega_q) t) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Im Gegensatz zu den Gln. 2.22 und 2.33 beinhaltet die Störfunktion nun eine Reihenentwicklung exponentiell gedämpfter trigonometrischer Funktionen. Insbesondere sind die Werte  $\omega_q$  der Reihenentwicklung hier nicht zwingend durch die auftretenden Übergänge der Kaskade gegeben, sondern können von diesen modellabhängig abweichen. Zwar fin-

den sich exponentielle Vorfaktoren auch im Falle einer Frequenzverteilung wieder, dort unterliegen diese in der Reihenentwicklung aber dem Verhältnis  $\lambda_n = n\lambda$ , was hier nicht erfüllt sein muss.

### 3.1.2. Modelle zur Zeitabhängigkeit des Hamiltonians

Der Störfaktor, dessen allgemeine Form aus der stochastischen Behandlung der dynamischen Wechselwirkungen im vorherigen Abschnitt folgte, soll nun an zwei Beispielen aus der Literatur kurz erläutert werden.

#### Sprungprozesse zwischen Feldgradienten unterschiedlicher Richtungen

In diesem Beispiel ändere ein elektrischer Feldgradient dynamisch seine Richtung entlang einer der drei Raumachsen bei unveränderter Stärke. Der Ansatz für die  $V_i$  in Gl. 3.1 ist dann

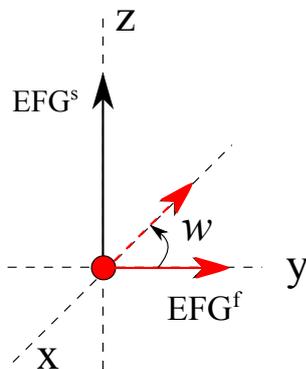
$$V_i = \hbar\omega_q (3I_i^2 - I(I+1)) \quad i \in \{x, y, z\} \quad (3.14)$$

Die Berechnung des Störfaktors bzw. der Relaxationswahrscheinlichkeit  $w$  geschieht bei Winkler dann durch numerische Reihenentwicklung der Störfunktion  $G_2(t)$  in Gl. 3.6 und Betrachtung der Grenzwerte kleiner  $w$  und sehr großer  $w$ . Dieses Modell wurde von Baudry et. al [Baud87] und Park et. al. [Park11] auf eine höhere Anzahl  $N$  möglicher Orientierungen erweitert. In diesen Arbeiten wird nur das asymptotische Verhalten der Relaxationskonstanten betrachtet, welches im Bereich sehr kleiner und sehr großer Fluktuationraten angenähert werden kann zu

$$\lambda(w < \omega_0^f) = (N-1)w \quad (3.15)$$

$$\lambda(w > 20\omega_0^f) = 504/5(\omega_0^f/6)^2 \cdot 1/(Nw) \quad (3.16)$$

Im Folgenden soll besonders auf die Arbeit von Evenson et. al. [Even90] eingegangen werden, welche für drei Orientierungsrichtungen zusätzlich einen statischen EFG anneh-



**Abbildung 3.1: Modell eines entlang den Raumrichtungen fluktuierenden EFG.** Im Modell von Evenson et. al. [Even90] ist einem statischen  $\text{EFG}^s$  entlang der z-Richtung ein dynamischer  $\text{EFG}^f$  überlagert, welcher stochastisch mit der Übergangsrate  $w$  seine Richtung ändert. Die Stärke von  $\text{EFG}^f$  bleibt dabei konstant.

men (Abb. 3.1) und im Bereich kleiner und großer Sprungraten heuristische Formen der Störfaktoren  $G_2(t)$  angeben. Die Beschreibung in diesem Modell ist dann nur von zwei Parametern abhängig: der Sprungrate  $w$  und dem Verhältnis der Stärken der EFGs  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{\omega_0^s}{\omega_0^f} \quad (3.17)$$

Für kleine Sprungraten  $w$  zeigt  $G_2(t)$  zwei Komponenten: einen Anteil in  $z$ -Richtung mit verschwindender Asymmetrie aus der Überlagerung des statischen Anteils und der  $z$ -Richtung des fluktuierenden EFG, sowie zwei nicht-axialsymmetrische Zustände, wenn der fluktuierende und statische Anteil orthogonal zueinander stehen. Durch die zeitliche Überlagerung mehrerer Einzel-EFG mit jeweils  $\eta = 0$  stellt sich hier eine Asymmetrie ein, welche von  $\gamma$  abhängt. Als Näherung lässt sich  $G_2(t)$  schreiben als

$$G_2(t) \equiv \frac{1}{3}e^{-\lambda_z t}G_{2z}(t) + \frac{2}{3}e^{-\lambda_{xy} t}G_{2xy}(t) \quad (3.18)$$

$$\text{mit } G_{2z}(t) = s_0 + \sum_{n=1}^3 s_{2n} \cos((1+\gamma)n\omega_0 t) \quad (3.19)$$

$$G_{2xy}(t) = s_0(\eta) + \sum_{n=1}^3 s_{2n}(\eta) \cos((1+\gamma)\omega_n(\eta) t) \quad (3.20)$$

$$\eta = \begin{cases} \frac{3\gamma}{2-\gamma} & 0 \leq \gamma \leq 0,5 \\ \frac{|1-\gamma|}{1+\gamma} & 0,5 \leq \gamma \leq 2 \\ \frac{3}{2\gamma+1} & \gamma \geq 2 \end{cases} \quad (3.21)$$

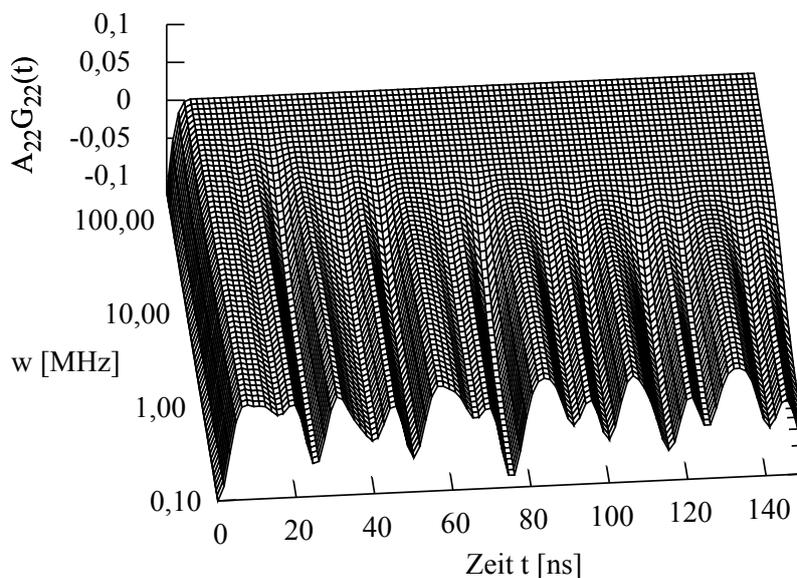
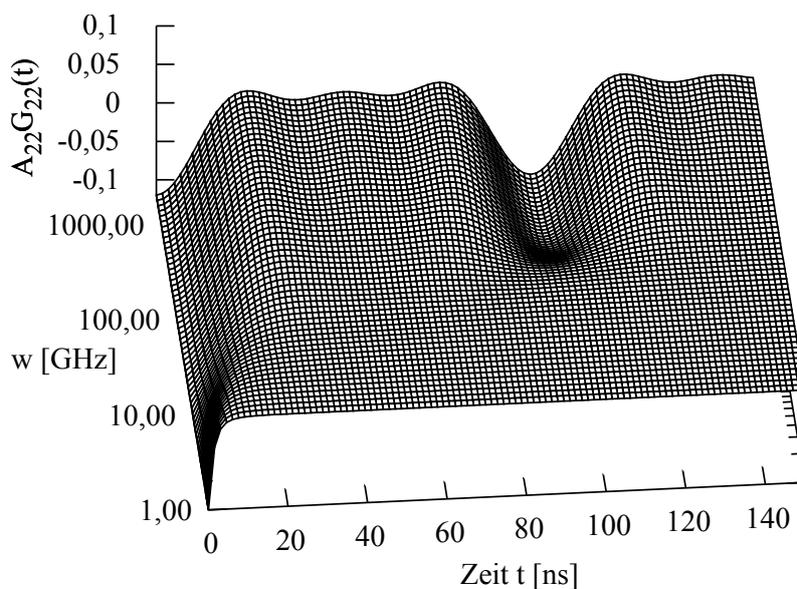
Unter schnellen Sprungraten, wenn  $w > \max(10\omega_0/\gamma, 20\gamma\omega_0)$  ist, mitteln sich die Anteile aufgrund der fluktuierenden EFGs zu null und nur ein statischer Anteil bleibt zurück. In [Even90] kann zwar eine exakte Lösung für den Grenzfall sehr großer  $w$  angegeben werden, hier soll aber eine grobe Verallgemeinerung genügen:

$$G_2(t) = s_0 e^{-\lambda_0 t} + \sum_{n=1}^3 s_{2n} e^{-\lambda_n t} \cos(\gamma n \omega_0 t) \quad (3.22)$$

Im Gegensatz zum rein statischen Fall in Gl. 2.37, bei dem eine etwaige lorentzsche Dämpfung zur festen Beziehung  $\lambda_n = n\lambda$  führt, sind die Dämpfungskonstanten der Subfrequenzen hier unabhängig voneinander.

Maximale Dämpfung tritt im Falle  $\omega_0 < w < 10\omega_0 \max(1,\gamma)$  ein. In diesem Mittelbereich überwiegt die Dämpfung sowohl der Stärke des statischen als auch der Stärke des fluktuierenden EFG und das Spektrum zeigt nur mehrere exponentielle Zerfälle.

Anzumerken ist hier, dass in den Gln. 3.18 und 3.22 die Terme, welche von  $s_0$  abhängen,

(a) Grenzfall kleiner Sprungraten  $w$ (b) Grenzfall großer Sprungraten  $w$ 

**Abbildung 3.2.: Übergänge zwischen dynamischen EFGs verschiedener Orientierung.** Simulationen von  $R(t)$  bei einem statischen EFG in  $z$ -Richtung ( $\omega_0^s = 100$  MHz) und drei Orientierungen ( $x, y, z$ ) eines dynamischen EFG ( $\omega_0^f = 150$  MHz) in Abhängigkeit der Sprungrate  $w$  zwischen den Orientierungen. Grundlage für diese Plots sind Gln. 3.18 und 3.22 nach [Even90]. Zu kleinen Sprungraten stellt eine Linearkombination des statischen und der dynamischen EFGs den Grenzfall dar (vgl. Abb. 2.10), zu hohen Sprungraten der statische EFG, allerdings mit einer um  $\gamma = \omega_0^s/\omega_0^f$  skalierten Frequenz.

eine Dämpfung erfahren. Für eine polykristalline Probe geht ein gedämpftes  $A_{22}G_2(t)$  für große Zeiten dann nicht gegen  $A_{22}S_0$  („*hardcore*“), sondern wird identisch null.

### Sprungprozesse zwischen Feldgradienten unterschiedlicher Stärken

Bei Achtziger et. al. [Acht93] wird die ständige thermische Bildung und Auflösung von Cd-Donator-Paaren mit in der Probe vorhandenen Donatoren mit einem Modell angegangen, in welchem der EFG zwei Zustände (a,b) gleicher Richtung, aber unterschiedlicher Stärke ( $\nu_q^a \geq \nu_q^b$ ) annehmen kann (Abb. 3.3).

Weiterhin wird die Annahme Winklers, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen gleich groß sind, verallgemeinert. Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes a wird über eine Ratengleichung beschrieben:

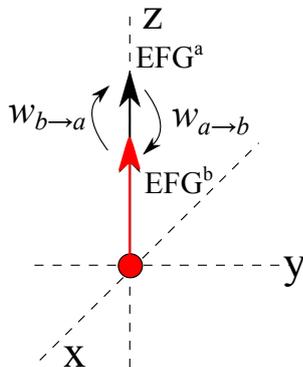
$$\frac{dn_a(t)}{dt} = -w_{a \rightarrow b} n_a + w_{b \rightarrow a} (1 - n_a) \quad (3.23)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass im thermischen Gleichgewicht das System im Zustand a vorgefunden wird, ist dann

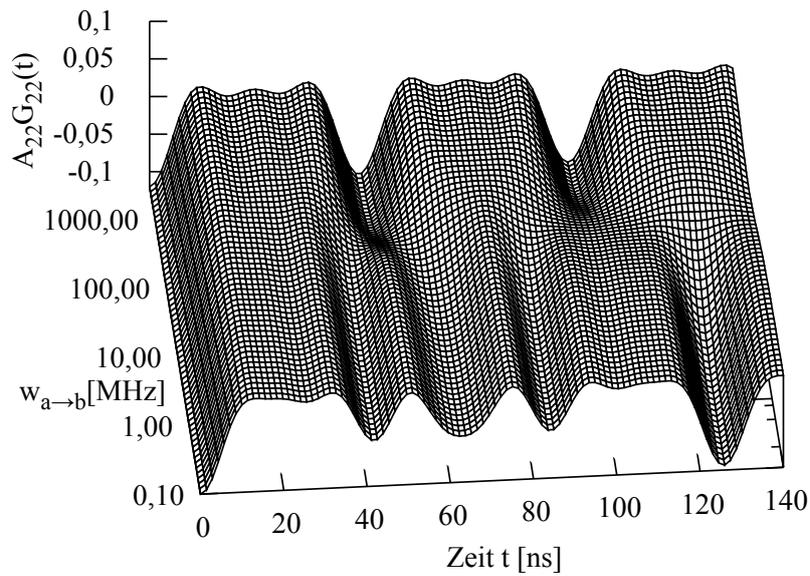
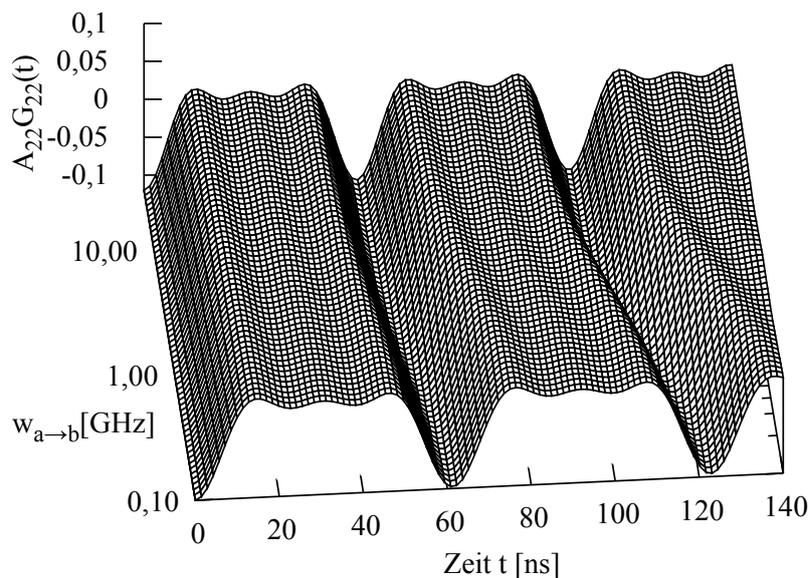
$$p_a = \frac{w_{b \rightarrow a}}{w_{a \rightarrow b} + w_{b \rightarrow a}} = 1 - p_b \quad (3.24)$$

Achtziger et. al. berechnen die Störfunktion auf dieser Grundlage und erhalten einen allgemeinen Ausdruck der sowohl eine Dämpfung, aufgrund des Frequenzunterschiedes der beiden Wechselwirkungen aber auch eine Phase aufweist. Eine Angabe des gesamten Störfaktors würde den Rahmen eines Beispiels sprengen, deshalb wird hier nur auf die asymptotische Entwicklung eingegangen.

Für kleine oder verschwindende  $w$  oder sehr große Frequenzunterschiede ergeben sich nur die zwei statischen Anteile entsprechend den Zustandswahrscheinlichkeiten. Beide



**Abbildung 3.3: Modell eines dynamischen EFG verschiedener Stärke.** Im Modell von Achtziger et. al. [Acht93] nimmt ein EFG bei Beibehaltung seiner Richtung verschiedene Stärken entsprechend  $EFG^a$  und  $EFG^b$  ein. Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $w_{a \rightarrow b}$  und  $w_{b \rightarrow a}$  sind dabei im Allgemeinen nicht gleich.

(a) Grenzfall kleiner Sprungraten  $w$ (b) Grenzfall großer Sprungraten  $w$ 

**Abbildung 3.4.: Übergänge zwischen dynamischen EFGs verschiedener Stärken.** Simulationen von  $R(t)$  bei zwei gleich ausgerichteten Feldgradienten unterschiedlicher Stärke ( $\omega_0^b = 100$  MHz,  $\omega_0^a = 150$  MHz) in Abhängigkeit der Sprungrate  $w$  zwischen den EFGs. Die Plots entsprechen den Grenzfällen aus Gln. 3.25 und 3.26, sind allerdings mit dem allgemeinen Störterm aus [Acht93] berechnet.  $w_{b \rightarrow a}$  ist im oberen Bild bei 1 MHz und im unteren bei 1 GHz festgehalten. Zu kleinen Sprungraten bestimmt die Frequenzaufspaltung der beiden auftretenden Kosinusterme durch das Verhältnis von  $w_{a \rightarrow b}$  zu  $w_{b \rightarrow a}$  die Form des Störterms. Zu großen Sprungraten stellt sich die Frequenz als gewichtetes Mittel der beiden EFG-Frequenzen ein.

Anteile erfahren eine exponentielle Dämpfung. Die im statischen Fall auftretenden harmonischen Frequenzen werden hier leicht mit der Frequenzdifferenz der beiden Zustände moduliert. Mit größer werdenden Übergangswahrscheinlichkeiten nähern sich die beiden Modulationsfrequenzen der beiden Anteile leicht an.

$$G(t) = s_0 + p_a \exp(-\gamma(1-p_a)t) \cdot \sum_{n=1}^3 s_n \cos\left(\left(n\omega_0^a - \frac{\omega'}{n}\right)t\right) \\ + (1-p_a) \exp(-\gamma p_a t) \cdot \sum_{n=1}^3 s_n \cos\left(\left(n\omega_0^b + \frac{\omega'}{n}\right)t\right) \\ \text{mit } \omega' = \frac{(w_{a \rightarrow b} + w_{b \rightarrow a})^2}{\omega_0^a - \omega_0^b} p_a (1-p_a) \quad \text{und } \gamma = w_{a \rightarrow b} + w_{b \rightarrow a} \quad (3.25)$$

Im Grenzfall großer  $w$  oder verschwindender Frequenzunterschiede ergibt sich ein statischer Anteil, dessen Stärke eine gewichtete Summe der beiden Einzel-EFGs ist.

$$G(t) = \sum_{n=0}^3 s_n \cos(n\omega t) \exp(-n^2 \delta t) \quad (3.26)$$

$$\text{mit } \omega = p_a \omega_0^a + (1-p_a) \omega_0^b \quad (3.27)$$

$$\delta = \frac{(\omega_0^a - \omega_0^b)^2}{w_{a \rightarrow b} + w_{b \rightarrow a}} p_a (1-p_a) \quad (3.28)$$

Im Gegensatz zu einem einzelnen EFG mit lorentzischer Dämpfung treten die Dämpfungen der Harmonischen nicht im Verhältnis 1:2:3 sondern in 1:4:9 auf. Im Gegensatz zum richtungsabhängigen Modell aus dem vorherigen Abschnitt erschienen die Terme mit  $s_0$  in den Gln. 3.25 und 3.26 ohne Dämpfung; für eine polykristalline Probe tendiert der Störterm für grosse Zeiten also gegen den „hardcore“-Wert.

Befindet sich das System zu  $t = 0$  noch nicht im thermischen Gleichgewicht, ergeben sich für kleine Fluktuationen zwei statische EFG, die mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gewichtet sind. Mit steigender Fluktuation wird zunächst nur der EFG des Nicht-Gleichgewichtszustandes gedämpft; später zeigen sich Phasenverschiebungen und Asymmetrien in der Modulation. Bei sehr großen Fluktuationen zeigt sich nur ein Anteil entsprechend dem Gleichgewichtszustand; der tatsächliche Ausgangszustand ist dann irrelevant.

## 3.2. Die Elektroneneinfangsnachwirkung

Bei den bisherigen Betrachtungen der dynamischen Wechselwirkungen in Kap. 3.1 werden diese alleine durch eine Dynamik der Sondenumgebung auf kurzen Zeitskalen generiert

und können durch eine Modellierung der äußeren Umgebung beschrieben werden.

### 3.2.1. Der Elektroneneinfang (EC)

Die Elektronenkonfiguration im Grundzustand eines *freien* Indiumatoms baut auf jener des Edelgases Krypton auf und lautet  $[\text{Kr}] .4d^{10} .5s^2 .5p^1$ . Vollständig ausgeschrieben ist sie

$$1s^2 .2s^2 .2p^6 .3s^2 .3p^6 .3d^{10} .4s^2 .4p^6 .4d^{10} .5s^2 .5p^1$$

Der Einbau des Atoms in einen Kristall wird dabei von den chemischen Eigenschaften des Indiums bestimmt. So liegt Indium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  meist als  $\text{In}^{3+}$  vor und ersetzt die Kationen substitutionell.

Der radioaktive Zerfall des Isotops  $^{111}\text{In}$  zu  $^{111}\text{Cd}$  geschieht via Elektroneneinfang (EC), dem ladungskonjugierten Alternativprozess des  $\beta^+$ -Zerfalls:



Dabei wird ein Elektron aus einer kernnahen Schale vom Kern „eingefangen“ und die Kernladungszahl um Eins verringert. Das Atom als Ganzes bleibt also elektrisch neutral [Frau53]. Dieser Prozess findet dann statt, wenn sich die Ruheenergien von Mutter- und Tochterkern um weniger als die Ruheenergie von 1,22 MeV, also der Ruhemasse des Positrons und eines Hüllenelektrons, unterscheiden und der  $\beta^+$ -Zerfall energetisch nicht möglich wäre [Evan55] [Bouc60].

$$0 \leq ({}_Z M - {}_{Z-1} M) \leq 2m_0$$

Da K- und L-Elektronen die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, bleibt ein Loch in einer dieser „Schalen“ der Atomhülle zurück. Gleichzeitig befindet sich der Kern in einem angeregten Zustand des  $^{111}\text{Cd}$ . Der Übergang des Kerns in seinen Grundzustand und die Relaxation der Atomhülle finden nun parallel und unabhängig voneinander statt.

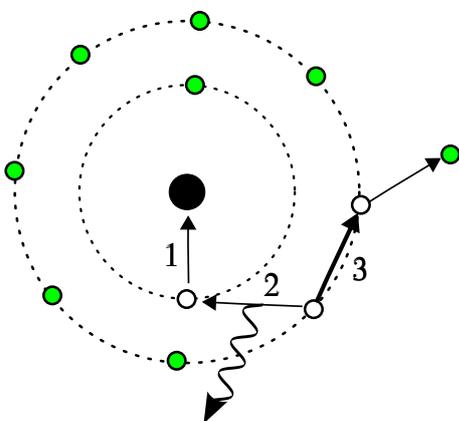
### 3.2.2. Wege von Kern und Hülle zum Grundzustand

Das durch EC entstehende Loch in der K- oder L-Schale wird von energetisch höher gelegenen Elektronen aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder durch Emission eines Photons freigesetzt werden (K-/L-Schalen-Fluoreszenz), oder durch direkten Energieübertrag auf ein weiteres Elektron dieser Schale (Auger-Effekt), vergleichbar der inneren Konversion. Die höhergelegene Schale verliert in diesem Fall also zwei Elektronen (Abb. 3.5) und das Atom wird ionisiert.

Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher diese Prozesse stattfinden, hängt von der elektronischen Struktur und Kernladungszahl des Atoms ab. So ist bei leichten Kernen die Ausbeute der K-Schalen-Fluoreszenz deutlich geringer als jene des Auger-Effekts. Für Indium ( $Z = 49$ ) sollten in ca. 85% der EC-Zerfälle das Auffüllen der K-Schale von  $\gamma$ -Emission begleitet werden [Broy53]. Die Zeitskala, auf der sich dieses abspielt, kann aus der Verteilungsbreite der Strahlung geschlussfolgert werden. Beispielfhaft sei hier genannt, dass sich dieser Prozess für Edelgase wie Krypton oder Argon im Femtosekundenbereich, und für Gold im Attosekundenbereich abspielt [Dres02, Frau65].

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs steigt aber proportional zur dritten Potenz der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus an, so dass die Lebensdauer dieser Zustände in der Größenordnung von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Sekunden läge, während die Wahrscheinlichkeit für Auger-Übergänge energieunabhängig ist. Oberhalb der K-Schale dominiert daher bei jedem Schalenübergang der Auger-Effekt. Sobald das Loch in der äußersten Schale angekommen ist, kann bei einem freien Atom kein Auffüllen mehr stattfinden. [Frau65]

Durch die statistische Natur dieser Übergänge unterliegt die letztendliche Ionisierung eines freien Indiumatoms einer Verteilung um  $7|e|$  [Haas73]. Die Lebensdauer eines Loches in der äußersten oder zumindest außengelegenen Schale ist nun von der Zeitdauer bestimmt, bis zu der ein Elektron mit ihm rekombinieren kann und ist daher abhängig von der lokalen Umgebung des Atoms. Dabei kann der angeregte Zustand lange genug existieren, um mit seiner Umgebung auch chemisch zu wechselwirken. [Duru61] Gleichzeitig generiert dieser Zustand auch einen EFG am Kernort. Dieser ist, wegen der Abhängigkeit der Stärke des Gradienten von der dritten Potenz des Abstandes, unter Umständen größer als der vom Gitter und den Umgebungsdefekten verursachte EFG.



**Abbildung 3.5: Elektroneneinfang.** Schematische Darstellung des Elektroneneinfangs und der begleitenden Prozesse. Nach dem Elektroneneinfang (1) kann das Loch in der kernnahen Schale von Elektronen höherer Schalen unter  $\gamma$ -Emission aufgefüllt werden (2). Alternativ kann der Übergang aber auch strahlungslos erfolgen, indem die Übergangsenergie direkt auf ein weiteres Hüllenelektron übergeben und dieses aus der Hülle gelöst werden kann (Auger-Elektronen) (3). Die Wahrscheinlichkeit hierfür hängt von der elektronischen Struktur der Hülle ab. Danach kann das Atom in einem hochionisierten Zustand verbleiben.

In Gasen verringert sich die Lebensdauer verglichen mit einem freien Atom deutlich. Zudem lässt sich eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Dichte des Gases feststellen [Grun00].

In metallischen Umgebungen gelangt das Loch strahlungslos, durch Auger-Effekt mit Elektronen in den Bändern, ins Leitungsband und ist dann delokalisiert und mobil und kann schnell abdriften. In Gold liegt die Relaxationszeit im Femtosekundenbereich [Frau65]. Die Relaxationszeit in Quecksilbernanoclustern beträgt ca. 500 fs, wobei sich eine Abhängigkeit von der Größe der Cluster und damit der Anzahl der potentiellen Rekombinationspartner feststellen lässt [Youn09, Grif08].

Der in Metallen maßgebliche Mechanismus kann in Isolatoren, bei denen eine Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband existiert, nicht stattfinden. Stattdessen kann die Relaxation z.B. über einen Band-Band-Augerübergang erfolgen [Land87]. Je nach Eigenschaften des Kerns kann er in einem Halbleiter aber auch eine Verunreinigung darstellen, deren Energieniveau in der Energielücke liegen kann. Beide Mechanismen führen zu einer wesentlich geringeren Übergangswahrscheinlichkeit für eine Rekombination mit Elektronen. So existiert der Auger-Zustand z.B. in Si-Nanoclustern oder -Nanodrähten im Bereich von 0,1 ns bis 100 ns [Dele95, Sevi08, Guic08].

Am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten  $^{111}\text{Cd}$ , verweilt der Kern zunächst mit  $t_{1/2} = 171$  ps im  $7/2^+$  Zustand (siehe Abb. 3.6 oder Kap.4.1). Nach der Emission eines 171 keV- $\gamma$  verweilt der Kern im  $5/2^+$ -Zustand mit  $t_{1/2} = 85$  ns.

Da der chemische Einbau der PAC-Sonde ins Wirtsgitter den Eigenschaften des Mutterkerns folgt, die Messung jedoch am Zwischenzustand des Tochterkerns stattfindet, wird die Messung immer dann beeinflusst, wenn jegliche Umbesetzungen oder Umorientierungen nicht während der Lebensdauer des angeregten  $7/2^+$ -Zustandes vollendet wurden.

### 3.2.3. Modell der dynamischen Wechselwirkung in Folge des ECAE

Ein Modell zum Einfluss des ECAE auf den Störfaktor  $G_2(t)$ , auf welches hier und in den Auswertungen der Messungen genauer eingegangen werden soll, stammt von D. Lupascu der dies in seiner Dissertation [Lupa96] und Artikeln [Lupa95, Habe96] ausführte.

Zur Vereinfachung soll die Zeitskala zwar beim K-Elektroneneinfang starten, das folgende Auffüllen von Löchern in tiefer gelegeneren Zuständen durch Elektronen auf höheren Niveaus aber, verglichen mit der Lebensdauer des  $7/2$ -Cd-Zustands aber so schnell erfolgen, dass nur noch Löcher in den d- und f-Schalen vorhanden seien. Infolge der Rekombination dieser Lochzustände mit Umgebungselektronen ergebe sich ein Set verschiedener EFGs, welche mit der Sprungrate  $\Gamma_a$  untereinander fluktuieren können. Aus jedem dieser EFGs

sei ein Übergang in den relaxierten Zustand  $\text{EFG}_s$  mit der Übergangsrate  $\Gamma_r$  möglich. Eine Rückkehr zum fluktuierenden Fall ist dann nicht mehr möglich. Der Übergang in den 5/2-Zustand der Kaskade ist dabei zu jedem Zeitpunkt möglich, unabhängig vom momentanen Zustand und wirkendem EFG. Ein Schema dieses Modells zeigt Abb. 3.6.

Die Anzahl der Kerne, welche den dynamischen Zustand unabhängig vom gerade wirkenden  $\text{EFG}_i$  erfahren, sei nun  $N_1$  und die Anzahl jener, die bereits den statischen  $\text{EFG}_s$  erfahren, sei  $N_2$ . Dann hängt  $N_1$  sowohl von der Relaxationsrate  $\Gamma_r$  als auch von der Lebensdauer  $\tau_{7/2}$  des 7/2-Zustandes ab:

$$dN_1 = -N_1 \left( \Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}} \right) dt \quad (3.30)$$

$$N_1 = N_1(t=0) \cdot e^{-\left(\Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}}\right)t} \quad (3.31)$$

$N_2$  hängt dann nur von  $N_1$  und  $\Gamma_r$  ab:

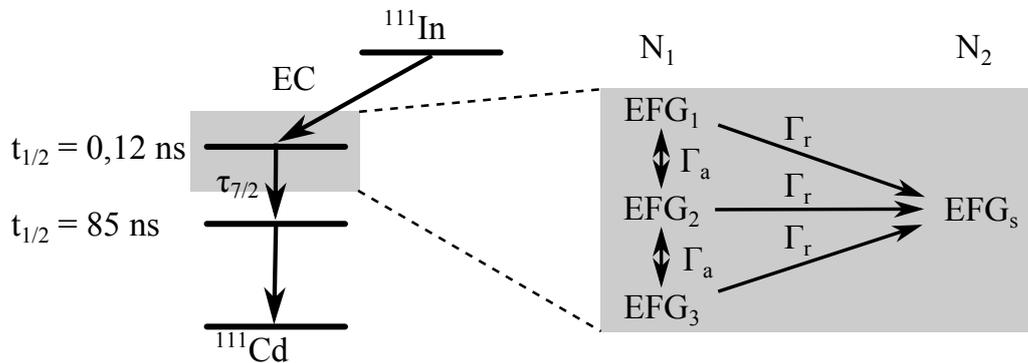
$$dN_2 = N_1 \Gamma_r dt \quad (3.32)$$

$$N_2 = N_0 \frac{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2}}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1} \left( 1 - e^{-\left(\Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}}\right)t} \right) \quad (3.33)$$

Im Grenzwert großer Zeiten zwischen EC und Emission des ersten  $\gamma$ , folgt die Besetzungswahrscheinlichkeit für eine statische und dynamische Umgebung zu

$$p_{stat} = \frac{N_2(t \rightarrow \infty)}{N_0} = \frac{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2}}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1} \quad p_{dyn} = \frac{1}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1} \quad (3.34)$$

Für einen vollständigen Übergang des Systems in den statischen Zustand muss für die



**Abbildung 3.6.: Dynamische Wechselwirkungen im Modell von Lupascu.** (nach [Lupa95]) Die dynamische Wechselwirkung wird durch eine breite Verteilung vieler EFG ( $N_1$ ) beschrieben, welche mit der Übergangsrate  $\Gamma_r$  in den statischen EFG übergehen können.

Übergangsrate also  $\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} \gg 1$  gelten und beim  $^{111}\text{Cd}$  damit  $\Gamma_r \gg 5,8$  GHz sein.

Bisher war die genaue Modellierung der fluktuierenden EFGs nicht relevant. Zur konkreten Berechnung des Störfaktors setzt Lupascu gleichorientierte, aber verschieden starke EFGs an, ähnlich wie das Beispiel von Achtziger et. al. in Kap. 3.1.2. Anstelle der verschiedenen dynamischen Feldgradienten wird einem einzigen Start-EFG mit  $\omega_{\text{dyn}}$  eine sehr große Verteilungsbreite  $\delta_{\text{dyn}}$  zugeschrieben: das Ausgangssystem wird dadurch hochgradig unbestimmt.

Nach Berücksichtigung, dass zum Zeitpunkt der Messung, also dem Zerfall des ersten  $\gamma$ , manche Sonden den Ausgangs-EFG, manche bereits den Ziel-EFG mit  $\omega_{\text{stat}}$  und  $\delta_{\text{stat}}$  erfahren, und dass für letztere auch über den Zeitpunkt des Übergangs gemittelt werden muss kann Lupascu unter Berücksichtigung der Verteilungsbreiten dann den folgenden analytischen Störfaktor herleiten (Abb. 3.7):

$$G_{22}(t) = \sum_n s_{2n} \left\{ \underbrace{[1 - a_n] \cos(n\omega_{\text{dyn}}t) e^{-(n\delta_{\text{dyn}} + \Gamma_r)t}}_{(1)} - \underbrace{b_n \sin(n\omega_{\text{dyn}}t) e^{-(n\delta_{\text{dyn}} + \Gamma_r)t}}_{(2)} \right. \\ \left. + \underbrace{a_n \cos(n\omega_{\text{stat}}t) e^{-n\delta_{\text{stat}}t}}_{(3)} + \underbrace{b_n \sin(n\omega_{\text{stat}}t) e^{-n\delta_{\text{stat}}t}}_{(4)} \right\} \quad (3.35)$$

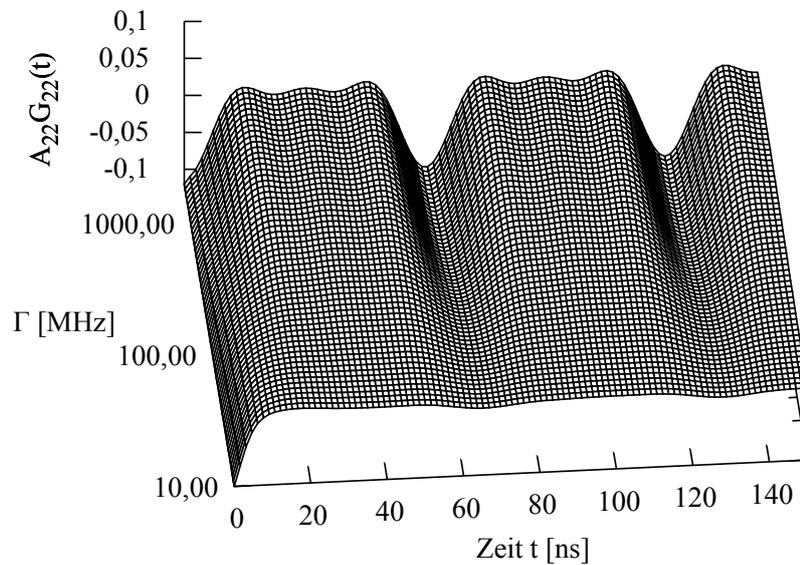
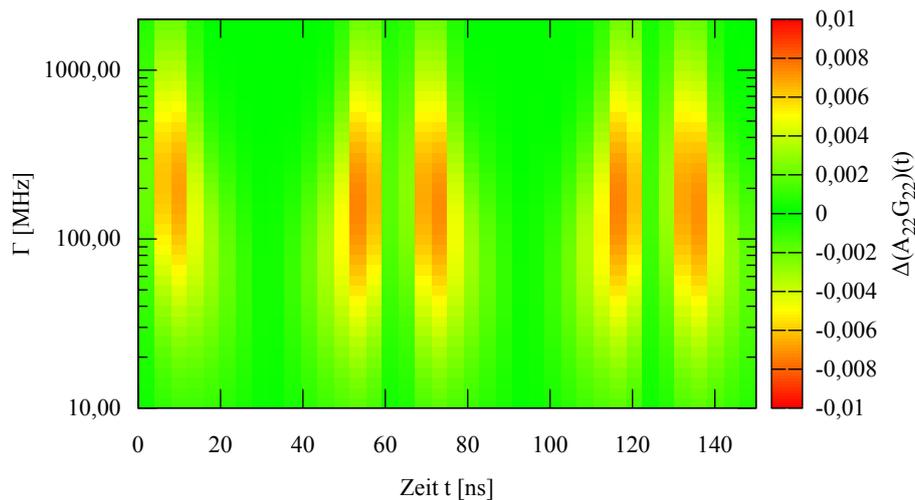
mit

$$\Delta\delta = \delta_{\text{dyn}} - \delta_{\text{stat}} \quad \Delta\omega = \omega_{\text{dyn}} - \omega_{\text{stat}} \quad (3.36)$$

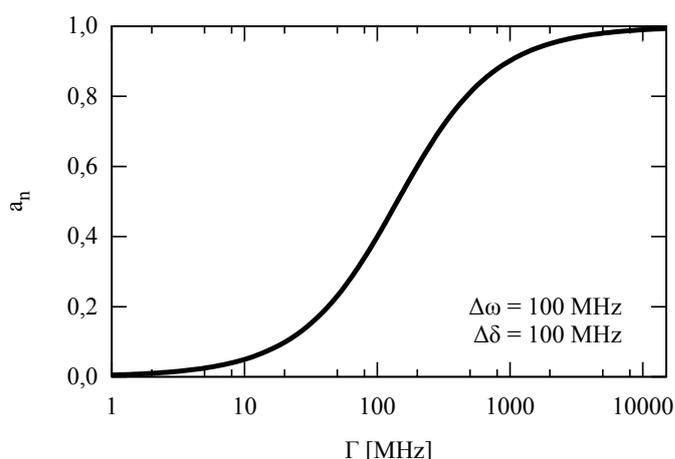
$$a_n = \frac{\Gamma_r (n\Delta\delta + \Gamma_r)}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \quad b_n = \frac{\Gamma_r n\Delta\omega}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \quad (3.37)$$

Die Vorfaktoren  $a_n$  und  $b_n$  hängen dabei nur von den Differenzen  $\Delta\delta$  der Verteilungsbreiten und  $\Delta\omega$  der Wechselwirkungsfrequenzen, sowie der Übergangsrate  $\Gamma_r$  zwischen dem dynamischen und dem statischen EFG ab (Abb. 3.8). Die Sinusterme (2) und (4) tauchen hier als Folge der Frequenzdifferenz und einer resultierenden Phasenverschiebung auf. Im Grenzfall kleiner Übergangsraten bleibt im Wesentlichen der statische Faktor (1) des Ausgangs-EFG. Der Störterm ist dann auch für  $n = 0$  durch die Relaxationsrate gedämpft, tendiert bei einer polykristallinen Probe für große Zeiten also gegen null. Bei sehr großen Übergangsraten bleibt nur der statische Faktor des Ziel-EFG (3) zurück, wodurch im polykristallinen Fall zu grossen Zeiten der „hardcore“-Wert erreicht wird.

Laut Lupascu hat Gl. 3.35 den Nachteil, dass selbst bei der Annahme, dass  $\delta_{\text{stat}} = 0$  die Gleichung überbestimmt ist und sich mehrere Wertetripel  $\delta_{\text{dyn}}$ ,  $\omega_{\text{dyn}}$ ,  $\Gamma_r$  finden lassen, welche sich an ein PAC-Spektrum anpassen lassen. Zudem ist die Anpassung an sich nicht ohne Näherung; so berücksichtigt z.B. das von uns verwendete Auswerteprogramm nur

(a) Simulation von  $A_{22}G_{22}$  in Abhängigkeit der Relaxationsrate  $\Gamma_r$ (b) Absolute Abweichungen von  $A_{22}G_{22}$  bei Vernachlässigung der Sinusterme**Abbildung 3.7.: Simulation von  $A_{22}G_{22}$  in Abhängigkeit der Relaxationsrate**

$\Gamma_r$ . Simulationen von  $R(t)$  für einen stark gedämpften, dynamischen EFG ( $\omega_{\text{dyn}} = 150$  MHz,  $\delta_{\text{dyn}} = 100$  MHz), der mit der Relaxationsrate  $\Gamma_r$  in den statischen EFG ( $\omega_{\text{stat}} = 100$  MHz,  $\delta_{\text{stat}} = 0$ ) übergeht.  $A_{22}G_{22}(t)$  folgt Gl. 3.35 nach [Lupa96] und beinhaltet die Sinusterme. Die Abweichungen, welche bei Vernachlässigung dieser auftreten, verlaufen vor allem entlang der Flanken. Bei kleinen  $\Gamma_r$  ist der Störterm durch die hohe Dämpfung des dynamischen EFG gegeben, bei hohen Werten spielt nur noch der statische EFG eine Rolle. In diesem Modell können beide Grenzfälle geschlossen durch die gleiche Abhängigkeit beschrieben werden.



**Abbildung 3.8: Statischer Anteil  $a_n$  in Abhängigkeit von  $\Gamma_r$ .** Der Anteil  $a_n$  von den Sonden, welche bereits in den Zustand statischer Wechselwirkung übergegangen sind, hängt wesentlich von der Übergangsrate  $\Gamma_r$  ab. Für eine feste Differenz der Wechselwirkungsfrequenzen ( $\Delta\omega$ ) und Dämpfungen ( $\Delta\delta$ ) zeigt sich der nebenstehende Verlauf.

Kosinusterme, aber keine Sinusterme. Lupascu wählt hier den Weg, die Spektren mittels statischer Fits anzupassen und dies mit dem theoretischen Störfaktor zu vergleichen. Dann kann der statische Anteil des Fits näherungsweise mit  $a_n$  identifiziert werden, wo vorerst aber  $\Delta\delta$  und  $\Delta\omega$  freie Parameter bleiben.

Für eine vorgegebene Wechselwirkung ist der Verlauf von Gl. 3.35 in Abb. 3.7 dargestellt. Die Abweichungen, welche bei Vernachlässigung der Sinusterme auftreten, sind dort auch gezeigt. Diese sind relativ gering und verlaufen vor allem entlang der Flanken.

### 3.2.4. Verwandte Modelle

Neben dem gerade vorgestellten dynamischen Modell finden sich in der Literatur weitere Modelle zur Beschreibung des ECAE.

Abraham et. al. [Abra53] berechnen den Störterm in Flüssigkeiten, wo dieser ohne jegliche Korrelationen eine rein exponentielle Abnahme  $G_{22}(t) = \exp(-\lambda t)$  wird.

Das wahrscheinlich am häufigsten angewendete Modell stammt von Baverstam et. al. [Bave72]. Die dynamische Wechselwirkung wird hier auch als vollständig unkorreliert angesehen, Baverstam et. al. berücksichtigen jedoch, dass die Messung nicht zum Zeitpunkt des Kernzerfalls starten muss, sondern bei  $t' \leq t$  startet und der Übergang von der dynamischen zu statischen Wechselwirkung bereits zu kleineren Zeiten vollzogen sein kann. Dann ergibt sich eine Abhängigkeit des Störterms von zwei Relaxationszeiten  $\lambda_{kr}$  und  $\lambda_g$  mit einem statischen und einem dynamischen Beitrag:

$$G_{22}(t) = \left\{ \frac{\lambda_{kr}}{\lambda_{kr} + \lambda_g} e^{-(\lambda_{kr} + \lambda_g)t} + \frac{\lambda_g}{\lambda_{kr} + \lambda_g} \right\} \cdot G_{22 \text{ stat}}(t) \quad (3.38)$$

In diese Form lässt sich Gl. 3.35 im Fall  $\omega = \omega_{\text{stat}} = \omega_{\text{dyn}}$  bringen. Dann ist  $\Delta\omega = 0$ , die Vorfaktoren  $b_n$  werden identisch null und die Sinusterme tauchen nicht mehr auf. Gl. 3.35 lautet damit dann:

$$G_{22}(t) = \sum_n s_{2n} \left\{ \frac{\Delta\delta}{\Gamma_r + n\Delta\delta} e^{-(n\Delta\delta + \Gamma_r)t} + \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + n\Delta\delta} \right\} \cos(n\omega t) e^{-n\delta_{\text{stat}}t} \quad (3.39)$$

Zieht man mit der Näherung  $n\Delta\delta \rightarrow \Delta\delta$  die geschweifte Klammer aus der Summation heraus, dann entspricht dies der Formel von Bäverstam et. al. mit  $\Delta\delta = \lambda_{kr}$  und  $\Gamma_r = \lambda_g$ . Gl. 3.38 kann also als Spezialfall gleicher Wechselwirkungsfrequenzen gesehen werden.

Bei Wang et. al. [Wang93] wird der ECAE folgendermaßen angenommen: ein Gitterdefekt, wie z.B. eine Sauerstoffleerstelle, koppelt vor dem Zerfall an den Mutterkern Indium.  $^{111}\text{Cd}$  wirkt auf diesen Defekt nicht mehr attraktiv. Ist die Abstoßungsrate  $\Gamma_r$  groß genug, dass der Verlust dieses Defektes im Zeitfenster der PAC-Messung stattfinden kann, ergibt sich folgender Störterm:

$$G_{22}(t) = \sum_n s_{2n} \left\{ a_n + e^{-(\Gamma_r + \delta_n)t} [(1 - a_n) \cos(\omega_n t) + b_n \sin(\omega_n t)] \right\} \quad (3.40)$$

mit

$$a_n = \frac{\Gamma_r (\delta_n + \Gamma_r)}{(\Gamma_r + \delta_n)^2 + (\omega_n)^2} \quad b_n = \frac{\Gamma_r \omega_n}{(\Gamma_r + \delta_n)^2 + (\omega_n)^2} \quad (3.41)$$

Im Falle einer verschwindenden statischen Wechselwirkungsfrequenz, also dass  $\omega_{\text{stat}} = 0$  MHz und  $\delta_{\text{stat}} = 0$  MHz, so bleibt von den Termen (3) und (4) in Gl. 3.35 nur noch der konstante Faktor  $a_n$  und beide Störterme unterscheiden sich nur noch durch das Vorzeichen des Sinustermes. Da dieser nur einen geringen Beitrag leistet, beschreiben beide Modelle in erster Näherung das gleiche Verhalten.

Die Modelle von Bäverstam et. al. und Wang et. al. finden sich also unter Näherung als Spezialfälle im Modell von Lupascu wieder.

### 3.2.5. Berechnung der Übergangsrate $\Gamma_r$ aus dem Modell von Lupascu

Die Übergangsrate  $\Gamma_r$  eines stark gedämpften, dynamischen EFG in einen statischen EFG nach dem Modell der dynamischen Wechselwirkung von Lupascu (Kap. 3.2.3) erhält man

durch Auflösen der Gl. 3.37 nach  $\Gamma_r$ :

$$\Gamma_r = n \frac{\sqrt{4a_n \Delta\omega^2 (1 - a_n) + \Delta\delta^2} + \Delta\delta (2a_n - 1)}{2(1 - a_n)} \quad \text{und} \quad \lim_{a \rightarrow 1} = n \frac{\Delta\delta}{1 - a_n} \quad (3.42)$$

Die Berechnung von  $\Gamma_r$  in dieser Arbeit geschieht alleinig mit den Fitparametern aus den Anpassungen an theoretische Störfunktionen. Dazu müssen zwei Wechselwirkungen in den Messungen vorliegen, von denen eine dem statischen Fall entspricht, die zweite stark gedämpft ist und durch Variation von z.B. der Proben temperatur in die Statische überführt werden kann.  $\Delta\omega$  und  $\Delta\delta$  werden dann direkt aus den Fitparametern der beiden Wechselwirkungen berechnet. Liegen keine weiteren Wechselwirkungen vor, so wird  $a_n$  direkt dem Sondenanteil  $f_{\text{stat}}$  der statischen Wechselwirkung gleichgesetzt. Liegen weitere vor, wird  $a_n$  durch Normierung von  $f_{\text{stat}}$  und  $f_{\text{dyn}}$  berechnet:  $f_{\text{stat}}^* = a_n = f_{\text{stat}} / (f_{\text{stat}} + f_{\text{dyn}})$ .



---

## 4. Experimentelle Grundlagen

---

In diesem Kapitel werden nun die experimentellen Grundlagen und die verwendeten Apparaturen gezeigt. Dies beschränkt sich hier allerdings auf jene Themen, welche für mehr als ein Messkapitel relevant sind. So wird z.B. auf die Produktion des  $^{181}\text{Hf}$  durch Neutronenaktivierung (Kap. 6.5.1) oder die thermische Oxidation des GaN zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Kap. 7.3) in den entsprechenden Messkapiteln eingegangen.

Zunächst werden die beiden, hauptsächlich in dieser Arbeit als PAC-Sondenkerne verwendeten, Radionuklide (Kap. 4.1) und die zur Koinzidenzmessung verwendeten Apparaturen (Kap. 4.2) vorgestellt. Die Sonden werden in dieser Arbeit vorwiegend durch Ionenimplantation am Bonner Isotopenseparator (*BONIS*) (Kap. 4.3) eingebracht.

Die Implantation der Sonden führt zu Gitterdefekten in den Proben. Diese werden durch thermisches Ausheilen in einer Kurzzeittemperanlage (Kap. 4.4) reduziert. Finden anschließend temperaturabhängige Messungen statt, wird oberhalb Raumtemperatur ein sogenannter *PAC-Ofen* (Kap. 4.5) verwendet, welcher *in-situ*-Koinzidenzmessungen erlaubt und an die experimentellen Anforderungen optimiert ist. Zu tiefen Temperaturen wird ein entsprechender Kryostat (Kap. 4.6) verwendet.

### 4.1. Die PAC-Sonden $^{111}\text{In}$ und $^{181}\text{Hf}$

Aus der Beschreibung der theoretischen Grundlagen in Kap. 2 folgt eine Reihe von Anforderungen an einen Kern, damit dieser als PAC-Sondenkern sinnvoll verwendet werden kann. Während des Zerfalls des Kernes muss ein isomeres Zwischenniveau von einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade durchlaufen werden. Die Lebensdauer dieses Niveaus sollte dabei nicht zu kurz sein, um eine Detektion der beiden schnell aufeinander folgenden  $\gamma$  zeitlich noch auflösen zu können. Ist es zu lang, steigt die Wahrscheinlichkeit, bis zur Detektion des zweiten  $\gamma$  zufällige Koinzidenzen mit dem Zerfall eines weiteren Kernes zu beobachten. Dies begrenzt die nutzbaren Kerne auf jene, deren isomeres Zwischenniveau Lebensdauern von Bruchteilen von Nanosekunden bis in die Größenordnung von Mikrosekunden besitzt.

Da die Hyperfeinwechselwirkung proportional zum Quadrupolmoment des Zwischenniveaus ist (Gl. 2.2), sollte dieses nicht zu klein sein ( $Q \geq 0,1$  b), außerdem sollte die Kaskade eine möglichst große Anisotropie vorweisen (Gl. 2.34).

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

Zwar kein zwingendes Auswahlkriterium, aber eines welche die praktische Nutzbarkeit bedingt, ist die Halbwertszeit des Mutterkerns. Sehr kurze Lebensdauern sind dabei nur in *online*-Messungen möglich, wenn während der laufenden Ionenimplantation bereits die Messung durchgeführt wird. In diesen Fällen sind jedoch keine weiteren Bearbeitungsschritte wie Annealing möglich. Liegt die Lebensdauer im Minutenbereich, wie z.B. bei  $^{111m}\text{Cd}$  (Kap. 8.4.5), sind solche Zwischenschritte zwar möglich, die Anzahl der Messungen ist dann aber begrenzt auf meist eine einzige Messung pro Probe. Bei Halbwertszeiten im Bereich von Jahren, wie z.B. beim  $^{44}\text{Ti}$ , müssen die Proben noch Jahre nach den eigentlichen Messungen entsprechend gelagert werden.

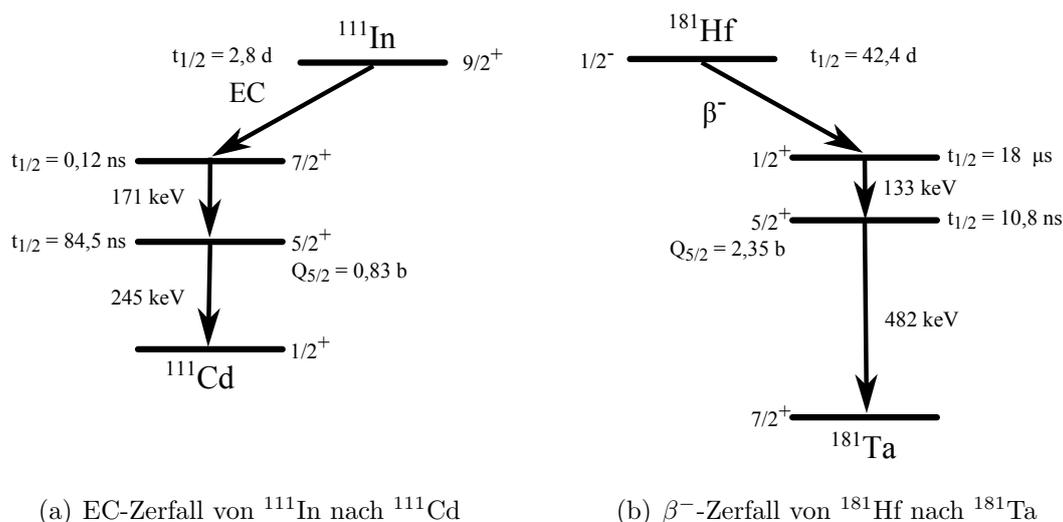
In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Sonden  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Ta}$  verwendet, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen. Eine einzige Messung findet an  $^{111m}\text{Cd}$  statt; diese Sonde ist in Kap. 8.4.5 beschrieben.

#### 4.1.1. Die PAC-Sonde $^{111}\text{In}$

Der Zerfall des  $^{111}\text{In}$  zum  $^{111}\text{Cd}$  (Abb. 4.1(a)) findet durch Elektroneneinfang (EC) eines Hüllenelektrons mit nicht-verschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort statt. Die Halbwertszeit des  $^{111}\text{In}$  beträgt dabei 2,8 Tagen.

$^{111}\text{Cd}$  durchläuft eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade ( $I = 7/2^+ \xrightarrow{\gamma} 5/2^+ \xrightarrow{\gamma} 1/2^+$ ) mit  $A_{22} = -0,18$ . Der angeregte  $7/2^+$ -Zustand des  $^{111}\text{Cd}$  zerfällt dann mit  $t_{1/2} = 0,12(3)$  ns durch  $\gamma$ -Zerfall mit einer Übergangsenergie von 171 keV in den  $5/2^+$ Zwischenzustand und einem Quadrupolmoment von  $0,83(13)$  barn [Blac09]. Dies ist das für die PAC-Messungen genutzte Zwischenniveau. Der Übergang in den  $1/2^+$ -Grundzustand geschieht dann mit  $t_{1/2} = 84,5(4)$  ns und der Übergangsenergie 245 keV.

Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt und in späteren Kapiteln gezeigt, können PAC-Messungen mit  $^{111}\text{In}$  durch noch nicht relaxierte Nichtgleichgewichtszustände der Atomhülle beeinflusst werden (Elektroneneinfangsnachwirkung). In Materialien, in denen dieser Einfluss durch zügiges Auffüllen des Loches vernachlässigt werden kann, kann aber  $^{111}\text{In}$  als neutrale Sonde betrachtet werden.

(a) EC-Zerfall von  $^{111}\text{In}$  nach  $^{111}\text{Cd}$ (b)  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{181}\text{Hf}$  nach  $^{181}\text{Ta}$ 

**Abbildung 4.1.: Zerfallsschema von  $^{181}\text{Hf}$  und  $^{111}\text{In}$  (Ausschnitt).** Die quantenmechanischen Auswahlregeln und die Drehimpulserhaltung setzen den ersten Übergang in Korrelation mit dem zweiten. Nur die für die PAC relevanten Übergänge sind dargestellt. Werte aus [Blac09, Wu05].

#### 4.1.2. Die Sonde $^{181}\text{Hf}$

Ein Ausschnitt aus dem Zerfallsschema des  $^{181}\text{Hf}$  ist in Abb. 4.1(b) dargestellt. Mit einer Halbwertszeit von 42,4 Tagen zerfällt  $^{181}\text{Hf}$  per  $\beta^-$ -Zerfall in den angeregten  $I = 1/2^+$ -Zustand des  $^{181}\text{Ta}$  mit einer Halbwertszeit von  $17,6(2) \text{ }\mu\text{s}$ .

$^{181}\text{Ta}$  durchläuft eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade ( $I = 1/2^+ \xrightarrow{\gamma} 5/2^+ \xrightarrow{\gamma} 7/2^+$ ) mit den beiden Übergangsenergien von  $133 \text{ keV}$  und  $482 \text{ keV}$  und einer vollen Anisotropie von  $A_{22} = -0,289(11)$ . Das  $5/2^+$ -Zwischenniveau dieser Kaskade, welches für die PAC genutzt wird, hat eine Halbwertszeit von  $10,8(1) \text{ ns}$  und ein relativ großes Quadrupolmoment von  $2,36(5) \text{ barn}$ . [Wu05]

$^{181}\text{Hf}$  kann durch Neutroneneinfang aus  $^{180}\text{Hf}$  gebildet werden, welches das mit ca. 35 % am häufigsten natürlich vorkommende stabile Isotop des Hafniums ist und einen großen Einfangswirkungsquerschnitt für thermische Neutronen hat. Die Produktion des  $^{181}\text{Hf}$  durch Neutroneneinfang wird in Kap. 6.5.1 beschrieben.

## 4.2. Die $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz

Die gesamte Information der Wechselwirkung und damit die Information über die lokale Umgebung der Sonden spiegelt sich in der zeitlichen Entwicklung der Winkelkorrelation wieder. Um die durch die Hyperfeinwechselwirkung gestörte Winkelkorrelation zu messen,

müssen daher sowohl  $\gamma_1$  als auch  $\gamma_2$  aus ein und derselben Kaskade, also vom gleichen Kern kommend, detektiert werden. Dazu bedient man sich der Koinzidenzmessung mit Szintillationsdetektoren. Gemessen wird hier nun nicht die Winkelverteilung zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , sondern unter festen Winkeln die Zeit  $t$ , die zwischen dem Zerfall der beiden  $\gamma$  vergangen ist, also die Dauer des Aufenthaltes im Zwischenzustand unter Störung durch den Feldgradienten.

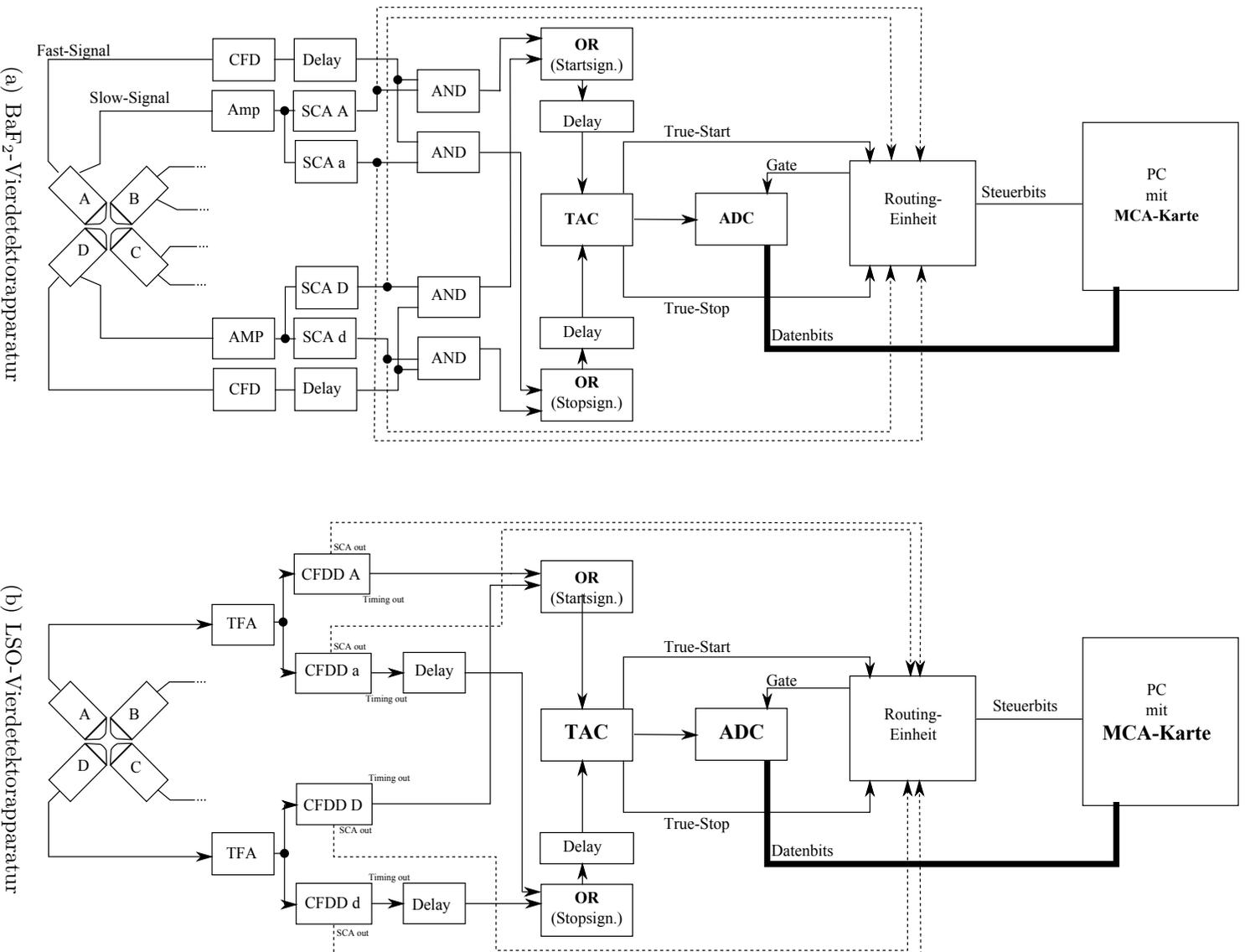
Liegt das Signal eines ortsfesten Detektors  $D_i$  zum Zeitpunkt  $t_1$  innerhalb fester Grenzen um die Startenergie  $E_{\gamma_1}$ , wird eine Zeitnahme in der Elektronik ausgelöst. Diese registriert ein Ereignis, wenn in einem anderen Detektor  $D_j$  (mit festem Winkel zu  $D_i$ ) zum Zeitpunkt  $t_2$  die Stoppenergie  $E_{\gamma_2}$  detektiert wird. Wird in einem Intervall von einigen Halbwertszeiten diese nicht detektiert, bricht die Zeitnahme erfolglos ab. Durch entsprechende Logik kann dann dem Einzelspektrum der Detektorkombination  $ij$  zum Zeitpunkt  $t = t_2 - t_1$  ein Ereignis zugeordnet werden.

Die beiden, für die Messungen in dieser Arbeit verwendeten, Apparaturen unterschieden sich dabei sowohl in den verwendeten Szintillationsmaterialien als auch in der elektronischen Verarbeitung der Signale.

#### 4.2.1. Koinzidenzmessung mittels einer Fast-Slow-Schaltung

Die Anlage mit BaF<sub>2</sub>-Szintillatoren verwendet eine modifizierte Art der *fast-slow*-Koinzidenz. Ein Schema des Aufbaus findet sich in Abb. 4.2(a). Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Koch92].

Das Zeitsignal (*fast*) wird durch CFD (Constant Fraction Diskriminator) in einen Normpuls umgewandelt und mit einem Delay verzögert (hier: ein 200 m langes Koaxialkabel). Zusammen mit dem vom SCA (single channel analyzer) gelieferten Energiesignal wird das *fast*-Signal in eine Vorkoinzidenz geschickt (AND): nur Pulse, welche die erforderliche Energie des Start- oder Stopp-Signals aufweisen, starten / stoppen den TAC (Time to amplitude converter). Diese Vorkoinzidenz verringert die Totzeit des TAC und vermindert die Anzahl zufälliger Koinzidenzen. Der ADC (Analog Digital Converter) bereitet eine Speicherung der Daten vor. Die Routing-Einheit führt eine Zuordnung des registrierten Ereignisses zur entsprechenden Detektorkombination  $ij$ , unter welchen die  $\gamma$  gemessen wurden, durch und sendet ein entsprechendes Gate-Signal zum ADC. Dieser sendet dann die vorgeschichteten Daten ins entsprechende Spektrum eines MCA (Multichannel Analyzer, Computer-basiert als Steckkarte). Für jede der 12 möglichen Detektorkombinationen  $ij$  findet sich dann im MCA ein Spektrum mit jeweils 2048 Kanälen wieder.



**Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der 4-Detektor-Anlagen.** Zur Vereinfachung wird hier nur die Elektronik der Detektoren A und D dargestellt. Nach [Koch92] und [Vale11].

### 4.2.2. Koinzidenzmessung mit Constant Fraction Diskrimination

Die zweite Apparatur ist mit Szintillatoren aus Lutetium-Oxyorthosilicat (LSO) und einer 0,2 %-igen Cer-Dotierung ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ) ausgestattet, wobei die Dotierung als Wellenlängenschieber fungiert. Die Lichtausbeute und dadurch die Energieauflösung dieser Szintillatoren ist um ein Vielfaches größer als bei jenen aus  $\text{BaF}_2$ .

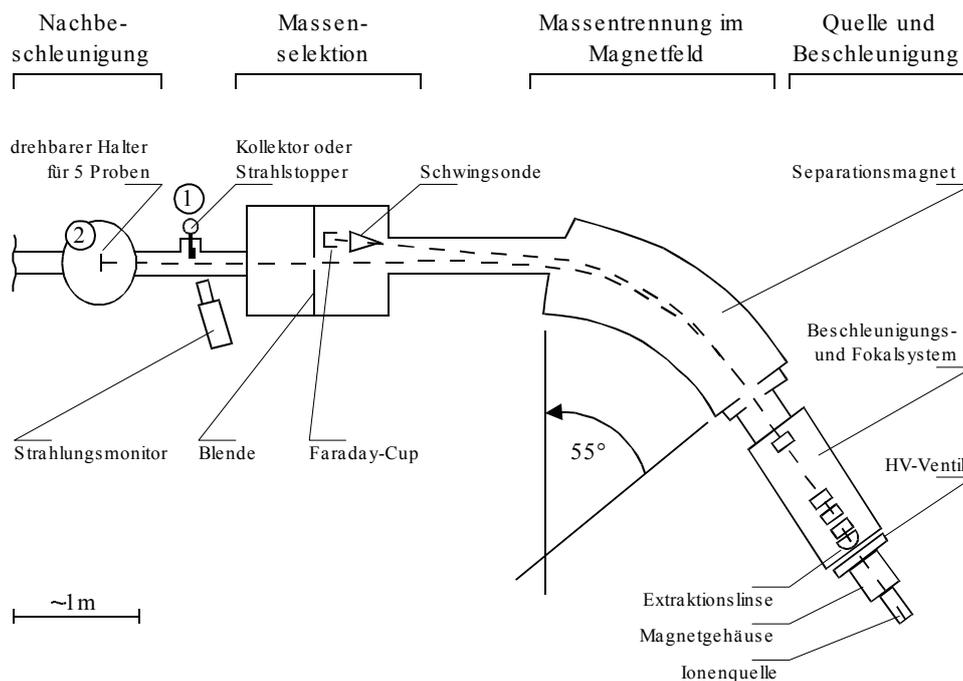
Die Anlage wird nicht in Fast-Slow-Koinzidenz betrieben, da das Material nur eine Szintillationskomponente besitzt und sowohl Zeit- als auch Energieinformationen aus einem einzigen Signal extrahiert werden können. Ein Schema des Aufbaus der Anlage findet sich in Abb. 4.2(b). Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Vale11], die Charakteristika des LSO als Szintillatormaterial sind in [Vale05, Haak07, Vale11] beschrieben.

Das Detektorsignal wird über einen TFA (Timing Filter Amplifier) auf jeweils einen CFDD (Constant Fraction Differential Discriminator) für das Start- und das Stopp-Signal aufgeteilt. Die CFDDs sind besonders schnelle Diskriminatoren mit eingebautem SCA, deren Verwendung und dadurch auch die Einsparung des Slow-Kreises, erst durch die fehlende langsame Szintillationskomponente ermöglicht wird. Das SCA-Ausgangssignal des CFDDs (SCA out) wird direkt zur Routing-Einheit geleitet, das Zeitsignal (Timing out) zu einem logischen OR. Dieses startet und beendet die Zeitnahme. Die weitere Signalverarbeitung geschieht identisch zur  $\text{BaF}_2$ -Anlage.

An dieser Anlage durchgeführte Messungen zeigen einen detektoreigenen Beitrag in jedem Einzelspektrum, welche als Promptkurve in den ersten Kanälen auftritt. In den LSO-Szintillatoren ist das zu 2,6 % natürlich vorkommende instabile Isotop  $^{176}\text{Lu}$  vorhanden, welches mit einer Halbwertszeit von  $3,8 \times 10^{10}$  y durch  $\beta^-$ -Zerfall zu  $^{176}\text{Hf}$  zerfällt. Die beim Übergang in den Grundzustand emittierten  $\gamma$  werden dabei vom Szintillator registriert. In der Auswertung führt dies dazu, dass die ersten Kanäle des berechneten  $R(t)$ -Spektrums für den Fit nicht verwendet werden können.

## 4.3. Ionenimplantation

Fast alle Ionenimplantation in dieser Arbeit erfolgten am Bonner Isotopenseparator BONIS (Abb. 4.3) des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik in Bonn. Dieser ist sowohl für die Implantation stabiler Isotope, aber auch für die Implantation radioaktiver Isotope geeignet. In der Ionenquelle werden die Isotope durch Oberflächenionisation oder durch Verdampfen der Quelle mit anschließendem Elektronenbeschuss ionisiert. Im Beschleunigungssystem werden die Ionen mit einer Hochspannung von maximal +80 keV von der Ionenquelle weg beschleunigt. Beim Durchlaufen eines Magnetfeldes findet dann



**Abbildung 4.3.: Schema des Bonner Isotopenseparator.** Mit einer Energie von maximal 160 keV können ionisierte Atome implantiert werden. Durch den Magneten erfolgt eine Trennung der Isotope nach ihrer Massenzahl. (aus [Vale11])

die Massentrennung und später die Massenselektion statt. Die Probe kann zusätzlich auf ein Potential von  $-80$  keV gelegt werden. Die maximal mögliche Implantationsenergie ist also 160 keV für einfach geladene Ionen.

Typische Implantationsdosen liegen zwischen  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  und  $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ . Die Proben sind dabei leicht gegen den Ionenstrahl verkippt um Gitterführungseffekt zu vermeiden und die Strahlenschäden gering zu halten.

Für die meisten Proben welche im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, fand die Implantation bei der maximalen Implantationsenergie von 160 keV statt. Die Eindringtiefe der Ionen kann mit dem Programm SRIM 2012<sup>1</sup> [Bier80] in Monte-Carlo-Simulationen ermittelt werden. SRIM behandelt dabei nur das elektronische Bremsvermögen und simuliert keine Einflüsse der Gitterstruktur.

## 4.4. Rapid thermal annealing (RTA)

Bedingt durch das Herstellungsverfahren und nach Einbringung der Sonden kann die Defektkonzentration in den Proben deutlich über den Konzentrationen im thermodyna-

<sup>1</sup><http://www.srim.org> (Webseite des Programms vom 10.02.2013, 19:44 Uhr)

mischen Gleichgewicht liegen. Die größte Kristallschädigung findet bei der Ionenimplantation statt, nicht nur durch den direkten Aufprall der schweren Ionen, sondern auch durch elektronische Stopping-Prozesse entlang des Weges der Ionen im Kristall.

Die meisten Defekte, welche nicht zu den intrinsischen zählen, können durch thermisches Ausheilen (Annealing) reduziert werden. Durch Zuführen einer Aktivierungsenergie in Form von Wärme steigt die Mobilität der Defekte. Im Festkörper migrieren sie, bis sie an anderer Stelle eingefangen werden, z.B. durch Rekombination eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle. Da das Ausheilverhalten der Defekte sowohl von der Zeit der Wärmezufuhr als auch von der damit deponierten Energie abhängt, kann eine sy-

(a) Probe unter  $45^\circ$  zu den Detektoren

(b) RTA - geschlossene evakuierbare Glocke



(c) geöffnete RTA mit Graphitstreifen zwischen Elektroden

**Abbildung 4.4.: Messaufbauten I.**

systematische Betrachtung durch Variation eines der beiden Parameter stattfinden. Die Defektausheilung ist meist eher eine schwache Funktion der Zeit. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist meist deutlich ausgeprägter.

Für systematische Untersuchungen wird meist ein isochrones Ausheilprogramm verwendet. Hierbei wird die Probe für einen vorgegebenen Zeitraum einer definierten Temperatur ausgesetzt. Die Messungen finden dann mit der abgekühlten Probe bei Raumtemperatur statt. In einem weiteren Schritt wird über die gleiche Zeitdauer bei einer höheren Temperatur getempert.

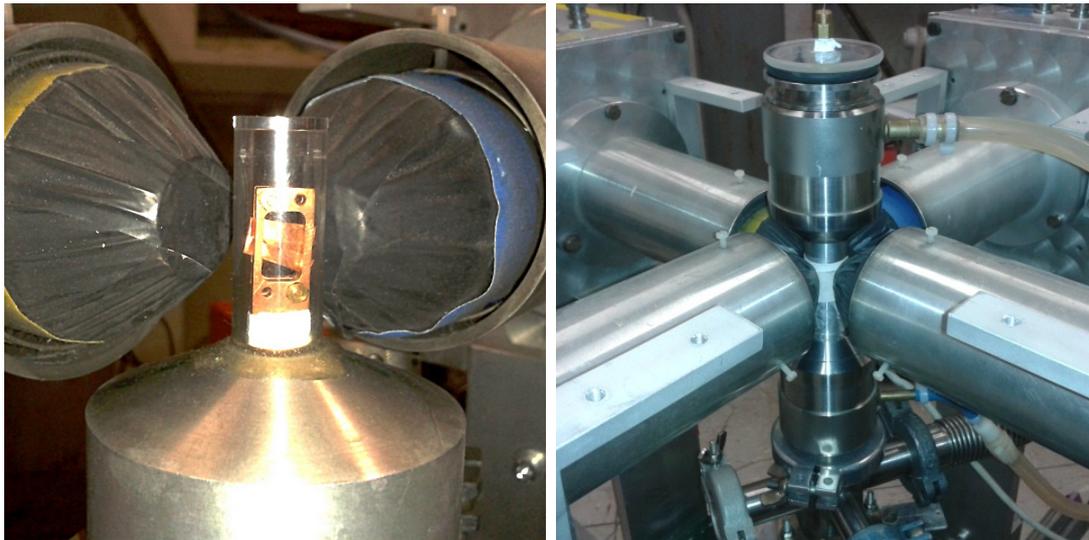
Zum Tempern der Proben steht eine Kurzzeit-Temper-Anlage zur Verfügung (RTA, rapid thermal annealing) [Marx90] welche innerhalb weniger Sekunden auf die eingestellte Zieltemperatur geheizt werden kann. In einer evakuierbaren und mit Stickstoff flutbaren Glocke (Abb. 4.4(b)) befindet sich eine Halterung, in welche Paare von Graphitstreifen eingespannt werden können (Abb. 4.4(c)). Die beidseitigen Halterungen dienen gleichzeitig als Elektroden. Die Proben befinden sich dabei in Aussparungen zwischen den beiden Graphitstreifen. Ein Temperaturregler [Moel92] regelt den elektrischen Strom durch die Streifen, welche sich und dadurch auch die Probe auf die angegebene Temperatur aufheizen und diese halten. Die Temperaturmessung geschieht mit einem Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement (Typ K), welches in einer Bohrung in der Mitte der Graphitstreifen steckt. Bei Abschalten des Heizstromes unterstützt die Wasserkühlung der beiden Elektroden das Abkühlen der Graphitstreifen und der Probe aktiv.

Das Annealing kann wahlweise unter Vakuum mit Drücken bis min.  $10^{-8}$  Pa oder unter einem gesteuerten, konstanten Stickstofffluss von 75 L/h unter Normaldruck stattfinden. Druckausgleichsbehälter sorgen dafür, dass Überdrücke verhindert werden.

## 4.5. Temperaturabhängige Messungen im PAC-Ofen

Beim Abkühlen reversible Vorgänge im Festkörper, wie z.B. Phasenumwandlungen oder rein elektronische Defekte, können bei den Messungen des Ausheilprogramms nicht beobachtet werden. Dies ist aber möglich, wenn die Aufnahme der PAC-Spektren während des Erhitzens der Probe geschieht. Genau dazu dient der sogenannte PAC-Ofen. Die beiden in der Arbeitsgruppe vorhandenen Apparaturen [Schu93, Aren10] sind dabei Weiterentwicklungen des Ofens von Forker et. al. [Fork93].

Ein Zentralstück, an welches eine Vakuumpumpe bzw. eine Stickstoffzufuhr anflanschbar sind, trägt die wassergekühlten Elektroden, auf welche ein speziell geformter Graphitheizer geklemmt ist. In diesem Heizer befindet sich mittig die Probe.



(a) in Kupferfolie eingeschlagene Probe im Kryostaten      (b) PAC-Ofen zwischen den Detektoren

### Abbildung 4.5.: Messaufbauten II.

Für hohe Temperaturen kann ein geschlitztes Quarzrohr als Probenhalter verwendet werden, in welchem die Probe mit einer hitzebeständigen Molybdänklammer befestigt ist. Zur Temperaturbestimmung wird dann ein Typ-K-Thermoelement von unten an die Probe herangeführt. Bei Verwendung dieses Probenhalters bleiben allerdings relativ große Unsicherheiten sowohl bei der Orientierung der Probennormalen zu den Detektoren und beim Abstand der Probe vom Thermoelement. Ein von J. Niederhausen entworfener und von M. Arenz weiterentwickelter Probenhalter [Nied09, Aren10] aus MARCOR-Keramik umgeht beide Probleme u.a. durch eine feste Durchführung des Thermoelements bis hin zur Probe. Die so erhöhte Temperaturgenauigkeit wird allerdings durch eine Beschränkung der Temperaturen auf maximal 1073 K, bedingt durch den Schmelzpunkt des Materials, erkauft.

Die Stromzufuhr des Ofens wird von einem per Software geregelten Netzgerät bereitgestellt. Durch Regulierung des vom Netzgerät gelieferten Stroms (bzw. über die am Ofen anliegende Spannung) wird die Temperatur im Ofen eingestellt und gehalten. Diese Regulierung geschieht über einen sogenannten PID-Regelkreis, welcher aus der Differenz von eingestellter und gemessener Temperatur sowie dem Trend des Temperaturverlaufs die einzustellenden Spannungswerte ermittelt und ausgibt. Dadurch wird auch langfristig eine Temperatur mit Schwankungen deutlich unter 0,1 K gehalten. Eine nähere Beschreibung der Regelung findet sich in [Stef07, Cojo10].

## 4.6. Temperaturabhängige Messungen im Kryostaten

Um Messungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur durchzuführen, steht ein Kryo-Refrigerator (in dieser Arbeit nur Kryostat genannt) der Firma *Leybold-Heraeus* zur Verfügung. Dieser besteht aus einem Kompressor und einem Kaltkopf, welche Teil eines geschlossenen Helium-Kreislaufes sind. Beim ablaufenden Kreisprozess wird das Helium unter hohem Druck vom Kompressor in den Kaltkopf geleitet. Durch die Expansion des Heliums wird dieser gekühlt, das Helium wird dann bei niedrigem Druck zum Kompressor zurückgeführt.

Die Probe befindet sich in einem thermisch an den Kaltkopf gekoppelten Kupferprobenhalter und wird zur Verbesserung des thermischen Kontaktes selbst in Kupferfolie eingeschlagen (Abb. 4.5(a)). Die erreichbare Temperatur ist stark vom Heliumdruck im Kompressor und der Güte des Vakuums im Kaltkopf abhängig. Die in dieser Arbeit minimal erreichte Temperatur mit diesem Aufbau liegt bei 11 K. Da das verwendete Gerät allerdings relativ wartungsintensiv war, wurden meist nur Temperatur zwischen (18 – 20) K erreicht.

Sollen Messungen an höheren Temperaturen stattfinden, kann der Kupferprobenhalter separat geheizt und bei einer einstellbaren Zieltemperatur gehalten werden. Die Schwankungen dieser Temperatur liegen dann in der Größenordnung von (1 – 2) K abhängig von der Güte des Vakuums. Unterhalb 100 K geschieht die Messung der Temperatur durch die Messung des Widerstands einer Messdiode. Für höher liegende Temperatur wird ein Thermistor verwendet.



---

## 5. Datenanalyse

---

### 5.1. Die experimentelle Störfunktion

#### 5.1.1. Datenaufbereitung

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

$$C_{ij}(\Theta, t) = C_0 e^{-t/\tau} W(\Theta, t) + U_{ij} \quad (5.1)$$

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

Innerhalb der Messdauer von mehreren Stunden bis mehreren Tagen werden die registrierten Ereignisse erfasst und Einzelspektren jeder Detektorkombination zugeordnet. Zu jedem Einzelspektrum tragen also neben der gesuchten Störfunktion noch der exponentielle Abfall der Lebensdauerkurve und ein Untergrund bei.

Bei den in Kap. 4.2 vorgestellten PAC-Anlagen kann jeder einzelne Detektor sowohl das *Start*- als auch das *Stopp*-Signal detektieren. Somit erhält man vier Einzelspektren bei denen die  $\gamma$  unter einem Winkel von  $180^\circ$  gemessen wurden und acht Einzelspektren unter einem Winkel von  $90^\circ$ .

Um diese Spektren in Relation setzen zu können, müssen die Zeitnullpunkte, also die Kanäle welche der Zeit  $t = 0$  des Zerfalls des Mutterkerns zugerechnet werden können, herausgefunden und die Spektren um eine entsprechende Kanalanzahl verschoben werden. Unterschiedliche Zeitnullpunkte können eine Folge leicht unterschiedlicher Komponenten in der Messelektronik oder verschieden großer Verzögerungen im Aufbau sein. Die Zeitnullpunkte lassen sich sowohl experimentell unter Zuhilfenahme einer  $^{60}\text{Co}$ -Eichquelle bestimmen, bei der der Zeitnullpunkt dann durch den Schwerpunkt des Peaks gegeben ist, oder im Nachhinein durch Analyse der Einzelspektren, bei denen der Zeitnullpunkt

dann durch den Kanal bei ca. der Hälfte des Anstiegs gegeben ist<sup>1</sup>. Dieser Schätzwert resultiert aus der Faltung einer prompten Kurve aus der Zeitauflösung der Detektoren mit der (vor  $t = 0$  nicht definierten) Lebensdauerkurve. Die nachträgliche Bestimmung der Zeitnullpunkte wird bei der Anlage mit LSO-Szintillatoren (Kap. 4.2.2) dabei durch die zusätzliche Lu-Prompte erschwert.

Die Zeitkalibrierung, also die Zuordnung der Kanalnummern ab dem Zeitnullpunkt zu den Zeiten zwischen den beiden  $\gamma$ -Emissionen, lässt sich einfach aus der Kanalverschiebung der Spektren nach Zuschalten einer bekannten Verzögerung abschätzen. Die genaue Bestimmung geschieht durch die Einspeisung sehr kurzer Pulse in festen Intervallen in die Messelektronik. Die Zeitauflösung, also die Angabe wie viele Nanosekunden einem Kanal entsprechen, gewinnt man aus der Anzahl Kanäle zwischen den Pulsen im Spektrum. Übliche Werte der Zeitauflösung liegen mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  bei ca. 0,8 ns/chn und mit  $^{181}\text{Ta}$  bei ca. 0,08 ns/chn. Die relative Unsicherheit liegt dabei großzügig abgeschätzt bei 1 %. Diese stellt in den Messungen die größte Unsicherheit dar und führt direkt zu einer relativen Unsicherheit der Hyperfeinwechselwirkungsfrequenzen von ca. 1 %. Innerhalb einer kontinuierlichen Messreihe kann diese Unsicherheit vernachlässigt werden, möchte man aber die Ergebnisse verschiedener Messreihen, entweder zu verschiedenen Messzeiten oder von verschiedenen Anlagen, vergleichen, muss sie berücksichtigt werden.

Da die verschiedenen Detektoren unterschiedliche Einzeldetektoreffizienzen zur Registrierung von  $\gamma$ -Quanten aufweisen können und eventuell unterschiedliche Verstärkungen der Detektorsignale vorliegen, kann die Höhe des Untergrundes für jedes Spektrum verschieden sein. Bei bekannter Zeitauflösung kann durch Anpassung einer durch die Lebensdauer  $\tau$  gegebenen Exponentialfunktion an jedes Einzelspektrum der Untergrund ermittelt und die Einzelspektren entsprechend korrigiert werden<sup>2</sup>.

### 5.1.2. Berechnung des experimentellen Störterms

Die im Störterm auftretenden Wichtungsfaktoren  $s_{kn}$  (z.B. Gl. 2.37) sind im Allgemeinen richtungsabhängig und damit auch von der relativen Position der Detektoren zur Probe. Bei geeigneter Ausrichtung der Probe zur Detektorgeometrie, wie die Raghavan-Geometrie<sup>3</sup> bei Einkristallen und beliebige Ausrichtung bei polykristallinen Proben, sollten alle Spektren bei denen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  unter dem gleichen relativen Winkel detektiert wurden, äquivalent sein.

<sup>1</sup>Verwendetes Programm: **TZCal** von R. Nédelec [Nede07]

<sup>2</sup>Verwendetes Programm: **Showfit** von F. Ruske [Rusk01]

<sup>3</sup>In der Raghavan-Geometrie bildet die größte Komponente  $V_{zz}$  des diagonalen EFG-Tensors einen Winkel von  $45^\circ$  zu zwei beliebigen Detektoren.

Durch Bilden des Wertes

$$\bar{W}(\Theta', t) = \left( \prod_{ij} \bar{W}_{ij}(\Theta = \Theta', t) \right)^{1/n} \quad \Theta' = 90^\circ, 180^\circ \quad (5.2)$$

erhält man geeignet gemittelte Spektren für die beiden auftretenden relativen Winkel  $90^\circ$  und  $180^\circ$  mit denen dann der sogenannte R-Wert  $R(t)$  gebildet werden kann:

$$R(t) = 2 \frac{\bar{W}(180^\circ, t) - \bar{W}(90^\circ, t)}{\bar{W}(180^\circ, t) + 2\bar{W}(90^\circ, t)} \quad (5.3)$$

Der  $R$ -Wert ist mit der Anisotropie  $A_{22}$  der  $\gamma - \gamma$ -Kaskade und dem Störterm  $G_{22}$  aus Gl. 2.37 näherungsweise gegeben durch:

$$R(t) \approx A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i \left( \sum_n s_{2n} \cos(\omega_n(\eta)t) \exp(-(\delta\omega_n t)^p/p) \right) \quad (5.4)$$

Bildet man  $\bar{W}(\Theta', t)$  aus den untergrundkorrigierten Einzelspektren und damit den  $R$ -Wert, so kürzen sich die exponentiellen Zerfallskurven und alle Einzeldetektoreffizienzen raus. Die obige Näherung weicht nur in Termen größer als zweiter Ordnung von  $R(t)$  ab. Zudem werden durch das Bilden der  $\bar{W}(\Theta, t)$  verschiedene Öffnungswinkel und Abstände zur Probe bis auf erste Ordnung korrigiert [Aren80].

Auf dieser Grundlage berechnet das Programm dann die  $R(t)$ -Funktion nach Gl. 5.3.

## 5.2. Anpassung an theoretische Störfunktionen

Mit dem Programm NIGHTMARE [Nede07] wird eine Anpassung des R-Wertes an theoretische Störfunktionen über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Die verwendete Fitroutine basiert dabei auf NNFIT von N. Barradas. Diese geht dabei weiter als die soeben in Gl. 5.4 dargestellte Näherung, als dass auch Terme in  $A_{24}$ ,  $A_{42}$  und  $A_{44}$  berücksichtigt werden.

Die theoretischen Anisotropiekoeffizienten gelten dabei nur für punktförmige Detektoren und müssen um Korrekturfaktoren ergänzt werden. Diese hängen von der Detektor-Probe-Geometrie, wie z.B. dem Abstand und des Öffnungswinkels zur Probe und damit auch von der Form der Kristalle ab, zusätzlich aber auch vom Detektormaterial und der Energie der  $\gamma$ . Die Korrekturfaktoren wurden für die verwendeten Kristalle und Sondenkerne von R. Nédélec [Nede07] in Simulationen bestimmt und dokumentiert. Für

jede Messreihe müssen diese effektiven Anisotropiekoeffizienten  $A_{ij \text{ eff}}$  für die Auswertung berücksichtigt werden.

In Gl. 5.4 stellen nur die Anteile  $f_i$ , die Präzessionsfrequenzen  $\omega_n(\eta)$  und die relativen Dämpfungen  $\delta$  der  $i$  Wechselwirkungen freie Parameter dar. Das Auswerteprogramm ermittelt aus den  $\omega_n(\eta)$  dann sowohl  $\eta$ , als auch einen um  $\eta$  korrigierten Wert  $\omega_0(\eta = 0)$ .

Neben dem  $R(t)$ -Spektrum selbst und den Anisotropiekoeffizienten sind die Zeitauflösung und die Zeitkalibration, sowie die relativen Winkel der Detektoren zur Probe weitere Eingabegrößen an das Auswerteprogramm. Die Anpassungen werden dann mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

Unter bestimmten Umständen müssen weitere Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Befindet sich die Probe z.B. im PAC-Ofen oder im Kryostaten, so erreichen aufgrund von Streuung an den Ummantelungen nicht alle emittierten  $\gamma$  den Detektor. Dies führt zu einer Abschwächung der Anisotropie und damit zu einer Verringerung der Amplitude von  $R(t)$ . Um dies zu kompensieren, müssen die Anisotropiekoeffizienten mit einem multiplikativen Faktor skaliert werden. Dieser hat eine feste Größe und beträgt im PAC-Ofen ca. 0,82 und im Kryostaten ca. 0,80 [Lore02].

Einen kleinen Einfluss hat auch die Dicke der verwendeten Probe. Gegenüber der Dicke der Probe von z.B. 0,43 mm bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben, liegen die Sonden mit Implantationstiefen von einigen 10 nm nahe an der Oberfläche. Da die  $\gamma$  auch beim Passieren des Materials leicht gestreut werden (der Abschwächungskoeffizient von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist  $\mu \approx 0,563 \text{ cm}^{-1}$  [Midg05]), erreicht die Detektoren, welche der implantierten Fläche abgewandt sind, nur ca. 97 % der Intensität. Im Gegensatz zur Streuung im PAC-Ofen und Kryostaten ist dies aber ein anisotroper Effekt. So wirkt sich dieser in Gl. 5.2 auf alle Einzelspektren mit relativem Winkel  $\Theta = 180^\circ$  aus, aber nur auf sechs der acht Einzelspektren mit  $\Theta = 90^\circ$ . In erster Näherung führt dies zu einer leichten Verschiebung von  $R(t)$  zu kleineren Werten, was mit einer additiven Konstante ausgeglichen werden kann. Diese wäre auch dann notwendig, wenn die Probe stark aus dem Mittelpunkt des Messaufbaus verschoben ist.

## 5.3. Bestimmung des EFG

### 5.3.1. Berechnung von $V_{zz}$ aus den Fitparametern

Das Auswerteprogramm liefert bei den Anpassungen zwar  $\omega_0(\eta = 0)$  zurück, diese Größe ist allerdings gleich doppelt vom Spin des Sondenkerns abhängig. Zum einen gilt  $\omega_0 = 6\omega_q$

nur für halbzahlige Spins und  $\eta = 0$ , zum anderen ist  $\omega_q$  selbst vom Spin  $I$  des Sondenkerns abhängig (Gl. 2.20). Eine vom Spin unabhängige Größe ist die Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_q$  (in der weiteren Arbeit als Wechselwirkungsfrequenz bezeichnet) und diese wird zur Beschreibung aller Messungen dieser Arbeit verwendet:

$$\nu_q = \frac{4I(2I-1)}{12\pi} \omega_0 \underbrace{=}_{I=5/2} \frac{10}{3\pi} \omega_0 = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (5.5)$$

Der einzige sondenabhängige Faktor in Gl. 5.5 ist dann nur noch das Quadrupolmoment  $Q$  des Zwischenzustandes. Der am Sondenort wirkende EFG ist durch die beiden Größen  $V_{zz}$  und  $\eta$  charakterisiert.  $V_{zz}$  kann dann durch Umstellen von Gl. 5.5 berechnet werden. Die größte greifbare Unsicherheit gibt dabei das Kern-Quadrupolmoment  $Q$  vor. Dieses hat im Falle des 5/2-Zustandes des  $^{111}\text{Cd}$  eine relative Unsicherheit von 15,66%, im Falle des Zwischenzustandes bei  $^{181}\text{Ta}$  eine von 2,12% (Kap. 4.1).

### 5.3.2. Abschätzung von $V_{zz}$ mit dem Punktladungsmodell

In einem einfachen Modell wird der EFG am Sondenort durch den ionischen Feldgradienten  $V_{zz}^{\text{ion}}$  aufgrund der Ionen im Gitter und dem Beitrag der nicht gefüllten Elektronenschalen  $V_{zz}^{\text{el}}$  bestimmt [Kauf79].

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{\text{ion}} + (1 - R) V_{zz}^{\text{el}} \quad (5.6)$$

Der Einfluss der vollständig gefüllten Elektronenschalen entspricht dabei dem einer Verstärkung des ionischen Feldgradienten am Sondenort um den Faktor  $(1 - \gamma_\infty)$  („anti-shielding“-Faktor oder Sternheimer-Faktor). Dieser ist dabei nicht direkt experimentell bestimmbar. Jener des Cadmium ( $1 - \gamma_\infty = 30$ ) stammt aus Rechnungen von Feiock et. al. [Feio69], jener des Tantal ( $1 - \gamma_\infty = 62$ ) aus einer Abschätzung von Butz [Butz73] basierend auf eben jenen Rechnungen.

Der rein ionische Feldgradient kann mit dem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. Hier wird, unter Vernachlässigung der vorhandenen Elektronen und deren Beitrag zum EFG, jedem Ion der Einheitszelle die entsprechende Ladung zugewiesen, also z.B. beim  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dem Gallium der Wert (3+) und dem Sauerstoff (2-). Der Kristall wird dann durch dreidimensionale Erweiterung der Einheitszelle gemäß den Gitterparametern aufgespannt.  $V_{zz}^{\text{ion}}$  wird dann an einem beliebigen Aufpunkt aus der so konstruierten Ladungsverteilung mit  $n$  Ionen im Abstand  $r_n$  berechnet.

$$V_{zz}^{\text{ion}} = \sum_n \frac{2P_2(\cos \Theta_n)}{r_n^3} \quad (5.7)$$

Hierzu wird ein von Marion Aßmann [Assm85] geschriebenes Programm verwendet, welches durch ein besonderes numerisches Verfahren nach de Wette et. al. [Wett61, Wett65] sicherstellt, dass die über  $r^3$  gebildete Summe der mit  $r^{-3}$  abfallenden Beiträge der Ionen schnell konvergiert. Die Berechnung liefert dann die Komponenten des EFG-Tensors, die Asymmetrie  $\eta$  und auch die Richtungen von  $V_{zz}^{\text{ion}}$ .

Unter Berücksichtigung des Sternheimer-Faktors kann der rein ionische EFG dann mit dem experimentell bestimmten verglichen werden. Auf dieses Modell wird zurückgegriffen, wenn keine anderen Informationen über den am Sondenort wirkenden EFG vorliegen.

### 5.3.3. Vergleich mit Simulationen des EFG nach der Dichtefunktionaltheorie aus der Literatur

Nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat der quantenmechanische Grundzustand eines Vielelektronensystems mit  $N$  Elektronen eine eindeutige, ortsabhängige Elektronendichte  $n(r)$ . Diese kann bestimmt werden durch das Lösen von  $N$  Einteilchen-Schrödingergleichungen in einem effektiven Potential  $v_{\text{eff}}(r)$  (Kohn-Sham-Gleichungen) [Kohn99]:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) - \epsilon_j \right\} \varphi_j(r) = 0 \quad n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2 \quad (5.8)$$

Zu  $v_{\text{eff}}(r)$  trägt das lokale Austausch-Korrelationspotential  $v_{xc}(r)$  bei, welches selbst von der zu suchenden Dichte  $n(r)$  abhängt. Berechnungen auf dieser Grundlage müssen daher  $v_{xc}(r)$  nach dem Variationsprinzip iterieren.

Da die DFT in dieser Arbeit nicht selber angewendet wird, soll auf Details der Berechnung nicht weiter eingegangen werden. Wesentlich ist jedoch, dass sich hieraus alle Eigenschaften der elektronischen Struktur eines Festkörpers selbstkonsistent und mit einem minimalen Satz an Annahmen exakt bestimmen lassen. Die Gitterstruktur muss dabei zwar vorgegeben werden, die genaue Lage der Atome wird dann aber wieder iterativ berechnet, bis nur noch verschwindende Kräfte auf die Atome wirken.

Ein hiermit berechneter EFG am Sondenort ist somit exakt unter Einbeziehung aller Elektronen und der vollen elektronischen Struktur des Kristalls. Liegen Rechnungen im untersuchten Material und unter Einbeziehung der im Experiment verwendeten Sonde vor, können diese Rechnungen direkt mit dem Experiment verglichen werden. Weitere Korrekturfaktoren sind dann nicht mehr notwendig.

---

## 6. Messungen an HfO<sub>2</sub>

---

Hafniumdioxid (HfO<sub>2</sub>) wird bereits als Gate-Dielektrikum in MOSFET-Strukturen eingesetzt und könnte Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) ersetzen, welches in den vergangenen Jahrzehnten fast ausschließlich hierfür verwendet wurde. Im Laufe der Miniaturisierung des MOSFETs wurde das Gate-Dielektrikum so dünn ( $d \approx 1,4$  nm), dass bei einer weiteren Reduzierung die schon bestehenden Tunnelströme durch diese Schicht hindurch untragbar groß würden. Der Wechsel zu einem Material höherer Dielektrizitätskonstante ermöglicht, die Dicke der Oxidschicht zu erhöhen. Da die Kapazität  $c$  des Gates, und im Wesentlichen soll es als eine solche arbeiten, vom Verhältnis  $\kappa/d$  mit der relativen dielektrischen Konstante  $\kappa$  und der Dicke  $d$  abhängt, sollte mit einer dickeren Schicht aus einem so genannten „high- $\kappa$ “-Dielektrikum dieser Tunnelstrom um mehrere Größenordnungen verringert werden können. So werden die kapazitiven Eigenschaften eines 1,4 nm-dicken Gates mit einem 8 nm-dicken Gate aus HfO<sub>2</sub> erreicht. Darauf aufbauend kann dann die Skalierung der Bauteile fortgeführt werden. Genaue Informationen über die Bauteile im industriellen Einsatz sind kaum publik [Hick08], es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass dort Gates mit Dicken im Bereich von 5 nm zum Einsatz kommen.

Die Anwendbarkeit des Materials wird allerdings dadurch eingeschränkt, dass HfO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen kristallisiert. Zwar scheint die, unter gewissen Umständen stabile, kubische ( $\kappa \approx 30$ ) oder tetragonale ( $\kappa \approx 35$ ) Phase aufgrund des höheren  $\kappa$  besser geeignet als amorphe ( $\kappa \approx 22$ ) Filme, jedoch kristallisieren die Filme häufig als Mehrphasensysteme, was die elektrischen Eigenschaften des Gates instabil und vor allem schlecht kontrollierbar macht [Li11].

Da <sup>181</sup>Hf durch Neutronenaktivierung des stabilen <sup>180</sup>Hf im Material erzeugt werden kann, ist dies die präferierte Sonde für PAC-Messungen mit zwangsläufig substitutionellem Einbau ins Gitter. In der Literatur finden sich daher zahlreiche Arbeiten an dieser Sonde, wobei sich diese entweder mit der Bildung des Oxides (z.B. [Govi06]) oder mit Wechselwirkungen an Pulverproben (z.B. [Ayal94]) beschäftigen. In den letzten Jahren, einhergehend mit dem wachsenden Interesse an HfO<sub>2</sub> als Gate-Dielektrikum in MOSFET-Strukturen, finden sich auch Arbeiten an nanoskopischen Pulvern [Fork08] und dünnen

Filmen [Quil10]. Zu letzterem gehören die in [Stef07] durchgeführten und bisher unveröffentlichten Vorarbeiten an neutronenaktivierten 100 nm-Schichten, welche identisch zu den in diesem Kapitel nach Ionenimplantation gemessenen Schichten (Kap. 6.4) sind.

Ionenimplantation ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Dotierung von Halbleitern. Die Untersuchung der daraus folgenden Schädigung ist daher auch von großem Interesse für die Anwendung des Materials.

Da Schichten von 100 nm deutlich dicker sind als die Gate-Oxid-Schichten, die für MOS-FETs zur Verwendung kommen sollen, sind Messungen an Strukturen kleiner als 10 nm interessant. Schichten von 2,6 nm- bis 17 nm Dicke werden in Kap. 6.5 untersucht.

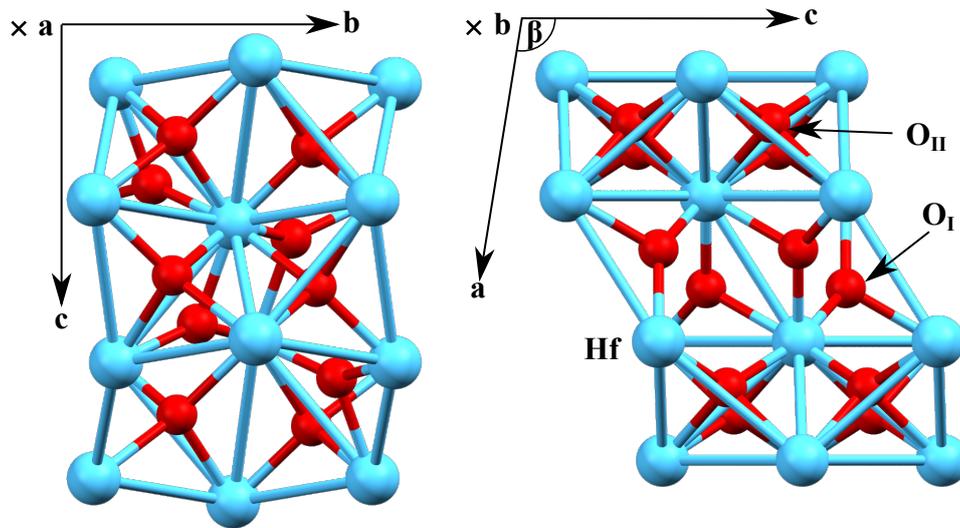
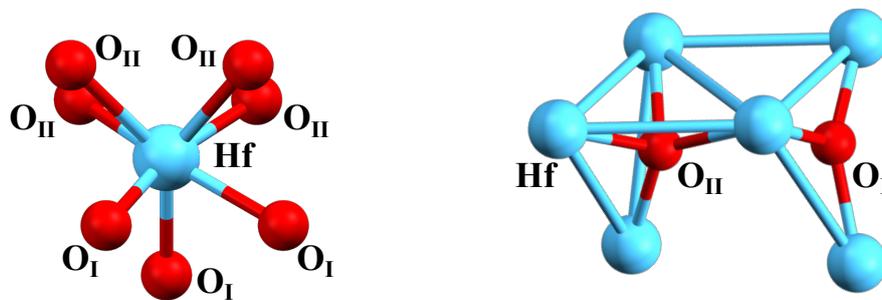
## 6.1. Das Material

In diesem Kapitel werden einige Eigenschaften monoklinen Hafniumoxids vorgestellt. Dabei sollen jene Eigenschaften im Vordergrund stehen, die im Rahmen dieser Arbeit qualitativ erfasst werden können.

Hauptaugenmerk soll auf der lokalen Umgebung des Hafniums in dünnen Filmen von  $\text{HfO}_2$  liegen. Ein näheres Eingehen auf die elektronischen Eigenschaften von  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ -Strukturen würde die Grenzen dieser Arbeit übersteigen. In der Literatur finden sich u.a. bei [Choi11], [Robe06], [Triy06] und [Wilk01] Übersichtsartikel, die auf die Eigenarten speziell hergestellter und behandelter Filme sowie allgemein auf die Anforderungen an diese eingehen. Eine Übersicht über die wichtigsten dort vorgestellten Materialeigenschaften ist in Tab. 6.1 dargestellt.

Die Kristallstruktur von Hafniumoxid bei Raumtemperatur ist jene des monoklinen Baddeleyits (Zirkonerde), einem natürlich vorkommenden Mineral des Zirconiumdioxids. Eine Einheitszelle des Kristalls beinhaltet vier Moleküle  $\text{HfO}_2$  (Abb. 6.1) und besitzt die Gitterparameter  $a = 0,51170(1)$  nm,  $b = 0,51754(2)$  nm,  $c = 0,52915(2)$  nm. Der von  $90^\circ$  abweichende Winkel ist mit  $99,216(2)^\circ$  der Winkel  $\beta$  [Hann85].

Ein Hf-Atom ist im Gitter von sieben Sauerstoffatomen umgeben. Vier davon ( $\text{O}_{\text{II}}$ ) bilden dabei derart eine Ebene, dass ihre relative Lage zum Hf einer halben Einheitszelle eines kubischen Gitters entspräche. Die übrigen drei ( $\text{O}_{\text{I}}$ ) befinden sich nahezu in einer Ebene parallel zur  $\text{O}_{\text{II}}$ -Ebene. Die Hf-O-Bindungslängen liegen dabei im Bereich von  $(0,203 - 0,217)$  nm für die  $\text{O}_{\text{I}}$  und von  $(0,215 - 0,228)$  nm für die  $\text{O}_{\text{II}}$ . Der kleinste Abstand zwischen zwei Hf-Atomen liegt bei ca. 0,27 nm. Die Differenzierung zwischen den beiden Lagen des Sauerstoffs wird dadurch weiter motiviert, dass  $\text{O}_{\text{I}}$  von drei nächsten Nachbarn Hafnium,  $\text{O}_{\text{II}}$  hingegen von vier umgeben ist [Cho06, Luth98, Smit65].

(a) Monokline Struktur des  $\text{HfO}_2$ 

(b) Hafniumgitterplatz und zwei nicht äquivalente Sauerstoffpositionen

Abbildung 6.1.: Kristallstruktur von monoklinem  $\text{HfO}_2$ . Nach Daten aus [Hann85].

Gitterparameter	$a$ [Å]	5,1170(1)	[Hann85]
	$b$ [Å]	5,1754(2)	
	$c$ [Å]	5,2915(2)	
	$\beta$ [°]	99,216(2)	
Bandlücke	$E_g$ [eV]	5,5-6,0	[Choi11]
Brechungsindex	$n$	2,1	[Balo77] [Rita94]
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon$	22-25	[Choi11] [Robe06]

Tabelle 6.1.: Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften von monoklinem Hafniumdioxid.

Die thermische Expansion der monoklinen Struktur erfolgt anisotrop. Über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C erfahren die Gitterparameter  $a$  und  $c$  eine Vergrößerung von  $(0,8 - 1) \%$ , während  $b$  nur um  $0,3 \%$  zunimmt [Pati69]. Bei höheren Temperaturen (unter Normaldruck) wird die Struktur des  $\text{HfO}_2$  von mehreren Phasentransformationen bestimmt.

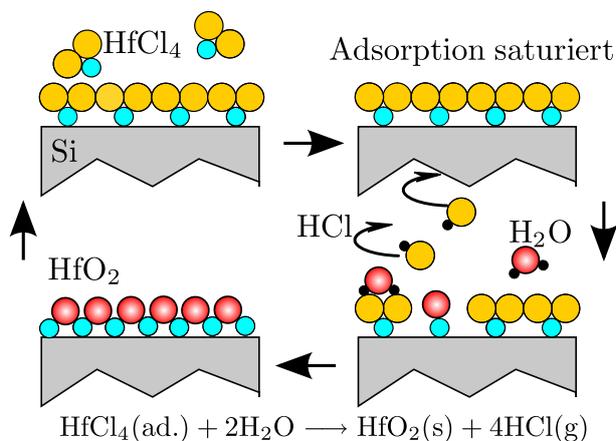
In den tetragonalen ( $T > 2000$  K) und kubischen ( $T > 2900$  K) Phasen ist Hafnium achtfach koordiniert, Sauerstoff liegt in nunmehr vierfacher Koordination vor. Der Übergang vom Monoklinen zum Tetragonalen ist dabei martensitischer Natur. Der Übergang findet also diffusionslos durch geringfügige Lageveränderung der Konstituenten von Bruchteilen der Atomabstände bei gleichzeitiger Scherung der Struktur statt. Die tetragonale Phase entspricht dann einer leicht deformierten  $\text{CaF}_2$ -Struktur [Cara88, Teuf62].

Diese Phasenübergänge spielen sich in einem Temperaturbereich ab, der deutlich über dem Messbereich in dieser Arbeit liegt und sollten daher für makroskopisches  $\text{HfO}_2$  keine Rolle spielen. In der Literatur ist allerdings bekannt, dass nanokristallines  $\text{HfO}_2$  mit Korngrößen bis zu ca. 25 nm schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen stabile Phasen tetragonalen, kubischen oder orthorhombischen  $\text{HfO}_2$  ausbilden kann, die auch bei Raumtemperatur stabil bleiben. [Bohr07, Fisc08, Lee08, Aari99, Mano02, Modr06, Rita94]

## 6.2. Herstellung von $\text{HfO}_2$ -Filmen durch chemische Gasphasenabscheidung

Bei der Herstellung eines dünnen Films von  $\text{HfO}_2$  auf einem Substrat, wie z.B. dem hier verwendeten Silizium, liegt die Zielsetzung auf einer möglichst umfassenden Kontrolle des Filmwachstums. Da die elektronischen Eigenschaften eines  $\text{HfO}_2$ -Films wesentlich von Faktoren wie Schichtdicke, Kristallisation, Größe der entstehenden Körner, sowie Ausbildung einer  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht abhängen, eignet sich eine Oxidation metallischen Hafniums nicht zur Herstellung eines solchen Films.

Die Vorteile der chemischen Gasphasenepitaxie (chemical vapor deposition - CVD) liegen in einer besonders gut kontrollierbaren Wachstumsgeschwindigkeit, die es erlaubt, Filme mit Dicken deutlich unter 10 nm herzustellen. Der Kontakt zur Trägersubstanz wird dabei sehr gleichmäßig und sauber hergestellt. Das Verfahren basiert auf einem Prozesszyklus in dem zunächst eine flüchtige Metallverbindung auf dem Substrat adsorbiert und im weiteren Verlauf oxidiert wird. Je nachdem um welche dieser sogenannten Prekursoren es sich handelt, unterscheidet man zwischen ALCVD (atomic layer CVD, auch atomic layer deposition, ALD, Abb. 6.2) wenn ein Chlorid (hier: Hafniumtetrachlorid,  $\text{HfCl}_4$ ) oder MOCVD (metal organic CVD), wenn eine organische Metallverbindung als Hafniumquelle verwendet wird. Die Oxidation findet bei der ALCVD mit Wasserdampf



**Abbildung 6.2: Schematischer Ablauf des Kreisprozesses bei der Herstellung dünner Schichten mit der ALCVD-Methode.** Der Zyklus besteht aus zwei Schritten: im Ersten wird unter Einlassen von  $\text{HfCl}_4$  in die Epitaxiekammer Hafnium an der Oberfläche adsorbiert, im zweiten Schritt wird durch Einlassen von Wasserdampf dieses gezielt oxidiert. In jedem Zyklus wächst so eine Monolage  $\text{HfO}_2$ . (aus [Stef07] nach [Robe06])

und bei der MOCVD mit molekularem Sauerstoff statt. [Afan04, Stes03] Während bei der MOCVD die beiden verwendeten Gase simultan in die Kammer eingelassen werden und dann sowohl miteinander als auch mit der Substratoberfläche reagieren, werden die beiden Komponenten bei der ALCVD abwechselnd in zwei Schritten verwendet.

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

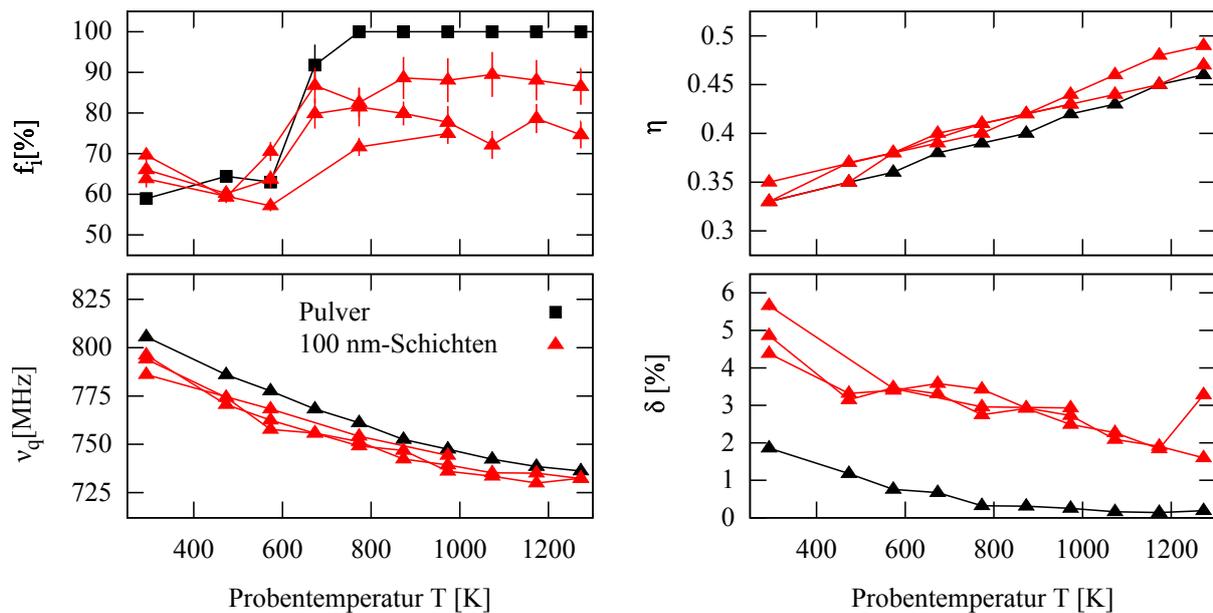
### 6.3. Bisherige Ergebnisse an 100 nm-Schichten

In [Stef07] wurden 100 nm dicke  $\text{HfO}_2$ -Schichten mit der PAC auf Unterschiede verschiedener Produktionstechniken wie ALCVD und MOCVD hin untersucht. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde auch eine pulverförmige Probe untersucht. Das Mutterisotop der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  wurde durch Neutronenaktivierung der Probe im Forschungsreaktor FRG-1 des Helmholtz-Zentrums Geesthacht<sup>1</sup> produziert.

Die in der Arbeit untersuchten Proben erfuhren alle nach der Schichtproduktion ein post-deposition-annealing. Messungen nach der Neutronenaktivierung zeigten bereits ausgeheilte Spektren. Nach einem anschließenden Kurzzeitannealing in der RTA zeigte sich kein weiterer Unterschied; die Neutronenaktivierung hinterlässt also vernachlässigbare Strahlenschäden in dem Material (vgl. Kap. 6.5.1 für mögliche Schädigungen).

Der Anteil der Sonden auf substitutionellen Hf-Gitterplätzen (Abb. 6.3) liegt zu Raumtemperatur und zu leicht höheren Temperaturen unter 70 % und zeigt im Temperatur-

<sup>1</sup>[http://www.hzg.de/central\\_departments/research\\_reactor/index.html.de](http://www.hzg.de/central_departments/research_reactor/index.html.de) (Webseite des FRG-1 vom 05.04.2013, 17:36 Uhr)



**Abbildung 6.3.:** Messungen an neutronenaktivierten 100 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Filmen aus [Stef07]. Dargestellt sind die Auswerteparameter von  $^{181}\text{Ta}$  auf monoklinen Gitterplätzen für die Schichtproben und eine normalkörnige Pulverprobe.

bereich von 573 K bis 773 K einen Anstieg. Dieser ist besonders ausgeprägt bei pulverförmigen  $\text{HfO}_2$ , wo der Sondenanteil in dieser Umgebung 100 % erreicht. Bei den dünnen Schichten zeigen sich hingegen nur Werte von (70 – 90) %. Bei Rückkehr zur Raumtemperatur zeigt sich der Sondenanteil reversibel. Strukturelle Änderungen können daher ausgeschlossen werden, es muss sich beim Hochtemperaturverhalten um elektronische Änderungen handeln. Das Absinken der Wechselwirkungsfrequenz und der Anstieg der Asymmetrie mit der Temperatur folgen einer anisotropen thermischen Expansion. Durch alle Messungen hindurch zeigten die Schichtproben eine wesentlich stärkere Dämpfung der EFG als die Vergleichsprobe, was auf leicht inhomogene Sondenumgebungen schließen lässt.

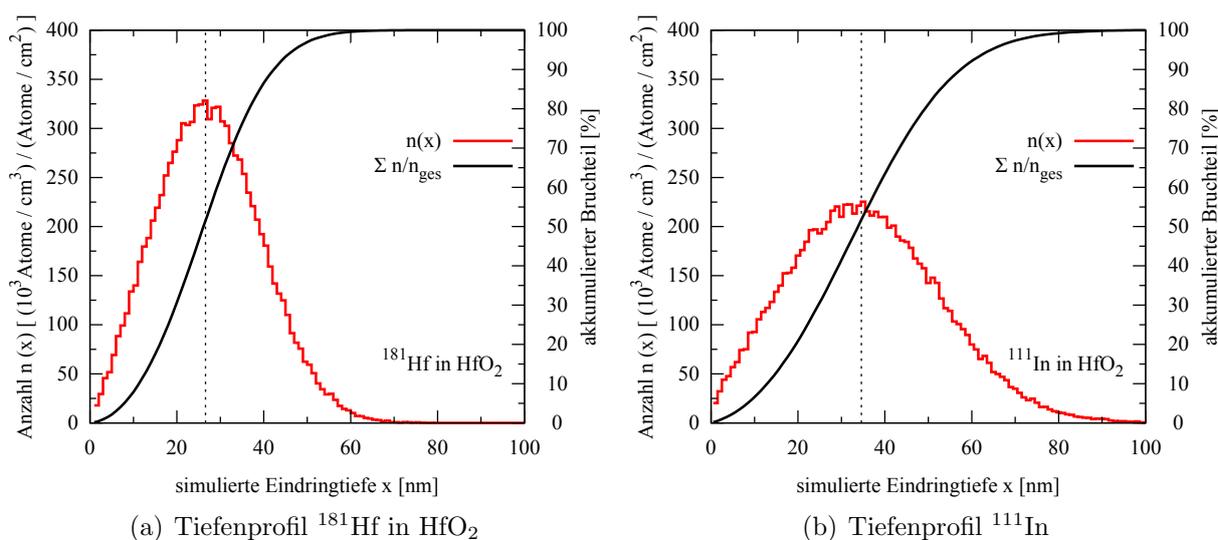
## 6.4. Implantation von Hf und In in 100 nm dünne Schichten

Um die Schädigung des Materials infolge einer Ionenimplantation zu untersuchen, werden  $^{181}\text{Hf}$  und  $^{111}\text{In}$  am Isotopenseparator *BONIS* des HISKP bei einer Implantationsenergie von 160 keV in die Proben eingebracht. Die hierfür verwendeten 100 nm-Schichten wurden von A. Stesmans et. al. mit der ALCVD-Methode hergestellt und anschließend bei

900 °C thermisch behandelt. Proben des gleichen Materials wurden bereits in [Stef07] nach Neutronenaktivierung untersucht.

Die Implantation des  $^{181}\text{Hf}$  geschieht dabei zum direkten Vergleich mit den früheren Ergebnissen. Da dieses zumindest bis zum Zeitpunkt des Zerfalls kein Fremdatom in  $\text{HfO}_2$  darstellt, werden zusätzliche  $^{111}\text{In}$  verwendet. Aus Simulationen zur Eindringtiefe der Ionen mit SRIM 2012 [Bier80] (Abb. 6.2) folgt, dass  $^{111}\text{In}$  insgesamt tiefer ins Material eindringt und vereinzelte Sonden sogar das Substrat des Films erreichen können.

Nach der Implantation werden die Proben bei einer Temperatur von 1273 K zwei Minuten unter Stickstofffluss in der RTA behandelt. Im Gegensatz zu den Messungen nach der Neutronenaktivierung in [Stef07] ist dieser Schritt hier zwingend notwendig, um die entstandenen Implantationsschäden auszuheilen (Abb. A.2 auf Seite 208 im Anhang). Die Messungen finden dann beginnend bei Raumtemperatur im PAC-Ofen statt.



**Abbildung 6.4.: Tiefenprofile der Ionenimplantation in  $\text{HfO}_2$ .** Grundlage hierfür sind entsprechende Simulationen mit SRIM 2012 [Bier80]. Bei gleicher Implantationsenergie dringt  $^{111}\text{Cd}$  8 nm tiefer in  $\text{HfO}_2$  ein.

Isotop	Energie $E_{\text{Ion}}$ [keV]	Fluenz [Ionen/ $\text{cm}^2$ ]	Mittel [nm]	Straggle [nm]
$^{111}\text{In}$	160	$5 \times 10^{12}$	34,6	15,1
$^{181}\text{Hf}$	160	$5 \times 10^{12}$	26,6	11,8

**Tabelle 6.2.: Daten zur Ionenimplantation in  $\text{HfO}_2$ .** Daten zu Abb. 6.4.

### 6.4.1. Messung an $^{181}\text{Ta}$

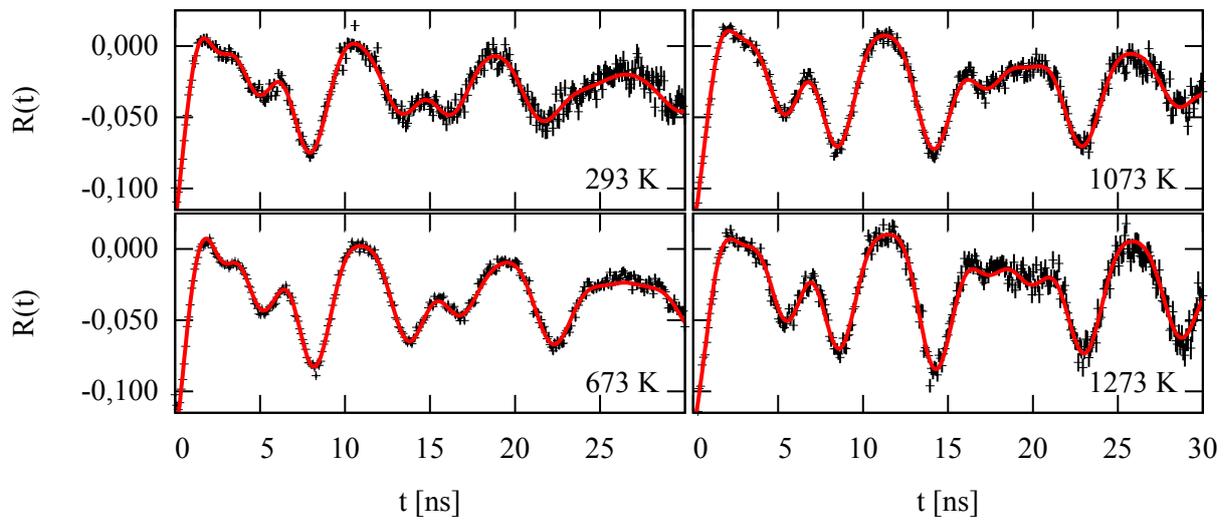
Die Ergebnisse der Messungen an implantiertem  $^{181}\text{Hf}$  zeigt Abb. 6.5. Die Ergebnisse der Messung bei Raumtemperatur nach Abschluss der Messreihe sind dort als nicht gefüllte Symbole dargestellt. Alle Spektren der Messreihe finden sich auf Seite 208 im Anhang.

Die PAC-Spektren sind bei allen Temperaturen durch die Wechselwirkung der Sonden auf substitutionellen Hf-Gitterplätzen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  bestimmt, mit  $\nu_{\text{qOx}} = 788(9)$  MHz,  $\eta_{\text{Ox}} = 0,34(1)$  bei Raumtemperatur und dem aus [Stef07] bekannten Temperaturverlauf der Parameter. Mit Ausnahme der Messung bei 973 K befinden sich im Schnitt  $f_{\text{Ox}} = 76(4)$  % der Sonden in dieser Umgebung. Im Gegensatz zu den früheren Messreihen an neutronenaktivierten Proben, kann keine Abhängigkeit des Sondenanteils von der Proben temperatur festgestellt werden. Diese Schicht zeigte in [Stef07] einen kleinen Anstieg von  $f_{\text{Ox}} = 70(2)$  % bei Raumtemperatur auf durchschnittlich 88(3) % oberhalb 873 K.

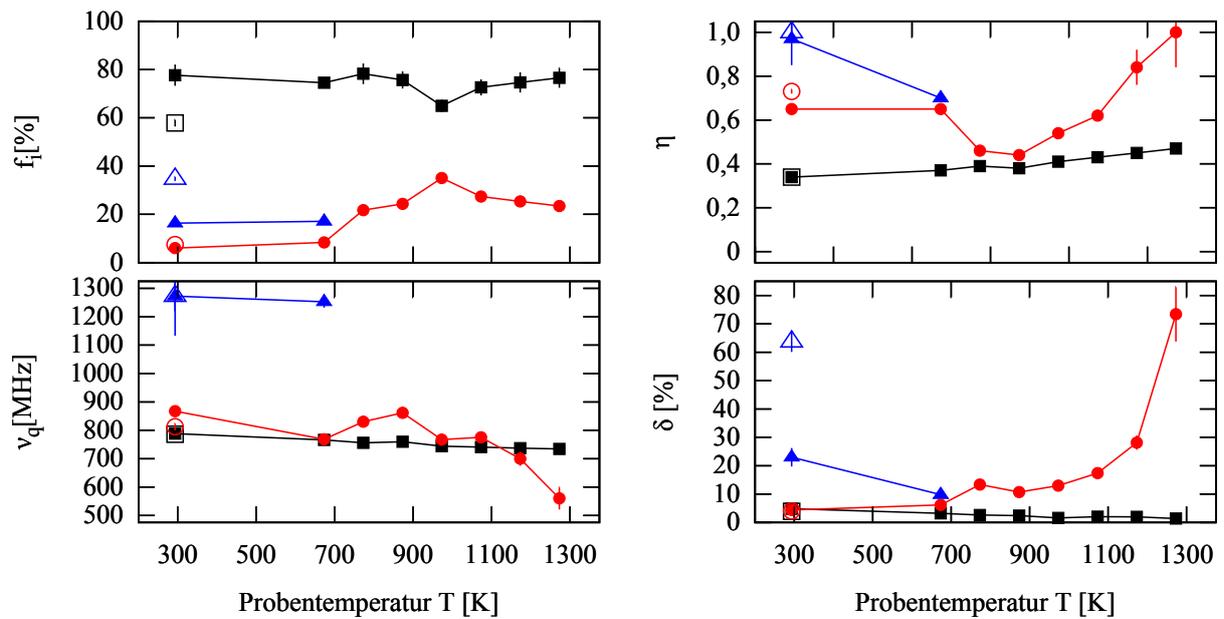
Zwei Defektwechselwirkungen ( $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$ ), welche ebenfalls beide bereits in der neutronenaktivierten Schicht in [Stef07] gefunden wurden, machen den verbleibenden Anteil der Sonden bei niedrigen Temperaturen aus.  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  tritt dabei bis 673 K bei 17(1) % der Sonden auf und verschwindet oberhalb 700 K. Dieses Verschwinden geht fast ausschließlich zugunsten von  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ . Der Sondenanteil  $f_{\text{Def1}}$  wächst von 8(1) % bei 673 K auf 22(2) % bei 773 K an. Zu höheren Temperaturen, ohne Berücksichtigung der Messung bei 973 K, bleibt dieser im Schnitt bei 24(2) %.

Besagte Messung bei 973 K kann nur mit einem überdurchschnittlich hohen Anteil von 35(2) % der Kerne in  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  und nur 65(3) % der Kerne auf substitutionellen, defektfreien Plätzen ausgewertet werden. Gekennzeichnet ist  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  durch eine dem defektfreien Anteil nahe Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{\text{qDef1}}$ , allerdings bei höheren Temperaturen wesentlich größerer Dämpfung und in der Regel größerer Asymmetrie. Bei 973 K liegt eine Situation vor, bei der die beiden Sonden umgebungen vergleichbare Werte gleichzeitig in  $\nu_{\text{q}}$  und  $\eta$  zeigen und sich nur durch die verschiedene Frequenzverteilung unterscheiden, weshalb die starke Überhöhung des Sondenanteils  $f_{\text{Def1}}$  eher als Folge der Auswertung denn als tatsächlicher Effekt gewertet werden muss.

Bei der abschließenden Messung bei Raumtemperatur zeigen sich nun mit einem Sondenanteil  $f_{\text{Def2}}$  von 35(1) % wesentlich mehr Kerne in  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  als noch zu Beginn der Messreihe bei gleichzeitig deutlich größerer Dämpfung. Da  $f_{\text{Def1}}$  seinen ursprünglichen Wert einnimmt, der Anteil auf substitutionellen Gitterplätzen aber nur noch  $f_{\text{Ox}} = 58(2)$  % der Kerne ausmacht, der Ausgangszustand vor den temperaturabhängigen Messungen somit nicht wieder erreicht wird, zeigt sich hier ein irreversibler Effekt.



(a) Ausgewählte Spektren



(b) Parameter der Auswertung

**Abbildung 6.5.: Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  in 100 nm  $\text{HfO}_2$ .** Abb. 6.5(a) zeigt eine Auswahl der Spektren; alle Spektren der Messreihe sind auf Seite 208 im Anhang dargestellt. Abb. 6.5(b) zeigt das Temperaturverhalten von  $\text{HfI}_{\text{Ox}}$  ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ),  $\text{HfI}_{\text{Def1}}$  ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) und  $\text{HfI}_{\text{Def2}}$  ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ). Die offenen Symbole stellen das Ergebnis der Messung bei Raumtemperatur nach Abschluss der Messreihe dar. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Verbindungslinien dienen der Blickführung.

### 6.4.2. Messungen an $^{111}\text{Cd}$

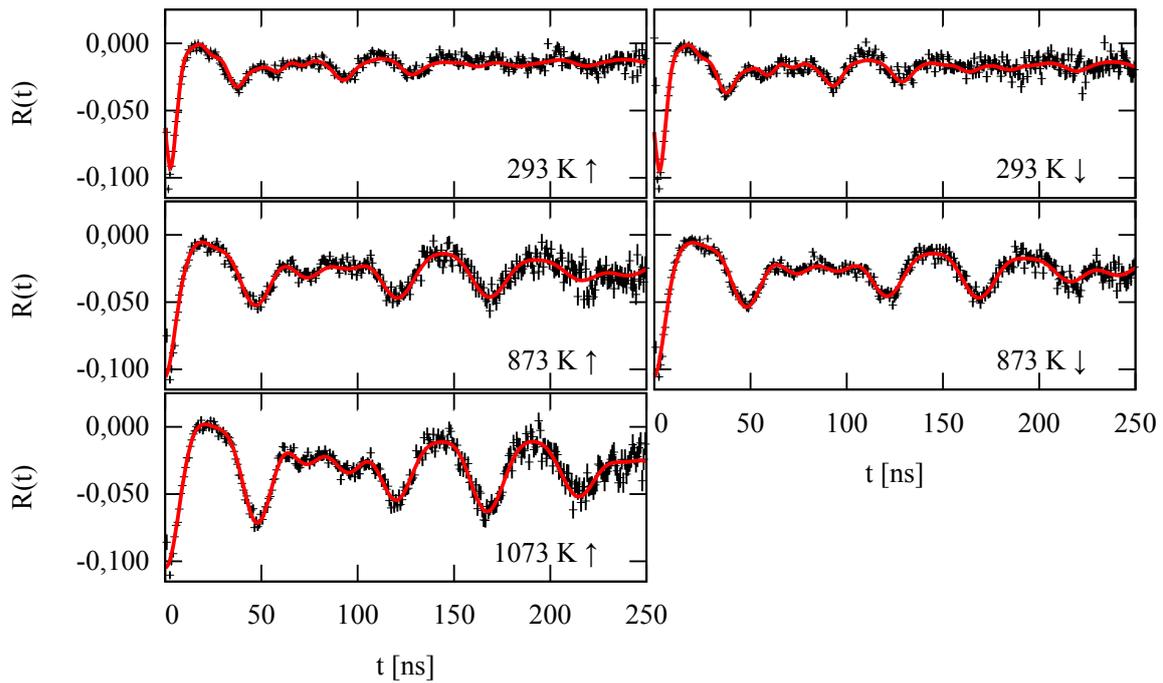
Auch an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  sind die Spektren (Abb. 6.6(a) und Seite 209 im Anhang) durch drei Wechselwirkungen gegeben, wovon auch hier eine,  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$ , nur unterhalb 700 K auftritt. Ansonsten finden sich im Direktvergleich der beiden Messreihen nur wenige Gemeinsamkeiten. Die Auswerteparameter (Abb. 6.6(b)) zu aufsteigenden Temperaturen sind dabei nicht immer deckungsgleich mit den zu absteigenden Temperaturen aufgefundenen, die Tendenz wird allerdings wiedergegeben, so dass über den ganzen Temperaturbereich durchaus eine Reversibilität der Änderungen festgestellt werden kann. Die auftretenden Wechselwirkungen sollen hier zwar mit den gleichen Namen wie in der vorherigen Messreihe bezeichnet werden, ob es sich dabei aber tatsächlich um die gleichen physikalischen Situationen handelt, soll erst anschließend diskutiert werden.

Es können drei Temperaturbereiche unterschieden werden, welche sich in der Anzahl der vorhandenen Sondenumgebungen oder deren Anteil am Spektrum gekennzeichnet sind. Unterhalb 700 K treten alle drei Wechselwirkungen auf. Wie später noch begründet wird, wird die in diesem Temperaturbereich am stärksten vertretene Sondenumgebung mit einem noch unbekanntem Defekt ( $\text{HFI}_{\text{Def}1}$ ) und die ab 973 K dominierende mit Sonden in defektfreier Oxidumgebung auf substitutionellen Gitterplätzen ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ ) assoziiert. Im Bereich von 773 K bis 923 K liegen Oxid- und Defektumgebung zu fast gleichen Anteilen  $f_{\text{Ox}}$  und  $f_{\text{Def}1}$  vor.

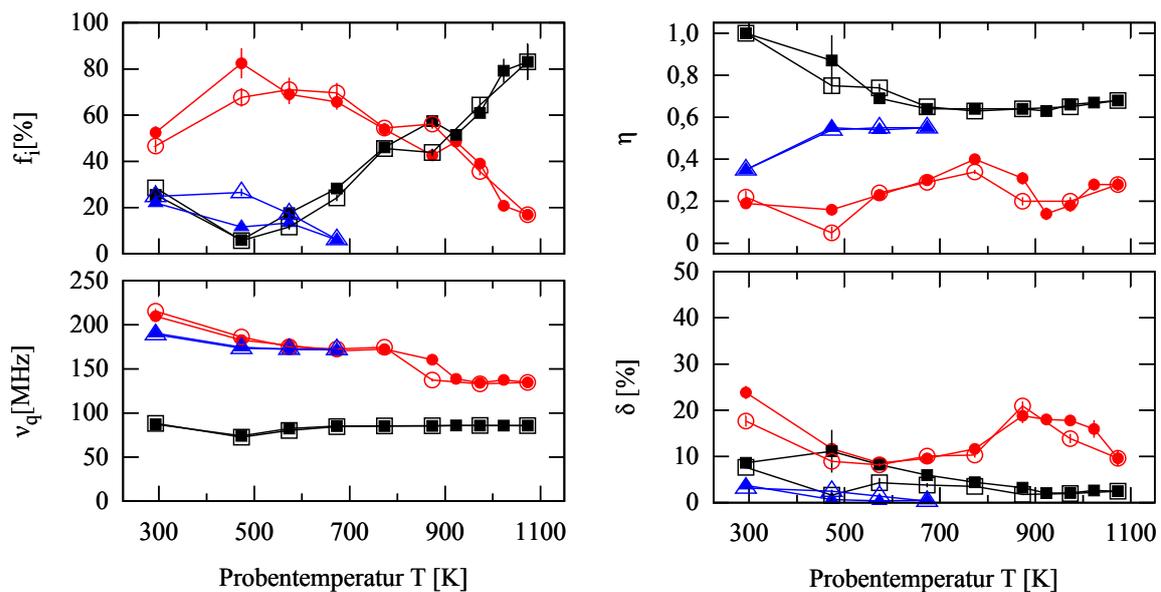
$f_{\text{Ox}}$  zeigt bei 473 K ein Minimum mit nur 6(1) % in defektfreier Oxidumgebung und steigt zu höheren Temperaturen bis 83(8) % bei 1073 K an.  $\nu_{\text{qOx}}$  bleibt im ganzen Temperaturbereich konstant bei 85,4(4) MHz, mit Ausnahme bei 473 K, dem Minimum in  $f_{\text{Ox}}$ . Zu dieser Temperatur wird  $\nu_{\text{qOx}}$  nur mit 74(3) MHz angepasst, da diese Anpassung allerdings durch den geringen Beitrag von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  zum Spektrum erschwert wird, sollte eher von einem konstanten Wert von  $\nu_{\text{qOx}}$  im gesamten Messbereich ausgegangen werden.  $\eta_{\text{Ox}}$  fällt von voller Asymmetrie bei Raumtemperatur mit steigenden Temperaturen und bleibt oberhalb 650 K konstant bei ca. 0,65(1).

$\text{HFI}_{\text{Def}1}$  zeigt bis 700 K einen Sondenanteil  $f_{\text{Def}1}$  zwischen 52(3) % und 82(7) %. Zu höheren Temperaturen geht dieser zugunsten von  $f_{\text{Ox}}$  zurück; bei 973 K unterliegen nur noch 17(2) % der Sonden dieser Wechselwirkung. Die Wechselwirkungsfrequenz zeigt ihren höchsten Wert bei Raumtemperatur mit  $\nu_{\text{qDef}1} = 210(3)$  MHz; der Rückgang von  $\nu_{\text{qDef}1}$  mit der Temperatur bis auf 136(3) MHz bei 923 K verläuft dabei nahezu kontinuierlich, zeigt zwischen 800 K und 900 K aber einen Sprung um ca. 30 MHz.  $\eta_{\text{Def}1}$  und  $\delta_{\text{Def}1}$  zeigen dabei keine klare Tendenz sondern schwanken um einen Mittelwert von 0,24(3) bzw. 14(2) %.

$\text{HFI}_{\text{Def}2}$  zeigt bereits zu Raumtemperatur ein  $\nu_{\text{qDef}2}$ , welches mit 191(1) MHz dem Wert von  $\nu_{\text{qDef}1}$  vergleichbar ist, bei deutlich geringerer Dämpfung. Zu höheren Temperaturen gleichen sich beide immer mehr an, bis sie bei 673 K ununterscheidbar sind. Die



(a) Ausgewählte Spektren



(b) Parameter der Auswertung

**Abbildung 6.6.: Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde  $^{111}\text{In}$  in 100 nm  $\text{HfO}_2$ .** In der linken Spalte von Abb. 6.6(a) sind Spektren zu aufsteigenden und in der rechten Spalte zu absteigenden Temperaturen gezeichnet. Alle Spektren der Messreihe sind auf Seite 209 im Anhang dargestellt. Abb. 6.6(b) zeigt das Temperaturverhalten von  $\text{HfI}_{\text{Ox}}$  (■, □),  $\text{HfI}_{\text{Def1}}$  (●, ○) und  $\text{HfI}_{\text{Def2}}$  (▲, △). Die geschlossenen Symbole bedeuten dabei aufsteigende Temperaturen und die davon teils überdeckten offenen Symbole absteigende Temperaturen. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Verbindungslinien dienen dabei der Blickführung. Zur besseren Übersicht finden sich diese Parameter auf Seite 210 im Anhang nach auf- und absteigenden Temperaturen getrennt.

beiden Wechselwirkungen scheinen bei 700 K ineinander überzugehen. Zu absteigenden Temperaturen treten reversibel wieder beide Sondenumgebungen auf.

### 6.4.3. Diskussion

Im Folgenden werden die in den Messreihen auftretenden, bisher gleich benannten Wechselwirkungen und Parameter durch Angabe der jeweiligen Sonde unterschieden, z.B. für die Sondenanteile in defektfreier Oxidumgebung  $f_{\text{Ox}}(\text{Ta})$  und  $f_{\text{Ox}}(\text{Cd})$ .

Zunächst wird auf die Wechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  in defektfreier Oxidumgebung eingegangen. Im Falle des  $^{181}\text{Ta}$  ist eine Zuordnung zweifelsfrei möglich, beim  $^{111}\text{Cd}$  muss aus der Größenordnung von  $\nu_{\text{qOx}}(\text{Cd})$  und einem Vergleich mit der Literatur geschlussfolgert werden. Vorausgreifend muss erwähnt werden, dass sich „defektfrei“ hierbei auf den Zustand der Sonde während der Lebensdauer des jeweiligen Zwischenzustandes bezieht. Relativ zum Gitter stellen beide Wechselwirkungen geladene Defekte dar.

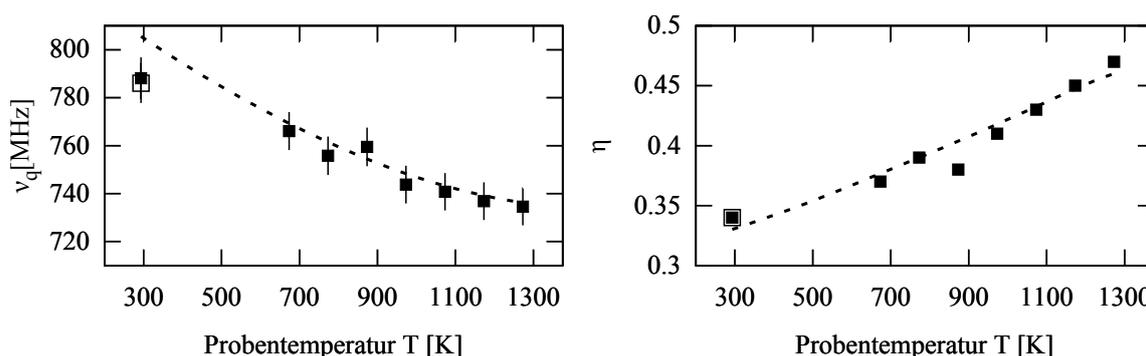
Die Deutung der in den Messungen auftretenden Wechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def 2}}$  soll im darauf folgenden Abschnitt versucht werden; zufriedenstellend gelingen wird es jedoch nicht in allen Fällen. Erschwert wird dies u.a. durch eine gänzlich unerwartete Temperaturabhängigkeit der Sondenanteile, welche sich weder in meinen vorherigen Messungen noch in der Literatur so findet.

Der Vergleich der Ergebnisse nach Ionenimplantation mit jenen an neutronenaktivierten Filmen und die Unterschiede zwischen dem Verhalten der beiden Sonden werden dabei im Verlaufe der Diskussion besprochen.

### Sonden in Oxidumgebung

Die Zuweisung von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Ta})$  zur Wechselwirkung auf substitutionellen Hf-Gitterplätzen kann durch einen Vergleich mit der Literatur als gesichert angesehen werden. Als ein Beispiel sei hier die Arbeit von Ayala et. al. [Ayal94] genannt, welche zu  $^{181}\text{Ta}$  auf Hf-Gitterplätzen eine Quadrupolwechselwirkungsfrequenz von  $\nu_{\text{qOx}}(\text{Ta}) = 783(4)$  MHz mit einer Asymmetrie  $\eta_{\text{Ox}}(\text{Ta}) = 0,340(3)$  angeben.

Alonso et. al. [Alon08] und Casali et. al. [Casa05] erhalten einen entsprechenden EFG aus Dichtefunktionalrechnungen (DFT), wenn  $^{181}\text{Ta}$  im Ladungszustand (+5) vorliegt; dem nominellen Ladungszustand nach dem  $\beta^-$ -Zerfall des  $^{181}\text{Hf}$ . Einen maßgeblichen Beitrag zum EFG liefern dabei die  $p$ -Orbitale der umgebenden Valenzelektronen. Auch aus der temperaturabhängigen Entwicklung dieser Parameter, welche Ayala et. al. der



**Abbildung 6.7.: Ionenimplantation in 100 nm-Schichten: Vergleich mit Pulverprobe.**  $\nu_{qOx}$  und  $\eta_{Ox}$  der Messreihe an  $^{181}\text{Ta}$  im Vergleich mit Messungen an normalkörnigem  $\text{HfO}_2$ -Pulver (gestrichelte Linien) aus [Stef07]. Bemerkenswerterweise findet sich nach der Ionenimplantation des  $^{181}\text{Ta}$ , abgesehen von den Messungen bei Raumtemperatur, eine leicht bessere Übereinstimmung mit dem Pulver als in Messungen am neutronenaktivierten Material (vgl. Abb. 6.3).

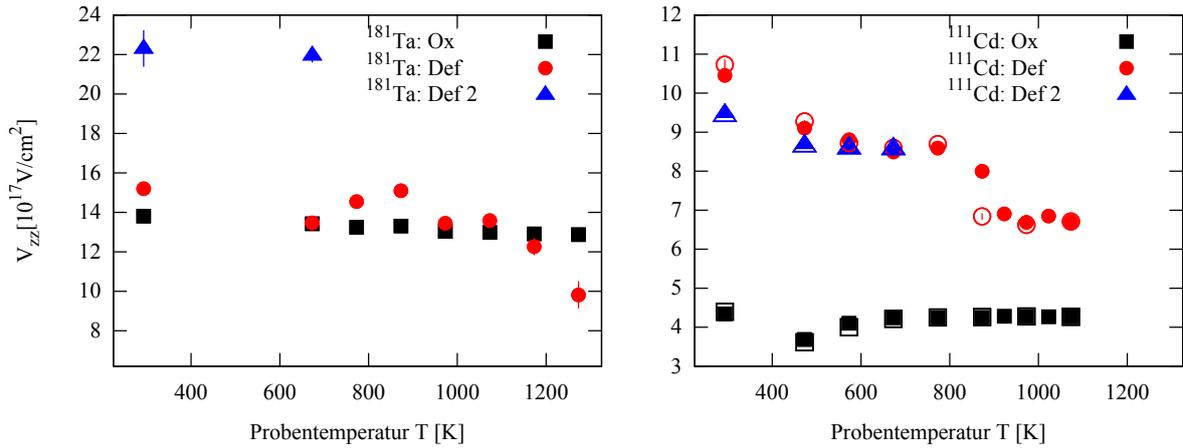
thermischen Gitterexpansion zuweisen können, folgt, dass  $\text{HFI}_{Ox}(\text{Ta})$  in den Messungen in [Stef07] und dieser Arbeit genau den Sonden auf substitutionellen Gitterplätzen entspricht (Abb. 6.7).

Da  $^{181}\text{Hf}$  im Ladungszustand (+4) elektrisch neutral im Gitter eingebaut ist, stellt  $\text{HFI}_{Ox}(\text{Ta})$  mit Ladungszustand (+5) also einen geladenen Defekt ( $q = 1$ ) dar.

Aufgrund der präferierten Verwendung des  $^{181}\text{Hf}$ , finden sich entsprechend wenige Messungen an anderen Sondenkernen. Für die Sonde  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{HfO}_2$  sind, meines Wissens nach, nur von Luthin et. al. [Luth98] und Forker et. al. [Fork08] Ergebnisse veröffentlicht.

Luthin et. al. [Luth98] assoziieren zwei, in disjunkten Temperaturbereichen auftretende Frequenzen mit Sonden im defektfreien Gitter. So zeigen sich von tiefen Temperaturen bis ca. 400 K 90 – 70 % (absteigend) der Sonden in einer durch  $\nu_{qOx}(\text{Cd}) \approx 112$  MHz und  $\eta_{Ox}(\text{Cd}) \approx 0,6$  charakterisierten Sondenumgebung. Zu höheren Temperaturen nimmt der Sondenanteil rapide ab, mit Werten um 20 % im Bereich von 600 – 1000 K, steigt zu höheren Temperaturen aber sprunghaft auf ca. 90 % wieder an.  $\nu_{qOx}(\text{Cd})$  ändert sich in diesem Verlauf scheinbar sprunghaft bei ca. 600 K und zeigt zu hohen Temperaturen ein  $\nu_{qOx}(\text{Cd})$  von 85(3) MHz und  $\eta_{Ox}(\text{Cd}) \approx 0,7$ . Ein vergleichbares, lediglich um ca. 200 K zu tieferen Temperaturen verschobenes, Verhalten zeigen dabei die Messungen an  $\text{ZrO}_2$ . Insbesondere werden dort die gleichen Wechselwirkungsfrequenzen mit Sonden im defektfreien Gitter assoziiert.

Zwar geben Forker et. al. [Fork08] die Stärke der Wechselwirkung auf substitutionellen Gitterplätzen bei Messungen an Nanopartikeln, welche in einem Mikrowellenplasmaprozess hergestellt wurden, nicht explizit an, an nanokristallinem  $\text{ZrO}_2$  findet sich hier jedoch ein  $\nu_q = 85(2)$  MHz bei  $\eta = 0,55(3)$  zu hohen Temperaturen. Aus [Luth98] folgt aber,



**Abbildung 6.8.: Ionenimplantation: Vergleich  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$ .**  $V_{zz}$  der EFGs aus den Messungen an ionenimplantiertem  $^{181}\text{Ta}$  (links) und  $^{111}\text{Cd}$  (rechts) in 100 nm  $\text{HfO}_2$ -Schichten.

dass die Parameter bei den  $\text{HfO}_2$ -Nanopartikeln damit annähernd identisch sein sollten. Der Sondenanteil in dieser Umgebung verhält sich jedoch signifikant anders als bei Luthin et. al., so steigt dieser nicht sprunghaft, sondern steigt kontinuierlich von Raumtemperatur bis ca. 700 K an und bleibt dann konstant.

Das Verhalten des Sondenanteils mit der Temperatur in dieser Arbeit zeigt ein Minimum leicht oberhalb Raumtemperatur, steigt wie bei Forker et. al. [Fork08] zu höheren Temperaturen kontinuierlich an, geht aber bis 1073 K nicht in Sättigung. Aus dem Anstieg von  $f_{\text{Ox}}(\text{Cd})$  und dem Wert von  $\nu_{q\text{Ox}}(\text{Cd})$  zu hohen Temperaturen, kann nach dem Vergleich mit der Literatur, diese Komponente mit Sonden auf Plätzen im defektfreien Gitter angenommen werden.

In Abb. 6.8 sind die größten Diagonalkomponenten  $V_{zz}$  des EFG-Tensors nach Gl. 5.5 für den  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  berechnet. Im Schnitt ist der EFG an  $^{181}\text{Ta}$  also ca. dreimal größer als an  $^{111}\text{Cd}$ . Wie bei der folgenden Betrachtung zu Sonden in den Defektumgebungen noch argumentiert wird, kann auch  $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$  als Wechselwirkung mit dem nominellen Ladungszustand des  $^{111}\text{Cd}$  angesehen und damit im Gitter auch als ein geladener Defekt aufgefasst werden.

### Sonden in Defektumgebungen ( $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ und $\text{HFI}_{\text{Def2}}$ )

Zunächst soll auf  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  eingegangen werden. Das Verschwinden dieser Wechselwirkung oberhalb 700 K bei vergleichbarer Größe von  $V_{zz}$  in beiden Messreihen (Abb. 6.8) wäre ein starker Indikator für einen sondenunabhängigen Defekt im Material. Der Unterschied in  $\eta_{\text{Def2}}$  kann dann durch sondenspezifische, elektronische Beiträge gedeutet werden. Wechselwirkungen gleicher Größenordnung sind an beiden Sonden bekannt und

können dem Einfang und thermisch aktiviertem Verlust von Elektronen ( $^{181}\text{Ta}$ ) oder Elektronlöchern ( $^{111}\text{Cd}$ ) zugeordnet werden; diese Prozesse wären aber gerade nicht sondenunabhängig und sollten sich außerdem nicht auf den Temperaturbereich unter 700 K beschränken.

In DFT-Rechnungen findet sich ein EFG entsprechend  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Ta})$ , wenn die Sonde  $^{181}\text{Ta}$  im Ladungszustand (+4), verglichen mit dem Einbau im Gitter also elektrisch neutral ( $q = 0$ ) vorliegt [Alon08, Tay10, Casa05]. Die Werte von  $V_{zz}$  und  $\eta$  zeigen sich dabei von der Größe der verwendeten Zelle und damit auch von der Ta-Konzentration abhängig. Dabei ergeben sich Werte von  $V_{zz} = (21,2 - 23) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  und  $\eta = 0,3 - 0,4$  [Alon08, Tay10], bzw.  $V_{zz} = 17,1 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  und  $\eta = 0,5$  [Casa05]. Zu diesem EFG tragen wesentlich die  $d$ -Orbitale der umgebenden Valenzelektronen bei. Realisiert wird er durch Bindung eines zusätzlichen Elektrons an die Sonde. Auf dieser Grundlage können Forker et. al. [Fork08] den Temperaturverlauf von  $f_{\text{Ox}}(\text{Ta})$  mit einer thermisch aktivierten Lösung dieser Elektronen von der Sonde beschreiben, dort zeigt  $f_{\text{Ox}}(\text{Ta})$  allerdings ein Verhalten ähnlich meiner früheren Messungen (Abb. 6.3). Da der  $f_{\text{Ox}}()$  in Kap. 6.4.1 nahezu unabhängig von der Temperatur ist, kann dieses Modell hier nicht angewendet werden.

Die Zuweisung von  $\nu_{q,\text{Def}2}(\text{Ta})$  zu Ta-Sonden im Ladungszustand (+4) beruht allein auf dem Vergleich der Stärke des EFG und von  $\eta$ . Zu genügend hohen Temperaturen sollten die gebundenen Elektronen mobil werden und der Sondenanteil zurückgehen. Ein vollständiges Verschwinden dieses Sondenanteils wäre allerdings erst bei höheren Temperaturen erwartet. Dass nach Abschluss der Messreihe diese Wechselwirkung wiederkehrt, wäre zwar zu erwarten, aber dass dann  $f_{\text{Def}2}(\text{Ta})$  fast den doppelten Wert zeigt kann so nicht erklärt werden.

Der Einbau des  $^{111}\text{In}$  ins Gitter geschieht im (+3)-Ladungszustand auf Hafnium-Gitterplätzen, nach dem EC-Zerfall des Indium liegt  $^{111}\text{Cd}$  dann im (+2)-Ladungszustand vor. Relativ zum Wirtsgitter stellt bereits der Mutterkern einen geladenen Defekt ( $q = -1$ ) und der Tochterkern einen doppelt geladenen Defekt ( $q = -2$ ) dar. Dann sollte die Sonde ein großes attraktives Potential für elektronische Löcher darstellen. Entsprechend sehen Luthin et. al. [Luth98] als wahrscheinlichste Ursache der Defekt-EFG die Bindung von Löchern an die Sonde an. Aus der Bedingung der Ladungsneutralität im Kristall werden Kationen-Leerstellen als Quellen dieser Löcher angesehen. Zu hohen Temperaturen wären die Löcher dann mobil. Luthin et. al. geben zwei Defektwechselwirkungen in  $\text{HfO}_2$ -Pulver bei Messungen mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  an, welche zwar in der gleichen Größenordnung wie  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd})$  und  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$  vorliegen ( $\nu_q = (165(5) - 168(3)) \text{ MHz}$  und  $\nu_q = (181(2) - 184(5)) \text{ MHz}$ , oder  $V_{zz} \approx 8,3 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  und  $V_{zz} \approx 9,1 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ); da dort allerdings beide Defekte eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit zeigen und erst oberhalb 1000 K verschwinden, ist eine genaue Zuordnung zu  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd})$  und  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$  aus meinen Messungen nicht möglich.

Bisher nicht betrachtet wurde, dass beim EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  zu  $^{111}\text{Cd}$  Lochzustände an der Sonde selbst generiert werden und nicht erst nach dem Zerfall und während der Lebensdauer des Zwischenzustandes eingefangen werden müssen. Dadurch entfällt bei Luthin et. al. die Voraussetzung, dass diese Löcher aus Kationen-Leerstellen im Gitter stammen. Zu hohen Temperaturen würden diese Löcher schneller mit mobilen Elektronen rekombinieren. Das Zeitfenster der Messung stellt dann weiterhin einen begrenzenden Faktor dar, allerdings eher bei niedrigen Temperaturen, bei denen es mit diesem Modell durchaus schwierig zu erklären ist, warum überhaupt ein nennenswerter Anteil der Sonden diesen Defektwechselwirkungen *nicht* ausgesetzt ist.

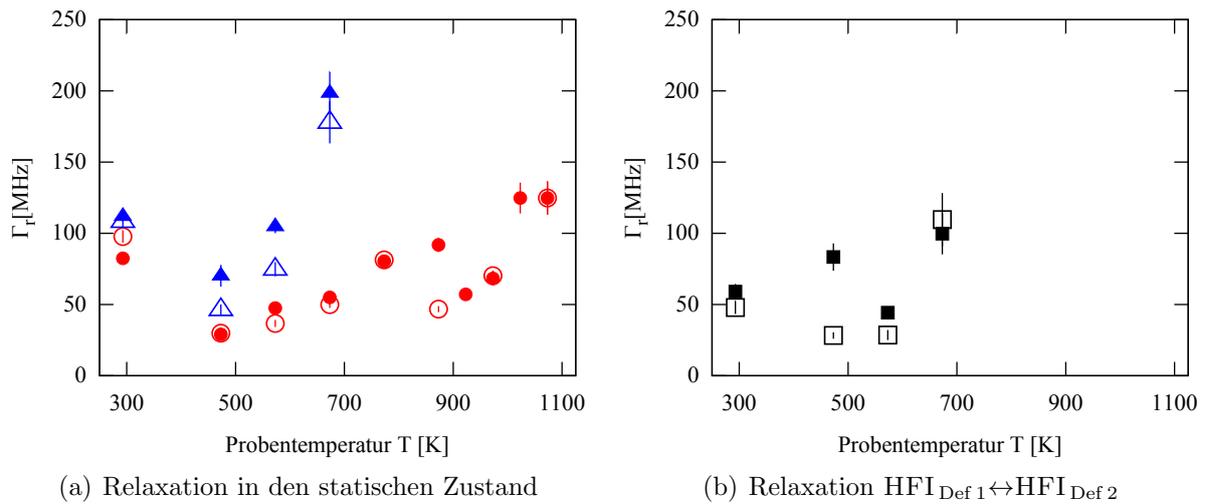
Mit dem Modell von Lupascu (Kap. 3.2.3) kann die Übergangsrate  $\Gamma_r$  aus einem dynamischen Zustand ( $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd})$  und  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$ ) mit breiter Frequenzverteilung und Dämpfung in einen gut definierten statischen Zustand ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$ ) nach Gl. 3.42 berechnet werden. In Abb. 6.9(a) ist diese für die an  $^{111}\text{Cd}$  auftretenden Defekte dargestellt.

Der Übergang  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd}) \rightarrow \text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$  zeigt hier deutlich höhere Übergangsraten als  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd}) \rightarrow \text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$ , die höchste bei 673 K. Zu höheren Temperaturen taucht  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$  nicht mehr in den Spektren auf;  $\Gamma_r$  ist dann nicht mehr definiert. Der Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd})$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$  zeigt sowohl bei auf- wie auch bei absteigender Temperatur einen Einbruch in  $\Gamma_r$  zwischen 873 K und 973 K.

Der Temperaturverlauf von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$  in Abb. 6.6 impliziert eine Transformation der Sondenumgebung von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd})$  nach  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Cd})$ . Wenn beides sehr ähnliche Zustände beschreibt, welche beide in den statischen Zustand relaxieren, stellt sich die Frage, ob beide auch ineinander übergehen können. Dieser Fall wäre dann relevant, wenn es sich bei den beiden Defektzuständen um verschiedene Ladungszustände der Sonde handelt, welche sukzessive während der Lebensdauer des Zwischenzustandes durchlaufen werden können. Berechnet man  $\Gamma_r$  für diesen Übergang (Abb. 6.9(b)) so erhält man keinen klaren Verlauf; beide Defektzustände relaxieren also wahrscheinlich unabhängig voneinander nur nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd})$ .

Während bisher vorrangig das Zusammenspiel von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}(\text{Cd}/\text{Ta})$  und  $\text{HFI}_{\text{Ox}}(\text{Cd}/\text{Ta})$  im Mittelpunkt stand, soll nun  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Ta})$  betrachtet werden.  $\nu_{\text{q,Def}1}(\text{Ta})$  zeigt im Temperaturverlauf starke Ähnlichkeit mit  $\nu_{\text{q,Ox}}(\text{Ta})$ , bei größeren Werten in  $\eta_{\text{Def}1}(\text{Ta})$  und  $\delta_{\text{Def}1}(\text{Ta})$ . Davon ausgehend sollte es sich hier um Sonden in einer gestörten und besonders bei hohen Temperaturen uneinheitlichen, monoklinen Umgebung handeln.

Eine mögliche Erklärung für  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Ta})$  wäre eine einzelne, elektrisch neutrale Sauerstoffleerstelle an der Sonde. DFT-Berechnungen von Foster et. al. [Fost02] ergeben, dass zwei in einer solchen Leerstelle lokalisierte Elektronen die Leerstelle von den nächsten Hafnium-Nachbarn fast vollständig abschirmen und lediglich kleine Verrückungen von höchstens 1 % der Hf-O-Bindungslänge verursachen. Die Bildungsenthalpie für  $\text{O}_\text{I}$ - und  $\text{O}_\text{II}$ -Leerstellen wäre dabei fast identisch, so dass es keine präferierte Position dieser



**Abbildung 6.9.: Ionenimplantation  $^{111}\text{Cd}$ : Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .** Aus den Ergebnissen der  $^{111}\text{Cd}$ -Messreihe berechnete Werte der dynamischen Relaxationsrate  $\Gamma_r$  nach dem Modell von Lupascu (Gl. 3.42). In Abb. 6.9(a) sind die Übergänge der Defektwechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  (●, ○) und  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  (▲, △) in den Zustand  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  dargestellt. Unter der Annahme, dass auch die beiden Defektwechselwirkungen ineinander übergehen können, ist in Abb. 6.9(b)  $\Gamma_r$  für diesen Fall berechnet. Die Symbole ○, △ und □ entsprechen dabei Messungen zu absteigenden Temperaturen.

Leerstelle gäbe. Die Relaxationsenergien, welche wegen den kleinen Verrückungen zur Rückkehr zum idealen Gitter nötig wären, unterscheiden sich allerdings leicht. Mit 0,09 eV bei einer  $\text{O}_{\text{I}}$ - und 0,06 eV bei einer  $\text{O}_{\text{II}}$ -Leerstelle, entsprechend ca. 1050 K bzw. 700 K, können beide im betrachteten Temperaturbereich sogar thermisch aufgebracht werden.

Nach einfacher Abschätzung, dass  $V_{zz} \propto r^{-3}$  vom Abstand zu den umgebenden Ladungen abhängt, würde sich ein um ca. 3 % verschiedener EFG an einem  $^{181}\text{Ta}$  mit einer solchen Leerstelle ergeben, was auf  $\nu_{\text{q,Def}1}(\text{Ta})$  ungefähr zutrifft. Dass Luthin et. al. [Luth98] bei Rechnungen im Punktladungsmodell eine starke Abhängigkeit von  $\eta$  bei kleinsten Verrückungen finden, passt auch zu den Ergebnissen von  $\eta_{\text{Def}1}(\text{Ta})$ . Zwar kann auch die Annäherung von  $\eta_{\text{Def}1}(\text{Ta})$  an den Wert im idealen Gitter oberhalb 700 K bei Berücksichtigung der Relaxationsenergien erklärt werden, dies träfe bei diesen Temperaturen aber nur auf  $\text{O}_{\text{II}}$ -Leerstellen zu. Aus der statistischen Verteilung der Leerstellen und einsetzender Relaxation zu hohen Temperaturen ist ein für alle Sonden einheitlicher EFG nicht zu erwarten, was dann auch die große Dämpfung in diesem Temperaturbereich erklärt.

Foster et. al. betrachten auch geladene Leerstellen nach Wegnahme eines oder beider Elektronen. Besitzt die Leerstelle nur noch ein Elektron, so ist dies immer noch stark lokalisiert, die Abschirmung der Leerstelle geht dann allerdings in Teilen verloren; die umgebenden Hafniumatome entfernen sich um (5 – 10) % der Hf–O-Bindungslänge von

der Leerstelle, entsprechend einem um ca. 33 % geänderten EFG. Ähnlich verhält es sich bei einer zweifach positiv geladenen Leerstelle. In beiden Fällen ist die Bildung einer  $\text{O}_\text{I}$ -Leerstelle energetisch günstiger als eine  $\text{O}_\text{II}$ -Leerstelle, so dass ein lokaler Sprung zu den dreifach-koodinierten Plätzen einsetzen wird.

An zwei Beispielen soll die Auswirkung von Sauerstoffleerstellen auf die Hyperfeinwechselwirkung mit  $^{181}\text{Ta}$  gezeigt werden. In beiden Arbeiten liegt die Sonde allerdings in einer nicht-stöchiometrischen Matrix vor.

Bei Experimenten zur Oxidation metallischen Hafniums zu  $\text{HfO}_2$  finden Govindaraj et. al. [Govi06] die Wechselwirkung von  $^{181}\text{Ta}$  in nicht-stöchiometrischem  $\text{HfO}_{2-x}$  aus der zeitlichen Entwicklung der Sondenumgebungen von defektfreiem Hafnium zu defektfreiem  $\text{HfO}_2$ . Bei Raumtemperatur wird diese durch  $\nu_q = (654(16) - 688(21))$  MHz ( $V_{zz} = (11,5(3) - 12,1(4)) \times 10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>) mit einer Asymmetrie  $\eta = 0,56(11) - 0,68(12)$  und Dämpfung  $\delta = (5(2) - 8(3))$  % charakterisiert. Eine Aussage über die Abweichung von der Stöchiometrie, also den Wert von  $x$ , machen die Autoren allerdings nicht.

Darriba et. al. [Darr07] untersuchen die maximale Abweichung von der Stöchiometrie, unter welcher noch eine geordnete Oxidstruktur vorliegt. Die Wechselwirkung in  $\text{HfO}_{0,2}$  ist dann durch  $\nu_q \approx 546$  MHz ( $V_{zz} \approx 9,6 \times 10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>),  $\eta \approx 0,33$  und  $\delta \approx 21$  % gegeben.

Auf der Grundlage der Rechnungen von Foster et. al. und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Govindaraj et. al. ist eine neutrale Sauerstoffleerstelle in Sondennähe also eine mögliche Erklärung für  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}(\text{Ta})$ . Solche Leerstellen sollten dann aber auch in der Nähe der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonden auftreten, die vorliegenden Defektwechselwirkungen entsprechen den nötigen Charakteristika allerdings nicht.

## 6.5. Messungen an Schichten dünner als 20 nm

Die Wechselwirkung von  $^{181}\text{Ta}$  auf defektfreien, substitutionellen Hf-Plätzen in den Schichten mit 100 nm-Dicke zeigen, mit Abweichungen vor allem im Sondenanteil, die vom Bulk-Material bekannten Größen und das zu erwartende temperaturabhängige Verhalten. Zusätzlich zeigen sie aber uneinheitliche Defektwechselwirkungen, welche teils durch Oberflächeneffekte oder durch Effekte an der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzschicht verursacht sein könnten. An Schichten deutlich geringerer Dicke kann der Einfluss der Grenzflächen genauer betrachtet werden. Zudem kann eine untere Grenze der Schichtdicken gesucht werden, ab welcher das Material kristallin und nicht amorph vorliegt.

Insgesamt liegen vier Proben mit Dicken zwischen 2,6 nm und 17 nm vor.

Eine 10 nm dünne Schicht auf Si-Substrat wurde von Andre Stesmanns et. al., KU Leuven, Belgien zur Verfügung gestellt. Diese Probe wurde durch molekulare Strahlepitaxie (MBE) bei einer Temperatur von 150 °C hergestellt.

Drei weitere Proben mit Schichtdicken von 2,6 nm, 4,9 nm und 17 nm wurden von C. Dubourdieu und Yunfeng Lai, LMPG, INPG, Grenoble, Frankreich zur Verfügung gestellt. Diese Proben sind mit ALCVD auf Si-Substrat gewachsen und besitzen eine ca. 0,8 nm SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht.

Bei diesen dünnen Schichten ist Ionenimplantation nicht möglich, da selbst bei niedrigen Energien die meisten Sonden ins Substrat dringen würden. Bei den dünnsten Schichten wäre sogar eine vollständige Zerstörung der Schicht durch Sputtering möglich. Daher wird der Mutterkern <sup>181</sup>Hf der PAC-Sonde <sup>181</sup>Ta durch Neutronenaktivierung der Proben erzeugt. Durch die geringen Schichtdicken wären zur Bildung einer in den PAC-Messungen sinnvollen Aktivität längere Aktivierungsdauern in der Größenordnung von einigen Wochen notwendig. Aufgrund der Stilllegung des Forschungsreaktors FRG-1, Geesthacht während den Arbeiten an diesen Proben, konnten nur relativ geringe Aktivierungsdauern erfüllt werden, so dass die Messstatistik mancher Proben nur für wenige Messungen ausreichte. Teils waren dadurch nur Untersuchungen des Ausheilverhaltens, aber keine temperaturabhängigen Messungen möglich. Eine Ausnahme bildet hier nur die 10 nm-Schicht. Von dieser konnten zwei Proben aktiviert werden, weshalb nur von dieser Probe eine umfangreichere Messreihe mit akzeptabler Messstatistik zu hohen Temperaturen vorliegt.

### 6.5.1. Neutronenaktivierung

<sup>180</sup>Hf, das mit 35,1 % am häufigsten vorkommende stabile Isotop des Hafniums, besitzt mit 13 barn einen relativ hohen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_n$  für den Einfang thermischer Neutronen [Magi06]. Wird eine Probe mit der natürlich vorkommenden Isotopenzusammensetzung des Hafniums einem Fluss thermischer Neutronen ausgesetzt, wird also die Kernreaktion <sup>180</sup>Hf ( $n, \gamma$ ) <sup>181</sup>Hf stattfinden und die PAC-Sonden <sup>181</sup>Hf homogen über die Probe verteilt produziert.

Die Aktivität  $A(t)$  nach der Aktivierungsdauer  $t$  hängt dabei von der Produktionsrate  $P$  sowie dem bereits während der Produktion stattfindenden radioaktiven Zerfall der Isotope mit der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ab [Mayer84].

$$A(t) = P \left( 1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{t_{1/2}}} \right) \quad \text{mit} \quad P = \Phi \sigma N \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet  $\Phi$  den Neutronenfluss pro cm<sup>2</sup> und Sekunde,  $\sigma$  den Neutroneneinfangswirkungsquerschnitt und  $N$  die Teilchenzahl des zu aktivierenden Isotops.

Bei der Aktivierung finden neben dem erwünschten Prozess der  $^{181}\text{Hf}$ -Erzeugung auch Aktivierungsprozesse in den anderen stabilen Hf-Isotopen und im Silizium des Filmsubstrats statt. Von diesen gleichzeitig stattfindenden Reaktionen kann allerdings nur  $^{174}\text{Hf}(n, \gamma)^{175}\text{Hf}$  nicht vernachlässigt werden. Zwar besitzt  $^{174}\text{Hf}$  nur eine sehr geringe natürliche Häufigkeit von 0,16 %, dafür ein sehr großes  $\sigma_n$  von 600 barn [Magi06]. Es liegt sowohl bezüglich der daraus folgenden Produktionsrate ( $P(^{181}\text{Hf})/P(^{175}\text{Hf}) \approx 4,5$ ) als auch der Halbwertszeit des Zerfalls ( $t_{1/2} = 70,0$  d) in vergleichbarer Größenordnung wie  $^{181}\text{Hf}$  ( $t_{1/2} = 42,39$  d). Da aber der einzige stark bevölkerte  $\gamma$ -Übergang des  $^{175}\text{Hf}$  mit 343 keV deutlich entfernt von den Energien der Übergänge für die Start- oder Stopp-Signale (137 keV und 482 keV) der Koinzidenzelektronik liegt, treten dadurch keine die Messung beeinträchtigenden Komplikationen auf. Die anderen erzeugten Isotope spielen aufgrund des sehr geringen  $\sigma_n$  oder aufgrund der kurzen Halbwertszeit keine Rolle.

Da die Aktivierung mit thermischen Neutronen ( $E_{\text{kin}} \ll 1$  eV) stattfindet, sind von den Neutronen selbst keine Strahlenschäden im  $\text{HfO}_2$  zu erwarten. Das in der Kernreaktion produzierte  $^{181}\text{Hf}$  ist jedoch in einem angeregten Zustand, welcher durch Emission eines hochenergetischen  $\gamma$  mit  $E_\gamma = 5,7$  MeV in den Grundzustand übergeht [Name66]. Aufgrund der Impulserhaltung erhält der Kern bei der Emission eine kinetische Energie von  $E_{\text{kin}} = p_\gamma^2/(2m_{\text{Hf}}) \approx 96$  eV. Diese Energie ist größer als die zur Formation von Hafniumleerstellen nötige Energie von ca. 17 eV [Fost02, Zhen07], was zu einer Verlagerung des Hafniums auf benachbarte Kationplätze oder ins Zwischengitter führen kann. In [Stef07] konnte allerdings gezeigt werden, dass eine Neutronenaktivierung keinen nennenswerten Einfluss auf die PAC-Spektren hat.

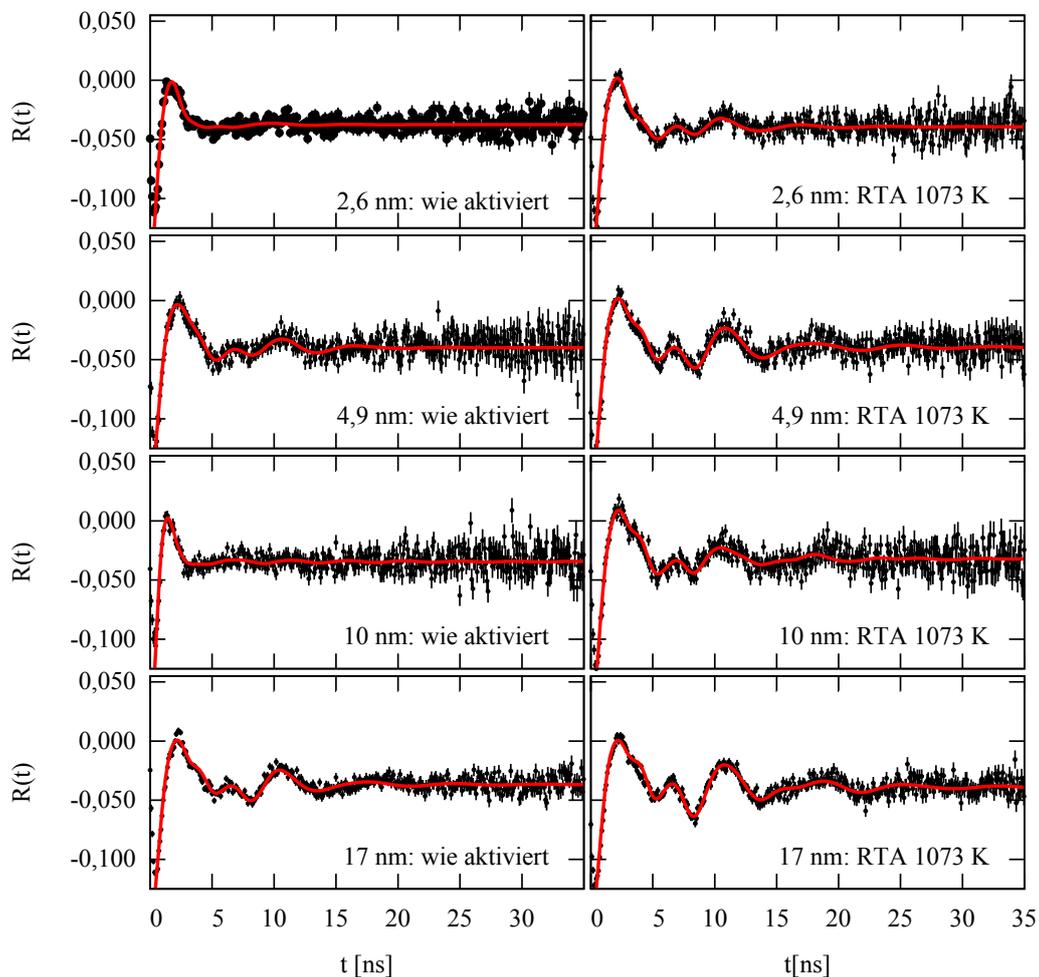
Die Neutronenaktivierungen fanden am Forschungsreaktor FRG-1 des Helmholtz-Zentrums Geesthacht statt, der Bestrahlungen mit thermischen Neutronen von wenigen Sekunden bis zu einem Monat unter einem Neutronenfluss von bis zu  $1,4 \times 10^{14}$  n/( $\text{cm}^2\text{s}$ ) ermöglichte. Die Schichten wurden zur Produktion der PAC-Sonde  $^{181}\text{Ta}$  18 d lang einem Neutronenfluss von  $6 \times 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  ausgesetzt. Zur Akkumulation einer größeren Aktivität wäre eine längere Bestrahlungsdauer oder ein größerer Fluss zwar wünschenswert gewesen, im Zuge der Stilllegung war dies aber nicht möglich.

### 6.5.2. Ausheilverhalten

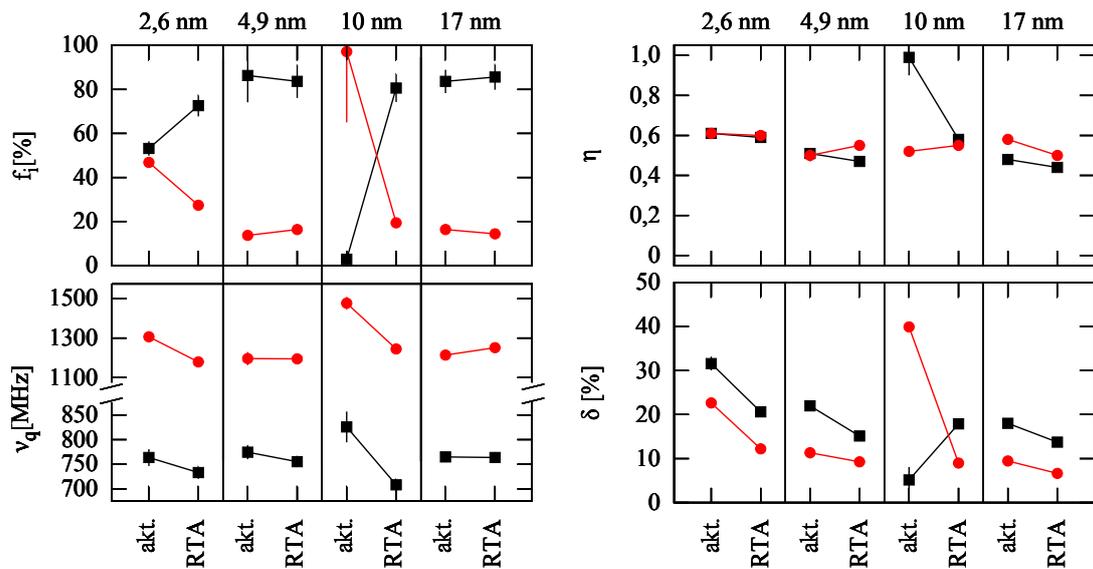
Abb. 6.10 zeigt von jeder Probe das Spektrum nach der Neutronenaktivierung und nach einem Annealing bei 1073 K unter Stickstofffluss in der RTA. Die Parameter der Anpassung theoretischer Störfunktionen an diese Spektren sind in Abb. 6.11 dargestellt. Die Ergebnisse der vollen Ausheilprogramme findet sich auf den Seiten 211 bis 214 im Anhang. Zur besseren Übersicht sind der Sondenanteil  $f_i$  der nach dem Annealing an die Spektren angepassten Wechselwirkungen und die Quadrupolwechselwirkungskonstante  $\nu_q$  in Abb. 6.11(b) gegen die Schichtdicke  $d$  aufgetragen.

In [Stef07] konnte gezeigt werden, dass eine Neutronenaktivierung keine nennenswerten Strahlenschäden an den Proben verursacht. Die Proben dort wurden allerdings bereits nach der Herstellung einer thermischen Behandlung ausgesetzt, die hier untersuchte 10 nm-Schicht liegt aber unbehandelt vor. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Spektrum nach der Neutronenaktivierung den Urzustand der Schicht zeigt und während des Ausheilens dann teils eine Umordnung des Gitters stattfindet.

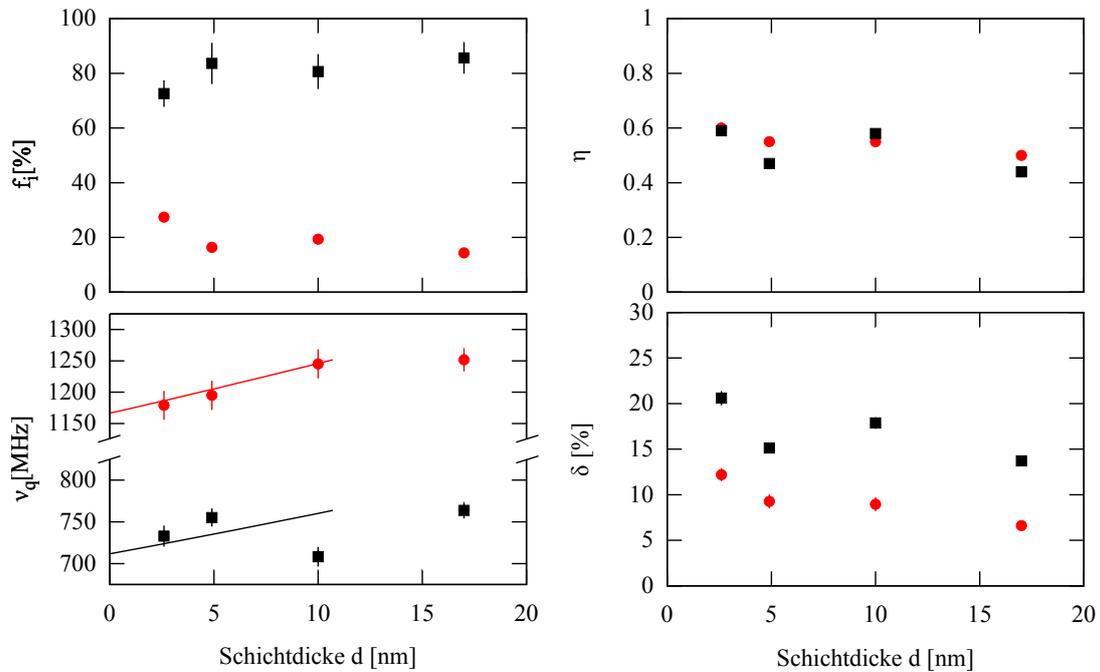
Insbesondere zeigen die Spektren der 2,6 nm- und 10 nm-Proben nach der Neutronenaktivierung keine Struktur, sondern stark gestörte Wechselwirkungen, welche typisch für ein amorphes Material sind. Das Ausbilden einer Struktur nach dem Annealing zeigt die beginnende Kristallisation des  $\text{HfO}_2$ . Da auch dann die Wechselwirkungen noch stark un-



**Abbildung 6.10.: Ausheilmessungen an dünnen  $\text{HfO}_2$ -Schichten: PAC-Spektren.** Übersicht über die Ausheilmessungen an dünnen  $\text{HfO}_2$ -Schichten. In der linken Spalte sind die PAC-Spektren nach der Neutronenaktivierung und in der rechten Spalte jene nach einem zweiminütigen Ausheilschritt in der RTA bei 1073 K unter Stickstofffluss dargestellt.



(a) Parameter getrennt nach Probe



(b) Parameter aufgetragen gegen die Schichtdicke

**Abbildung 6.11.: Ausheilmessungen an dünnen  $\text{HfO}_2$ -Schichten: Fitparameter.** Annealing von  $\text{HfO}_2$ -Schichten mit Dicken von 2,6 nm bis 17 nm. In Abb. 6.11(a) sind für jede Probe die Auswerteparameter vor und nach dem zwei-minütigen Annealingvorgang unter Stickstofffluss bei 1073 K für  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  (■) und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  (●) dargestellt. In Abb. 6.11(b) sind die Parameter nach dem Ausheilvorgang gegen die Schichtdicke dargestellt. Die Linien entsprechen dabei einer Abschätzung der Größen von  $\nu_q$  in Abhängigkeit der Schichtdicke. Grundlage für diese Abschätzung sind Ergebnisse aus [Cisn10] (siehe Diskussion in Kap. 6.5.4).

einheitlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese nicht vollends abgeschlossen ist. Alle Schichten lassen sich rein polykristallin ohne einkristalline Anteile anpassen.

Die 4,9 nm- und die 17 nm-dicke Schicht zeigen bereits nach der Neutronenaktivierung mehr als  $f_{\text{Ox}} = 80\%$  der Sonden in  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ , mit nur geringfügigem Einfluss des Ausheilens. Die verbleibenden Sonden erfahren dabei eine Wechselwirkung, welche  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  aus Kap. 6.4.1 entspricht. Wie aus der Diskussion in Kap. 6.4.3 bekannt, entspricht dies  $^{181}\text{Tm}$  neutralen Ladungszustand ( $q = 0$ ) relativ zum Gitter, also nach Einfang eines Elektrons. Obwohl in allen Messungen zum Ausheilverhalten keine dritte Wechselwirkung auftritt, soll diese Wechselwirkung auch hier mit  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  bezeichnet werden.

Aus diesen beiden Wechselwirkungen setzen sich auch die Spektren der 2,6 nm- und der 10 nm-Probe zusammen, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Verhältnissen. Während bei der 2,6 nm-Schicht die beiden Umgebungen vor dem Annealing zu nahezu gleichen Anteilen vorliegen, wird das Spektrum der 10 nm-Schicht mit sehr großer Unbestimmtheit aus dem Fit mit 97(33) % fast ausschließlich durch  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  beschrieben. Im Verlauf der Ausheilschritte nimmt der substitutionelle Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}$  bei der 2,6 nm-Probe langsam bis auf 73(5) % zu; bei der 10 nm-Probe wird bereits nach dem ersten Ausheilschritt bei 773 K ein Anteil von 83(5) % erreicht. Da keine Messungen zu tieferen Ausheiltemperaturen durchgeführt wurden, kann keine Aussage über den Beginn der Kristallisation gemacht werden.

$\nu_{\text{qOx}}$  liegt mit durchschnittlich 740(6) MHz deutlich unter den erwarteten Werten von ca. (780 – 800) MHz. Da dieses Wertintervall aber bereits den Skalensprung vom normalkörnigen Pulver zu den Schichten mit 100 nm Dicke beinhaltet, könnte eine Skalierung der Stärke des EFG mit der Schichtdicke vorliegen. Vernachlässigt man den besonders geringen Wert der 10 nm-Schicht, scheint  $\nu_{\text{qOx}}$  mit der Schichtdicke anzusteigen. Gleichzeitig zeigt  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  in allen Proben mit  $\eta_{\text{Ox}} = 0,52(2)$  eine deutlich größere Abweichung von der Axialsymmetrie und mit  $\delta_{\text{Ox}} = 17(1)\%$  eine größere Dämpfung als bei den früheren Messungen. Insbesondere diese beiden Parameter führen zu einer von den bekannten Messungen abweichenden Form der Spektren. Bei allen Messungen fällt auf, dass  $\delta_{\text{Ox}}$  deutlich höhere Werte als  $\delta_{\text{Def}1}$  zeigt, die Defektumgebungen also besser definiert vorliegen als die Wechselwirkung im „defektfreien“ Gitter.

### 6.5.3. Temperaturabhängige Messungen

Die temperaturabhängigen Messungen mit den 2,6 nm- und 4,9 nm- dünnen Proben finden an den gleichen Proben statt, mit denen das Ausheilverhalten im vorherigen Kapitel untersucht wurde. Die Aktivität der Proben ist daher bereits so gering, dass nur wenige Messungen mit geringer Statistik durchgeführt werden können. Gegen Ende dieser Messreihen war die Aktivität aller Proben so gering, dass an der 17 nm-Schicht keine

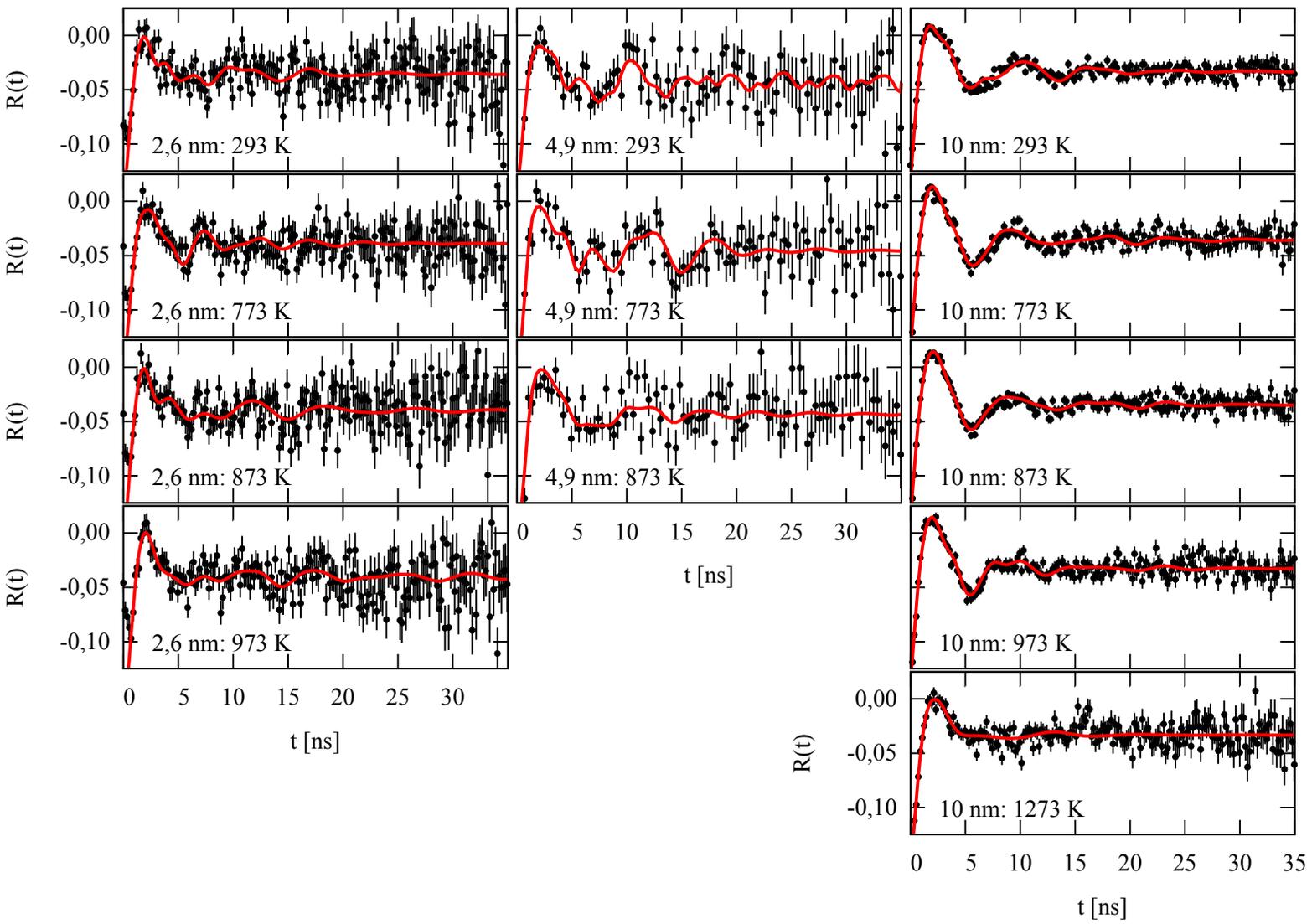
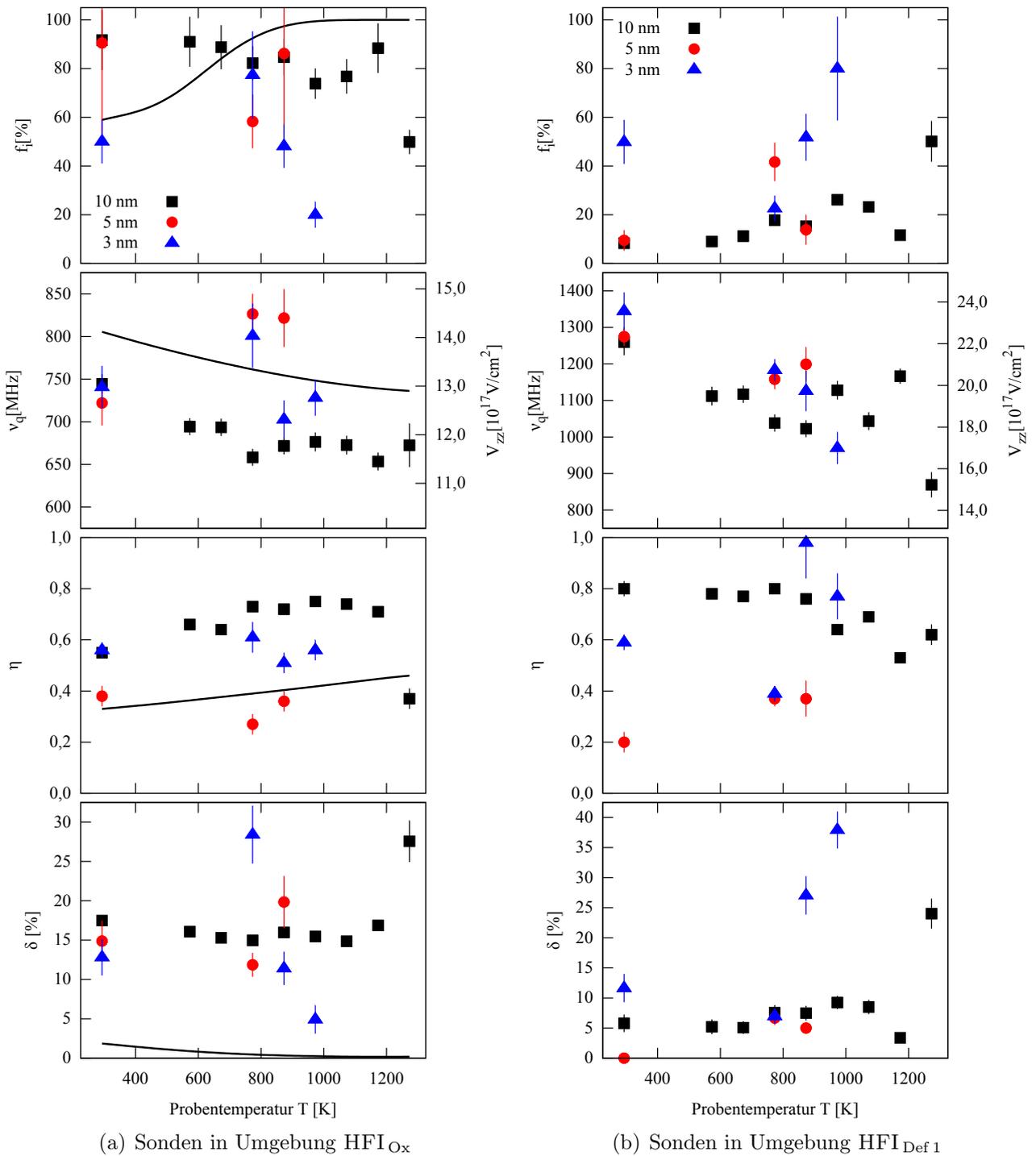


Abbildung 6.12.: Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: PAC-Spektren. Spektren zu den temperaturabhängigen Messungen an Filmen von (2,6 – 10) nm Dicke



**Abbildung 6.13.:** Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: **Fit-Parameter.** Übersicht über die temperaturabhängigen Messungen an (2,6 – 10) nm-dünnen  $\text{HfO}_2$ -Schichten. Die eingezeichneten Linien folgen den Ergebnissen aus [Stef07] für die Messungen an neutronenaktiviertem  $\text{HfO}_2$ -Pulver.

temperaturabhängigen Messungen mehr durchgeführt werden konnten. Die Messungen an der 10 nm-Schicht finden an einer zweiten Probe statt, so dass nur mit dieser Probe eine detaillierte Vermessung der Temperaturabhängigkeit durchgeführt wird.

Abb. 6.12 zeigt Spektren zu allen drei temperaturabhängig gemessenen Proben, wobei von der 10 nm-Probe nur eine Auswahl dargestellt ist und von der 2,6 nm-Probe die Raumtemperaturmessung nach Abschluss der Messreihe nicht gezeigt wird. Alle Spektren dieser beiden Messreihen finden sich im Anhang auf den Seiten 215 und 217. Die Parameter der Anpassung an theoretische Störfunktionen zeigt Abb. 6.13 für alle Proben gemeinsam; nach Proben getrennt finden sich diese im Anhang auf den Seiten 215 und 216. Zum Vergleich ist in Abb. 6.13(a) das Verhalten einer neutronenaktivierten  $\text{HfO}_2$ -Pulverprobe aus [Stef07] als gestrichelte Linie gezeigt.

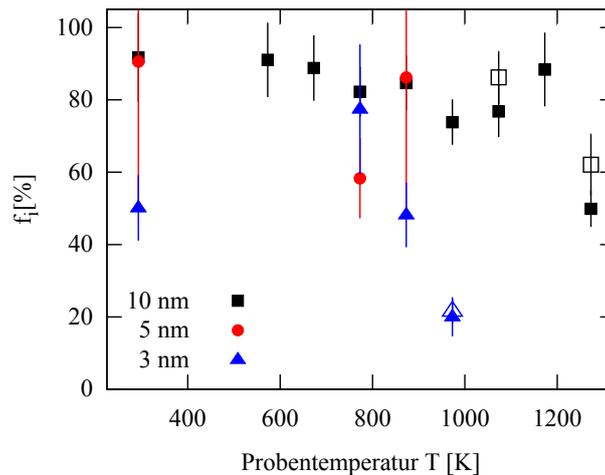
Die Spektren aller drei temperaturabhängig vermessener Schichten können ausnahmslos mit  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  beschrieben werden. Die Zuordnung, welche der beiden Wechselwirkungen mit  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  assoziiert wird, geschieht bei den beiden dünnsten Schichten allein durch die Größenordnung von  $\nu_{\text{qOx}}$ . Dabei zeigt sich zu geringen Temperaturen die Mehrzahl der Kerne in defektfreier, aber sehr uneinheitlicher Umgebung und daraus folgender großer Dämpfung der Spektren; dieser Zustand degradiert allerdings zu höheren Temperaturen je nach Probe. Während bei der 4,9 nm-Probe keine abschließende Raumtemperaturmessung vorliegt, sind die temperaturabhängigen Änderungen bei der 2,6 nm- und 10 nm-Schicht irreversibel; es finden strukturelle Änderungen in den Proben statt, so dass nachhaltig mehr Sonden defektbehaftet vorliegen.

Besonders deutlich zeigt sich dies bei der 10 nm-Schicht, bei welcher eine Raumtemperaturmessung zwischen den Messungen bei<sup>2</sup> 1073 K und 1173 K noch Ähnlichkeiten mit der anfänglichen Raumtemperaturmessung hat, jene nach Abschluss der Messungen allerdings eine irreversibel defektbehaftete Schicht zeigt (Abb. 6.14). Aus dem Abfall des Sondenanteils bei 1273 K kann gefolgert werden, dass bei dieser Temperatur deutliche strukturelle Änderungen in der Probe geschehen, und die Schicht eventuell zersetzt ist.  $\nu_{\text{qDef}2}$  befindet sich dann in der Größenordnung von  $\nu_{\text{qDef}1}(\text{Ta})$  aus Kap. 6.4.1. Diese Wechselwirkung konnte auf S. 74 mit einer sondennahen Sauerstoffleerstelle erklärt werden. Ein Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Def}1}(\text{Ta})$  wäre damit ein Hinweis auf erhöhte Bildung von Sauerstoffleerstellen.

Aus dem kontinuierlichen Abfallen von  $\nu_{\text{qOx}}$  der 3 nm-Probe oberhalb 773 K vermute ich, dass bei dieser Probe bereits dann die Zersetzung des Oxides beginnt.

Die Auswertungen der Messungen an den 3 nm- und 5 nm-Schichten werden zudem durch die geringe Messstatistik erschwert. Trotz Messdauern in der Größenordnung von einer Woche pro Spektrum zeigen die Lebensdauerkurven zu  $t = 0$  ns meist nur wenige hundert bis 1000 Ereignisse; die Wechselwirkungen lassen sich nur sehr ungenau an die Spektren

<sup>2</sup>Bei dieser Temperatur endete das isochrone Annealingprogramm für die dünnen Schichten.



**Abbildung 6.14.: Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: Sondenanteile in defektfreier Gitterumgebung.** Sondenanteile von  $\text{HfI}_{\text{Ox}}$  in den temperaturabhängigen Messungen an neutronenaktivierten dünnen Filmen  $\text{HfO}_2$ . In dieser Abbildungen stellen die nichtgefüllten Symbole Messungen bei Raumtemperatur dar. Da nicht alle diese Messungen nach Abschluss der Messreihe stattfinden, sind sie hier zu der jeweiligen Temperaturen eingezeichnet, welcher die Probe zuletzt ausgesetzt war. So findet z.B. an der 10 nm-Schicht eine Raumtemperaturmessung zwischen der Messung bei 1073 K und jener bei 1173 K statt.

anpassen. Daher kann nicht stichhaltig über das temperaturabhängige Verhalten geurteilt werden. Die beobachteten Schwankungen der Parameter sind wahrscheinlich eher der schlechten Statistik geschuldet, als ein tatsächlicher, temperaturabhängiger Effekt.

Da die 10 nm-Probe zu einem früheren Zeitpunkt mit einer längeren Bestrahlungsdauer aktiviert wurde, ist diese hiervon nicht betroffen. Es zeigt sich eine klare Temperaturabhängigkeit der relevanten Parameter bis 1173 K. Im Mittel liegen 85(9) % der Sonden in einer  $\text{HfI}_{\text{Ox}}$  vergleichbaren Umgebung vor. Die Größenordnungen der Parameter entsprechen dabei jenen nach dem Ausheilvorgang und weichen somit wieder von denen der 100 nm-Schichten ab. Ob es sich hierbei noch um die defektfreie, monokline Umgebung handelt oder eventuell um andere Phasen des Oxids, soll in der folgenden Diskussion betrachtet werden.

#### 6.5.4. Diskussion

Die  $^{181}\text{Ta}$ -Sonden in den  $\text{HfO}_2$ -Schichten mit Schichtdicken von 2,6 nm bis 17 nm zeigen in allen Messungen stark uneinheitliche, gedämpfte Wechselwirkungen. Die Spektren zeigen folglich nur wenig, teils sogar gar keine geordnete Struktur. Ausheilen in der RTA reduziert diese Dämpfungen leicht. Unter normalen Umständen wären sinnvolle Anpassungen

Schichtdicke $d$ [nm]	$\nu_{\text{qOx}}$ (Exp.) [MHz]	$\nu_{\text{qOx}}(d)$ [MHz]	$\nu_{\text{qDef 2}}$ (Exp.) [MHz]	$\nu_{\text{qDef 2}}(d)$ [MHz]
17	764(10)	Sättigung	1252(19)	Sättigung
10	708(12)	760	1245(24)	1245
4,9	755(11)	735	1195(24)	1204
2,6	733(13)	724	1179(24)	1186

**Tabelle 6.3.:  $\nu_q$  in Abhängigkeit der Schichtdicken.** Abschätzung der Größe von  $\nu_q$  in Abhängigkeit der Schichtdicken in Messungen an (2,6 – 17) nm-Schichten nach den Ergebnissen aus [Cisn10]. Als Sättigungswert wird sowohl für  $\nu_{\text{qOx}}$  als auch  $\nu_{\text{qDef 2}}$  der experimentelle Wert für  $d = 17$  nm verwendet.

an diese Spektren schon relativ schwierig. Besonders bei den temperaturabhängigen Messungen der 2,6 nm- und 4,9 nm-Schichten kommt erschwerend hinzu, dass aufgrund der geringen Aktivität nur wenige Messungen und diese auch mit schlechter Messstatistik durchgeführt wurden. Aus den Daten lässt sich aus den großen Streuungen und Unsicherheiten der Auswerteparameter keine wirkliche Abhängigkeit von der Proben temperatur ablesen. Dieser Teil der Diskussion beschränkt sich daher auf die Messungen an der 10 nm-Schicht.

Auf die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Grenzflächen wird hier nicht dediziert eingegangen, da sich im Folgenden zeigen wird, dass alle beobachteten Effekte aus der relativen Nähe zur Oberfläche folgen.

### Skalierung der $\nu_q$ mit der Schichtdicke

Von einer Abhängigkeit der Gitterparametern von der Schichtdicke des Oxids berichten Cisneros-Morales et. al. [Cisn10]. An gesputterten  $\text{HfO}_2$ -Schichten finden sie eine präferierte Orientierung des Kristallwachstums mit (-111)-Ebenen parallel zur Ebene des Substrats. Diese Orientierung wird damit erklärt, dass die (-111)-Ebene die geringste Oberflächenenergie monoklinen Hafniumoxids besitzt. Für sehr dünne Schichten  $D < 10,7$  nm zeigen sich dabei größere Abstände dieser Ebenen als im makroskopischen Kristall zu erwarten wären. Die Abstände  $d$  dieser Ebenen nehmen dabei linear ab mit  $d = -7 \times 10^{-4} \cdot D + 0,3223$  nm. Oberhalb  $d = 10,7$  nm bleibt  $D$  mit 0,3148 nm konstant. Die Autoren erklären diesen Effekt mit Abstoßung unter den Schichten aufgrund von Oberflächendipolen. Hierbei handelt es sich also um einen grenzflächennahen Effekt, der bei großen Schichtdicken keinen nennenswerten Einfluss mehr hat.

Auf dieser Grundlage kann die Änderung von  $V_{zz}$  mit  $d$  abgeschätzt werden ( $V_{zz} \propto d^{-3}$ ). Verwendet man als Sättigungswert den experimentell bestimmten Wert bei  $d = 17$  nm, so ergeben sich die Werte in Tab. 6.3. Diese sind zusätzlich in Abb. 6.11(b) auf Seite 78

ingezeichnet. Hier zeigt sich zwar keine Übereinstimmung der  $\nu_{qOx}$  mit dem erwarteten Verlauf, allerdings gute Übereinstimmung in  $\nu_{qDef2}$ . Ob diese Übereinstimmung zufällig oder systematisch ist, bleibt unklar. Da  $\nu_{qOx}$  dem Verlauf nicht folgt, bleiben zwar Zweifel an dieser Abschätzung, aber gerade  $\nu_{qOx}$  hat in den Messungen eine teils doppelt so große Dämpfung wie  $\nu_{qDef2}$  und zeigt daher eine große Unordnung.

### Sonden unter $HFI_{Ox}$

Die große und systematische Abweichung von  $HFI_{Ox}$  zu der bekannten Wechselwirkung im defektfreien, monoklinen Gitter wirft die Frage auf, ob es sich bei der Struktur überhaupt um die Monokline handelt. Mikroskopisches Hafniumoxid zeigt üblicherweise Phasenübergänge in die tetragonale oder kubische Phase zu weit höheren als den hier zugänglichen Temperaturen. Bei dünnen Schichten hingegen können diese Phasen bereits bei Raumtemperatur auftreten. Die Stabilisierung kann dann durch Verspannungen, welche aus der Gitterfehlpassung zum Substrat auftreten, oder durch Zugabe von Fremdatomen ins Gitter bewirkt werden [Bohr07, Fisc08, Lee08].

Nach Chain et. al. [Chai10] ist die Wechselwirkung von  $^{181}Ta$  in der tetragonalen Phase des  $HfO_2$  gegeben durch  $\nu_q = (573 - 637)$  MHz und  $\eta = 0,75 - 1$ . Die kubische Phase wird mit  $\nu_q = (1082 - 1133)$  MHz und  $\eta = 0,42 - 0,62$  angegeben. Im Vergleich mit den Wechselwirkungen hier, kann eine tetragonale Phase in den Schichten direkt ausgeschlossen werden. Die Werte der kubischen Phase liegen zwar im Rahmen von  $HFI_{Def2}$ , da eine solche Wechselwirkung allerdings bereits in den 100 nm-Schichten auftritt und dort stichhaltig mit einem an die Sonde gekoppelten Elektron erklärt wurde, kann auch diese Phase ausgeschlossen werden.

Tritt die oben angesprochenen Abhängigkeit der Gitterparameter von der Schichtdicke auf, dann zeigt sich zu steigenden Temperaturen tendentiell der gleiche Verlauf wie im monoklinen Pulver, nur zu geringeren Werten von  $\nu_{qOx}$  und höheren von  $\eta_{Ox}$ . Die durch die Oberflächendipole aufgebauten Verspannungen werden thermisch aber nicht gelöst.

### Degradation der Schichten zu hohen Temperaturen

Aus den Messungen der 10 nm-Schicht bei Raumtemperatur folgt, dass erst bei Proben-temperaturen oberhalb 1173 K die irreversible Schädigung des Gitters eintritt. Da  $HfO_2$  alleine deutlich höheren Temperaturen ausgesetzt werden kann, muss es sich dabei um ein Zusammenspiel mit dem unterliegenden Substrat handeln.

Baturin et. al. [Batu07] untersuchen amorphe, 4 nm-dicke  $HfO_2$ -Schichten, mit welchen ein isochrones Annealingprogramm in Ultrahochvakuum durchgeführt wird, mit Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“). Die Transformation der Filme beschreiben

Baturin et. al. in einem dreistufigen Prozess, abhängig von der Temperatur des Annealings. Dieser umfasst zunächst im Bereich zwischen 773 K und 1073 K die Kristallisation des amorphen Materials und die Bildung von Nanoporen in den Zwischenräumen der Kristallite. Oberhalb 1073 K zersetzt sich die  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht am Substrat und die Diffusion des Siliziums ins Oxid setzt ein, welches sich bei ca. 1173 K mit dem Hafnium zu Hafniumsilizid ( $\text{HfSi}_2$ ) bindet.

Flüchter et. al. [Fluc08] stellen bei einem isochronen Annealing an ultradünnen  $\text{HfO}_2$ -Schichten, deren Dicke auf (0,5 – 1) nm abgeschätzt wird, keine Änderung an der Zusammensetzung der Filme bis zu Annealingtemperaturen von 973 K fest. Bei 1023 K hingegen ist sämtlicher Sauerstoff aus der Probe entwichen und nur  $\text{HfSi}_2$  bleibt zurück.

In der Literatur wird die Wechselwirkung von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{HfSi}_2$  mit  $\nu_q = 265(10)$  MHz angegeben [Haas73]. In den Messungen dieser Arbeit findet sich allerdings an keiner Stelle ein Hinweis auf eine solche Wechselwirkung, was insbesondere bedeuten würde, dass die  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht, zwischen Oxid und Substrat, keine Schäden durch die hohen Temperaturen davonträgt.

In diesem Kontext muss die abrupte Änderung von  $\nu_{q\text{Def}2}$  auf 869(35) MHz bei 1273 K tatsächlich als Ausdiffundieren des Sauerstoffes und damit der Bildung einer großen Anzahl von Leerstellen interpretiert werden. Dies erklärt auch, dass nun 50(8) % der Sondenkerne dieser Defektwechselwirkung unterliegen und dass diese Wechselwirkung mit  $\delta_{\text{Def}2} = 25(3)$  % sehr uneinheitlich ist.

## 6.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden dünne Schichten von Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ), vorrangig in Abhängigkeit der Proben temperatur, mit den Mitteln der PAC untersucht. Die Experimente gliedern sich dabei in zwei Teile: Im ersten Teil wird der Einfluss einer Ionenimplantation von  $^{181}\text{Hf}$  und  $^{111}\text{In}$  auf 100 nm-dicke Schichten untersucht, im zweiten Teil die Hyperfeinwechselwirkungen in Schichten mit Dicken unterhalb 20 nm.

Die Wechselwirkungen in den 100 nm-Schichten sind dabei an beiden Sonden gekennzeichnet durch die Wechselwirkung im defektfreien Gitter ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ ), wobei in diesem Fall die Sonde selbst einen geladenen Defekt darstellt. Die dabei auftretenden Defektwechselwirkungen können dabei auf Sauerstoffleerstellen und den Einfang von Elektronen ( $^{181}\text{Ta}$ ) oder Elektronenlöchern ( $^{111}\text{Cd}$ ) an der Sonde zurückgeführt werden. Während die Temperaturabhängigkeit an  $^{181}\text{Ta}$  genau dem erwarteten Verlauf entspricht, kann an  $^{111}\text{Cd}$  ein Einfluss des Elektroneneinfangs des Mutterkerns  $^{111}\text{In}$  festgestellt werden.

Die Messungen an neutronenaktivierten dünnen Schichten mit (2,6 – 17) nm Dicke zeigen stark unheitliche Feldgradienten in den Proben und einen großen Einfluss der Probenoberfläche auf die Messung. So kann gezeigt werden, dass  $\nu_{\text{qOx}}$  mit der Schichtdicke des Oxides skalieren sollte und das temperaturabhängige Verhalten, welches von der thermischen Expansion des Gitters geprägt ist, auch dieser Skalierung unterliegt. Bedingt durch die Nähe zur Oberfläche kann bei hohen Temperaturen Sauerstoff aus den Proben entweichen und so das Oxid degradieren.

Angesichts der stetig verbesserten Qualität der Schichten und ständigen Fortschritts der Herstellungsverfahren solch dünner Schichten fällt es schwer, von den untersuchten Proben allgemeingültige Aussagen abzuleiten. Sind im Herstellungsprozess, z.B. durch Annealing, auch kurzfristig Temperaturen jenseits von 1200 °C notwendig, so folgt aus den Messungen hier, dass Silizium als Substrat dafür nicht geeignet ist, da das Ausdifundieren des Sauerstoffs durch die Auflösung der HfO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche gefördert wird.

Zeigen die untersuchten Schichten bei einer Dicke von 10 nm noch mit dem Bulk-Material verwandte Eigenschaften, so kann dies bei dünneren Schichten (welche allerdings von einer anderen Quelle stammen) nicht mehr festgestellt werden. Sollen Strukturen mit Dicken in der Größenordnung von 5 nm verwendet werden, setzt dies entweder eine wesentlich höhere Kristallqualität voraus oder wahrscheinlich besser die Verwendung von amorphen HfO<sub>2</sub>.



---

## 7. Oxidation von GaN zu $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

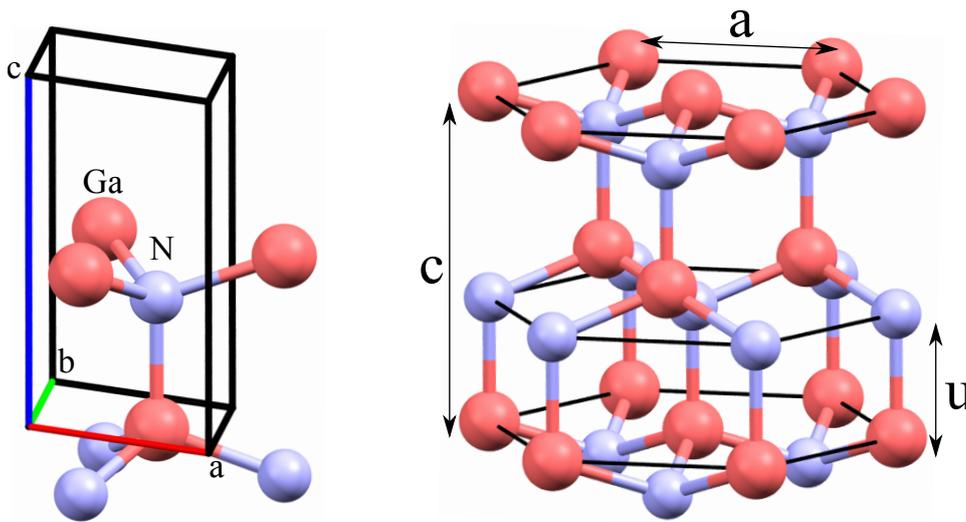
---

$\beta$ -Gallium(III)-Oxid (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist ein intrinsisch n-leitender Halbleiter, dessen in Kap. 7.1.2 näher beschriebenen Eigenschaften ihn für den Einsatz in Gassensoren oder Photodioden im ultravioletten Bereich, transparente Halbleiter und dadurch transparente Elektronik geeignet machen.

Geschieht die Herstellung des Oxides durch epitaktische Methoden (MBE, PLS, MOCVD) enthält das Oxid oft Beimischungen der unerwünschten  $\alpha$ -Phase. Bei Sol-Gel-Prozessen und Sputtering ist die erzielte Kristallqualität relativ schlecht [Weng11].

Weng et. al. [Weng11] haben durch Oxidation von Galliumnitrid (GaN) in einem Ofen unter Sauerstoffzufuhr funktionstüchtige Photodioden herstellen können, deren Photoempfindlichkeit im UV-Bereich sechs Größenordnungen über jener im sichtbaren Spektrum liegen. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eignet sich besonders für Detektion im Wellenlängenbereich von (240 – 280) nm. Dieser Teil des Sonnenspektrums wird durch die Ozonschicht der Erde absorbiert, so dass ein hierfür spezialisierter Detektor besonders rausch- und untergrundarm arbeiten kann („sonnen-blinde“ UV-Detektoren). Die von Weng et. al. hergestellten Filme zeigten eine schnelle Wachstumsrate von 1,8  $\mu$ m nach einer zweistündigen Oxidation und hatten polykristalline Struktur. Da GaN hochqualitativ und in Serie herstellbar ist, würde kontrolliertes Oxidwachstum bei hoher Kristallqualität mit dieser Methode eine sehr kostengünstige Produktion dieser Photodetektoren ermöglichen.

In dieser Arbeit geschieht das Wachstum des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films durch Oxidation von <sup>111</sup>Cd-implantiertem GaN bei ca. 1223 K an Raumluft (Kap. 7.3). Mit Hilfe der PAC wird die Entwicklung der Oxidschicht und deren kristalline Qualität mit der Oxidationszeit beobachtet (Kap. 7.4). Hier zeigen sich bei Raumtemperatur (RT) die meisten Sonden unter einer Defektwechselwirkung und nicht unter der erwarteten ungestörten Wechselwirkung von In auf substitutionellen Ga-Gitterplätzen. In Vergleichsmessungen mit der Sonde <sup>181</sup>Hf (Kap. 7.4.3) kann allerdings gezeigt werden, dass die bei RT dominierende Wechselwirkung zwar durchaus <sup>111</sup>Cd auf Ga-Gitterplätzen zugeordnet werden kann; diese unterliegen allerdings einer dynamischen Wechselwirkung vermutlich aufgrund der Elektroneneinfangsnachwirkung (ECAE) (Kap. 3.2) nach dem EC-Zerfall des <sup>111</sup>In zum Cadmium. Wie bereits in Kap. 8 bei Messungen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduziert sich auch hier der



**Abbildung 7.1.:** Kristallstruktur von GaN. Links: Einheitszelle von GaN. Rechts: Die hexagonale Gitterstruktur. Die Darstellung der Kristallstruktur geschieht auf Grundlage von [Xu93].

Einfluss der dynamischen Wechselwirkungen bei Probertemperaturen oberhalb und auch unterhalb Raumtemperatur (Kap. 7.5).

## 7.1. Die Materialien

### 7.1.1. GaN

Galliumnitrid (GaN) ist ein III-V-Halbleiter mit einer elektrischen Bandlücke von 3,4 eV. Aufgrund dieser großen, direkten Bandlücke findet er Verwendung in blauen und grünen LEDs sowie in optoelektronischen Sensoren.

Einkristalle aus Galliumnitrid wachsen unter Normalbedingungen in Wurtzitstruktur ( $\alpha\text{-GaN}$ ) mit den Gitterparametern  $a = 3,190 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,189 \text{ \AA}$  und  $u = 0,375 \text{ \AA}$  [Xu93]. Dem Wurtzit liegt die hexagonale Einheitszelle zugrunde. Zwei hexagonale Untergitter sind hier entlang der (0001)- oder c-Achse um die Länge  $u$  gegeneinander verschoben. Eine ideale Wurtzitstruktur, mit einem idealen  $c/a$ -Verhältnis von  $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ , ist axialsymmetrisch bezüglich der c-Achse, so dass kein EFG an Gitterplätzen beobachtbar sein sollte. GaN kommt mit  $c/a = 1,627$  diesem sehr nahe; der an den Sondenkernen angreifende EFG sollte entlang der c-Achse also sehr gering sein.

GaN kann weiterhin in Zinkblendestruktur ( $\beta\text{-GaN}$ ) und in Kochsalzstruktur (Halit) vorkommen. Erstere kann dabei durch epitaktisches Wachstum auf einem kubischen Substrat stabilisiert werden, während zweitere nur bei Drücken um die 50 GPa nachgewiesen

wurde. Die Zinkblendestruktur unterscheidet sich dabei im Wesentlichen von der Wurtzitstruktur durch die Stapelreihenfolge der Ebenen.

Da die Elektronegativität des Galliums ungefähr halb so groß als jene des Stickstoff ist, gibt es eine hohe Polarität in c-Richtung, wodurch GaN auch pyro- und piezoelektrische Eigenschaften zeigt. Diese hohe Polarität, bzw. deren Gradient, tragen neben der nicht-idealen Wurtzitstruktur, zu einem EFG auf substitutionellen Ga-Plätzen bei.

### 7.1.2. $\text{Ga}_2\text{O}_3$

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  kann in verschiedenen Modifikationen auftreten, wobei die unter Normalbedingungen stabilste die  $\beta$ -Modifikation ist. Bei Raumtemperatur ist diese intrinsisch n-leitend und besitzt eine Bandlücke von (4,8 – 4,9) eV. Durch diese große Bandlücke, entsprechend Wellenlängen um 250 nm, eignet sich das Material für im Sonnenspektrum unempfindliche UV-Photodetektoren („sonnen-blind“). [Weng11]

Die Kristallstruktur eines  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristalls ist monoklin, mit den Gitterparametern  $a = 12,214(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,0371(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,7981(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 103,83(2)^\circ$  [Ahma96]. Gallium ( $\text{Ga}^{3+}$ ) nimmt dabei zwei mögliche Gitterpositionen ein (siehe Abb. 7.2). Gallium in irregulärer tetragonaler Umgebung hat vier benachbarte Sauerstoffatome mit einer Ga-O-Bindungslänge von (1,833(1) – 1,863(2))  $\text{ \AA}$ . In oktaedrischer Umgebung besitzt Gallium sechs Sauerstoffnachbarn mit einer größeren Bindungslänge von 1,935(2)  $\text{ \AA}$  bis 2,074(1)  $\text{ \AA}$ . Das Untergitter der  $\text{O}^{2-}$  ist dabei ein verzerrtes, kubisch dicht gepacktes Gitter. [Gell60, Ahma96]

Auf den beiden nicht-äquivalenten Galliumplätzen wirken verschieden große EFG, deren Hauptachsen senkrecht in der a-c-Ebene des monoklinen Gitters liegen. Die Stärken spiegeln dabei genau das Verhältnis der Anion-Kation-Bindungslängen wieder. Davon wird, wie später noch gezeigt wird, in PAC-Messungen an Sonden deutlich größerer, ionischer Radien als  $\text{Ga}^{3+}$  allerdings nur ein Platz von den Sonden eingenommen. [Shit97]

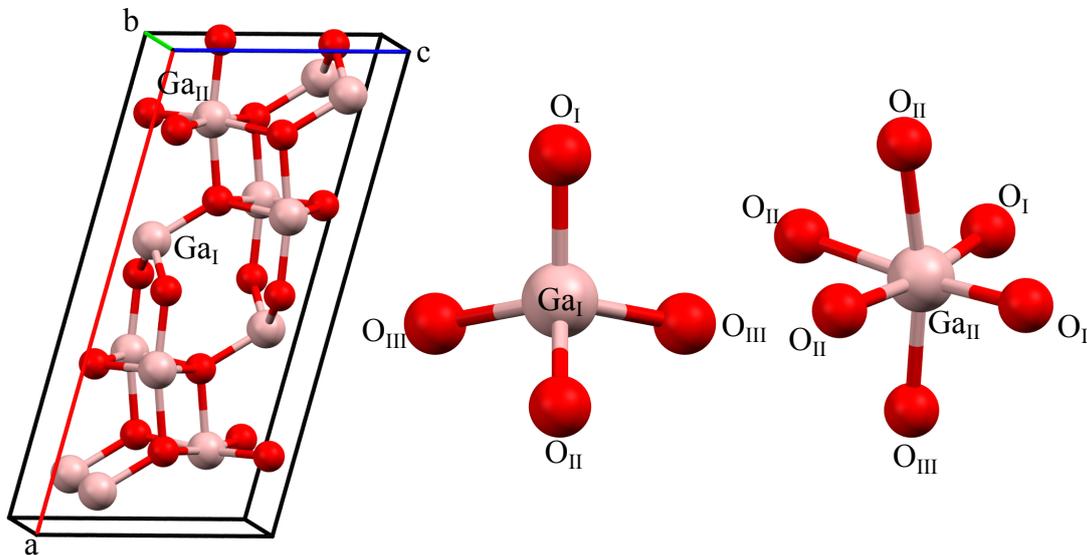
Die Bandstruktur des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wird durch die 2p-Zustände des Sauerstoffs als obere Valenzbandkante und die im 3+-Ladungszustand unbesetzten 4s- und 4p-Zustände des Galliums im Leitungsband gekennzeichnet [He06, Yama03, Mich12]. Die direkte Bandlücke beträgt dabei ca. (4,8 – 4,9) eV und ist im Allgemeinen temperaturabhängig. So zeigt diese in [Moha11] einen Rückgang um 10 meV von 20 K bis 300 K.

### 7.1.3. Defektniveaus in $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Aus der Beobachtung, dass unter sauerstoffarmen Bedingungen hergestellte Oxide n-leitende Eigenschaften zeigen, leitet sich das Model ab, dass Sauerstoffleerstellen maß-

		GaN	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kristallstruktur		Wurtzit ( $\alpha$ -GaN)	Monoklin ( $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Raumgruppe		P6 <sub>3</sub> mc	C2/m
Gitterparameter	a [ $\text{\AA}$ ]	3,190	12,214(3)
	b [ $\text{\AA}$ ]	= a	3,0371(9)
	c [ $\text{\AA}$ ]	5,189	5,7981(9)
	c/a	1,627	-
	u [ $\text{\AA}$ ]	0,375	-
Bandlücke	$E_g$ [eV]	3,4	4,8-4,9
Schmelzpunkt	$T_s$ [K]	2773	2073
Dichte	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	6,15	5,88

**Tabelle 7.1.: Einige Eigenschaften von GaN und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** GaN: aus [Xu93, Kess11]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: aus [Ahma96, Weng11, Flei93]



**Abbildung 7.2.: Kristallstruktur von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Links: Einheitszelle von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rechts: Die nächsten Sauerstoffnachbarn der beiden nicht äquivalenten Galliumplätze Ga<sub>I</sub> und Ga<sub>II</sub>. Die Darstellung der Gitterstruktur basiert auf den Daten aus [Ahma96].

geblich für die Leitfähigkeit verantwortlich sind. Zur Ladungskompensation der Leerstelle fangen diese Elektronen ein, welche dann flache Donatorzustände mit einer Ionisationsenergie von ca. (20 – 40) meV in der Bandlücke einnehmen sollen. Oberhalb 200 K befinden sich diese Elektronen im Leitungsband [Kuem05, Lore67]. Bei Temperaturen größer als 900 K können die Leerstellen frei im Material diffundieren und bei Kontakt mit Zwischengittersauerstoff annihilieren, was bei der Verwendung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  als Gassensor ausgenutzt wird [Arno09]. Werden die Proben bei hohen Temperaturen ausgeheilt, geht hiernach die Anzahl der Sauerstoffleerstellen und damit die Leitfähigkeit zurück.

Demgegenüber zeigen einige theoretische Arbeiten, dass elektrisch neutrale Sauerstoffleerstellen tiefe Donatoren mit Ionisationsenergien größer als 0,7 eV sind [Hajn99, Varl10, Love12]. In einigen Arbeiten werden daher Verunreinigungen in Form von nicht beabsichtigter Dotierung, wie z.B. Silizium als häufigst auftretende Verunreinigung in Kristallen, welche aus einer Schmelze gewonnen werden, als hauptsächliche Ursache der Leitfähigkeit angesehen [Vill08b, Shim08, Varl10]. So stellt Silizium in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  einen flachen Donator mit Ionisierungsenergien um 40 meV dar, der zur Leitfähigkeit zumindest signifikant beiträgt [Vill08b, Shim08, Varl10, Iway11, Irms11].

Lovejoy et. al. [Love12] stellen eine Bandverkrümmung von mindestens 0,5 eV an der Oberfläche undotierten  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  fest, welche sich nach Annealing erhöht. Gleichzeitig führt Annealing zu einer erhöhten Zahl von negativ geladenen Oberflächeneffekten. Die Autoren vermuten, dass diese Oberflächenladung die Herstellung ohmscher Kontakte an die Probe erschwert und so eine Verringerung der Leitfähigkeit an der Oberfläche gemessen wird, selbst wenn der Bulk des Materials leitend ist.

Die Ursache, warum  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  auch n-leitende Eigenschaften zeigt, scheint also noch nicht abschließend geklärt zu sein.

Indium ersetzt Gallium isovalent im Ladungszustand  $\text{In}^{3+}$  [Lope12]. Dass dabei bevorzugt  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Plätze besetzt werden, kann mit dem größeren ionischen Radius von Indium erklärt werden [Pasq93, Blan05]. Darauf wird in Kap. 7.4.4 näher eingegangen.

Indium bildet flache Donatorzustände wenige meV unter der Leitungsbandkante aus, welche aus den 5s-Orbitalen gebildet werden. Mit steigender Indiumkonzentration zeigen diese eine Verbreiterung zu einem Störstellenband und tragen dann zum Leitungsband bei. Die Lage der Leitungsbandkante wird dann durch die Beiträge der Indiumatome zu geringeren Energien verschoben. Dies findet allerdings erst in  $\text{Ga}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  mit  $x \geq 0,2$  statt [Bine99]. Die in dieser Arbeit eingesetzten Indiumkonzentrationen liegen aber im ppm-Bereich, so dass Indium nur als flacher Donator auftreten sollte.

## 7.2. Das System Ga-O-N

GaN lässt sich aus Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch einen Ammoniakfluss über das Oxid bei Temperaturen jenseits 873 K (Ammonolyse) herstellen. Die dann stattfindende Reaktion ist [Mart09]:



Die Umkehrreaktion von Oxid zum Nitrid erfordert nur die Anwesenheit von Sauerstoff bei hohen Temperaturen:



Bei Temperaturen unter 873 K kann die bei der Sauerstoffabsorption an der Oberfläche freiwerdende Energie zwar nachgewiesen werden, eine Kristallisation findet allerdings nicht statt, sondern nur eine Bedeckung der Oberfläche des Nitrides [Tang03]. Der Nachweis der Kristallisation des Oxids gelingt mit Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) erst ab ca. 1073 K [Wolt98, Bren09, Xu01]. Der Übergangsbereich scheint hier bei 1023 K zu liegen, da der Nachweis hier von den genauen Konditionen der Oxidation abhängt. So zeigt bei Wolter et. al. [Wolt98] eine Oxidation unter reinem Sauerstoff bei 1023 K noch kein Signal. Reading et. al. [Read99] können bei einer Oxidation unter einem Fluss von Wasserdampf mit reinem Sauerstoff als Trägergas bei dieser Temperatur geringfügige Mengen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennen. Die mit XRD nachgewiesenen Oxide zeigen sich in den betrachteten Fällen und zusätzlich bei Weng et. al. [Weng11] als polykristallin.

Begünstigt wird die Oxidation dabei durch die Tatsache, dass GaN bei Temperaturen über 1123 K dissoziiert. Das ungebundene N<sub>2</sub> entweicht und es bleiben stickstoffverarmte Regionen oder Regionen reinen Galliums zurück. Geschieht die Dissoziation im Vakuum oder ohne sonstige Sauerstoffzufuhr, können Tröpfchen aus metallischem Gallium auf der Probenoberfläche beobachtet werden (Mikroskopaufnahmen solcher Galliumtröpfchen finden sich z.B. in der Masterarbeit von R. Simon [Simo11] oder in der Literatur bei Koleske et. al. [Kole01]).

Die Aktivierungsenergie der Dissoziation wird mit 312 kJ mol<sup>-1</sup> [Wolt98] oder 379 kJ mol<sup>-1</sup> [Amba98] angegeben und liegt damit in der gleichen Größenordnung der Aktivierungsenergie der Oxidation von 300 kJ mol<sup>-1</sup> (bei 900 K) [Wolt98]. Bei thermischer Anregung treten Dissoziation und Oxidation also im gleichen Temperaturbereich auf, woraus geschlossen werden kann, dass die Zersetzung des Nitrids ein begrenzender Faktor für die Oxidbildung darstellt. Demgegenüber steht die freie Enthalpie von -760 kJ mol<sup>-1</sup> bei 1000 K [Mart09], welches eine Bildung des Oxides bei gleichzeitiger Zersetzung des Nitrids energetisch günstig macht.

Die Oxidation setzt unmittelbar auf der gesamten Oberfläche an und führt zu einer geschlossenen Oxidschicht auf dem Nitrid, welche im Laufe der Zeit ins Innere hineinwächst (externe Oxidation, Abb.7.3). Die Kinematik dieses Prozesses lässt darauf schließen, dass die Geschwindigkeit des Schichtwachstums zunächst nur von der Reaktionsrate des Sauerstoffes an der  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ -Grenzschicht und damit von deren Fläche abhängt und unabhängig von der Diffusion des Sauerstoffes oder des Stickstoffes ist. [Bren09, Mart09, Read99, Wolt98]

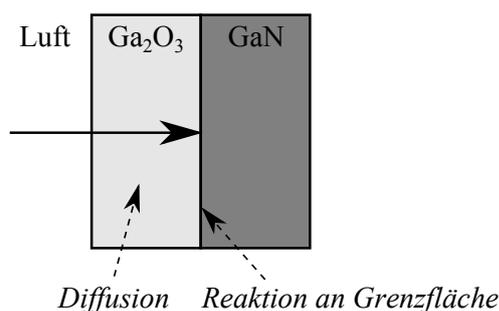
Das kinetische Modell von Wolter et. al. [Wolt98] für planare Schichten geht dabei von einer linearen Relation des gebildeten Oxides, direkt assoziiert mit der Intensität  $I$  der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Signale in XRD-Messungen, mit der Zeit aus:

$$I(t)^n = k \cdot t \quad (7.3)$$

mit der Reaktionskonstante  $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ . Diese hängt exponentiell von der Aktivierungsenergie  $Q$  des Prozesses und der Oxidationstemperatur  $T$  ab. Der Exponent  $n$  ist hier ein zusätzlicher Indikator. Liegt sein Wert nahe 1, so liegt ein reaktionsratengetriebener Vorgang vor. Werte nahe 2 implizieren diffusionsbegrenzte Vorgänge.

Brendt et. al. [Bren09] können diese Abhängigkeit des Wachstums von der Grenzfläche am Rückgang des Nitrides bei der Oxidation zylinderförmiger Pulverpartikel allgemeingültiger nach folgendem Ansatz zeigen:

$$\frac{dn_{\text{GaN}}}{dt} = \frac{1}{V_{\text{GaN}}^m} \frac{dV_{\text{GaN}}}{dt} = -k' \cdot A \quad (7.4)$$



**Abbildung 7.3.: Schema zur thermischen Oxidation.** Von außen ins Material eindringender Sauerstoff legt zunächst eine Wegstrecke durch das bereits oxidierte Material zurück. Der Zeitrahmen hierfür wird durch die Diffusion im Oxid bestimmt. An der Grenzfläche zum Nitrid finden Oberflächenreaktionen mit dem Nitrid statt. Die Oxidationsrate ist dabei abhängig vom Zustrom des Sauerstoffs, der Löslichkeit und Diffusion im Material und den Aktivierungsenergien der stattfindenden Reaktion.

mit  $n_{\text{GaN}}$  der Stoffmenge des Nitrids,  $V_{\text{GaN}}^m$  dem Molvolumen und  $V_{\text{GaN}}$  dem Volumen des Nitrides. Anders als im ursprünglichen Modell Wolters, beinhaltet die Reaktionskonstante  $k'$  noch ein Flächenmaß. Hieraus ergibt sich aus einer zeitlich linear ansteigenden Oxiddicke um die Partikel eine quadratische Zeitabhängigkeit des Nitridrückgangs, entsprechend der Geometrie der Partikel.

Diese Arbeiten betrachten jedoch ein Schichtwachstum im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Für die Oxidation von Silizium zu SiO<sub>2</sub> finden Massoud et. al. [Mass85a, Mass85b, Mass87] die folgende analytische Abhängigkeit der Schichtdicke  $X_{\text{ox}}(t)$  von der Oxidationszeit:

$$X_{\text{ox}}(t) = \left( \left( X_n + \frac{A}{2} \right)^2 + B \cdot t + M_1 (1 - e^{-t/\tau_1}) + M_2 (1 - e^{-t/\tau_2}) \right)^{1/2} - \frac{A}{2} \quad (7.5)$$

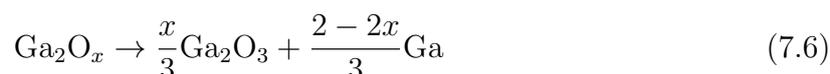
Die Schichtdicke des nativen Oxides ist durch  $X_{\text{ox}}(0) = X_n$  gegeben. Für große Zeiten  $t$  geben  $A$  und  $B$  das linear-parabolische Wachstum einer dicken Oxidschicht vor. Zu kleinen Zeiten bestimmen die beiden exponentiellen Verläufe mit den temperaturabhängigen Vorfaktoren  $M_i \propto \exp(-\Delta E_i/k_b T)$  den Verlauf der Oxidation. Für SiO<sub>2</sub> geben die  $\tau_i$  hier verschiedene Zeitskalen vor. Inwiefern sich dies auf die Oxidation von GaN übertragen lässt, ist dabei unbekannt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Oxidation abläuft, hängt nicht nur stark von der Temperatur, sondern auch von der Umgebungsatmosphäre ab. So befindet sich das Nitrid bei Wolter et. al. [Wolt98] in einem abgeschlossenen System unter trockener Luft. Bei einer Temperatur von 1173 K lässt sich aus den im Artikel gezeigten Ergebnissen eine Zunahme der Oxiddicke mit  $17 \text{ nm h}^{-1}$  abschätzen. Bei der gleichen Temperatur lässt sich bei Reading et. al. [Read99] unter einem Fluss aus Wasserdampf mit Sauerstoff als Trägergas eine Rate von ca.  $310 \text{ nm h}^{-1}$  abschätzen.

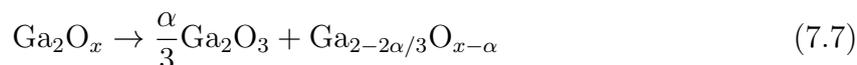
Bei Temperaturen oberhalb 1173 K beobachteten Tang et. al. [Tang03] einen Rückgang der Reaktionsrate bei GaN-Pulvern und ab 1273 K bei GaN-Nanodrähten. Dies folgt aus einer verminderten Absorption des Sauerstoffs an der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN-Grenzfläche. Vergleichbar damit, beobachten Xu et. al. [Xu01] bei Temperaturen ab 1273 K zunächst ein rapides Schichtwachstum, welches nach einiger Zeit weitaus schwächer zunimmt. Die Autoren folgern hieraus, dass in diesem Temperaturbereich ein Übergang vom reaktionsratenbegrenzten Prozess zu einem diffusionsbegrenzten Prozess stattfindet, bei welchem der Transport des Sauerstoffs durch das bestehende Oxid nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Unter einem Fluss aus reinem Sauerstoff erreichen Weng et. al. [Weng11] nach einer zweistündigen Oxidation bei 1273 K eine Schichtdicke von  $1,8 \mu\text{m}$ . Unter reiner Sauerstoffatmosphäre können Brendt et. al. [Bren09] an GaN-Pulver nach 120 min bei 1053 K und nach 45 min bei 1113 K eine vollständige Oxidation des Nitrides gezeigt werden.

In den referenzierten Arbeiten zur Oxidation von GaN finden sich keine Aussagen über etwaige Abweichungen der Oxide vom stöchiometrischen Verhältnis. Studien hierzu wurden von Nagarajan et. al. [Naga08] und Petitmagnin et. al. [Peti11] durchgeführt. In diesen wurden Filme mit starkem Galliumüberschuss,  $\text{Ga}_2\text{O}_x$ , mit Laserstrahlverdampfung (Pulsed laser Deposition, PLD) hergestellt. Petitmagnin et. al. können separierte metallische Galliumcluster in der Oxidmatrix nachweisen, wenn die Filme bei geringen Sauerstoffdrücken und hohen Substrattemperaturen bedampft wurden. Diese getrennten Phasen treten ab einem Wert von ca.  $x \leq 2,3$  auf.



Die von Nagarajan et. al. hergestellten Schichten sind nach der Deposition amorph und zeigen einen Galliumüberschuss von  $x = 2,44$ . Bei in-situ XRD-Messungen unter thermischer Behandlung im Vakuum zeigt sich die Kristallisation zum  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ab 623 K. Da eine Sauerstoffzufuhr von außen ausgeschlossen wird, kann die Umwandlung in die stöchiometrisch korrekte Phase nur dann geschehen, wenn andere Teile des Suboxides eine größere Sauerstoffverarmung als zuvor zeigen:



Diese Phasenseparation läuft irreversibel ab und bleibt nach dem Abkühlen bestehen.

### 7.3. Behandlung der Proben

Beim verwendeten GaN handelt es sich um einen undotiert auf Saphir gewachsenen Kristall mit 6  $\mu\text{m}$  Dicke und stammt von der Firma TDI<sup>1</sup> (Bezeichnung: P-297).

Mit verschiedenen Siliziumkonzentrationen dotierte Proben stammen von O. Ambacher und K. Köhler vom Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik (IAF), Freiburg. Auf Si-Substrat befindet sich eine GaN-Nukleationsschicht und eine Schicht undotiertem GaN mit 2  $\mu\text{m}$  Dicke, auf welcher sich eine Schicht Si-dotiertes GaN befindet. Die Konzentrationen und Dicken dieser Schichten finden sich in Tab. 7.9 auf Seite 138.

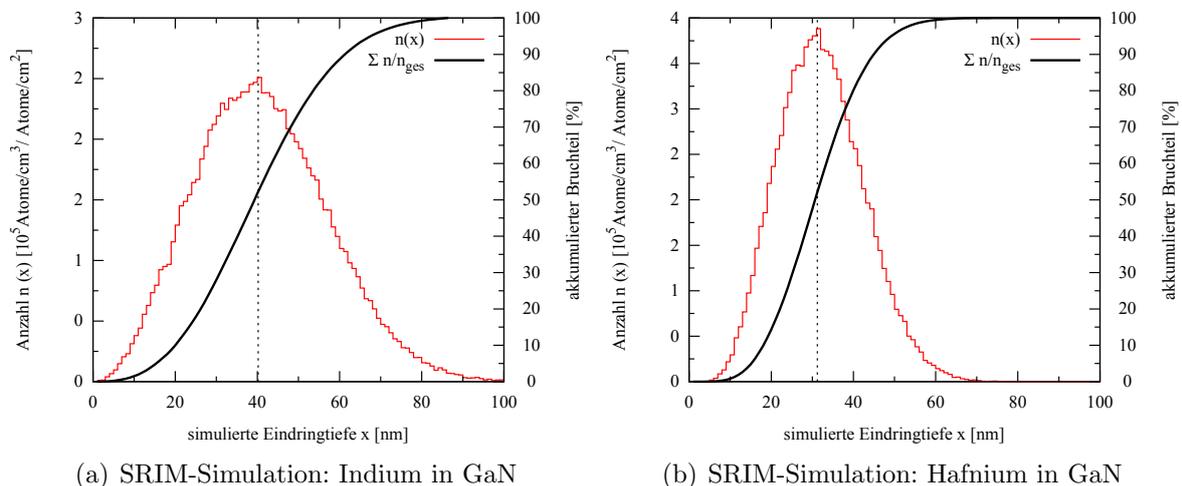
Aus dem Material werden ca. (5 × 5) mm<sup>2</sup> große Probe geschnitten und am Bonner Isotopenseparator mit <sup>111</sup>In oder <sup>181</sup>Hf implantiert. Die Implantationen werden mit einer Energie von 160 keV unter einem Winkel von 7° durchgeführt. SRIM-Simulationen mit diesen Eckdaten liefern eine Tiefenverteilung um ca. 40 nm für die Indiumkerne und um

<sup>1</sup>Technologies and Devixes International Inc., 12214 Plum Orchard Dr., Silver Spring, MD 20904, USA; jetzt: Oxford Instruments

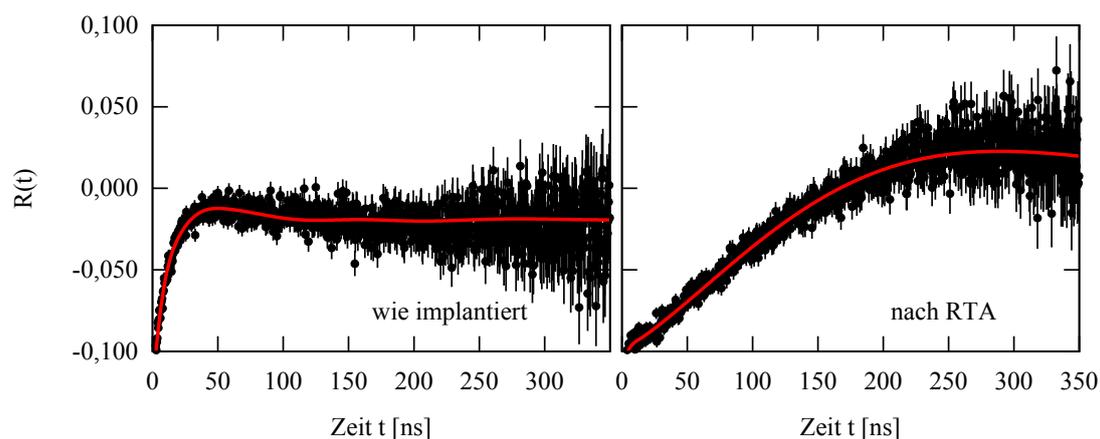
ca. 25 nm für die Hafniumkerne (siehe Abb. 7.4) und zeigen, dass sich die Sondenkerne weniger als 100 nm bzw. 70 nm von der Oberfläche entfernt befinden sollten.

Zum Ausheilen der Implantationsschäden werden die Proben in der RTA unter N<sub>2</sub>-Fluss für 2 min auf 1273 K geheizt. Dabei wird die Oberfläche der Probe mit einem zweiten Stück GaN als „proximity cap“ abgedeckt. In Abb. 7.5 ist ein unmittelbar nach der Implantation und ein nach dem Ausheilvorgang gemessenes PAC-Spektrum dargestellt. Ist das Spektrum ursprünglich stark gedämpft, zeigt sich nach dem Annealing ein stark ausgeprägter Anteil mit  $\nu_q \approx 5,4$  MHz, welche einkristallinem GaN zugeordnet werden kann [Kess11].

Vor der Oxidation werden die Proben für drei Minuten in verdünnter Salzsäure nassgeätzt (1:1 Verhältnis von HCl zu destilliertem Wasser). Dies entfernt das nativ an der Oberfläche von GaN vorhandene Oxid und ermöglicht dadurch erst ein kontrolliertes Oxidwachstum [Weng11]. Dabei werden freie Stickstoffbindungen an der Oberfläche durch Chloratome der Säure abgeschlossen, was bei vollständiger Bedeckung eine weitere Oxidation bei Raumtemperatur verhindert. Da diese Bindungen bei Temperaturen oberhalb 1073 K aufbrechen und das Chlor vollständig desorbiert [King98], die Oxidation aber bei deutlich höheren Temperaturen stattfindet, sollte dies keinen Einfluss auf die Oxidation haben. Da der Ätzvorgang ohne weitere Hilfsmittel bei Raumtemperatur stattfindet, ist ein Abtragen des Nitrides durch die Salzsäure nicht zu erwarten. So geben z.B. Zhuang et. al. bei 348 K eine Abtragerate von 0 nm/min an [Zhua05]. Nach dem Ätzen zeigte



**Abbildung 7.4.: SRIM-Simulation zur Ionenimplantation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Eindringtiefe von Indium und Hafnium bei einer Implantationsenergie von 160 keV. Dargestellt ist die Anzahl der bei einer gegebenen Eindringtiefe vorhandenen Kerne als Histogramm (linke Ordinate). Die durchgezogene schwarze Linie zeigt, wieviel Prozent der Kerne höchstens bis zu dieser Tiefe gelangt sind (rechte Ordinate). Die gestrichelte Linie zeigt den Schwerpunkt der Verteilung an.



**Abbildung 7.5.: Annealing von GaN.**  $R(t)$  für GaN unmittelbar nach der Implantation und nach einem zweiminütigen Ausheilschritt in der RTA bei 1273 K.

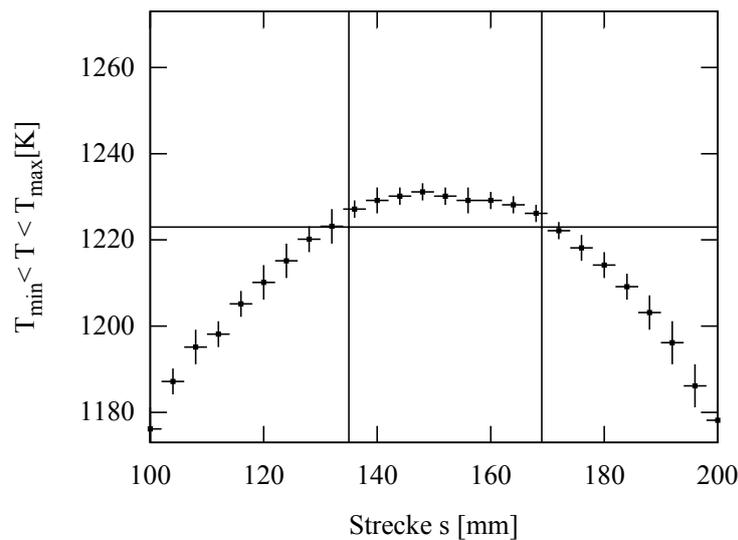


**Abbildung 7.6.: Einseitig geöffnetes Quarzschiffchen zur Oxidation von GaN an Raumluft.**

die Salzsäurelösung bei den meisten Durchführungen keine nachweisbare Aktivität, nur in einem Fall wurde eine Aktivität von ca. 30 Ereignissen pro Sekunde gemessen. Dies gibt einen zusätzlichen Hinweis, dass dieser Vorgang tatsächlich das Nitrid unberührt lässt und nur etwaig nach der Implantation an der Oberfläche verbleibendes Indium abwäscht.

Die Oxidation der Proben findet in einem Rohrfen der Firma Carbolite unter Raumluft statt. Die Probe wird dazu in ein geöffnetes Quarzschiffchen (Abb. 7.6) gelegt, welches nach Erreichen der Temperatur von ca. 1223 K in die Mitte des Ofenrohres geschoben und nach einer vorgegebenen Zeit bei dieser Temperatur wieder entfernt wird. Am Aufheiz- und Abkühlvorgang des Ofenrohres nehmen die Proben daher nicht teil, die Temperaturänderungen geschehen abrupt.

Abb. 7.7 zeigt die Temperaturverteilung in der Mitte des ca. 30 cm langen Ofens. Der Bereich, in welchem sich die Probe während der Oxidationsschritte befindet, zeigt an der heißesten Stelle eine Temperatur von 1231(3) K und einen geringen lateralen Temperaturgradienten. Die automatisierte Regelung des Ofens regelt die Temperatur nun nicht exakt, sondern zeigt ein Über- und Untersteuern. Die Extremalwerte, die dabei erreicht



**Abbildung 7.7.:** Temperaturverteilung im zur Oxidation verwendeten Rohrfen. In dieser Darstellung entspricht  $s = 150$  mm der Mitte des Ofens. Die Probe befindet sich zu jedem Oxidationsschritt innerhalb des gekennzeichneten Bereichs, bei einer Ofentemperatur zwischen 1223 K und 1232 K. Die eingezeichneten horizontalen Fehlerbalken entsprechen dabei den Unsicherheiten der Positionierung des verwendeten Thermoelementes. Die eingezeichneten vertikalen Balken hingegen entsprechen den zeitlichen Schwankungen der Temperatur an diesem Punkt und zeigen den während der Messung minimal und maximal erreichten Wert an.

werden, sind als vertikale Balken in der Abbildung dargestellt. In einem Bereich von ca. 1,5 cm um die heißeste Stelle sollten auch in Anbetracht der Schwankungen Temperaturen von 1223 K nicht unterschritten werden. In diesem Bereich befinden sich die Proben während der Oxidationsvorgänge. Im Weiteren soll der Einfachheit halber von einer Oxidationstemperatur von 1223 K ausgegangen werden.

Bis zu diesem Punkt werden alle im Folgenden untersuchten Proben gleich behandelt. Die Oxidationsdauer der Indium-implantierten Proben beträgt zwar immer insgesamt 80 min, teils wird diese Zeit allerdings nur schrittweise erreicht, wobei dann nach jedem Oxidationsschritt ein PAC-Spektrum aufgenommen wird. Die Details der Oxidation und die genauen Umstände der Messungen sind dann jedem Unterkapitel vorangestellt.

In Kap. 7.5.1 werden mit einer weiteren Probe im Anschluss eines einmaligen Oxidationsvorgangs von 80 min Messungen bei Temperaturen bis 973 K durchgeführt. Zur Überprüfung, ob es sich beim temperaturabhängigen Verhalten um strukturelle Änderungen oder reversible Änderungen handelt, werden hierbei Messungen bei auf- und absteigenden Temperaturen durchgeführt.

In Kap. 7.5.2 werden dann mit einer weiteren Probe nach einmaliger Oxidation von 80 min Messungen bei tiefen Temperaturen bis ca. 18,5 K durchgeführt. Da diese Mes-

sungen an einer anderen PAC-Anlage gemessen werden, wurden hier auch Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt um eine Vergleichbarkeit der beiden Messreihen zu erzielen.

Abschließend sind sowohl die Untersuchungen zum Oxidationsverlauf als auch die Messungen bei hohen Temperaturen in Kap. 7.5.3 mit der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  erneut durchgeführt worden. Dies ermöglicht es, den Einfluss der Sonden auf die jeweiligen Messungen zu betrachten, insbesondere in Hinblick darauf, welche Hyperfeinwechselwirkungen des Indiums dynamischen Wechselwirkungen zuzuordnen ist.

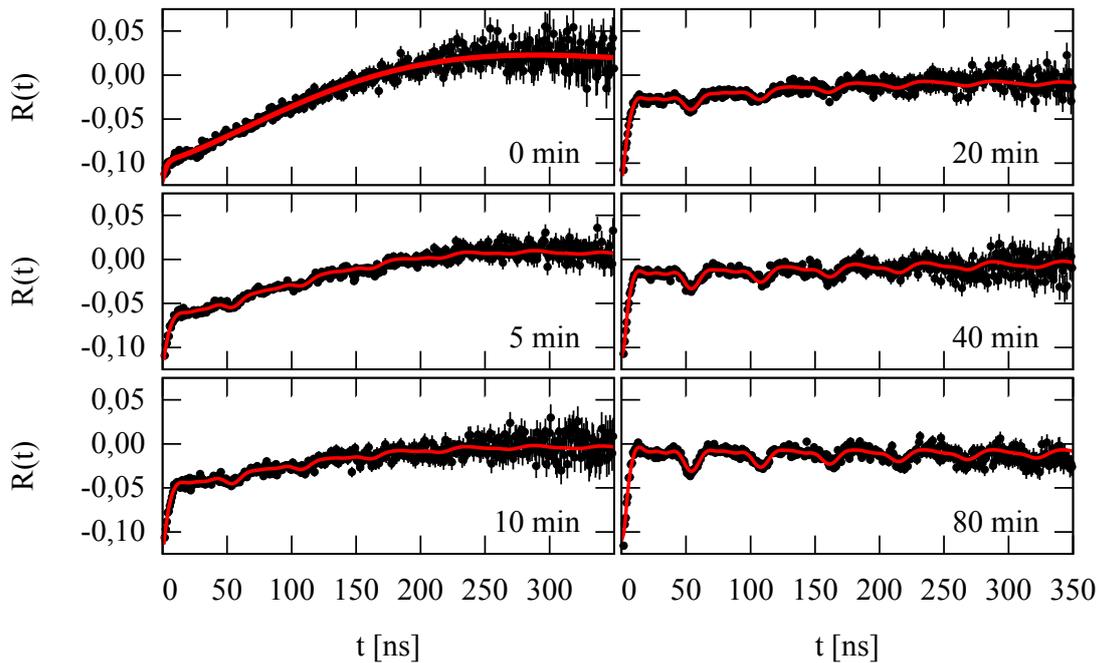
## 7.4. Oxidationsverhalten von undotiertem GaN

In den Kapiteln 7.4.1 und 7.4.3 wird der zeitliche Verlauf der Oxidation untersucht. Hierzu werden mehrere Oxidationsschritte von jeweils 5 min Dauer, bis zu einer Gesamtlänge von 80 min (Probe 1 mit  $^{111}\text{Cd}$ ), bzw. 70 min (Probe 4 mit  $^{181}\text{Ta}$ ), durchgeführt. Die Ergebnisse hiervon werden in Kap. 7.4.2 mit anderen Proben und abweichenden Oxidationszyklen verglichen, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Dieser Abschnitt dient im Wesentlichen der Kontrolle, ob die Ergebnisse der Messungen unter vergleichbaren Bedingungen als genügend reproduzierbar eingestuft werden können.

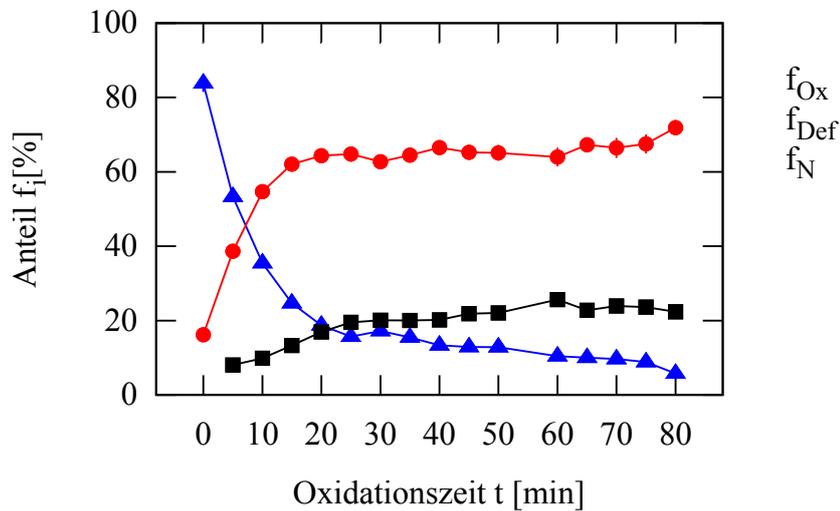
### 7.4.1. Schrittweise Oxidation mit der Sonde $^{111}\text{Cd}$

Nach dem Ausheilen der Implantationsschäden kann das Spektrum mit zwei Wechselwirkungen angepasst werden. 84(3) % der Sonden zeigen dabei einen EFG  $\text{HFI}_\text{N}$  der Indium auf ungestörten substitutionellen Ga-Gitterplätzen zugeordnet werden kann [Kess11]. Die Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{\text{qN}}$  ergibt sich hier zu 5,4(1) MHz mit einer Dämpfung von  $\delta_\text{N} = 51(1)$  %. Die Asymmetrie von  $\eta_\text{N} = 0$  bleibt bei dieser Komponente über die gesamte Messreihe unverändert. Da es sich bei dem verwendeten GaN um eine in c-Richtung gewachsene einkristalline Schicht handelt, muss dieser Anteil in den Fits entsprechend einkristallin behandelt werden.

Die  $R(t)$ -Spektren aller Messungen dieses Experiments findet sich in Abb. 7.8 und die dazugehörigen Fitparameter sind in Abb. 7.9 gegen die Oxidationsdauer  $t$  dargestellt. Drei Wechselwirkungen werden benötigt, um alle Spektren der Messreihe anzupassen, wobei zwei ( $\text{HFI}_\text{N}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ ) bereits nach dem Tempern vorhanden sind und eine dritte ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ ) im Laufe der Oxidation hinzukommt. Der prompte Beitrag der LSO-Szintillatoren lässt sich bei der  $R(t)$ -Berechnung nicht vollständig eliminieren und äußert sich in Werten teils deutlich jenseits der erwarteten, effektiven Anisotropie. Daher können in den Fits die ersten 3 ns der Spektren nicht berücksichtigt werden. Es sei erwähnt, dass



**Abbildung 7.8.: Oxidationsverhalten von GaN mit  $^{111}\text{Cd}$ : Spektren.** Die größten Änderungen in den Spektren sind innerhalb der ersten Oxidationsschritte zu erkennen. Nach 30 min zeigen sich nur noch minimale Unterschiede. Alle Spektren dieser Messreihe finden sich im Anhang auf Seite 220.



**Abbildung 7.9.: Oxidationsverhalten von GaN mit  $^{111}\text{Cd}$ : Sondenanteile.** Dargestellt sind die Sondenanteile  $f_i$  der Wechselwirkungen bei schrittweiser Oxidation von GaN. Die Messungen fanden im Anschluss an je 5 min Oxidation bei Raumtemperatur statt. Eine Darstellung der übrigen Fitparameter findet sich im Anhang auf Seite 219.

der fehlende Datensatz bei einer Oxidationszeit von 55 min darauf zurückzuführen ist, dass das Speichern der Messdaten nicht erfolgreich war, die Oxidation aber auch hier in 5-Minuten-Schritten durchgeführt wurde.

Weitere 16(1)% ( $f_{\text{Def1}}$ ) der Sonden erfahren schon nach dem Tempern eine starke, gedämpfte und polykristalline Wechselwirkung, welche das Spektrum in ca. den ersten 25 ns beeinflusst und eine starke Absenkung der Anisotropie verantwortet.

Unmittelbar nach dem ersten Oxidationsschritt erscheint bei einem Anteil von  $f_{\text{Ox}} \approx 8\%$  der Sonden die oben erwähnte dritte, auch polykristalline Wechselwirkung in den Spektren. Diese läßt sich als gedämpfte Oszillation auf der noch deutlichen Wechselwirkung im Nitrid erkennen und zeigt eine wesentlich höhere Frequenz von  $\nu_{\text{qOx}} = 122,0(6)$  MHz. Die Asymmetrie wird hierbei zu  $\eta_{\text{Ox}} = 0,17(2)$  angepasst, die Dämpfung entspricht in etwa einem  $\delta_{\text{Ox}}$  von 2,6(4)%. Anhand dieser Charakteristika kann diese Komponente dem während des Erhitzens gebildeten Oxid zugeordnet werden (vgl. Tab. 7.3).

Bei den folgenden Oxidationsschritten zeigt sich ein kontinuierlicher Rückgang der Nitridumgebung, welcher bis zu einer Oxidationszeit von 30 min mit einem exponentiellen Verlauf angenähert werden kann. Danach fällt der Anteil bis  $t = 80$  min auf 6% ab. Die mit dem Nitrid assoziierte Frequenz  $\nu_{\text{qN}}$  bleibt bis  $t = 25$  min im Bereich von 5,0 – 5,5 MHz bei Dämpfungen von  $\delta_{\text{N}} = 50 - 65$  %. Bei höheren Zeiten zeigt sich zwar eine fallende Tendenz für  $\nu_{\text{qN}}$  und eine stark steigende in  $\delta_{\text{N}}$ , durch das Zusammenspiel einer immer stärker gedämpften geringen Frequenz immer kleineren Anteils, kann auch die dazugehörige Frequenz nicht sicher im Fit angepasst werden; dafür besteht eine zu große Kreuzkorrelation zwischen der gefundenen Frequenz und der Dämpfung. Daher kann aus den Anpassungswerten von  $\nu_{\text{qN}}$  zu hohen Zeiten nicht mehr eindeutig geschlossen werden, dass es sich dabei noch um Sonden in Nitridumgebung handelt. Der tatsächliche Beitrag dieser Wechselwirkung zum Spektrum äußert sich dann nur in einem stark gedämpften Abfall, ähnlich dem exponentiellen Abfall der Anisotropie einer dynamischen Wechselwirkung. Trotz dieser Unsicherheit soll diese im Folgenden weiterhin ihre Bezeichnung  $\text{HFI}_{\text{N}}$  beibehalten.

Gleichzeitig nehmen die beiden anderen Wechselwirkungen zu. Zwar ist die zeitliche Oszillation der Spektren nur durch den geringen Anteil der Sonden in differenzierbarer Oxidumgebung gegeben, der Großteil der Sonden erfahren aber eine stark gestörte und gedämpfte Wechselwirkung, welche eine Reduktion der Anisotropie, also der Amplitude des Gesamtspektrums, bewirkt.

$\text{HFI}_{\text{Def1}}$  erreicht dabei ab  $t = 40$  min einen Anteil von ca.  $f_{\text{Def1}} \geq 60\%$ . Sobald dieser Anteil erreicht ist, stabilisieren sich die angepassten Werte von  $\nu_{\text{qDef1}}$  um 162(10) MHz,  $\eta_{\text{Def1}}$  bleibt konstant bei 0,35 und  $\delta_{\text{Def1}}$  um 84(10) %.

Im gleichen Zeitrahmen wie die dynamische Wechselwirkung steigt die Oxidwechselwirkung nur auf  $f_{iO_x} = 22 - 24\%$ .  $\nu_{QO_x}$  des Oxids ändert sich über die Oxidationszeit kaum und bleibt im Mittel bei 123,9(4) MHz. Genauso kann, nach einer kleinen Reduktion nach  $t = 10$  min, der Wert von  $\eta_{O_x}$  bei 0,12(2) sowie über alle Messungen auch der Wert von  $\delta_{O_x}$  bei 3,0(3) % als nahezu konstant angesehen werden.

Zusammenfassend finden sich drei verschiedene Wechselwirkungen in den Spektren der Messreihe wieder: Eine Wechselwirkung mit geringer Frequenz und einem axialsymmetrischen Feldgradienten, entspricht <sup>111</sup>In auf substitutionellen Ga-Gitterplätzen. Der Anteil der Sonden in dieser Umgebung nimmt dabei mit steigender Oxidationszeit ab. Die zweite zeigt entsprechend eine Zunahme des Anteiles mit der Zeit und eine Wechselwirkungsfrequenz im Bereich von 123,9(4) MHz mit geringer Asymmetrie und Dämpfung. Eine dritte Wechselwirkung äußert sich ausschließlich in einer Absenkung der Anisotropie.

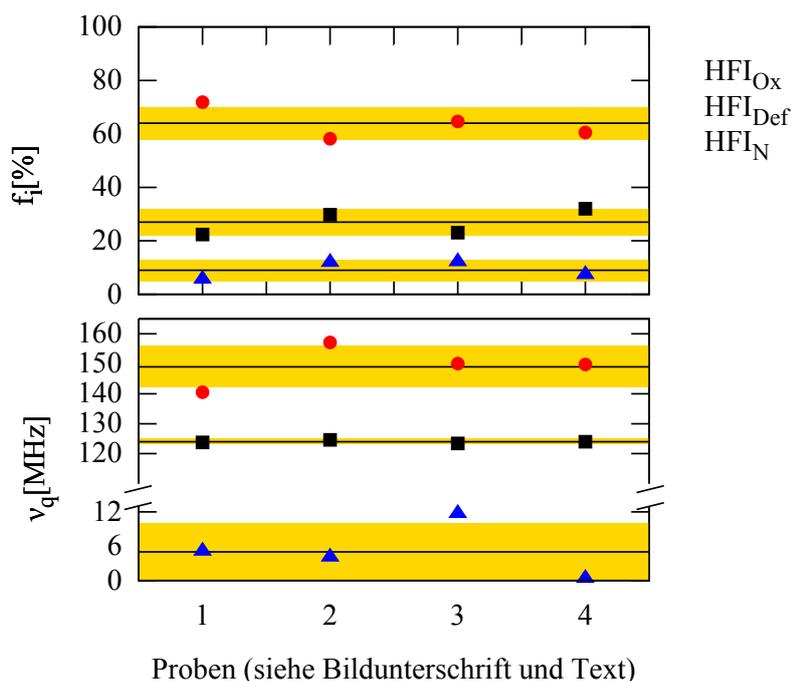
### 7.4.2. Reproduzierbarkeit der Oxidation

Für die Messungen in diesem Kapitel werden mehrere Proben verwendet, welche alle die gleiche Probenpräparation durchlaufen. Erst ab der Oxidation der Proben und den etwaig daran anknüpfenden Messungen treten Unterschiede auf. An dieser Stelle soll daher ein Vergleich des Ergebnisses nach Oxidation aller vermessenen Proben gezogen werden. Vorrangig soll hier die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Oxidation an Raumluft, und dadurch unter schwankenden Bedingungen, geklärt werden.

Die Auswerteparameter  $f_i$  und  $\nu_q$  finden sich in Abb. 7.10. Auf eine Darstellung der Spektren oder der Parameter  $\eta$  und  $\delta$  wird verzichtet, da drei von vier an anderer Stelle bereits in diesem Kapitel gezeigt werden.

An Probe (1) wurde bereits im vorherigen Kapitel 7.4.1 der Verlauf der Oxidation durch Behandlung in 5-Minuten-Intervallen untersucht. Die temperaturabhängigen Messungen in Kap. 7.5 werden an Probe (2) durchgeführt, mit welcher die Oxidation nicht stufenweise, sondern in einem einzigen 80-minütigen Schritt durchgeführt wurde. Eine zweite Ofenmessreihe und Messungen bei tiefen Temperaturen (Kap. 7.5.2) werden mit einer, auch in einem einmaligen Schritt oxidierten, Probe (3) durchgeführt. Eine vierte Probe (4), welche in dieser Arbeit nicht weiter verwendet wird, wurde in vier je zwanzigminütigen Schritten oxidiert. Zum Vergleich mit den soeben gezeigten Messungen soll auch das Ergebnis dieser Behandlung hier beschrieben werden.

Alle Oxide lassen sich mit ausschließlich drei Wechselwirkungen beschreiben, welche im Wesentlichen den bereits bekannten entsprechen. Dabei zeigt sich  $HFI_{O_x}$  besonders ausgeprägt. Die dazugehörige Frequenz schwankt kaum (123,9(6) MHz), genauso  $\eta_{O_x}$  (0,12(1)) und  $\delta_{O_x}$  (2,3(6) %). Allerdings zeigen sich nur zwischen 22 % und 32 % der Sonden in dieser Umgebung; statistisch 27(5) %.



**Abbildung 7.10.: Oxidationsverhalten von GaN mit  $^{111}\text{Cd}$ : Reproduzierbarkeit.** Sondenanteile  $f_i$  und Frequenzen  $\nu_q$  der Oxidation von GaN zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Dargestellt sind die Parametersätze vier verschiedener Proben nach jeweils insgesamt 80 min Oxidationsdauer. Die Proben 1 und 4 wurden dabei schrittweise in Intervallen von 5 bzw. 20 Minuten behandelt; mit den Proben 2 und 3 wurde nur ein einmaliger Oxidationsschritt durchgeführt. Die schwarzen Linien und gelb hinterlegten Bereiche geben dabei die Mittelwerte und Standardabweichungen über die Proben wieder.

Auch die Anteile  $f_{Def1}$  und  $f_N$  zeigen eine entsprechende Schwankung mit Werten um 64(6) % bzw. 9(4) %. Die dynamische Wechselwirkung zeigt mit  $\nu_{q,Def1}$  um 149(7) MHz und  $\delta_{Def1}$  um 60(18) % immerhin Werte in der gleichen Größenordnung. Mit Werten zwischen 0,35 und 0,88 lässt sich der Asymmetrieparameter  $\eta_{Def1}$  aber nicht festlegen.  $HFI_N$  zeigt mit Frequenzen zwischen 0,4 MHz und 11,8 MHz und  $\delta_N$  zwischen 122 % und 466 % große Diskrepanzen. Lediglich  $\eta_N$  zeigt in allen Fällen, dass die Wechselwirkung axialsymmetrisch ist.

Zusammenfassend sind die Parameter  $\nu_{q,Ox}$ ,  $\eta_{Ox}$  und  $\delta_{Ox}$  der Oxidwechselwirkung verlässliche, von der Probe scheinbar unabhängige Größen, welche eine solide Grundlage für anschließende und vergleichbare Messungen bieten sollten. Die Sondenanteile der drei Wechselwirkungen liegen in allen Messungen zumindest in der gleichen Größenordnung. Generell lässt sich den Ergebnissen kein Zusammenhang zwischen dem Status der Probe nach der Oxidation und der Art und Weise der Oxidation erkennen.

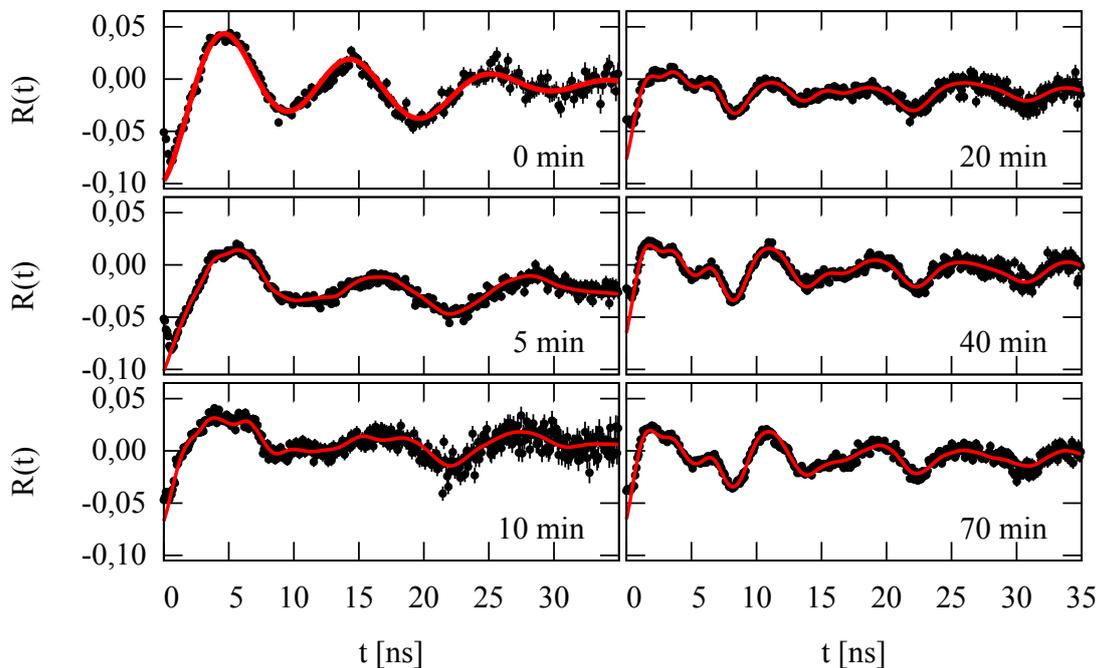
Die auftretenden Schwankungen werden vermutlich von externen, bei der Oxidation

schwankenden Größen, gegeben. Da Parameter wie Luftdruck und Luftfeuchtigkeit bei den Messungen nicht erfasst wurden, lassen sich hier nur schwer Aussagen treffen. Wie bereits in Kap. 7.2 erwähnt, zeigt insbesondere die Studie von Reading et. al. [Read99] eine starke Abhängigkeit der Oxidationsrate von der Luftfeuchtigkeit.

### 7.4.3. Schrittweise Oxidation mit der Sonde $^{181}\text{Ta}$

Unterliegen die beobachteten Wechselwirkungen während der Oxidation des GaN einer dynamischen Wechselwirkung aufgrund des Elektroneneinfangs des  $^{111}\text{In}$ , so sollte dieser Einfluss bei Messungen an der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  nicht mehr beobachtet werden. Daher wird die schrittweise Oxidation ein weiteres Mal mit dieser Sonde durchgeführt. Aufgrund der mit 42,4 Tagen deutlich höheren Halbwertszeit des  $^{181}\text{Hf}$ , kann anders als bei den Indium-implantierten Proben, sowohl die schrittweise Oxidation als auch die temperaturabhängigen Messungen in Kap. 7.5.3 mit nur einer Probe durchgeführt werden.

PAC-Messungen werden nach jeweils fünf Minuten bei 1273 K im Rohrofen an Raumluft durchgeführt. Eine Auswahl der Spektren zeigt Abb. 7.11, die Anteile der gefundenen Wechselwirkungen sind gegen die Oxidationszeit in Abb. 7.12 aufgetragen. Alle Spek-



**Abbildung 7.11.: Oxidationsverhalten von GaN mit  $^{181}\text{Ta}$ : Spektren.** Die größten Änderungen in den Spektren sind innerhalb der ersten Oxidationsschritte zu erkennen. Nach 30 min zeigen sich nur noch minimale Unterschiede. Alle Spektren dieser Messreihe sind im Anhang auf Seite 221 dargestellt.

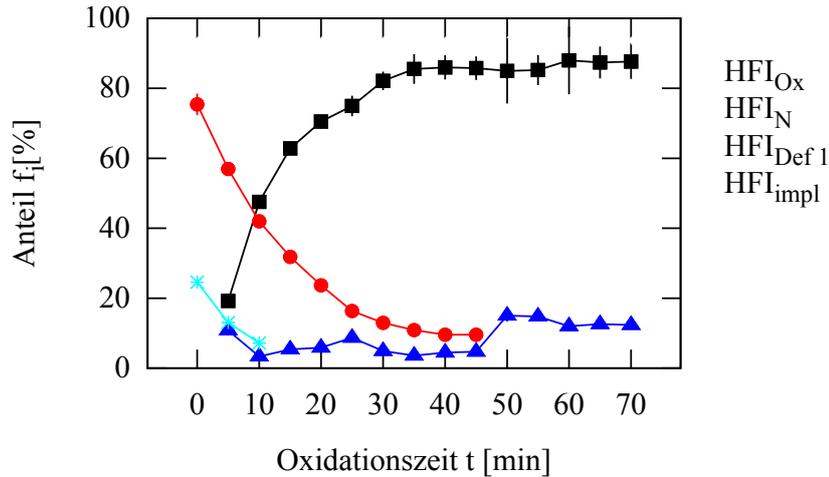
tren sind im Anhang auf Seite 221 und alle Parameter der Anpassung auf Seite 222 dargestellt.

Bei allen Messungen dieser Messreihe führt eine Störung in der Signalverarbeitung der PAC-Anlage dazu, dass zwei der zwölf Einzelspektren (entsprechend zwei nicht-korrelierten Detektorkombinationen) für die Berechnung der  $R(t)$ -Funktionen nicht verwendbar sind. Neben einer leichten Reduktion der Statistik führt dies vor allem dazu, dass die  $R(t)$ -Funktionen eine Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Werten erfahren, welche nicht aus einer Fehljustage der Probe stammen. Diese Verschiebung kann durch Anpassung einer zusätzlichen additiven Konstante ausgeglichen werden. In den Abbildungen sind die Spektren bereits um diese additive Konstante korrigiert dargestellt. Die Messungen werden mit LSO-Szintillatoren durchgeführt; durch die zwei zur Berechnung fehlenden Einzelspektren gleichen sich deren Prompts nicht vollständig aus, weshalb die Spektren innerhalb der ersten Kanäle teils Fragmente der  $R(t)$ -Berechnung zeigen. Diese werden in der Anpassung nicht berücksichtigt.

Wie am Beispiel der Messung nach dem Annealing in Abb. 7.11 zu erkennen ist, liegt der Wert der Anisotropie im Experiment deutlich geringer als der erwartete Wert von ca. 0,2. In allen Spektren dieser Messreihe musste daher ein weiterer Korrekturfaktor in Form eines multiplikativen Faktors von ca. 0,51 verwendet werden, der die theoretischen Störfunktionen auf die Größe der tatsächlichen Messungen skaliert. Ein solcher Korrekturfaktor zeigt sich meist dann, wenn ein bestimmter Anteil der Sonden in amorpher Umgebung vorliegen. Dieser Effekt wird auch beobachtet, wenn eine hohe Verunreinigung des Implantationsstrahls mit stabilem Hafnium der benachbarten Massenzahl 180 vorliegt. Diese Verunreinigungen sorgen dann für einen rapiden Abfall der Anisotropie innerhalb der ersten Kanäle. Dieser Abfall ist wegen des Einflusses der Lu-Prompts in den Spektren nicht auszumachen. Da die Reduktion der Amplitude bei allen am gleichen Tag implantierten Proben anderer Experimentatoren auftritt, ist von diesem Fall auszugehen. Es tragen also nur ca. 51 % der Sonden zu den  $R(t)$ -Spektren bei, während die übrigen 49 % implantationsbedingt eine hier nicht detektierbare, sehr starke, uneinheitliche Wechselwirkung erfahren. Alle folgenden Angaben beziehen sich bei den Messungen an  $^{181}\text{Ta}$  daher immer auf diese sichtbaren 51 % der Sonden.

Wie bereits in den Abbildungen zu erkennen ist, geschehen die signifikanten Änderungen an den Spektren in den ersten 30 Minuten der Oxidation. Auch in der Auswertung der Spektren können nach 50 min nur noch geringfügige Änderungen festgestellt werden; diese Messreihe wurde daher bereits nach einer Gesamtoxidationsdauer von 70 Minuten abgebrochen.

Nach dem Annealing unterliegen die Sonden zwei Wechselwirkungen mit einem Anteil von ca. 75(3) % und 25(1) %. Die dominierende Wechselwirkung ( $\text{HFI}_N$ ) zeigt eine Frequenz  $\nu_{qN}$  von 329(4) MHz bei einer Asymmetrie  $\eta_N = 0$  und einer Dämpfung  $\delta_N = 9,0(2)$  %.



**Abbildung 7.12.: Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>181</sup>Ta: Sondenanteile.** Die Messungen finden im Anschluss an je 5 min Oxidation bei Raumtemperatur statt. Eine Darstellung der übrigen Fitparameter findet sich im Anhang auf Seite 222.

Im Vergleich mit der Literatur [Lore02, Bart99] kann diese Wechselwirkung als <sup>181</sup>Ta-Sonden auf substitutionellen Gallium-Gitterplätzen im Nitrid angesehen werden. Dies wird durch die Axialsymmetrie dieser Wechselwirkung bestärkt.

Die zweite Wechselwirkung (HFI<sub>Impl</sub>) zeigt zu Beginn ein  $\nu_{q\text{ impl}}$  von 264(10) MHz bei  $\eta_{\text{impl}} = 0,86(8)$  und  $\delta_{\text{impl}} = 31(3)$  %. Zwar findet sich in der Literatur neben der substitutionellen Gitterfrequenz immer eine zweite Defektfrequenz, diese liegt aber in der Größenordnung zwischen 900 – 1400 MHz und ist daher nicht mit der hier vorhandenen vergleichbar. Einen Hinweis auf die Herkunft dieser Wechselwirkung gibt deren Verlauf nach den weiteren Oxidationsschritten. So reduziert sich  $\delta_{\text{impl}}$  bereits nach der ersten fünfminütigen Behandlung auf 1,7(3) % bei gleichzeitiger Reduktion des Sondenanteils  $f_{\text{impl}}$  auf nur 13(1) %. Nach einem weiteren Schritt setzt sich diese Tendenz fort und nach insgesamt 15 min bei hoher Temperatur ist diese Wechselwirkung in den Spektren nicht mehr aufzufinden. Aus dem Verlauf kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um Implantationsdefekte handelt, die erst nach längerem Annealing in Form der Temperaturbehandlung im Rohröfen vollständig ausheilen. Diese Wechselwirkung soll daher nicht weiter betrachtet werden.

Nach dem ersten Oxidationsschritt sind zwei weitere Wechselwirkungen notwendig, um die Spektren zu beschreiben, wovon eine (HFI<sub>Ox</sub>) der Wechselwirkung mit <sup>181</sup>Ta auf Ga<sub>II</sub>-Plätzen im Oxid entspricht (vgl. Tab. 7.3). Diese wirkt zu Beginn auf 19,2(6) % der Sondenkerne und zeigt eine Frequenz von  $\nu_{q\text{ Ox}} = 732(12)$  MHz, eine deutliche Asymmetrie des EFG von  $\eta_{\text{Ox}} = 0,49(1)$  und eine Dämpfung von  $\delta_{\text{Ox}} = 9,7(6)$  %. Eine weitere Wechselwirkung (HFI<sub>Def1</sub>), bei 10,8(4) % der Sonden sichtbar, äußert sich maßgeblich in den ersten Nanosekunden des Spektrums. Die dazugehörige Frequenz  $\nu_{q\text{ Def1}}$  wird hier mit 1334(30) MHz angepasst. Diese Wechselwirkung zeigt einen stark asymmetrischen

EFG mit  $\eta_{\text{Def1}} = 0,86(1)$  und einer Dämpfung von  $\delta_{\text{Def1}} = 11(2)$  %. Damit läge diese Wechselwirkung in der Größenordnung dessen, was im Vergleich mit den Ergebnissen in der Literatur bereits nach dem Annealing als Defekt im Nitrid erwartet gewesen wäre [Bart99, Alve99].

Bei Betrachtung aller Parameter (Seite 222 im Anhang) können drei Zeitbereiche unterschieden werden. Zur besseren Übersicht sind diese in Tabelle 7.2 sortiert nach Wechselwirkungen zusammengefasst.

Mit zunehmender Oxidationszeit zeigt sich wie erwartet ein Rückgang von  $\text{HFI}_{\text{N}}$  und gleichzeitig ein starker Anstieg des Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$  in Oxidumgebung. Diese Tendenz hält bis zu einer Oxidationszeit von  $t = 30$  min an.

In den anschliessenden Messungen von  $t = 35$  min bis 45 min erfährt die dem Nitrid zugeordnete Wechselwirkung strukturelle Änderungen. Neben einem Anstieg von  $\nu_{\text{qN}}$  (entsprechend der Stärke des EFG) auf Werte jenseits des nach dem Annealing gefundenen, ist es vor allem die starke Abweichung von der Axialsymmetrie welche impliziert, dass hier nicht mehr die ursprüngliche Umgebung vorliegt. Dieser Übergang geschieht nicht sprunghaft, sondern zeigt eine stetige Tendenz.

Ww.	Zeitbereich [min]	$f_i$ [%]	$\nu_Q$ [MHz]	$\eta$	$\delta$ [%]
$\text{HFI}_{\text{N}}$	0 - 30	75 $\rightarrow$ 13	329(4)	0	10(2)
	35 - 45	11 $\rightarrow$ 10	302(9) $t \geq 5$ min	0,19 $\rightarrow$ 0,59	
	> 45	Nicht mehr in den Spektren vorhanden			
$\text{HFI}_{\text{Ox}}$	0 - 30	0 $\rightarrow$ 82	743(9)	0,41(3)	7(2)
	35 - 45	86(2)			
	> 45				
$\text{HFI}_{\text{Def1}}$	0 - 30	6(3)	1310(28) [5-15 min]	0,95(6)	4(3)
	35 - 45		1207(31) [ $> 20$ min]		
	> 45	13(2)			

**Tabelle 7.2.: Zeitbereiche der Oxidation bei Messungen an der Sonde  $^{181}\text{Ta}$ .**

Die Aufteilung in die drei Zeitbereiche ist im Wesentlichen auf das Verhalten oder Verschwinden der dem Nitrid zugeordneten Wechselwirkung zurückzuführen. Die angegebenen Werte zeigen entweder klare Tendenzen auf (mit  $\rightarrow$  angegeben), oder stellen die Angabe von Mittelwert und Standardabweichung in den Bereichen dar. Zur besseren Klarstellung, dass Werte über mehrere dieser Zeitbereiche als gleich angesehen werden können, sind diese grau hinterlegt. Besonderheiten stellen dabei die Wechselwirkungsfrequenzen  $\nu_{\text{qN}}$  und  $\nu_{\text{qDef1}}$  dar, welche nach wenigen Oxidationsschritten einen sprunghaften Rückgang zeigen.

Nach 45 min ist diese Wechselwirkung nicht mehr in den Spektren wiederzufinden. Stattdessen zeigen sich nun deutlich mehr Sonden in  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$ , welche nun auch eine deutlich höhere Dämpfung als zuvor erfährt. Möglicherweise erfahren die Sonden, welche vormals in der modifizierten Nitridumgebung lagen, nun diese Defektumgebung. Da die strukturellen Änderungen allerdings vormals fließend waren, müsste hier eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Umgebungen vorliegen, was angesichts der stark unterschiedlichen EFG-Stärken nicht zu erwarten ist.

#### 7.4.4. Diskussion

##### Sonden in Nitridumgebung

In der Arbeitsgruppe Vianden wurden die Hyperfeinwechselwirkungen in GaN und anderen Nitridhalbleitern intensiv untersucht. Dabei werden zusätzlich zu Messungen unter Randbedingungen wie z.B. Dotierungseffekten auch Vergleichsmessungen im unbehandelten Material durchgeführt.

Aus RBS/Channeling-Messungen ist bekannt, dass nach der Implantation 90- 95 % der <sup>111</sup>In-Kerne auf einem substitutionellen Gallium-Gitterplatz sitzen. In gleicher Größenordnung nehmen die <sup>181</sup>Hf-Kerne substitutionelle Gitterplätze ein [Lore02, Alve99] .

Die PAC-Messungen mit der Sonde <sup>111</sup>In zeigen nach dem Annealing einen Anteil von meist nur 60-65% [Kess11, Simo11, Lore07, Penn07, Lore02]. Bei Ch. Karrasch [Karr11] oder den Messungen in dieser Arbeit, befinden sich 80% oder mehr der Sondenkerne nach dem Annealing in der ungestörten Nitridumgebung. Zwar ließe sich die Vermutung anstellen, dass dieser erhöhte Anteil der in den vergangenen Jahren gestiegenen Kristallqualität geschuldet ist. Bei R. Simon [Simo11] zeigte jedoch eine Dotierung mit Silizium gerade den Effekt, den Gitteranteil auf über 80% anheben zu können, da Silizium eine lokale Falle für Stickstoffleerstellen in GaN darstellen könnte.

Die Sondenumgebung um <sup>111</sup>In in undotiertem GaN zeigt im Mittel eine gedämpfte Wechselwirkungsfrequenz von 6,3(1) MHz [Kess11] und verschwindender Asymmetrie. Die Richtung des EFG zeigt mit positivem Vorzeichen entlang der c-Achse [Vale10, Germ10].  $\nu_{qN}$  ist bei den untersuchten Kristallen vom Substrat abhängig; so findet man den oben genannten Wert für GaN auf Saphir (Gitterfehlpassung +16 %), während GaN auf Silizium (Gitterfehlpassung -16 %) ein  $\nu_q$  von 8,3(1) MHz [Penn07] zeigt. Der Wert für freistehendes GaN liegt mit 6,9(1) MHz dazwischen [Schm07].

Der in dieser Arbeit gemessene Wert von  $\nu_{qN} = 5,4(1)$  MHz weicht stark von den genannten Werten ab und entspricht in etwa dem nach Ausheilschritten unter Vakuum ermittelten Wert [Penn07]. Durch die Zersetzung des Nitrids bei hohen Temperaturen

zeigt sich dort allerdings ein großer Defektanteil, so dass nur 49(1) % der Sonden in ungestörter Nitridumgebung vorliegen. Der hier vorliegende hohe Sondenanteil von 84(3) % in defektfreier Nitridumgebung spricht damit deutlich gegen eine Zersetzung der Probe.

Bei den Messungen mit der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  weicht  $\nu_{\text{qOx}}$  mit 329(4) MHz nur leicht von den Werten aus [Lore02] und [Bart99] ((334 – 340) MHz) ab.

Zusammenfassend wird die bekannte Wechselwirkung von  $^{111}\text{In}$  auf substitutionellen Ga-Gitterplätzen bei einem ungewöhnlich großen Anteil der Sondenkerne beobachtet. Eine in der Literatur beschriebene [Kess11, Bart99] zweite Wechselwirkung, welche an Indium koppelnden Stickstoffleerstellen zugeschrieben wird, taucht in den Spektren nicht, oder bei  $^{181}\text{Ta}$  erst zu späteren Messungen, auf. Möglicherweise wird die Absenkung der Anisotropie bei  $^{111}\text{In}$  zwar durch solche Leerstellen verursacht, zeigt sich hier aber nur überlagert mit einem weiteren Effekt.

### Sonden in Oxidumgebung

Während zu Galliumnitrid umfangreiche Messergebnisse vorliegen, finden sich nur wenige Veröffentlichungen zu PAC-Messungen an Galliumoxid. Die verwendeten Sonden beschränken sich dabei auf  $^{111}\text{In}$  [Pasq90, Pasq93] oder  $^{181}\text{Hf}$  [Shit97]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tab 7.3 wiedergegeben.

In den Arbeiten von Pasquevich et. al. [Pasq90, Pasq93] mit  $^{111}\text{Cd}$  kann nur eine Sondenumgebung der Oxidumgebung zugeordnet werden. Durch Vergleich mit Röntgenbeugungsuntersuchungen wird dies Cadmium auf einem oktahedral koordinierten Gallium-Gitterplatz ( $\text{Ga}_{\text{II}}$  in Abb.7.2) zugeordnet. Weitere Messungen mit dieser Sonde an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen [Pasq93] führen im Wesentlichen zum gleichen Ergebnis. Es kann aber zusätzlich die Richtung der EFG bestimmt werden. Dieser liegt auf  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Plätzen in der Ebene der a-c-Kristallachsen und zeigt nahezu einen Winkel von  $90^\circ$  zur a-Achse.

Dass bevorzugt der oktahedral-koordinierte der beiden möglichen Gallium-Gitterplätze ( $\text{Ga}_{\text{II}}$ ) von den Indiumsonden besetzt wird, erklären die Autoren mit dem größeren ionischen Radius des  $\text{In}^{3+}$  verglichen mit dem des Gallium und den größeren Ga-O-Bindungslängen um die  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Gitterplätze von ca.  $2\text{Å}$ , so dass ein Einbau auf  $\text{Ga}_{\text{I}}$ -Plätze nicht möglich und auch ein Einbau auf  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Plätze Gitterverzerrungen hervorruft. Dieser präferierte Einbau kann mit der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ , welche im Ladungszustand +4 auch einen größeren ionischen Radius als das native  $\text{Ga}^{+3}$  besitzt, bestätigt werden [Shit97].

Zum gleichen Ergebnis kommen Blanco et. al. [Blan05], nachdem Dichtefunktionalrechnungen keinen Unterschied der elektrostatischen Potentiale von Indium auf den beiden Galliumplätzen zeigten. Die Formationsenergie, welche benötigt wird, um ein Gallium ins Zwischengitter zu verschieben und den Platz durch ein Indium zu besetzen, berechnen

die Autoren bei den Ga<sub>II</sub>-Plätzen mit 2,1 eV ganze 2 eV niedriger als für Ga<sub>I</sub>-Plätze. Eine ähnliche Differenz ergibt sich beim Einbau von Zr<sup>+4</sup>, welches große chemische Ähnlichkeit und einen fast gleich großen ionischen Radius wie Hf<sup>+4</sup> zeigt.

Die Wechselwirkungen zeigen sich in den letzten Messungen zum Oxidationsverlauf nahe den aus der Literatur bekannten Werten, mit einer leichten Abweichung des Asymmetrieparameters bei <sup>111</sup>Cd. Wie in dieser Arbeit zeigen in [Pasq93] nur ein gutes Viertel der Cd-Sonden die Wechselwirkung HFI<sub>Ox</sub>. In [Shit97] wird der Anteil der Ta-Sonden auf Ga-Gitterplätzen mit ca. 30 % in der gleichen Größenordnung angegeben. Diese wird bei den hier vorliegenden Messungen auf den ersten Blick um ein Vielfaches überschritten, hier tragen allerdings nur 51 % der Kerne zu den Spektren bei.

Aus den Experimenten dieser Arbeit lassen sich nach Gl. 5.5 die  $V_{zz}$  der Sonden auf substitutionellen G<sub>II</sub>-Gitterplätzen berechnen. Für die Messungen mit <sup>111</sup>Cd wird dabei ein mittlerer Wert aus den vorliegenden vier Messungen bestimmt. Der Wert für <sup>181</sup>Ta folgt nur aus der Einzelmessung.

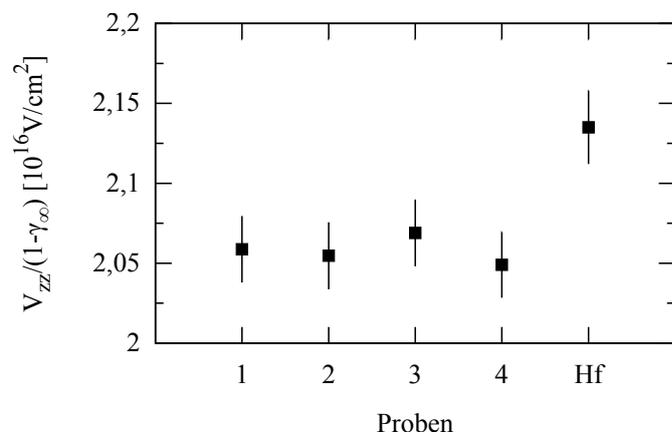
Damit ergeben sich folgende Werte:

$$V_{zz}(\text{Cd}) = 6,2(1) \cdot 10^{17} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2} \qquad V_{zz}(\text{Ta}) = 13,2(2) \cdot 10^{17} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$$

In vergleichbarer Sondenumgebung treten die beiden Werte mit einem Verhältnis von

Sonde	Ref.	$f_i$ [%]	$\nu_Q$ [MHz]	$\eta$	$\delta$ [%]
<sup>111</sup> In	[Pasq93]	26(1)	124,1(6)	0,17(2)	6(1)
		54(2)	145(5)	0,78(5)	46(4)
		13(1)	191(3)	0,53(4)	13(2)
	diese Arbeit	27(5)	123,9(6)	0,12(1)	2,3(6)
		64(6)	149(7)	0,35-0,88	60(18)
		9(4)	0,4-11,8	0	122-466
<sup>181</sup> Hf	[Shit97]	$f_1 \approx 30\%$	753(13)	0,40(1)	2(1)
		$100 - f_1$	834(32)	0	56(6)
	diese Arbeit	86(2)	743(9)	0,41(3)	7(2)
		13(2)	1207(31)	0,95(6)	18(4)

**Tabelle 7.3.: Übersicht über die Quadrupolwechselwirkungsparameter in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.** Angegeben sind alle aufgefundenen Wechselwirkungen. Die den Sonden auf substitutionellen Gitterplätzen in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeschriebenen  $\nu_q$  sind dabei grau hinterlegt. Die zu der vorliegenden Arbeit angegebenen Ergebnisse fassen dabei die in Kap. 7.4.2 und Kap. 7.4.3 gezeigten Ergebnisse zusammen und stellen daher jeweils mehrere Messungen dar.



**Abbildung 7.13: Oxidation von GaN:  $V_{zz}/(1-\gamma_\infty)$  auf  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Plätzen in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .** Berechnung der größten Diagonalkomponente  $V_{zz}$  des EFG auf substitutionellen  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Plätzen in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  normiert um den Sternheimer-Abschirmungsfaktor zu den Ergebnissen nach Oxidation an Luft. Die Bezeichnung der Proben entspricht dabei jener aus Kap. 7.4.2.

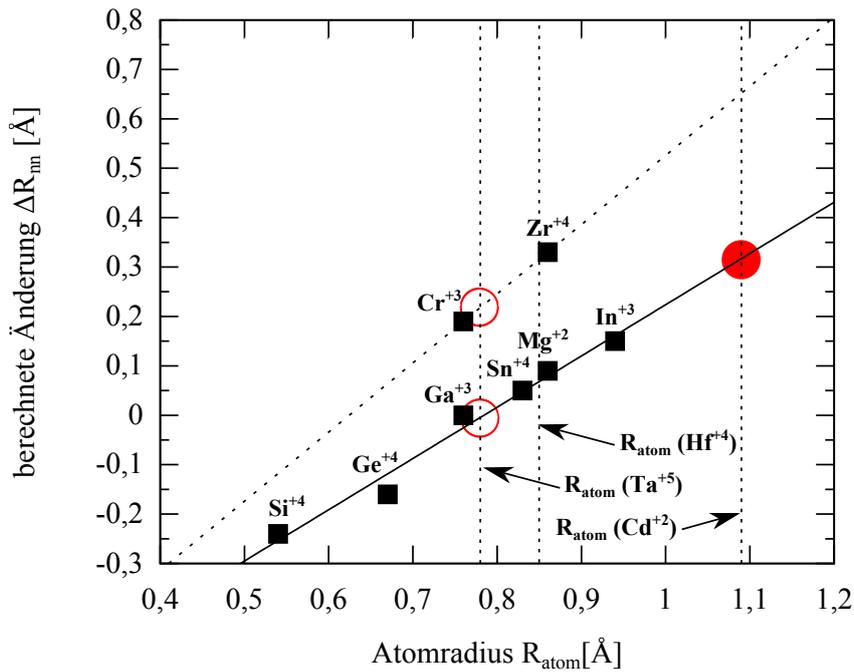
$V_{zz}(\text{Ta})/V_{zz}(\text{Cd}) = 2,13$  auf, was ungefähr dem Verhältnis der Sternheimerfaktoren (Kap. 5.3.2) der beiden Sonden entspricht. Nach Gl. 5.6 lässt sich mit  $V_{zz}/(1 - \gamma_\infty)$  annähernd der gleiche ionische Gitter-EFG abschätzen (Abb. 7.13). Die beiden Wechselwirkungen zeigen aber mit  $\eta(\text{Cd}) = 0,12(1)$  und  $\eta(\text{Ta}) = 0,41(3)$  deutlich unterschiedliche Asymmetrien des Feldgradienten, was auf unterschiedliche elektronische Beiträge zum EFG an den beiden Sonden hinweist.

Für  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  liegen keine mit der Dichtefunktionaltheorie berechneten Werte des EFG am Sondenort vor. Daher wird hier mit Hilfe des Punktladungsmodells (Kap. 5.3.2) und dem Programm von M. Aßmann [Assm85] der ionische EFG auf den nicht äquivalenten Gitterplätzen berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen findet sich in Tab. 7.4. Grundlage dieser Rechnungen sind die Gitterkoordinaten nach [Ahma96].

Gitterplatz	$V_{zz}$ [ $10^{16}$ V/cm $^2$ ]	$\eta$	Winkel ( $\angle(\vec{a}, V_{zz})$ ) [ $^\circ$ ] $\angle(\vec{b}, V_{zz}) = 90^\circ$
$\text{Ga}_{\text{I}}$	-2,05	0,16	89,4
$\text{Ga}_{\text{II}}$	+2,18	0,18	98,5
$\text{O}_{\text{I}}$	-12,47	0,65	4,1
$\text{O}_{\text{II}}$	+7,87	0,26	44,9
$\text{O}_{\text{III}}$	-16,49	0,03	1,0

**Tabelle 7.4.: Ionische EFG der nicht-äquivalenten Gitterplätze in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .**

Der  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Gitterplatz stellt dabei den einzigen möglichen Platz für Cd- oder Ta-Fremdatome dar [Blan05, Pasq93]. Die Berechnung findet entsprechend den bei Raumtemperatur bekannten Gitterpositionen aus [Ahma96] mit dem Programm aus [Assm85] statt. Da  $V_{zz}$  in allen Fällen senkrecht zur  $\vec{b}$ -Achse des Kristalls steht, ist die Raumrichtung durch Angabe des Winkels zur  $\vec{a}$ -Achse eindeutig bestimmt. Die  $\vec{c}$ -Achse schließt dabei einen Winkel von  $103,83^\circ$  mit der  $\vec{a}$ -Achse ein.



**Abbildung 7.14.: Änderung des Abstands nächster Nachbarn  $\Delta R_{nm}$  gegen den Atomradius  $R_{Atom}$  von Fremdatomen.** Die Datenpunkte stammen aus Rechnungen von Blanco et. al. [Blan05]. Die durchgezogene Trendlinie entspricht einem linearen Fit an die Daten mit Ausnahme der beiden außenliegenden Punkte. Zusätzlich sind als vertikale Linien die (Kristall-)Radien des  $Hf^{+4}$ ,  $Ta^{+5}$  und  $Cd^{+2}$  aus [Shan76] eingezeichnet. Während die durch  $Cd^{+2}$  erwartete Gitterverspannung aus dieser Grafik extrapoliert werden kann, bleibt jene des  $Ta^{+5}$  ambivalent.

In dieser Simulation zeigen die EFGs auf  $Ga_I$  und  $Ga_{II}$ -Plätzen nahezu vergleichbare Stärken und Asymmetrien und nur um ca.  $9^\circ$  gegeneinander verkippte Richtungen von  $V_{zz}$ , haben allerdings verschiedene Vorzeichen. Vergleicht man damit die Gitter-EFG in Abb. 7.13, so zeigt sich trotz Vernachlässigung elektronischer Beiträge eine überraschend gute Übereinstimmung.

Es soll nun kurz betrachtet werden, inwiefern die Differenz der Gitter-EFG an den beiden verwendeten Sonden durch lokale Gitterverspannungen um die Sonden entstehen können. Blanco et. al. berechnen die Gitterverspannungen, welche beim Einbau von Fremdatomen auf  $Ga_{II}$ -Gitterplätze auftreten. In Abb. 7.14 sind diese als Abstandsänderungen zu den nächsten Nachbarn  $\Delta R_{nm}$  gegen den Radius der Atome nach Shannon [Shan76] aufgetragen. Die Daten implizieren eine lineare Relation zwischen  $\Delta R_{nm}$  und  $R_{Ion}$ , von welcher unter den betrachteten Fremdatomen nur  $Cr^{+3}$  und  $Zr^{+4}$  signifikant abweichen.

Wesentlich für diese Arbeit sind die Ladungszustände der Zerfallsprodukte, an deren Kern-Zwischenzustand die Hyperfeinwechselwirkung stattfindet und damit jene des Cadmiums im  $+2$ -Ladungszustand ( $1,09 \text{ \AA}$ ) und jene des Tantalums im  $+5$ -Ladungszustand

(0,78 Å) im Vergleich mit dem des  $\text{Ga}^{+3}$  (0,76 Å) [Shan76]. Die durch das  $\text{Cd}^{+2}$  entstehende Gitterverspannung kann mit der angenommenen linearen Relation zu  $\Delta R_{nn} \approx 0,32 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden. Aus oben genannten Gründen kann für  $\text{Hf}^{+4}$  die gleiche ungewöhnlich große Verspannung wie für  $\text{Zr}^{+4}$  angenommen werden. Zeigt der Tochterkern  $\text{Ta}^{+5}$  ein ähnliches Verhalten, liegt die Abschätzung  $\Delta R_{nn} \approx 0,22 \text{ \AA}$ , folgt er allerdings der linearen Relation zeigt sich sogar eine winzige Verringerung der nächsten Nachbarabstände von ca.  $-0,005 \text{ \AA}$ .

Diesen Überlegungen folgend, verursacht  $^{181}\text{Ta}$  geringere Verspannungen im Gitter als  $^{111}\text{Cd}$ . Nähert man die Stärke des Feldgradienten zu  $V_{zz} \approx R^{-3}$ , so erhält man ein Verhältnis der beiden Gitter-EFG von  $V_{zz}^{\text{ion}}(\text{Cd})/V_{zz}^{\text{ion}}(\text{Ta}) = 88 \%$ , wenn  $\text{Ta}^{+5}$  eine Verspannung von  $\Delta R_{nn} \approx 0,22 \text{ \AA}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bewirkt.

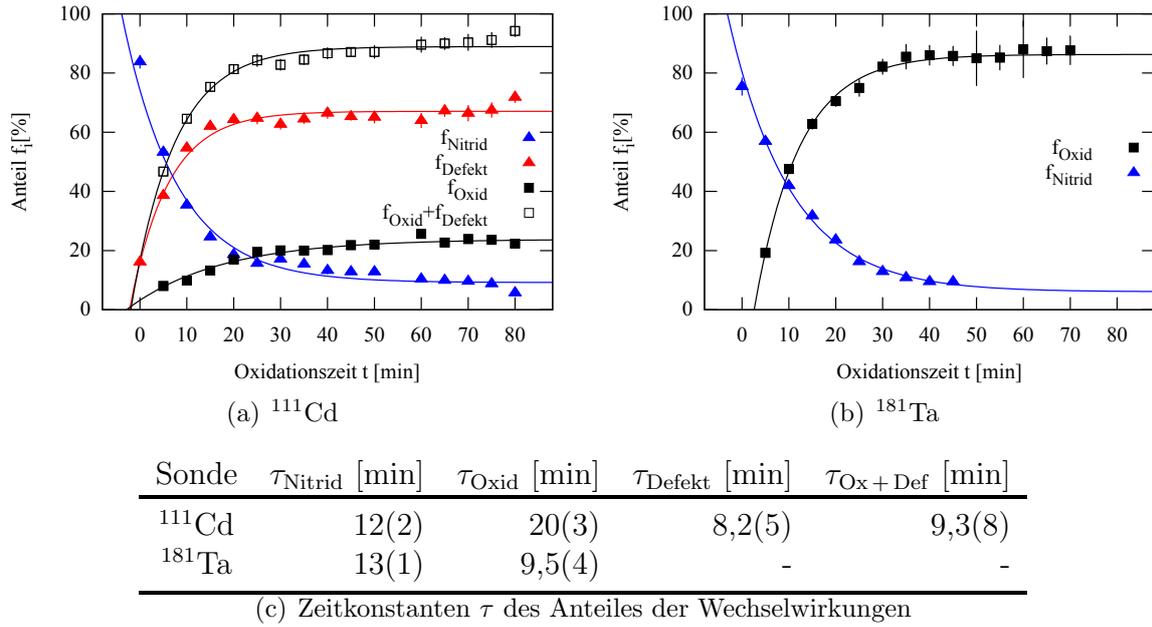
### Verlauf der Oxidation

Die Oxidation erfolgt über die komplette Probe hinweg, einer Oxidationsfront folgend. Die Messung findet jedoch an lokal vorhandenen Sondenkernen statt. Bevor das zugrundeliegende Modell diskutiert werden kann, müssen zur Aussagekraft der Daten daher zwei Besonderheiten betrachtet werden:

Durch die endliche Tiefenverteilung der Proben können sich ab einem Zeitpunkt  $t$  alle Sonden in Oxidumgebung befinden. Der entsprechende Sondenanteil ändert sich dann mit der Zeit nicht mehr, obwohl die Oxidation des Materials weiter voranschreitet. Der Verlauf der Sondenanteile kann also nur Aufschluss bis zu diesem Zeitpunkt geben.

Das in Kap. 7.2 beschriebene Oxidationsmodell geht von einem räumlich homogenen Material aus. Die Sonden, an denen die Messung tatsächlich durchgeführt wird, sind allerdings nicht homogen verteilt, sondern liegen näherungsweise in einem gaußförmigen Tiefen- und damit Konzentrationsprofil vor. Aus dem zeitlichen Verlauf der Sondenanteile läßt sich also nicht unmittelbar die räumliche Ausbreitung des Oxides bestimmen. Betrachtet man den akkumulierten Anteil aller Sonden bis zu einer Tiefe  $x$  in Abb. 7.4 und nimmt an, dass dies dem Sondenanteil  $f_i$  in Oxidumgebung entspricht, wenn die Oxidationsfront die Tiefe  $x$  erreicht, ließe sich eine Zuordnung zwischen der Dicke des Oxides und der Oxidationszeit herstellen. Diese unterliegt aber so vielen, vor allem systematischen Fehlern aus der Implantation, der SRIM-Simulation und letztendlich gerade der Kopplung einer Zeitinformation an eine Tiefeninformation in einem anderen Material, dass hierauf nicht näher eingegangen wird.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der wesentlichen Sondenanteile in den Messungen an  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$  (siehe Abb. 7.15), lassen sich diese mit einem exponentiellen Abfall im Falle des Nitrides oder einer exponentiellen Annäherungen der Form  $y = A + B \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$  im Falle des Oxidanteils beschreiben. Dies ähnelt dem Oxidationsmodell von



**Abbildung 7.15.: Oxidation von GaN: Verlauf der Sondenanteile.** Die Verläufe der Nitridanteile mit der Oxidationszeit lassen sich in beiden Messreihen als einfacher exponentieller Zerfall anpassen, die Oxidanteile und der Defektanteil des  $^{111}\text{Cd}$  mit einfachen exponentiellen Annäherungen. Bei  $^{111}\text{Cd}$  (Abb. 7.15(a)) ist zusätzlich die Summe von  $f_{\text{Oxid}}$  und  $f_{\text{Defekt}}$  mit einer exponentiellen Annäherung ausgewertet. Die gute Übereinstimmung dieser Kombination mit dem Oxidanteil beim  $^{181}\text{Ta}$  stützt die Annahme, dass der Defektanteil Sonden auf substitutionellen Gitterplätzen im Oxid, aber unter dem Einfluss einer dynamischen Wechselwirkung, darstellt.

Massoud et. al. in Gl. 7.5 auf Seite 96 unter Vernachlässigung der Terme, welche die fortgeschrittene Schichtentwicklung beschreiben, ist aber wegen den soeben erwähnten Beschränkungen nicht übertragbar.

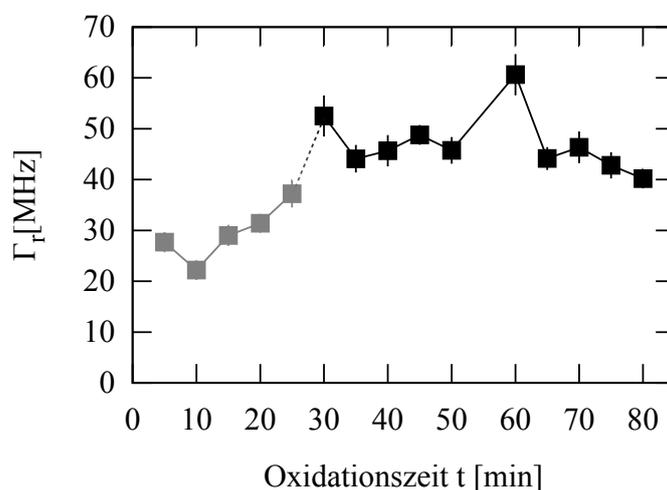
Die Zeitkonstanten  $\tau$  der Anpassungen finden sich in Tab. 7.15(c). In beiden Messreihen zeigt sich die gleiche Zeitkonstante, welche den Rückgang der Nitridumgebung mit der Zeit beschreibt. Der Wert für  $\tau_{\text{Oxid}}$  der  $^{111}\text{Cd}$ -Messungen ist nur zur Vollständigkeit angegeben; die Daten lassen sich nur unter extremen Werten für den Offset  $A$  und den multiplikativen Faktor  $B$  in obige Form bringen. Stattdessen wird die Summe der Anteile von Sonden in Oxid- und Defektumgebung nahezu durch die gleiche Zeitkonstante  $\tau_{\text{Ox}+\text{Def}} = 9,3(8)$  min beschrieben wie der Oxidanteil in den  $^{181}\text{Ta}$ -Messungen mit  $\tau_{\text{Oxid}} = 9,5(4)$  min.

Diese gute Übereinstimmung führt zur Annahme, dass der Defektanteil beim  $^{111}\text{Cd}$  durch Sonden auf substitutionellen Gitterplätzen im Oxid gebildet wird, welche unter dem Einfluss einer dynamischen Wechselwirkung stehen. In der folgenden Diskussion soll dieser Vermutung weiter nachgegangen werden.

### Defektwechselwirkung $\text{HFI}_{\text{Def}1}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$

$\text{HFI}_{\text{Def}1}$  zeigt sich in [Pasq93] von vergleichbarer Stärke und Anteil. Der Ursprung dieses Defektes wird mit zwei Ladungszuständen,  $\text{Cd}^0$  und  $\text{Cd}^-$ , des Cd im Gitter erklärt.  $\text{Cd}^0$  entspricht dabei einem im Gitter elektrisch neutralen Cadmium und  $\text{Cd}^-$  einem zum Gitter negativ geladenen Cd, welches der Normalzustand nach dem EC-Zerfall eines im Gitter elektrisch neutralen Indiums wäre. Die Autoren weisen daher die ungestörte Wechselwirkung im Oxid  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  diesem Ladungszustand zu. Der  $\text{Cd}^0$  könne dann ein Komplex aus einem Cadmium und einer Elektronenleerstelle sein, welche an ein benachbartes Sauerstoffion koppelt. Dieses erzeugt dann die dynamische Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$ , welche sich in großen und fluktuierenden Feldgradienten am Sondenort äußert und wäre damit für die Defektwechselwirkung verantwortlich. Grund für die Entstehung des  $\text{Cd}^0$  könnte dabei die Elektroneneinfangsnachwirkung (ECAE) sein. Die dritte auftretende Wechselwirkung in [Pasq93], welche in den Messungen dieser Arbeit nicht vorhanden ist, wird von den Autoren als substitutionelles Cd auf einem tetragonalen Gitterplatz vermutet.

Die durch den ECAE an der Sonde entstehenden Löcher sollten eine der statistischen Natur der Auger-Kaskade folgende Verteilung in ihrer Anzahl zeigen. Es ist dann zwar möglich, dass alle bis auf eines dieser Löcher während der Lebensdauer des angeregten  $7/2$ -Zustandes des Cadmiums mit Elektronen gefüllt werden, dieses letzte aber weder bis zur Emission von  $\gamma_1$ , noch innerhalb der ersten Nanosekunden danach; mit Sicherheit sagen lässt sich dies aber nicht. In dieser Arbeit wird daher, von Pasquevich et. al.



**Abbildung 7.16.: Oxidation von GaN: Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .** Bei der Berechnung der Relaxationskonstante  $\Gamma_r$  wird die auftretende Defektkomponente als dynamische Wechselwirkung substitutioneller  $^{111}\text{Cd}$  auf  $\text{Ga}_{II}$ -Plätzen im Oxid angesehen. Die Dynamik folgt dabei aus dem ECAE; die Berechnung dieser Größe via Gl. 3.42 wird im Text erläutert. Die Werte zu kleinen Oxidationszeiten können dynamische Effekte von Sonden im Nitrid beinhalten.

abweichend,  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  nicht als einzelne an die Sonde gekoppelte Elektronenleerstelle angesehen, sondern vorerst als mindestens eine. In der Behandlung der Ergebnisse macht dies aber kaum einen Unterschied.

Ist die dynamische Wechselwirkung eine Folge des ECAE, sollte diese mit einer statischen Wechselwirkung der Sonden assoziiert sein, gegeben durch den von Lupascu aufgestellten Störterm in Gl. 3.35.

Zu großen Oxidationszeiten kann dabei davon ausgegangen werden, dass  $f_{\text{Def1}}$  allein dem Anteil Sonden auf Ga<sub>II</sub>-Plätzen im Oxid entspricht, welche noch den ECAE erfahren. Zu kleinen Oxidationszeiten ist es allerdings möglich, dass zu  $f_{\text{Def1}}$  auch Sonden aus nichtoxidierten Bereichen beitragen, welche auch den ECAE erfahren.

Wie in Kap. 3.2.3 beschrieben, kann mit Gl. 3.42 die Übergangsrate  $\Gamma_r$  vom dynamischen in den statischen EFG bestimmt werden. Dabei beschreibt  $a_n$  die Aufspaltung zwischen dem dynamischen und statischen EFG und kann daher nicht direkt mit dem Sondenanteil in den Umgebungen gleichgesetzt werden. Stattdessen soll  $a_n$  durch den reduzierten Anteil  $a_n = f_{\text{Ox}}/(f_{\text{Ox}} + f_{\text{Def1}})$  beschrieben werden. Die Frequenz- ( $\Delta\omega$ ) und Dämpfungsdifferenzen ( $\Delta\delta$ ) zwischen dynamischem und statischem EFG werden direkt aus den Auswerteparametern gebildet.

In Abb. 7.16 sind die so berechneten Werte für  $\Gamma_r$  gegen die Oxidationszeit  $t$  aufgetragen. Da  $a_n = 0$  für  $t = 0$  ist, können erst ab dem ersten Oxidationsschritt Werte berechnet werden. Der Anstieg von  $\Gamma_r$  zu kleinen Zeiten ergibt sich wahrscheinlich aus einer Beimischung der dynamischen Wechselwirkung von Sonden in Nitridumgebung; ein Fall in welchem die Berechnung von  $\Gamma_r$  nicht wie hier geschehen möglich wäre.

Zu großen Oxidationszeiten ergibt sich eine mittlere Sprungrate von 47(4) MHz. Dass zu allen diesen Messungen die Berechnung der  $\Gamma_r$  konsistente Ergebnisse liefert, bestärkt die aus der Betrachtung der Oxidationsrate stammende Annahme, dass die Defektwechselwirkung eine dynamische Wechselwirkung ist, welche auf Kerne auf einem regulären Ga<sub>II</sub>-Gitterplatz in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt. Letztendlich können aus den tatsächlichen Werten von  $\Gamma_r$  keine physikalisch sinnvollen Informationen gezogen werden. Relevant ist nur deren Verlauf bei Variation einer externen Größe wie z.B. der Temperatur der Probe.

### Weitere Defektwechselwirkungen

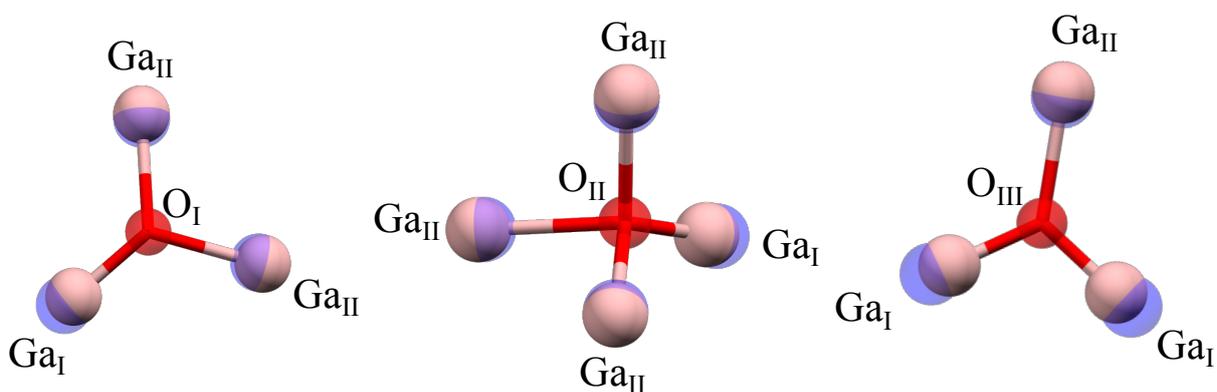
Vor Beginn der Oxidation und während der ersten Oxidationsschritte stammt  $\text{HFI}_N$  ohne Frage aus der Wechselwirkung mit dem noch vorhandenen Nitrid. Im Verlaufe der Oxidation geht der Anteil entsprechend zurück. Nach längeren Oxidationszeiten, wenn sich der Oxidanteil nicht mehr wesentlich ändert und das Material in der Implantationstiefe der Sonden als vollständig oxidiert angesehen werden kann, bleibt diese Wechselwirkung

dennoch zurück, zeigt aber nun einen starken Anstieg der Dämpfung  $\delta_N$ . Möglicherweise handelt es sich dann um eine Mischphase von Ga, O, N und In. Hierfür finden sich sogar mehrere potentielle Kandidaten.

Synthetisiertes GaON dotiert mit Indium zeigt bis zu einer Indiumkonzentration von 3 % die Wurtzitstruktur des GaN und durchläuft bei höheren Konzentrationen einen kontinuierlichen Übergang zur Wurtzitstruktur des InN [Hu11]. Finden sich Einschlüsse von GaON in der Probe, wahrscheinlich statistisch über den Kristall verteilt, so entspricht die nächste Umgebung der Indium weiterhin der Nitridumgebung. Da sich diese Einschlüsse dann aber in einer Oxidmatrix befinden, wäre die Wechselwirkung über die gesamte Probe uneinheitlich und daher stark gedämpft.

$\text{Ga}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  zeigt für kleine  $x \leq 0,4$  die monokline Struktur des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , für  $x \geq 0,6$  aber die kubische Phase des  $\text{In}_2\text{O}_3$  [Yang11]. Finden sich lokal in der Probe hohe Indiumkonzentrationen z.B. nahe des Maximums des Implantationsprofils des  $^{111}\text{In}$ , könnten möglicherweise Einschlüsse dieser kubischen Phase gebildet werden. Bewirkt die umgebende Oxidmatrix eine Verspannung der kubischen Struktur, so zeigt sich auch in dieser Umgebung ein schwacher EFG, welcher auch in diesem Fall durch seine statistische Verteilung in der Probe stark gedämpft wäre.

In beiden Fällen würde es sich dann um sehr lokale Gebiete verschiedener Gitterstruktur handeln. Die Hyperfeinwechselwirkung in diesen Gebieten wäre in beiden Fällen mit einem axialsymmetrischen EFG mit kleinem  $\nu_{qN}$  verträglich. Daher kann an dieser Stelle keiner der beiden Erklärungsansätze dem anderen gegenüber bevorzugt werden.



**Abbildung 7.17.: Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die Lagen der nächsten Ga-Nachbarn.** In unmittelbarer Nähe einer neutralen Sauerstoffleerstelle zeigt sich in allen drei Sauerstoffkonfigurationen eine leichte Entfernung der  $\text{Ga}_{\text{II}}$  von der Leerstelle, aber eine Annäherung von  $(0,2 - 0,3)$  Å der  $\text{Ga}_{\text{I}}$  zur Leerstelle hin. Die semitransparenten Kugeln geben die Lagen der Sauerstoff- (rot) und Galliumatome (blau) im intakten Gitter an [Ahma96]. Die Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Galliumatome folgen den Angaben aus [Hajn99].

Möglicherweise handelt es sich hierbei jedoch um sondennahe Sauerstoffleerstellen. Der Einfluss einer Sauerstoffleerstelle auf benachbarte Galliumatome und wie sich deren Lage gegenüber den Gitterplätzen im intakten Gitter verändert, wird in [Hajn99, Kuem05] betrachtet. Kümmerer et. al. [Kuem05] gehen dabei in einem einfachen Modell einer eindimensionalen Kette von einer Annäherung der nächsten Galliumnachbarn zum Ort der Leerstelle aus. Hajnal et. al. [Hajn99] simulieren den Einfluss der Sauerstoffleerstellen auf die Gitterstruktur für jede der drei nicht-äquivalenten Sauerstoffstellen im Gitter (Abb. 7.17). In allen drei Fällen wird eine starke Verrückung von  $(0,2 - 0,3)$  Å der benachbarten Ga<sub>I</sub> zum Ort der Leerstelle, aber nur eine kleine Verrückung von  $0,07$  Å der Ga<sub>II</sub> vom Ort der Leerstelle weg festgestellt. Die geringste Formationsenergie zeigt dabei eine neutrale Leerstelle auf O<sub>III</sub>-Plätzen.

Ob die vom idealen Gitter abweichende Sondenumgebung dann einen verschwindenden EFG bewirken würde, ist nicht bekannt. Hinweise darauf, dass es sich bei HFI<sub>N</sub> um <sup>111</sup>Cd in unmittelbarer Nähe zu Sauerstoffleerstellen handeln könnte, finden sich in den Messungen von Si-dotiertem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Kap. 7.6.

Keine der auftretenden Wechselwirkungen weist auf Sonden in metallischem Gallium ( $\alpha$ -Ga) hin. Mit der Sonde <sup>111</sup>Cd ist diese durch  $\nu_q = (137,5 - 139)$  MHz und  $\eta = 0,21$  [Vian87, Kepp81] charakterisiert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass nach der Dissoziation des Nitrides eine vollständige Oxidation stattfindet, zumindest im Bereich der Eindringtiefe der Sondenkerne.

<sup>111</sup>Cd in einer In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix würde zwei Hyperfeinwechselwirkungen, entsprechend den beiden möglichen Gitterplätzen *C* und *D* in diesem Oxid im Verhältnis  $f_i$  von 3:1, zeigen. Diese sind charakterisiert durch einen axialsymmetrischen EFG auf Gitterplatz *D* mit  $\nu_{qD} = (150 - 156)$  MHz und einem nicht-axialsymmetrischen auf Gitterplatz *C* mit  $\nu_{qC} = (114 - 120)$  MHz,  $\eta_C = 0,69 - 0,76$  [Habe96, Lohs04, Pasq11]. Die hier vorliegenden Wechselwirkungen zeigen ähnliche, aber nicht gleiche, Wechselwirkungsfrequenzen. Z.B. sehen Darriba et. al. [Darr12] bei Cadmium in Oxiden eine generelle Tendenz der Cd-O-Bindungslängen hin zur Bindungslänge im nativen Oxid des Cd. Die stark abweichenden  $\eta$  sprechen dafür, dass die lokale Umgebung aber eine strukturell andere als im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist. Da zudem in mehreren Arbeiten [Yang11, Bine99] von einer Löslichkeit von Indium in Ga<sub>2-2x</sub>In<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> bis hin zu  $x \approx 0,42$  berichtet wird, ohne dass Änderungen der Kristallstruktur auftreten, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das <sup>111</sup>In bzw. <sup>111</sup>Cd in der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix vollständig gelöst auftritt. Der größere ionische Radius des Indiums führt allerdings zu Verzerrungen im Gitter. In [Yang11] zeigen XRD-Messungen daher eine Vergrößerung des Gitterebenenabstandes mit zunehmender In-Konzentration.

## 7.5. Temperaturabhängige Messungen an undotiertem $\text{Ga}_2\text{O}_3$

### 7.5.1. Der Temperaturbereich von 293 K bis 973 K: $^{111}\text{Cd}$

Mit zwei weiteren Proben (Proben 2 und 3 aus Kap. 7.4.2) werden Messungen im PAC-Ofen durchgeführt. Die Temperatur wird schrittweise erhöht und während die Proben auf Temperatur gehalten werden, werden PAC-Spektren aufgenommen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur von 973 K werden weitere Spektren bei absteigenden Temperaturschritten durchgeführt. Die schrittweise Rückkehr zur Raumtemperatur überprüft dabei die Reversibilität der temperaturabhängigen Vorgänge und Änderungen der PAC-Spektren. An Probe 3 sollen weitere Messungen im Kryostaten unterhalb Raumtemperatur stattfinden (Kap. 7.5.2), weshalb hier nur wenige Messungen durchgeführt werden.

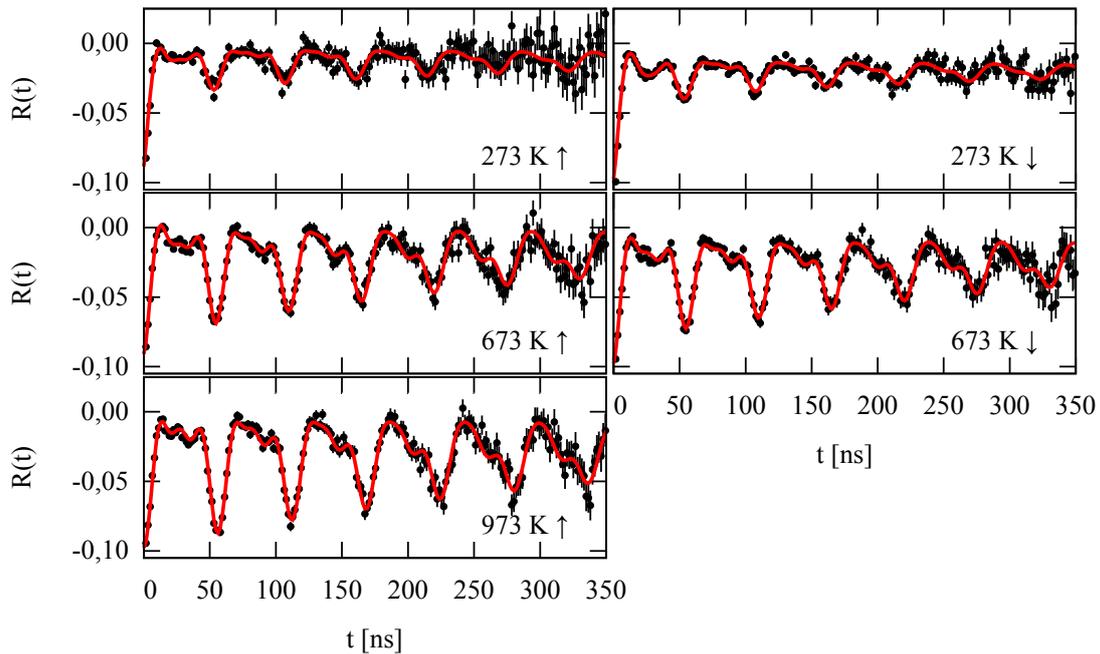
Einige Spektren sind in Abb. 7.18 und die Sondenanteile  $f_i$  und Wechselwirkungsfrequenzen  $\nu_q$  der Auswertungen sind in Abb. 7.19 dargestellt. Die Werte sind dort sowohl bei aufsteigenden als auch absteigenden Temperaturen eingezeichnet. Die Daten zeigen eine solch gute Reversibilität, dass sich die verwendeten Symbole in der Grafik teils überlappen. Daher sind die Werte auf den Seiten 224 und 226 im Anhang nochmals getrennt nach auf- und absteigenden Temperaturen gezeigt. Dort befinden sich auf den Seiten 223 und 226 auch alle PAC-Spektren der Messreihen wieder.

Die Spektren durchlaufen bis 673 K deutliche formgebende Änderungen, insbesondere in den ersten 100 ns an durch die Erhöhung der Amplitude der Spektren; ein Vorgang der sich langsam auch bei höheren Temperaturen fortsetzt. Bei absteigenden Temperaturen kann man eine fast vollständige Reversibilität dieser Änderungen erkennen. Durch Anpassung der Spektren, kann dies präzisiert werden.

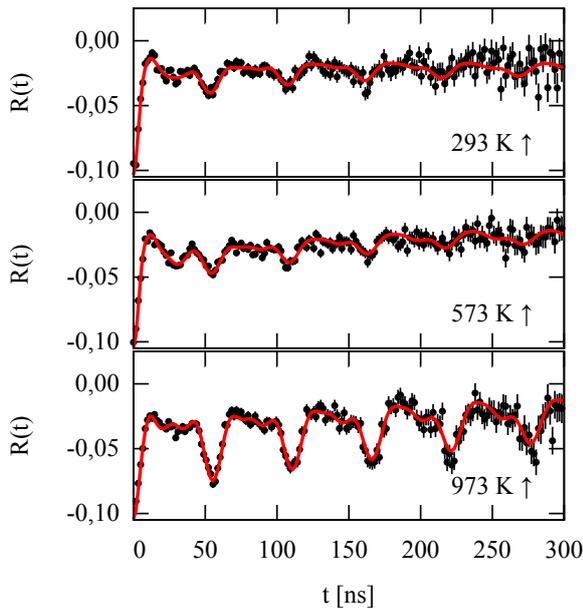
#### Probe 2

Die vorher dem Nitrid zugeordnete Wechselwirkung  $\text{HFI}_\text{N}$  zeigt über die gesamte Messreihe einen Anteil um 13(2) %. Die Frequenz sinkt von anfangs 5,2(5) MHz bis 623 K kontinuierlich ab und bleibt von da an unter 0,5 MHz. Bei dieser Temperatur reduziert sich auch die Dämpfung der Frequenz von 430 – 470 % auf Werte kleiner 150 %. Wie schon bei den Oxidationsmessungen, können Dämpfung und Frequenz für große Dämpfungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

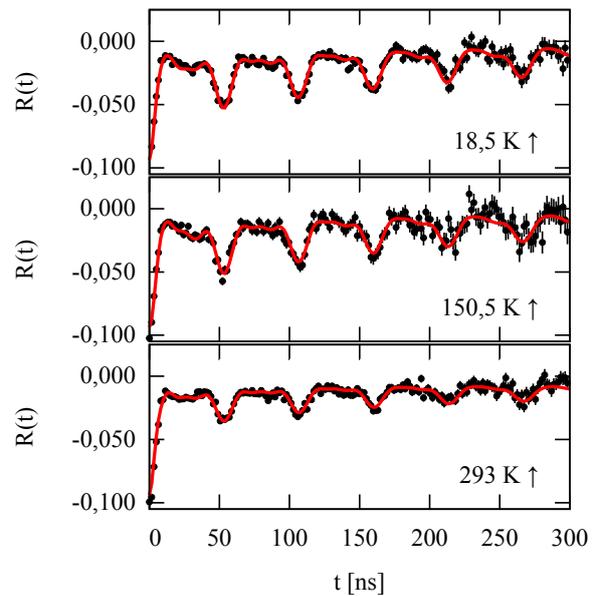
Der Anteil  $f_{\text{Ox}}$  in statischer Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  ist bis 573 K leicht rückläufig von 30(2) % auf 25(2) %, um dann in einem Intervall von 200 K auf 90(3) % steil anzusteigen. Bei höheren Temperaturen fällt dieser Wert allerdings wieder leicht auf 83(3) %. Über



(a) Probe 2 im PAC-Ofen: 293 K bis 973 K

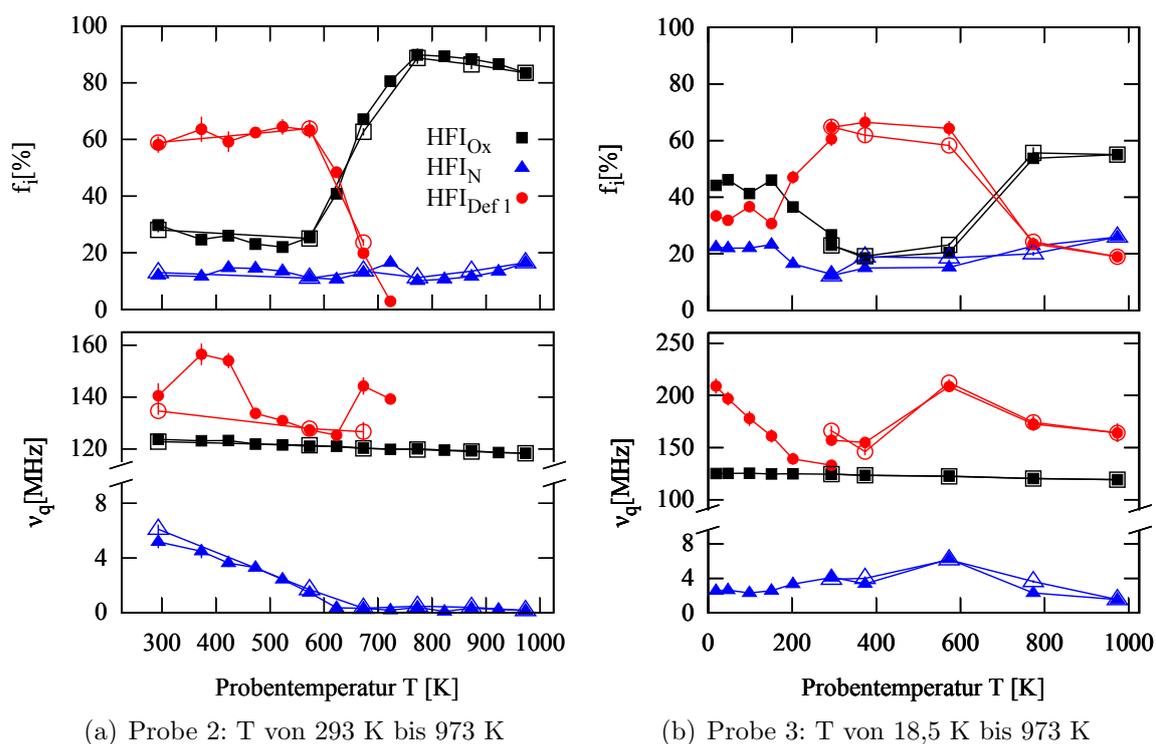


(b) Probe 3 im PAC-Ofen: 293 K bis 973 K



(c) Probe 3 im Kryostaten: 18,5 K bis 293 K

**Abbildung 7.18.: Temperaturverhalten bei Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Spektren.** Bei gleicher Probenbehandlung liegen bei Probe 2 (Abb. 7.18(a)) oberhalb 600 K deutlich mehr Sonden in  $f_{\text{Ox}}$  vor als bei Probe 3 (Abb. 7.18(b)). Ein Anstieg von  $f_{\text{Ox}}$  zeigt sich auch bei tiefen Temperaturen (Abb. 7.18(c)) Alle Spektren der Messreihe sind im Anhang auf den Seiten 223, 225 und 226 dargestellt.



**Abbildung 7.19.: Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Fit-Parameter  $f_i$  und  $\nu_q$ .**

Die geschlossenen Symbole bedeuten dabei die Messungen bei aufsteigenden Temperaturen und die davon teils überdeckten offenen Symbole jene bei absteigenden Temperaturen. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Verbindungslinien dienen dabei der Blickführung. Zur besseren Differenzierung sind die offenen Symbole leicht größer eingezeichnet. Nach auf- und absteigenden Temperaturen getrennt, finden sich sämtliche Fitparameter im Anhang auf den Seiten 224 und 227.

den gesamten Temperaturbereich zeigt der Asymmetrieparameter  $\eta_{\text{Ox}}$  Werte um  $0,14(2)$  und die Dämpfung  $\delta_{\text{Ox}}$  solche um  $1,7(4)$  % und können beide daher als konstant angesehen werden.  $\nu_{q\text{Ox}}$  zeigt hingegen mit steigender Temperatur einen linearen Rückgang von  $123,7(3)$  MHz bei Raumtemperatur auf  $118,3(1)$  MHz bei 973 K. Die Temperaturabhängigkeit  $\nu_q(T)$  wird für alle Proben und im ganzen Messbereich von 18,5 K bis 973 K in der Diskussion (Abb. 7.21) genauer betrachtet.

Die dritte Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ , welche wie bereits erwähnt maßgeblich eine Reduktion der Anisotropie bewirkt, zeigt zunächst bis 573 K einen im Wesentlichen konstanten Anteil um  $f_{\text{Def1}} = 62(3)$  %. Bei höheren Temperaturen geht dieser stark zurück, ist bei 723 K mit  $3,0(6)$  % noch gerade so und darüber hinaus nicht mehr in den Spektren nachweisbar.  $\delta_{\text{Def1}}$  fällt von  $48(4)$  % bei Raumtemperatur und kann schon ab 423 K als konstant bei  $22(2)$  % angesehen werden. Kein eindeutiges Verhalten zeigt dabei sowohl die dazugehörige Quadrupolfrequenz  $\nu_{q\text{Def1}}$  als auch die Asymmetrie  $\eta_{\text{Def1}}$ . Erstere überstreicht dabei den Bereich von 125 – 156 MHz und zweitere von  $\eta = 0,68$  bis  $\eta = 1$ .

Insgesamt zeigt sich diese Sondenumgebung schlecht definiert. Dieser Anteil entspricht allerdings auch keiner greifbaren Sondenumgebung, sondern ist Ausdruck der dynamischen Wechselwirkungen infolge des ECAE.

Bei anschließender Verringerung der Temperatur zeigt sich eine vollständige Reversibilität aller soeben besprochenen Änderungen an den Spektren und Parametern, so dass bei der letzten Messung bei Raumtemperatur wieder der Ausgangszustand wie vor Beginn der temperaturabhängigen Messungen eintritt; das Spektrum wird wieder von einem deutlichen Verlust der Anisotropie und verstärkter Dämpfung der Wechselwirkung in der dritten Wechselwirkung gekennzeichnet.

### Probe 3

Die Messungen mit dieser Probe stammen von einer anderen PAC-Anlage als jene aus dem vorherigen Abschnitt. Beim Vergleich der Wechselwirkungsfrequenzen muss daher der apparative Fehler infolge der Zeitkalibration berücksichtigt werden.

Zeigen die Ergebnisse unmittelbar nach der Oxidation bei dieser Probe und Probe 2 aus dem vorherigen Abschnitt vergleichbare Ergebnisse, so ist dies bei den jeweils anschließenden temperaturabhängigen Messungen nur bedingt der Fall. Im Folgenden sollen daher wo nötig auch die Unterschiede zu den Ergebnissen aus Kap. 7.5.1 betrachtet werden.

Der gewichtigste Unterschied zeigt sich im Verhalten der Sondenanteile  $f_{\text{Ox}}$  und  $f_{\text{Def1}}$ . So verschwindet  $f_{\text{Def1}}$  zu hohen Temperaturen nicht vollständig, sondern wirkt auch bei 973 K noch auf 19(2) % der Sonden. Entsprechend zeigen nur 55(2) % der Sonden die statische Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ . In der Vorgängermessreihe wurden die Spektren bei hohen Temperaturen fast vollständig durch den Oxidanteil bestimmt. Größe und Verlauf der Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{q\text{Ox}}$  stimmt sehr gut mit den bisherigen Ergebnissen überein und zeigt nur durchgängig eine Differenz von ca. 1 MHz gegenüber Probe 2, welche durch die Verwendung verschiedener PAC-Anlagen für die beiden Messreihen an Probe 2 und 3 erklärt werden kann.

Schwieriger wird der Vergleich der Defektumgebung mit den Ergebnissen aus der vorherigen Messreihe. Zeigen die Sondenanteile zumindest in Teilen ein vergleichbares Verhalten, so zeigt dies die Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_q$  und die Asymmetrie  $\eta$  nicht. Insgesamt zeigt sich diese Sondenumgebung schlecht definiert und kann nicht direkt anhand der Wechselwirkungscharakteristika mit  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  an Probe 2 verglichen werden. Dieser Anteil entspricht, wie erwähnt, allerdings auch keiner greifbaren Sondenumgebung, sondern ist Ausdruck der dynamischen Wechselwirkungen infolge des ECAE.

Ein bereits beim Betrachten der Spektren auffallender Unterschied ist, dass  $\text{HFI}_{\text{N}}$  bei einem höheren Anteil Sonden als zuvor erkennbar ist. So kann in den  $R(t)$ -Funktionen ein

Anstieg mit der Zeit  $t$  beobachtet werden, welcher sich besonders beim Temperaturmaximum auf die Form der Spektren auswirkt. Entsprechend zeigt  $f_N$  bei den Raumtemperaturmessungen ein Minimum von 12,3(5) % über alle drei Raumtemperaturmessungen und einen Anstieg auf 26,0(8) % bei 973 K. Mittelwert und Standardabweichung der Wechselwirkungsfrequenz liegen im gesamten Temperaturbereich bei 3,4(14) MHz; im Gegensatz zur vergleichbaren Wechselwirkung bei der Probe 2 geht die Stärke dieses EFG nicht auf 0 zurück. Mit Ausnahme der Messung bei der Maximaltemperatur von 973 K zeigt der zugrundeliegende EFG Axialsymmetrie.

Da die Messungen an beiden Proben trotz ihrer Unterschiede reversibel sind, kann man also davon ausgehen, dass bei hohen Temperaturen allein Defektmobilitäten oder Änderungen der elektronischen Struktur vorliegen. In beiden Messreihen findet dies im Temperaturbereich von 573 K bis 723 K statt.

### 7.5.2. Der Temperaturbereich von 18,5 K bis 973 K: $^{111}\text{Cd}$

Im Anschluss an die soeben beschriebenen Messungen im PAC-Ofen werden mit Probe 3 auch Messungen bei tiefen Temperaturen bis ca. 18 K durchgeführt. An dieser Probe wird also, nur unterbrochen durch den Wechsel der Probe vom Ofen zum Kryostaten, der gesamte Temperaturbereich von ca. 18 K bis 973 K durchgemessen. Ausgehend von 18,5 K wird dabei die Temperatur schrittweise erhöht und zu jeder Temperatur eine PAC-Messung durchgeführt. Eine Auswahl der Spektren ist in Abb. 7.18(c) und die in der Auswertung extrahierten Parameter  $f_i$  und  $\nu_q$  in Abb. 7.19(b) dargestellt. Eine Darstellung aller Fitparameter findet sich auf Seite 227 im Anhang. Alle PAC-Spektren im Kryostaten sind auf Seite 226 dargestellt.

Auch bei niedrigen Temperaturen zeigt der Sondenanteil in ungestörter Oxidumgebung einen steigenden Anteil mit im Mittel 44(3) % der Sonden bei Temperaturen zwischen 18 K und 150 K. Der Einfluss des ECAE beschränkt sich also auf den Temperaturbereich von ca. 200 K bis ca. 700 K.

Bei niedrigen Temperaturen ändert sich  $\nu_{q_{\text{Ox}}}$  nur schwach mit der Temperatur, geht aber nahtlos in den Wertebereich der Ofenmessungen über. Während die Werte bei hohen Temperaturen einen linearen Verlauf implizieren, ist dies bei Betrachtung des gesamten Temperaturbereichs nicht mehr haltbar (Abb. 7.21).

Während die Asymmetrie bei hohen Temperaturen um 0,13(2) schwankt und damit die gleiche Größe wie in den vorherigen Hochtemperaturmessungen zeigt, liegen die im Kryostaten ermittelten Werte scheinbar systematisch darunter. Hier schwankt  $\eta$  um 0,09(2). Dies ist insbesondere erstaunlich, da beide Apparaturen an der gleichen Anlage mit den gleichen Einstellungen verwendet werden und der Wechsel der Probe vom PAC-Ofen in

den Kryostaten nur einige Minuten benötigt. Die Dämpfung  $\delta_{\text{Ox}}$  liegt aber im gesamten Temperaturbereich um 1,7(3) % und kann damit als konstant angesehen werden.

Es ergeben sich also drei Temperaturbereiche, die entweder von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  (18 – 150 K und 773 – 973 K) oder von  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  (273 – 573 K) dominiert werden.

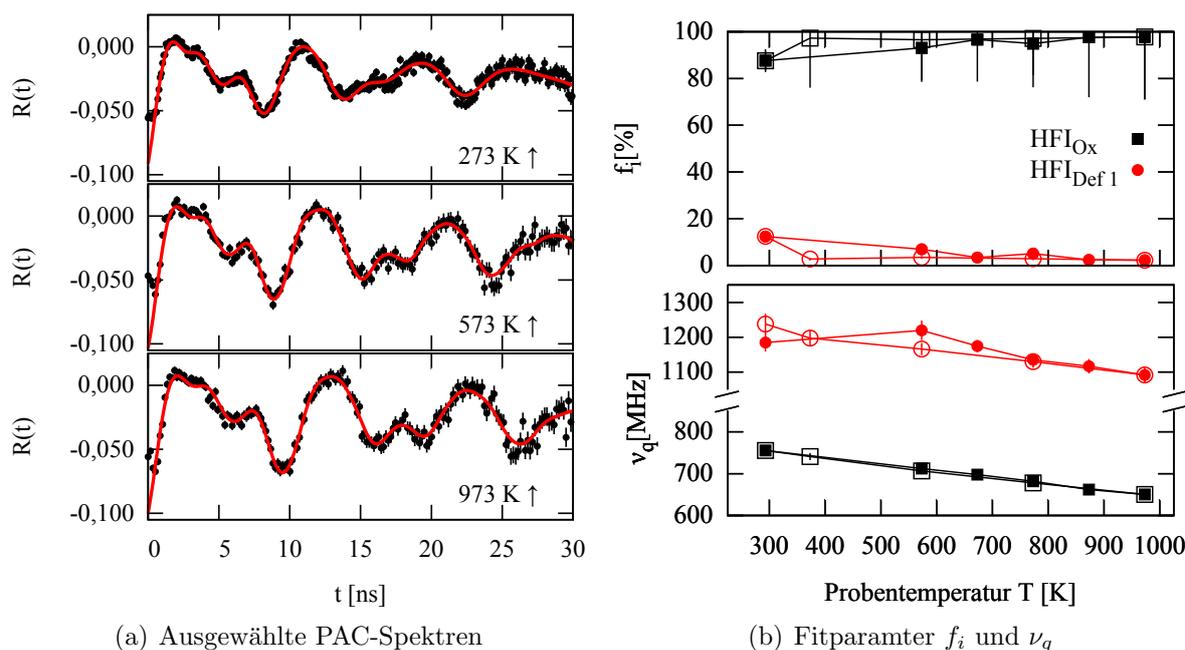
### 7.5.3. Der Temperaturbereich von 293 K bis 973 K: <sup>181</sup>Ta

Mit der Sonde <sup>181</sup>Ta werden hier nur Messungen bei hohen Temperaturen im PAC-Ofen durchgeführt. Die Vorgehensweise ist dabei die gleiche wie in den zuvor besprochenen temperaturabhängigen Messungen. Eine Auswahl der Spektren ist in Abb. 7.20(a) und alle Spektren der Messreihe auf Seite 228 im Anhang dargestellt. Die in der Auswertung angepassten Parameter finden sich in Abb. 7.20(b) und auf Seite 229 im Anhang nochmals getrennt nach auf- und absteigenden Temperaturen dargestellt. Wie bei den Oxidationsmessungen an dieser Probe in Kap. 7.4.3 können auch hier zwei Einzelspektren nicht zur R(t)-Berechnung genutzt werden. Die Effekte auf die Spektren und deren Kompensation verläuft genauso wie dort beschrieben. Genauso zeigen auch hier die Spektren eine viel geringere Amplitude, als die Anisotropie der  $\gamma - \gamma$ -Kaskade erwarten ließe. Daher muss auch bei dieser Messreihe ein additiver und ein multiplikativer Korrekturfaktor bei den Anpassungen berücksichtigt werden.

Zeigten sich in den vorherigen Messreihen starke Änderungen in den Amplituden der Spektren mit der Messtemperatur, so ist dies in diesen Messungen nicht der Fall. Von der Messung bei Raumtemperatur zu jener bei 573 K steigt der  $f_{\text{Ox}}$  von 88(5) % auf 93(14) % mit relativ hoher Unbestimmtheit des Anteils im Fit, welche sich auch bei den anschließenden Messungen zeigt. Die Schwankungen des Wertes liegen jedoch im Bereich um 97(2) % bei allen Messungen zu erhöhten Temperaturen. Bei der anschließenden Raumtemperaturmessung fällt dieser Wert wieder auf 88(5) %. Der verbleibende Anteil von ca. 12(1) % bei Raumtemperatur und ca. 3(2) % bei erhöhten Temperaturen entfällt auf Sonden in der bereits bei der Oxidation auftretenden Defektumgebung.

Über alle Messungen zeigt sich die Oxidumgebung gut definiert mit einer konstanten Asymmetrie des EFG von  $\eta = 0,37(2)$  und einer konstanten Dämpfung von  $\delta = 5,4(7)$  %. Eine Temperaturabhängigkeit kann hier nicht gefunden werden. Die Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{\text{qOx}}$  kann wie bereits bei den Messungen an der Sonde <sup>111</sup>Cd mit einem linearen Verlauf in diesem Temperaturbereich beschrieben werden. Da keine Messungen unterhalb Raumtemperatur an <sup>181</sup>Ta stattfinden, kann nur vermutet werden, dass sich  $\nu_{\text{qOx}}$  dann wie an <sup>111</sup>Cd verhalten würde. In der Diskussion wird daher ein rein linearer Verlauf angenommen (Abb. 7.21).

Die Frequenz  $\nu_{\text{qDef1}}$  zeigt zwar nach Augenmaß einen abfallenden Verlauf mit der Proben-temperatur auf knapp unter 1100 MHz bei 973 K, die Werte zeigen allerdings sowohl



**Abbildung 7.20.: Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit  $^{181}\text{Ta}$ .** Die Messungen an der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  sind oberhalb Raumtemperatur fast vollständig durch die Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  in Oxidumgebung gegeben. Alle Spektren dieser Messreihe sind im Anhang auf Seite 228 dargestellt. Nach auf- und absteigenden Temperaturen getrennt, finden sich diese Parameter im Anhang auf Seite 229.

bei auf-, als auch absteigenden Temperaturen so große Abweichungen, dass eine Anpassung an mögliche Temperaturabhängigkeiten nicht aussagekräftig wäre. Die Dämpfung des EFG liegt bei Raumtemperatur im Bereich 13 – 16 %, fällt bei höheren Temperaturen allerdings stark ab und wird meist mit 0 % angepasst.

Zusammenfassend werden die Spektren bei Messungen bei hohen Temperaturen mit der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  maßgeblich durch die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  beeinflusst. Zwar steigt der Anteil von Sonden in dieser Umgebung von Raumtemperatur bei höheren Temperaturen leicht an, dies ist jedoch nicht vergleichbar mit den großen Änderungen bei Messungen an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$ . Dies bestärkt die Annahme, dass  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  den Einfluss des ECAE beschreibt, welcher an der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  nicht auftreten kann.

### 7.5.4. Diskussion

#### Stärke des Feldgradienten bei der statischen Umgebung $\text{HFI}_{\text{Ox}}$

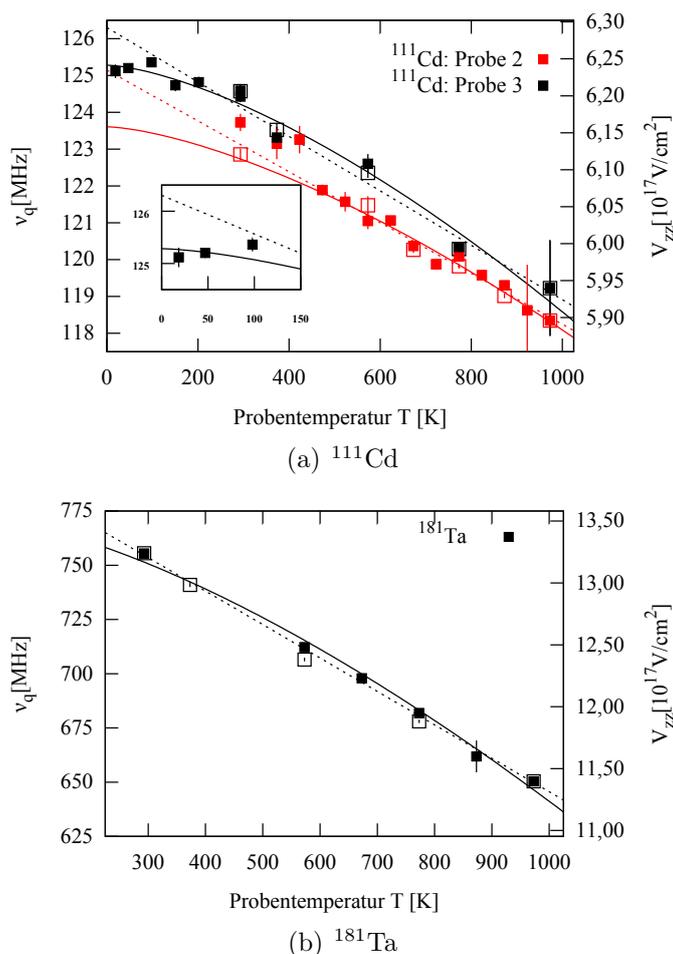
Wie bereits bei den Darstellungen der Messreihen in den Kapiteln 7.5.1-7.5.3 erwähnt, kann  $\nu_{q\text{Ox}}$  der statischen Wechselwirkung von Sonden auf einem Ga<sub>II</sub>-Gitterplatz im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur mit einer linearen Temperaturabhängigkeit angenähert werden:  $\nu_q(T) = \nu_q(0\text{ K}) - m \cdot T$ . Zur Durchführung der Fits (Abb. 7.21) werden die  $\nu_{q\text{Ox}}$  nur durch den statistischen Fehler gewichtet. Angegeben sind in Tab. 7.5 die aus dem Fit stammenden Fehler der Ausgleichsgerade. Für einen Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Anlagen oder Messmethoden müsste jeweils ein relativer Fehler  $\Delta\nu_q/\nu_q$  von 1% angenommen werden, welcher in dem Geradenfit aber nur einen Einfluss auf  $\nu_{q\text{Ox}}(0\text{ K})$  hätte und die Einzelmessungen fast gleich wichten würde.

In nicht-kubischen Metallen findet sich häufig eine Abhängigkeit der Feldgradienten, und damit der  $\nu_q$ , von  $\nu_q(T) = \nu_q(0\text{ K}) (1 - B \cdot T^{3/2})$  [Kauf79]. Schon innerhalb der statistischen Fehler sind beide Modelle im Temperaturbereich oberhalb 473 K nicht unterscheidbar. Beachtet man zusätzlich die apparativen Fehler, ist auch bis Raumtemperatur keine Differenzierung möglich. Bei tiefen Temperaturen werden die Messungen an der Sonde <sup>111</sup>Cd aber besser durch eine  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit wiedergegeben. Signifikante Abweichungen ergeben sich zwischen den beiden Kurvenverläufen nur bei tiefen Temperaturen. Da in diesem Bereich keine Messungen an <sup>181</sup>Ta durchgeführt wurden, soll für diese Messreihe die lineare Näherung verwendet werden.

Mit Gl. 5.5 kann die größte Diagonalkomponente  $V_{zz}$  des elektrischen Feldgradiententensors aus den  $\nu_q$  berechnet werden (Abb. 7.21) Die Anpassungen an die Cd-Messreihen zeigen in der gewählten Skalierung der Abbildung zwar deutliche Diskrepanzen, die Werte zu 0 K unterscheiden sich aber lediglich um weniger als 2 %. Da eine dieser Messreihen gerade keine Messungen im relevanten Bereich zeigt, ist dies hinnehmbar. Betrachtet man den systematischen Fehler, welcher aus der Zeitkalibration der Messapparatur stammt (für <sup>111</sup>Cd nur für den beiden größten Temperaturwerte eingezeichnet), und welcher alle Werte einer Messreihe gleich verschieben würde, sind diese beiden Kurven nahezu ununterscheidbar.

Im direkten Vergleich zeigt  $V_{zz}({}^{181}\text{Ta})$  eine deutlich stärkere Abnahme relativ zum Wert bei Raumtemperatur (Abb. 7.22(a)). Ändert sich  $V_{zz}({}^{111}\text{Cd})$  von Raumtemperatur bis 973 K nur um ca. 4 %, so liegt die relative Änderung bei <sup>181</sup>Ta bei ca. 14 %. Mit Werten von  $\eta$  im Bereich 0,1 bis 0,15 zeigt der Feldgradient an <sup>111</sup>Cd nahezu Axialsymmetrie, jener an <sup>181</sup>Ta weicht mit  $\eta$  um 0,4 deutlich davon ab (Abb. 7.22(b)).

Temperaturabhängige Messungen an <sup>111</sup>Cd-implantiertem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Pasquevich et. al. [Pasq93] zeigen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 K das gleiche Verhalten. So geben die Autoren bei Raumtemperatur einen Wert von  $\nu_q = 124,1(6)$  MHz für

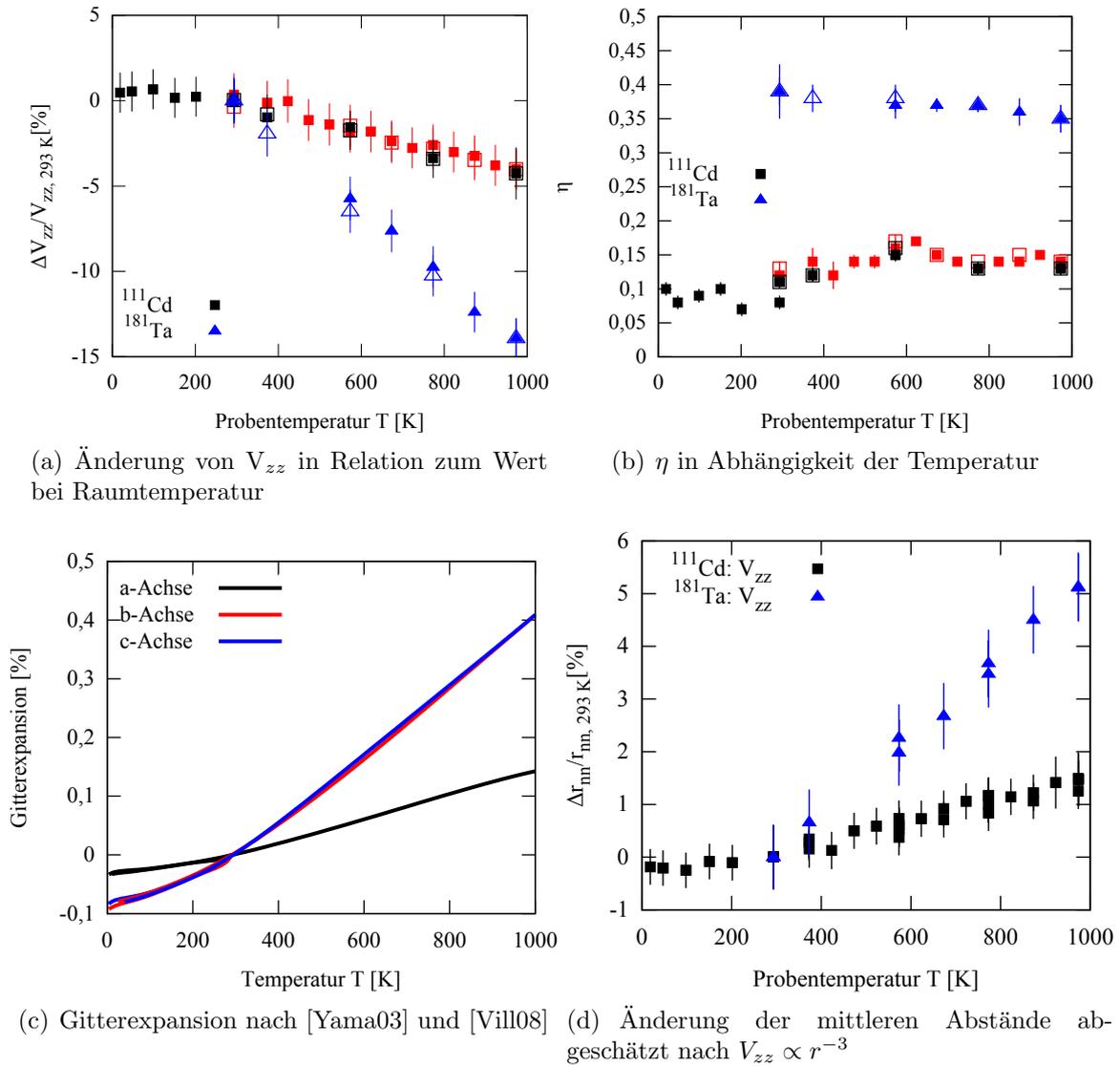


**Abbildung 7.21.: Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :  $\nu_{\text{Ox}}$ .** Oberhalb Raumtemperatur lässt sich der Temperaturverlauf von  $\nu_{\text{qOx}}$  linear annähern. Durch die davon stark abweichenden Werte bei tiefen Temperaturen an  $^{111}\text{Cd}$  wird allerdings eine  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit bevorzugt. Da an  $^{181}\text{Ta}$  keine Messungen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt sind, wird hier weiterhin von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen. Die apparativen Messfehler sind bei zwei Messpunkten beispielhaft eingezeichnet.

Probe	$T^{3/2}$ -Abhängigkeit			lineare Abhängigkeit		
	$\nu_{\text{qOx}}(0 \text{ K})$ [MHz]	b [ $10^{-4} \text{ MHz/K}^{2/3}$ ]	$\chi^2$	$\nu_{\text{qOx}}(0 \text{ K})$ [MHz]	m [ $10^{-3} \text{ MHz/K}$ ]	$\chi^2$
$^{111}\text{Cd}$ : Probe 2	123,6(3)	1,7(1)	2,6	125,1(3)	6,9(4)	2,3 <sup>a</sup>
$^{111}\text{Cd}$ : Probe 3	125,3(2)	2,1(1)	2,2	126,3(2)	7,4(3)	2,1
$^{181}\text{Ta}$	772(3)	41(2)	6,0	800(2)	154(3)	2,7

<sup>a</sup>Fit von 100 K bis 973 K unter Vernachlässigung der ersten beiden Messpunkte

**Tabelle 7.5.: Fitparameter einer  $T^{3/2}$ - und einer linearen Abhängigkeit von  $\nu_{\text{Ox}}(\text{T})$ .**



**Abbildung 7.22.:** Zur Betrachtung der thermischen Gitterexpansion von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Dotierung mit <sup>111</sup>Cd und <sup>181</sup>Ta.

Sonden auf defektfreien substitutionellen Gitterplätzen an, was  $V_{zz} = 6,2(1) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  entspräche. Bei 793 K beträgt dieser  $\nu_q = 119,6(1) \text{ MHz}$  bzw.  $V_{zz} = 6,0(1) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ . Auch das Verhalten von  $\eta$  und  $\delta$  mit der Temperatur zeigt die gleichen Eigenschaften wie in den Messungen hier. Auch bei temperaturabhängige Messungen an der Sonde <sup>181</sup>Ta von Shitu et. al. [Shit97] zeigt sich der in dieser Arbeit gefundene Verlauf in  $\nu_q$  und  $\eta$  mit einem  $\nu_q = 753(13) \text{ MHz}$  bei Raumtemperatur ( $V_{zz} = 13,2(3) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ) und  $\nu_q \approx 650 \text{ MHz}$  ( $V_{zz} \approx 11,4 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ) bei 973 K.

Yamaga et. al. [Yama03] bestimmen in Röntgenbeugungsuntersuchungen an Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Gitterexpansion entlang der Kristallachsen relativ zum Wert bei Raumtemperatur und

finden entlang der b- und c-Achsen des Kristalls eine dreimal größere Ausdehnungsänderung ( $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) als entlang der a-Achse ( $1,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) (Abb. 7.22(c) ist [Yama03] entnommen). Daraus folgt, dass die Gitterexpansion vorwiegend in der (100)-Ebene eines Einkristalls stattfindet. Den in der Abbildung bereits erkennbaren Abweichungen der Gitterexpansion von einer linearen Relation unterhalb Raumtemperatur widmen sich Villora et. al. [Vill08] genauer (nicht gezeigt). Unterhalb 50 K findet nur eine leichte Expansion statt, von (50 – 100) K bleiben die Gitterparameter sogar konstant. Die lineare Expansion setzt dann ungefähr bei 100 K ein.

Nimmt man an, dass die Änderung in  $V_{zz}$  auch die Änderung der nächsten Nachbarabstände via  $V_{zz} \propto r_{nn}^{-3}$  wiedergibt, kann der tendenzielle Verlauf der Expansion nun abgeschätzt werden (Abb. 7.22(d)). Zwar kann an den  $^{111}\text{Cd}$ -Messungen über den ganzen Temperaturbereich ein ähnlicher Verlauf wie bei [Yama03] und [Vill08] gefunden werden, die so abgeschätzten relativen Änderungen liegen aber eine Größenordnung über den experimentell bestimmten Werten aus der Literatur. Zu  $V_{zz}$  tragen neben den Gitterionen auch starke elektronische Beiträge bei. Eben diese führen auch zu den unterschiedlichen relativen Änderungen zwischen  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Ta}$ . Die tendenzielle Wiedergabe der Gitterexpansion ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da die Oxidschicht bei der Oxidation polykristallin ohne Vorzugsrichtung wächst.

Die beiden Verläufe in Abb. 7.22(c) und Abb. 7.22(d) implizieren Zuordnungen von  $V_{zz}$  zu den Gitterparametern. Im Falle der Messungen an  $^{111}\text{Cd}$  spricht die geringe Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie dafür, dass  $V_{zz}$  grob entlang der a-Achse von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  orientiert ist. In Orientierungsmessungen an einkristallinen Proben liegt  $V_{zz}$  in der Ebene der a- und c-Achse des Kristalls und zeigt einen geringen Winkel zur c-Achse [Pasq93, Shit97]. Dies folgt auch aus den Berechnungen des ionischen EFG mit dem Punktladungsmodell (Tab.7.4). In den Messungen von Pasquevich et. al. zeigt sich zudem, dass der Defekt-EFG, welcher wahrscheinlich eine Folge des ECAE darstellt, die gleiche Richtungsorientierung wie der statische EFG hat [Pasq93].

### Temperaturverlauf des Sondenanteils $f_{\text{Ox}}$ der statischen Wechselwirkung

Die Messungen an  $^{111}\text{Cd}$  zeigen im Bereich der Raumtemperatur einen starken Einfluss der dynamischen Wechselwirkungen auf die Spektren, welcher sich bei höheren und niedrigeren Temperaturen abschwächt und die Spektren nunmehr von der Wechselwirkung auf ungestörten substitutionellen  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Gitterplätzen gekennzeichnet werden. Dieses Verhalten zeigen bereits Pasquevich et. al. [Pasq93] im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 K. Abhängig vom Sauerstoffdruck der Probenumgebung geht dort unter Normaldruck der Sondenanteil in dynamischer Wechselwirkung bei ca. 650 K zu jenem in statischer Wechselwirkung mit 65(2) % bei 793 K über. Unter Vakuum verschiebt sich dieser Übergang zu 580 K, erreicht aber nur maximal 60 % der Sonden in statischer

Umgebung. Die dynamische Wechselwirkung wird dort nicht nach einem stochastischen Modell, sondern in Form einer zusätzlichen Dämpfung angenommen wie im Modell von Abragam et. al. (Kap. 3.2.4). Diese zeigt ihr Maximum bei 500 K. Auf das präsentierte physikalische Modell zur Erklärung der dynamischen Wechselwirkung soll später eingegangen werden. Messungen von Shitu et. al. [Shit97] zeigen mit der Sonde <sup>181</sup>Ta keine dynamischen Wechselwirkungen.

Im Folgenden werden die Beiträge weiterer Defektwechselwirkungen nicht berücksichtigt und die Sondenanteile des dynamischen Defekt- ( $f_{\text{def}}$ ) und statischen Oxidanteil ( $f_{\text{ox}}$ ) normiert:  $f_{\text{Ox}}^* = f_{\text{Ox}} / (f_{\text{Ox}} + f_{\text{Def1}})$ . Diese normierten Anteile sind in Abb. 7.23 dargestellt. Der Verlauf von  $f_{\text{Ox}}^*$  ist, zumindest bei hohen Temperaturen, wahrscheinlich mit beliebigen, entsprechend skalierten, sigmoidalen Funktionen anpassbar. Hier sollen aber nur zwei Beispiele gezeigt werden, welche zumindest naiv motiviert werden können.

**Beschreibung mit Fermifunktionen:** Die Temperaturabhängigkeit von  $f_{\text{Ox}}^*$  bei hohen Temperaturen lässt sich phänomenologisch mit einem thermisch aktivierten Übergang zwischen  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  beschreiben. Dies entspräche der Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (einem Donatorniveau) in ein Akzeptorniveau (ins Leitungsband), entsprechend dem statischen Zustand. Zwar ist aus Kap. 7.1.3 bekannt, dass Indium ein solch flacher Donator in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist, dass bei Konzentrationen im Prozentbereich ein Störstellenband ausgebildet wird, das ins Leitungsband hineinreicht und dann sogar Teil des Leitungsband wird und die Bandlücke verkleinert [Bine99], die Defektniveaus des Cadmiums in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind allerdings nicht bekannt.

Der Verlauf bei tiefen Temperaturen ähnelt denen einer Depopulation von  $f_{\text{Ox}}$ . Während bereits bei 20 K ein relativ rasches Auffüllung der Löcher stattfindet, wird dieses mit steigender Temperatur aber unwahrscheinlicher und sozusagen thermisch verhindert.

$$f_{\text{Ox}}^*(273 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}) = c_a + c_m \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp(d) \exp(-d \cdot T_0/T)} \right) \quad (7.8)$$

$$f_{\text{Ox}}^*(18 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}) = c_a + c_m \cdot \frac{1}{1 + \exp(d) \exp(-d \cdot T_0/T)} \quad (7.9)$$

Gln. 7.8 und 7.9 ähneln Fermi-Funktionen, welche mit  $c_m$  skaliert und mit  $c_a$  verschoben wird.  $T_0$  ist dabei die Temperatur bei der gerade die Hälfte des Anstiegs / Abfalls erreicht ist. Der Fit gelingt hier nur, wenn ein dimensionsloser Faktor  $d$  sowohl im präexponentiellen Faktor als auch im Exponenten selber berücksichtigt wird. Wird statt  $\exp(-d \cdot T_0/T)$  direkt ein Term wie  $\exp(-E_0/(k_B T))$  angepasst, so zeigt sich eine direkte Proportionalität zwischen  $E_0$  und dem  $d$  aus dem präexponentiellen Faktor. Bei der Verwendung der obigen Form wird diese Korrelation umgangen.  $d$  steuert dabei wesentlich die Steigung der Funktion um  $T_0$ .

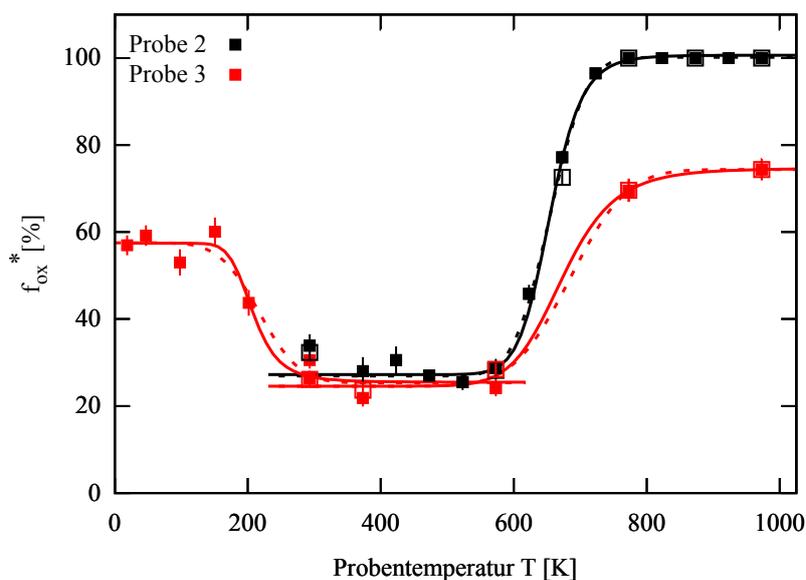


Abbildung 7.23.: Temperaturabhängigkeit des normierten Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$ .

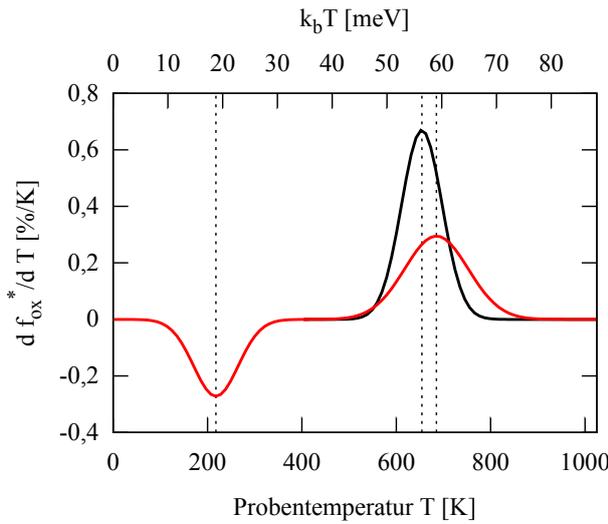
Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen der Gln. 7.8 und 7.9 an die Werte dar; die gestrichelten Linien sind Anpassungen mit Gaußschen Fehlerfunktionen. Die durchgezogenen Linien berücksichtigen dabei die Werte ab Raumtemperatur, während die gestrichelte Linie die Werte von 18 K bis 573 K der Probe 3 berücksichtigt.

	T [K]	$c_m$ [%]	$c_a$ [%]	$T_0$ [K]	d	$E_0$ [eV]
Probe 2	273 → 973	73(2)	27(1)	655(3)	27(2)	1,54(11)
Probe 3	273 → 973	50(4)	25(2)	674(24)	17(4)	0,99(22)
	18 → 573	32(3)	25(2)	208(12)	11(6)	0,19(11)

Tabelle 7.6.: Anpassung an  $f_{\text{Ox}}^*$  mit modifizierten Fermifunktionen (Gln. 7.8 und 7.9).

	T [K]	$c_m$ [%]	$c_a$	$T_0$ [K]	$\sigma$ [K]	$E_0$ [meV]
Probe 2	273 → 973	37(1)	1,74(3)	654(2)	43(2)	56(1)
Probe 3	273 → 973	25(2)	1,99(9)	685(20)	67(12)	59(3)
	18 → 573	16(2)	2,6(2)	218(16)	47(15)	19(1)

Tabelle 7.7.: Anpassung an  $f_{\text{Ox}}^*$  mit Gaußschen Fehlerfunktionen.



**Abbildung 7.24: Temperaturabhängigkeit des normierten Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$ :  $df/dT$ .** Ausgehend von den Anpassungen an Gaußsche Fehlerfunktionen kann auch die Änderung  $df_{\text{Ox}}^*/dT$  des Sondenanteils mit der Proben-Temperatur betrachtet werden. Aus der Definition dieser Funktionen ergibt sich dann eine Gaußverteilung um  $T_0$  mit Standardabweichung  $\sigma$ .

Für die Anpassungen bei hohen Temperaturen an Gl. 7.8 werden nur die Ergebnisse der Ofenmessreihen ab Raumtemperatur verwendet. Da die Werte aus den Kryostatmessungen an Probe 3 nur bis Raumtemperatur reichen, werden für den Fit mit Gl. 7.9 die Ergebnisse der Ofenmessungen der gleichen Probe bis 573 K mit berücksichtigt. Die Ergebnisse der Fits sind in Abb. 7.23 und Tab. 7.6 dargestellt.

Der Exponentialterm entspricht analytisch einem Boltzmann-Faktor, so dass sich aus  $T_0$  und  $d$  auch Energien  $E_0 = dk_B T_0$  berechnen lassen (Tab. 7.6). Liegen die  $T_0$  bei hohen Temperaturen für beide Proben in der gleichen Größenordnung, so unterscheiden sich die so berechneten  $E_0$  um mehr als 50 % und zeigen mit Werten im eV-Bereich sehr große Werte, welche nicht realistisch erscheinen.

**Beschreibung mit Gaußschen Fehlerfunktionen:** Mit der gleichen Fitgüte lässt sich der Verlauf mit Gaußschen Fehlerfunktionen (erf) beschreiben:

$$f_{\text{Ox}}^*(T) = c_m \cdot \left( c_a \pm \operatorname{erf} \left( \frac{T - T_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (7.10)$$

Oberhalb Raumtemperatur wird das Vorzeichen der Fehlerfunktion positiv und unterhalb Raumtemperatur negativ gewählt. Gl. 7.10 ähnelt der kumulativen Verteilungsfunktion einer um  $T_0$  normalverteilten Zufallsgröße mit der Standardabweichung  $\sigma$ . Die Fits sind als gestrichelte Linien in Abb. 7.23 und die Parameter in Tab. 7.7 dargestellt. Ausgehend davon kann auch die Änderung  $df_{\text{Ox}}^*/dT$  des Sondenanteils mit der Proben-Temperatur betrachtet werden. Aus der Definition der Fehlerfunktionen ergeben sich dann die erzeugenden Gaußverteilungen. Diese sind in Abb. 7.24 dargestellt.

Sowohl die Anpassungen mit Fermifunktionen (Gl. 7.8/7.9), als auch die Anpassungen mit der Fehlerfunktion (Gl. 7.10) geben den Verlauf von  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  sehr gut wieder (Abb. 7.23).

Ein Erklärungsansatz für die Temperaturabhängigkeit von  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  soll in Kap. 7.7 beschrieben werden, nachdem auch die experimentellen Befunde in den Si-dotierten Proben (Kap. 7.6) gezeigt wurden.

### Vergleich des Temperaturverhaltens mit der Literatur

Pasquevich et. al. [Pasq93] postulieren zur Erklärung des Hochtemperaturverhaltens zwei Ladungszustände des Cadmiums im Gitter:  $\text{Cd}^0$  und  $\text{Cd}^-$ . Der geladene Defekt entspricht dabei den Sonden in statischer Wechselwirkung. Als Ursprung der dynamischen Wechselwirkung des neutralen Defektes wird ein elektronischer Lochzustand angenommen, welcher an benachbarte Sauerstoff-Ionen gebunden ist. Dieser könnte eine Folge des EC sein.  $\text{Cd}^0$  entspricht somit dem nominellen Ladungszustand des Cadmiums nach dem Zerfall. Die dann auftretende große Dämpfung wird mit kleinen Verzerrungen der Gitterstruktur durch das benachbarte Loch auf nichtäquivalenten Sauerstoffplätzen erklärt. Bei hohen Temperaturen kann dieses Loch ionisiert und mobil werden, so dass dann der geladene Cd-Zustand verbleibt und nun statische Wechselwirkung vorliegt. Aus dem Massenwirkungsgesetz leiten Pasquevich et. al. dann die Wahrscheinlichkeit  $f^0$  her, dass ein neutraler Ladungszustand vorliegt. Dies entspräche in dieser Arbeit dem normierten Sondenanteil  $f_{\text{Def1}}^*$ . Leicht abweichend von den dort angegebenen Substitutionen ergibt sich hierfür:

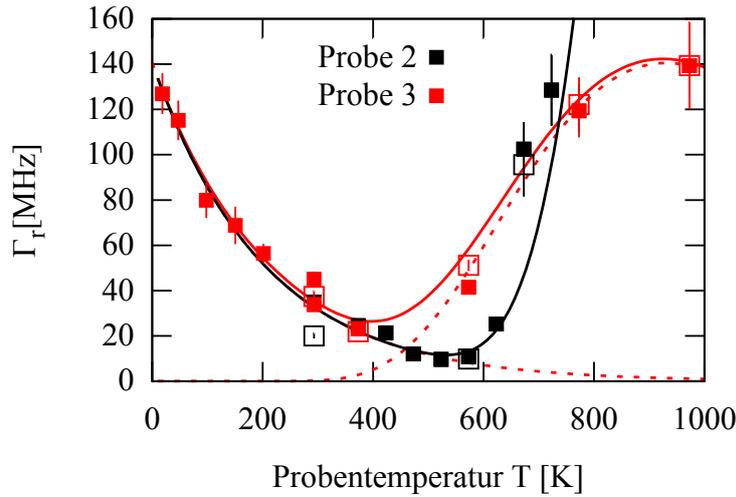
$$f^0 = \left( v - \sqrt{v^2 + 1} \right)^2 \quad \text{mit} \quad v = a \cdot T^{3/4} \exp(-E_A/(2k_B T))$$

$$\text{und} \quad a = \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi m k_B}{N_A^{2/3} h^2} \right)^{3/4} \quad (7.11)$$

Hierbei hängen  $a$  und  $v$  von der Ionisierungsenergie  $E_A$  der Akzeptordefekte, von der Akzeptorkonzentration  $N_A$  und der effektiven Masse der Löcher ab.

Diese Abhängigkeit kann in [Pasq93] den Rückgang von  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  mit der Temperatur wiedergeben, nicht aber das asymptotische Verhalten.

Werden Gl. 7.11 additive und multiplikative Faktoren angefügt, welche den Wertebereich von  $f_{\text{Def1}}^*$  berücksichtigen, kann der tendentielle Verlauf aus Abb. 7.23 zwar reproduziert werden; die Größen  $a$  und  $E_A$  zeigen allerdings eine so starke Korrelation, dass eine freie Anpassung zu sehr großen Unsicherheiten führt. So folgt damit aus dem Fit ein  $E_A = 2,1(2)$  eV für die Messungen mit Probe 2 und  $E_A = 2(7)$  eV bei Probe 3; die Defektkonzentration liegt dann mit  $(10^2 - 10^3)$   $\text{cm}^{-3}$  mehr als 10 Größenordnungen unter realistischen Werten. Gl. 7.11 lässt sich also auch mit Korrekturen nicht ohne weiteres erfolgreich auf die Messungen in dieser Arbeit anwenden.



**Abbildung 7.25.: Temperaturverhalten von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .** Die nach Gl. 3.42 berechnete Relaxationsrate  $\Gamma_r$  zeigt bei tiefen Temperaturen einen mit  $\exp(-a \cdot T)$  abfallenden Verlauf, welcher für beide Proben wiedergegeben werden kann. Bei hohen Temperaturen kann der Verlauf nur bei Probe 3 mit  $\exp(-a \cdot T - E/kT)$  beschrieben werden. Aus der angepassten Abhängigkeit ergäbe sich ein Maximum von  $\Gamma_r$  bei 932(32) K.

### Übergangsrate $\Gamma_r$ von $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ nach $\text{HFI}_{\text{Ox}}$

Die Übergangsrate  $\Gamma_r$  vom dynamischen in den statischen EFG lässt sich nach Gl. 3.42 aus den Fitparametern berechnen. Gegen die Probentemperatur aufgetragen sind die  $\Gamma_r$  in Abb. 7.25. Da  $\Gamma_r$  von den Differenzen  $\Delta\omega$  der Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen und  $\Delta\delta$  der Dämpfungen vom statischen und dynamischen Anteil abhängt, kann dieser für die Messungen mit Probe 2 aus Kap. 7.5.1 für Temperaturen oberhalb 723 K nicht berechnet werden, da der dynamische Anteil hier verschwindet.

Unterhalb 200 K zeigt sich eine Beschränkung des Sondenanteils knapp unter 60%, während  $\Gamma_r$  mit sinkender Temperatur weiter ansteigt, jene Kerne, welche den statischen EFG erreichen, erreichen ihn also zu kürzeren Zeiten; die Randbedingungen für eine Relaxation in den statischen Zustand liegen allerdings nicht bei jedem Kern vor.

Die in Abb. 7.25 eingezeichneten Linien stellen Anpassungen an  $\Gamma_r$  dar. Zu kleinen Temperaturen wird dazu von einem exponentiellen Abfall mit  $\Gamma_{r1} \propto \exp(-a \cdot x)$  ausgegangen. Dies ist für die  $\Gamma_r$  von Probe 3 problemlos möglich. Da an Probe 2 keine Messungen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt wurden, geschieht in diesem Temperaturbereich die Anpassung an  $\Gamma_r(T < 293 \text{ K})$  von Probe 3 und  $\Gamma_r(T \geq 293 \text{ K})$  von Probe 2.

Der Verlauf von  $\Gamma_r$  bei hohen Temperaturen folgt bei Probe 3 keinem mit  $\exp(-E/kT)$  thermisch aktivierten Verlauf. Hier wird als Ansatz  $\Gamma_{r2} \propto \exp(-a \cdot x - E/kT)$  angesetzt,

	$\Gamma_r(0 \text{ K})$ [MHz]	a [K <sup>-1</sup> ]	d	E [eV]
Probe 3	140(10)	$4,7(3) \times 10^{-3}$	13,7(2)	0,35(1)
Probe 2	141(12)	$5,0(2) \times 10^{-3}$	22,1(2)	0,87(13)

**Tabelle 7.8.: Temperaturverhalten von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Fitparameter der Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .** Die Fit-Parameter beschreiben das temperaturabhängige Verhalten von  $\Gamma_r(T)$  der Messungen an Probe 3 nach Gl. 7.12. Der steile Anstieg von 623 K nach 673 K kann allerdings durch diesen Fit nicht rekonstruiert werden.

wobei der Beitrag von  $-a \cdot x$  genau dem Tieftemperaturverhalten entspricht und  $a$  hier kein freier Parameter ist.

Der Verlauf lässt sich dann über den gesamten Temperaturbereich mit  $\Gamma_r(T) = \Gamma_{r,1}(T) + \Gamma_{r,2}(T)$  anpassen:

$$\Gamma_r(T) = \Gamma_r(0 \text{ K}) \exp(-a \cdot T) \cdot \{1 + \exp(d) \cdot \exp(-E/kT)\} \quad (7.12)$$

Dies liefert für Probe 3 eine zufriedenstellende Anpassung (Abb. 7.25 und Tab. 7.8). Der Verlauf würde hier allerdings ein Maximum von  $\Gamma_r$  bei 932(32) K voraussagen und zu höheren Temperaturen würde der Abfall mit  $\exp(-a \cdot x)$  überwiegen. Der große Anstieg in  $\Gamma_r$  von 623 K nach 673 K bei Probe 2 kann so allerdings nicht rekonstruiert werden, angegeben wird hier daher nur das Ergebnis der Anpassung an Probe 3.

Geschieht der Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  durch den Einfang von Elektronen an der Sonde, wovon in dieser Arbeit immer ausgegangen wird, muss ein Zusammenhang zwischen  $\Gamma_r$  und dem Ladungstransport im Material bestehen. Lupascu [Lupa95] geht hierzu von einer Proportionalität von  $\Gamma_r$  mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  aus. Diese ist über  $\sigma = en\mu$  mit der Elementarladung  $e$ , der Konzentration der freien Ladungsträger  $n$  und deren Mobilität  $\mu$  verknüpft.

In  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ist dies problematisch, da der genaue Mechanismus der Leitfähigkeit nicht zweifelsfrei bekannt ist [Irms11]. Deren Bestimmung wird in Halbleitern mit großer Bandlücke, welche zusätzlich zur intrinsischen Leitung auch Störstellenleitung nativ vorhandener Verunreinigungen zeigen, zusätzlich erschwert ([Will92, Will92b] am Beispiel von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). In Kap. 7.1.2 wurde kurz angerissen, dass in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nichtmal eindeutig klar ist, welche Konstituenten Träger des Ladungstransportes sind.

Unterhalb Raumtemperatur findet sich in [Irms11, Vill08, Yama03] übereinstimmend eine zweistufige Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Temperatur. So steigt diese bis ca. 40 K nur leicht, ungefähr ab dieser Temperatur setzt dann ein thermisch aktivierter Prozess ein.  $\sigma$  zeigt ein Maximum um 200 K und fällt zu höheren Temperaturen stark

ab. Es zeigt sich ein vollständig anderer Verlauf von  $\sigma$  als jener von  $\Gamma_r$ . Aus den Arbeiten wird zudem klar, dass  $\Gamma_r$  auch nicht proportional zu den dort beschriebenen  $\mu$  oder  $n$  angesehen werden kann.

## 7.6. Temperaturabhängige Messungen an Silizium-dotierten Proben

Villora et. al. [Vill08b] können zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur durch Dotierung mit Silizium um mehrere Größenordnungen erhöht werden kann. Das Silizium beeinflusst dabei die Anzahl freier Ladungsträger  $n$  im Material, deren Mobilität ist nahezu unabhängig von der Konzentration. Dabei scheinen nur die Si auf den vierfach-koordinierten Ga<sub>II</sub>-Plätzen als flache Donatoren zu agieren.

Die Leitfähigkeit steigt aber nicht proportional zum Si-Gehalt, so dass Shimamura et. al. [Shim08] eine Ladungskompensation mit intrinsischen Defekten vermuten. Als solche wird für die Si<sup>4+</sup> auf Ga<sub>II</sub>-Plätzen einen Rückgang der intrinsischen Sauerstoffleerstellen vorgeschlagen. Die Autoren sehen Verunreinigungen in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als hauptsächliche Ursache für dessen Leitfähigkeit an und kommen zum Schluss, dass Sauerstoffleerstellen eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Mit einer Si-Konzentration von ca.  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> dotiertes Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt in [Iway11] Zustände knapp unterhalb des Leitungsbandes und zudem eine Ausdehnung der Wellenfunktion, welche nahe oder über dem Mott-Kriterium für einen Metall-Isolator-Übergang liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist diesbezüglich von Interesse, ob eine Dotierung des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Silizium einen Einfluss auf die dynamischen Wechselwirkungen hat, insbesondere auf eine Wiederherstellung von  $f_{Ox}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Zu diesem Zweck wird bereits Si-dotiertes GaN zu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert und an diesem die Messungen durchgeführt. Als natürliche Verunreinigung in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auch bei in einer Schmelze gewonnenen Kristallen [Vill08], sollte Silizium während der Oxidation nicht aus den Proben herausdringen.

Für die Messungen werden Proben von K. Köhler und O. Ambacher<sup>2</sup> verwendet. Diese wurden mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE, identisch mit MOCVD) hergestellt und sind baugleich mit den in [Simo13] untersuchten Proben. Auf Si-Substrat befindet sich eine GaN-Nukleationsschicht und eine Schicht undotiertes GaN mit 2  $\mu$ m Dicke, auf welcher sich eine Schicht Si-dotiertes GaN befindet. Die Konzentrationen und Dicken dieser Schichten wurden von Köhler et. al. mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt und finden sich in Tab. 7.9.

<sup>2</sup>Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik (IAF), Freiburg

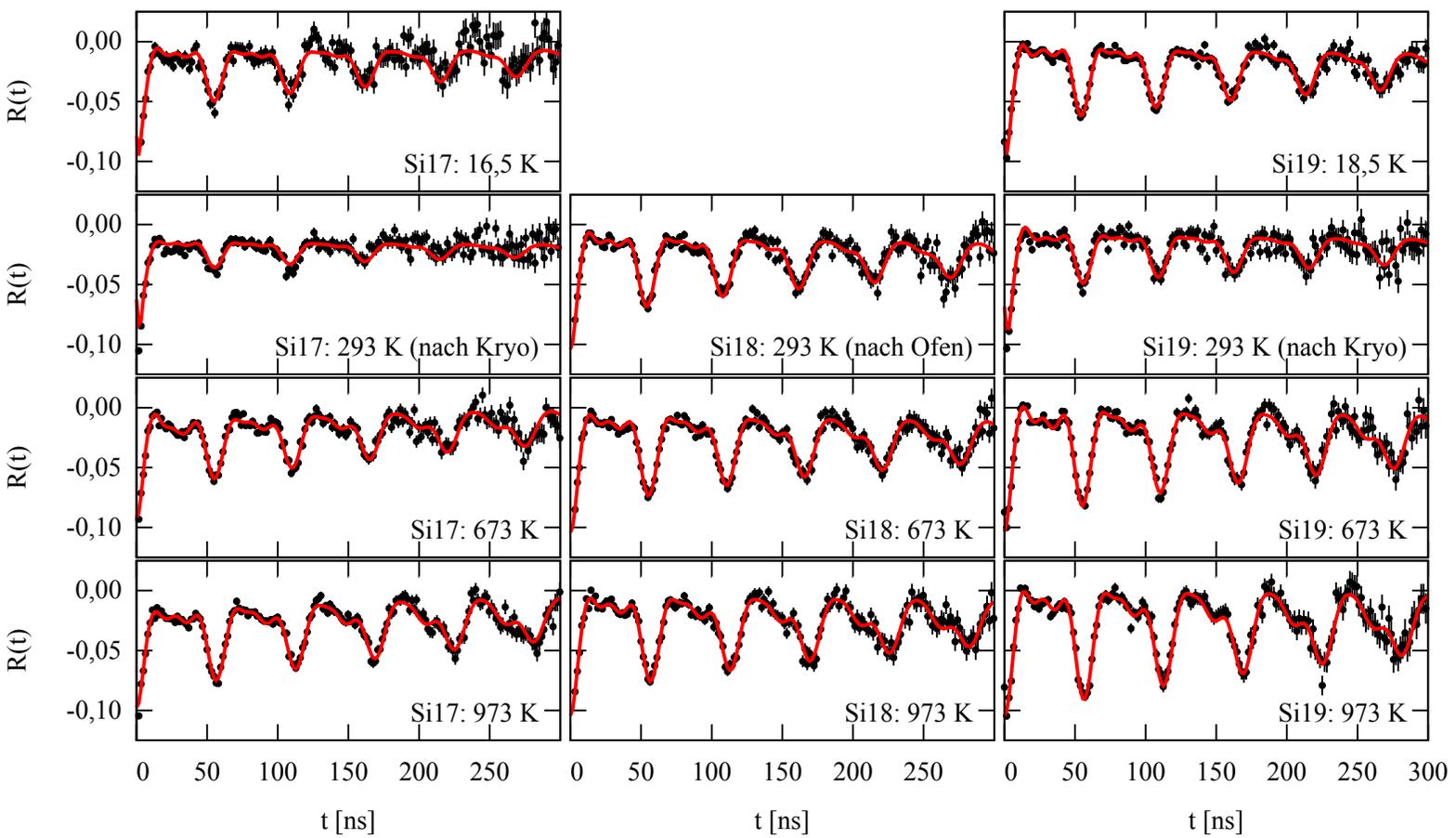


Abbildung 7.26.: Temperaturabhängige Messungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN: PAC-Spektren. Auswahl der Spektren zu Tief- und Hochtemperaturmessungen der Proben Si17, Si18 und Si19. Alle Spektren der Messreihen finden sich auf den Seiten 230 bis 233.

Die Behandlung dieser Proben geschieht genauso wie bei den bisherigen Proben (siehe Kap. 7.3), so dass nach der Implantation von <sup>111</sup>In bei einer Energie von 160 keV zunächst die Implantationsschäden in einem zweiminütigen Ausheilschritt bei 1273 K unter Stickstofffluss in der RTA ausgeheilt werden. Aus [Simo13] ist bekannt, dass Si-Dotierung die GaN-Oberfläche stabilisiert und ein Ausdiffundieren von Stickstoff unterbindet. Nach dem Entfernen der nativen Oxidschicht findet die Oxidation in einem einmaligen, achtzig-minütigen Prozess bei 1223 K im Rohofen unter Luft statt.

Um eine gleichgroße Indium-Dosis für alle drei Proben zu garantieren und einen hiervon abhängigen Effekt auszuschließen, geschieht die Implantation für alle drei Proben gleichzeitig. Die Anzahl der möglichen Messungen wird dann natürlich durch die Aktivität, aber auch durch die Anzahl der verfügbaren PAC-Anlagen begrenzt. So werden für die vorliegenden Messungen teilweise zwei Anlagen parallel verwendet. Welche Messreihe in welcher Anlage stattfindet zeigt Tab. 7.9.

Mit den beiden Proben S117 und S119 werden dabei Messungen im PAC-Ofen und im Kryostaten durchgeführt, mit der mittleren Konzentration nur wenige Messungen bei hohen Temperaturen. Abb. 7.26 zeigt ausgewählte PAC-Spektren zu den drei Proben im Temperaturbereich von ca. 16 K bis 973 K. Alle Spektren der Messreihen finden sich auf den Seiten 230 bis 233 im Anhang. Die in der Auswertung der Spektren ermittelten Parameter finden auf Seite 234 im Anhang.

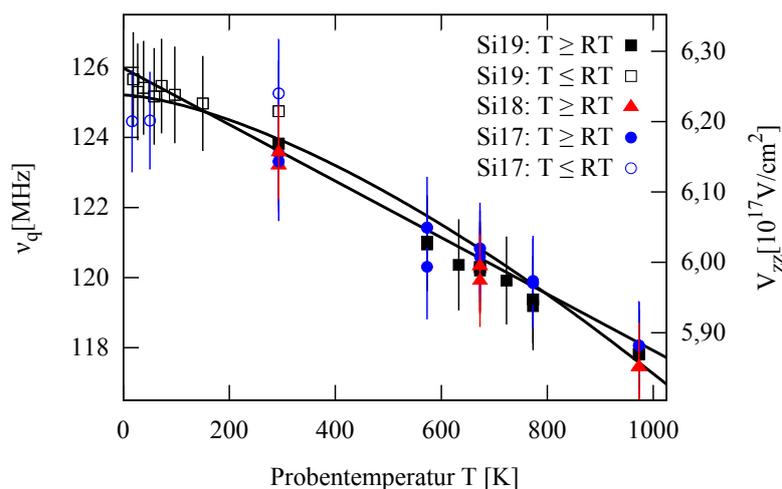
Auf die Messreihen wird hier nun nicht mehr einzeln eingegangen, stattdessen werden die Ergebnisse gleich hinsichtlich der bisherigen Ergebnisse besprochen.

Ein Einfluss auf die Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{qOx}$  (Abb. 7.27) kann im Vergleich mit den vorherigen Messungen nicht festgestellt werden. Trotz mehrerer Messungen zu tiefen Temperaturen liegen diese allerdings so dicht, insbesondere mit dem hier zu berücksichtigenden apparativen Fehler, dass nicht zweifelsfrei die Temperaturabhängigkeit als linear oder

Bezeichnung (diese Arbeit)	Bezeichnung (Köhler et. al.)	Si-Konz. [cm <sup>-3</sup> ]	Dicke $d$ [nm]	verwendete Anlage	
				PAC-Ofen	Kryostat
S117	GN 5499	$2 \times 10^{17}$	890	4-Det LSO	4-Det BaF <sub>2</sub>
S118	GN 4876	$3,7 \times 10^{18}$	900	4-Det LSO	-
S119	GN 4987	$2,3 \times 10^{19}$	300	4-Det BaF <sub>2</sub>	4-Det BaF <sub>2</sub>

**Tabelle 7.9.: Charakteristika der verwendeten Si-dotierten GaN Proben.**

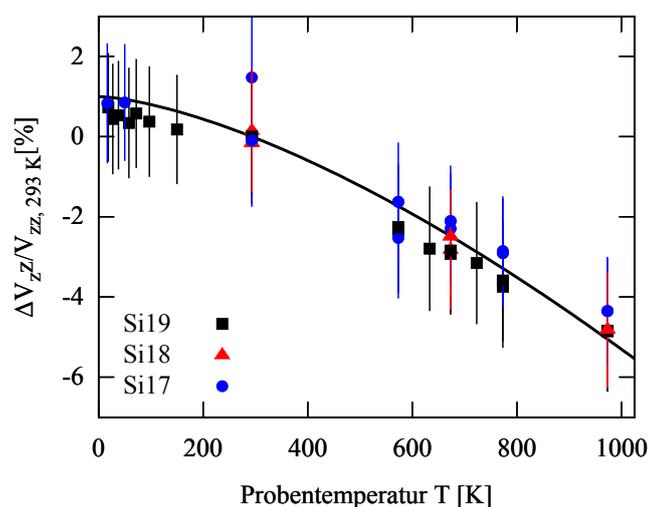
Die Proben werden von O. Ambacher und K. Köhler vom IAF, Freiburg zur Verfügung gestellt; Angaben zur Si-Konzentration und Schichtdicke stammen ebenfalls von Köhler et. al.. Aufgrund der simulierten Eindringtiefe der <sup>111</sup>In-Ionen in GaN (Kap. 7.4) hat die relativ geringe Schichtdicke der Probe mit höchster Si-Konzentration keinen Einfluss auf die Messungen hier. Gleichzeitig zeigt diese Tabelle die für die jeweilige Messreihe verwendete PAC-Anlage auf.



**Abbildung 7.27.: Si-dotiertes und oxidiertes GaN:  $\nu_{q\text{Ox}}(T)$ .** Zu den Datenpunkten der Auswertungen sind zusätzlich die Fits einer linearen und einer  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit eingezeichnet. Beide Fits werden mit dem kompletten Datensatz durchgeführt.

$T^{3/2}$ -Abhängigkeit		lineare Abhängigkeit	
$\nu_{q\text{Ox}}(0\text{ K})$ [MHz]	b [ $10^{-4}\text{ MHz/K}^{2/3}$ ]	$\nu_{q\text{Ox}}(0\text{ K})$ [MHz]	m [ $10^{-3}\text{ MHz/K}$ ]
125,2(2)	2,5(1)	126,0(2)	8,1(3)

**Tabelle 7.10.: Fitparameter an  $\nu_{q\text{Ox}}(T)$ .** Da der apparative Fehler für die Fits verwendet wird, wird auf eine Angabe der  $\chi^2$  verzichtet.

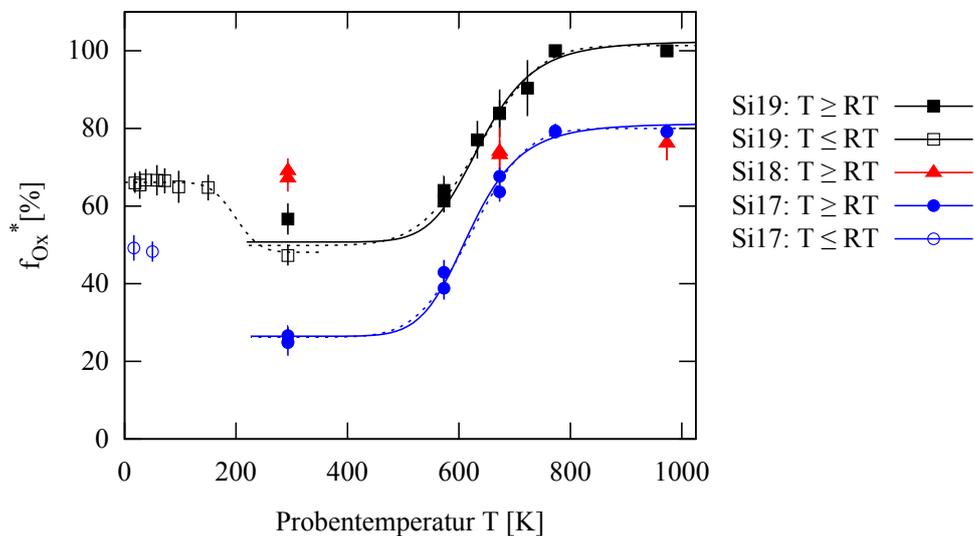


**Abbildung 7.28.: Si-dotiertes und oxidiertes GaN: Relative Änderung von  $V_{zz}$ .** Der Verlauf nach Abb. 7.22(a) (schwarze Kurve) wird durch die Si-Implantation nicht geändert. Die leichte Verschiebung der Messreihen untereinander ist dabei den Ungenauigkeiten des Bezugspunktes bei 293 K geschuldet.

als Funktion von  $T^{3/2}$  angegeben werden kann. Beide Fits geschehen mit dem kompletten Datensatz. Dennoch zeigt sich eine leichte Tendenz der Si19-Werte zur linearen und der Si17-Werte zur  $T^{3/2}$ -Relation. Innerhalb der apparativen Fehler sind allerdings beide Verläufe möglich.

Dies überträgt sich auch auf die relativen Änderungen der  $V_{zz}$  zum Wert bei Raumtemperatur (Abb. 7.28). In der Abbildung ist zusätzlich der Verlauf aus Abb. 7.22(a) dargestellt. Für die Messungen mit Si17 wird als Bezugspunkt der Kryostatmessungen die Raumtemperaturmessung im PAC-Ofen verwendet. Die leicht niedrigeren Werte von Si19 bei hohen Temperaturen sollte an den Ungenauigkeiten der Bezugspunkte bei 293 K liegen. Für die Kryostatmessungen mit Si17 wird genau deshalb die Raumtemperaturmessung im PAC-Ofen als Bezugspunkt gewählt. In Anbetracht der relativen Größe der apparativen Fehler, kann keine Abhängigkeit von der Si-Konzentration gesehen werden.

Den normierten Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*$  zeigt Abb. 7.29. Fits an die  $f_{\text{Ox}}^*$  mit den Abhängigkeiten in Gln. 7.8, 7.9 und zusätzlich Gl. 7.10 sind dabei nur bei hohen Temperaturen möglich. Bei tiefen Temperaturen gelingt dies nicht uneingeschränkt. Die Fits an Fermifunktionen scheitern hier, da nur ein Messpunkt bei Raumtemperatur den tiefer liegenden Zustand nicht hinreichend definiert. Die Anpassung an die Gaußsche Fehlerfunktion kann mit den Tieftemperaturmessungen der Probe Si19 zwar durchgeführt werden, die daraus resultierende Verteilungsbreite  $\sigma$  wird dann aber so angepasst, dass der gesamte Tem-



**Abbildung 7.29.: Si-dotiertes Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Normierter Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*$ .** Bei den Proben Si17 und Si19 zeigt die Si-Dotierung den größten Einfluss auf den Raumtemperaturwert von  $f_{\text{Ox}}^*$ . Das Temperaturverhalten skaliert im Wesentlichen nur mit diesem additiven Faktor. Die Probe Si18 zeigt einen deutlich erhöhten Wert bei RT, aber nahezu keine Änderung mit der Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mit Gln. 7.8 und 7.9; die gestrichelten Linien Fits an Gl. 7.10.

	T [K]	$c_m$ [%]	$c_a$ [%]	$T_0$ [K]	d	$E_0$ [eV]
Si19	293 → 973	52(5)	51(4)	640(11)	13(3)	0,74(15)
	18,5 → 293	19(-) <sup>a</sup>	47(-) <sup>a</sup>	193(10)	9(2)	0,15(3)
Si18	293 → 973 <sup>b</sup>	8(6)	68(3)	-	-	-
Si17	293 → 973	55(3)	26(3)	621(9)	14(2)	0,72(11)
	16,5 → 293 <sup>c</sup>	23(4)	26(3)	-	-	-

<sup>a</sup>Wert wurde im Fit nicht variiert

<sup>b</sup>Für diese Messreihe kann keine Abhängigkeit nach Gl. 7.8 angepasst werden. Die Werte für  $c_m$  und  $c_a$  können aber zum Vergleich aus den  $f_{\text{Ox}}^*$  abgeschätzt werden.

<sup>c</sup>Für diese Messreihe kann keine Abhängigkeit nach Gl. 7.9 angepasst werden, da weniger Messpunkte als freie Parameter vorliegen. Die Werte für  $c_m$  und  $c_a$  können aber zum Vergleich aus den  $f_{\text{Ox}}^*$  abgeschätzt werden.

**Tabelle 7.11.: Anpassung an die normierten Sondenanteile  $f_{\text{Ox}}^*$ .** Eine Auswertung der  $f_{\text{Ox}}^*$  an die Gln. 7.8 und 7.8 mit ausschliesslich freien Parametern ist nur an die Hochtemperaturmessungen der Proben Si19 und Si17 möglich (siehe Fußnoten).  $c_a$  entspricht im Wesentlichen dem Wert  $f_{\text{Ox}}^*(\text{RT})$ . Dieser Wert zeigt den größten Einfluss durch die Si-Dotierung. Der Bruchteil der Sonden, welche durch die Temperaturbehandlung von  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  überführt werden können (entspricht  $c_m$ ) wird durch die Dotierung kaum beeinflusst.

	T [K]	$c_m$ [%]	$c_a$	$T_0$ [K]	$\sigma$ [K]	$E_0$ [eV]
Si19	273 → 973	26(2)	2,9(3)	637(10)	86(12)	
	18,5 → 293	9(-) <sup>a</sup>	6(-) <sup>a</sup>	199(39)	34(27)	
Si17	273 → 973	27(1)	2,0(1)	622(7)	77(8)	

<sup>a</sup>Wert wurde im Fit nicht variiert

**Tabelle 7.12.: Anpassung an  $f_{\text{Ox}}^*$  mit Gaußschen Fehlerfunktionen.** Wie bereits bei der Anpassung an die Fermifunktionen, können Fits mit freien Parametern nur an die Messungen zu hohen Temperaturen durchgeführt werden.

	$\Gamma_r(0 \text{ K})$ [MHz]	$a^a$ [K <sup>-1</sup> ]	d	E [eV]
Si19	213(10)	$(4,7(3) \times 10^{-3})$	14,9(4)	0,38(2)
Si17	106(19)	$(4,7(3) \times 10^{-3})$	14,9(2)	0,42(2)

<sup>a</sup> $a$  stellt keinen freien Parameter dar, sondern wurde aus den Messungen von undotiertem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  übernommen (Tab. 7.8) übernommen.

**Tabelle 7.13.: Temperaturverhalten von Si-dotiertem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Fitparameter der Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .**

peraturbereich zwischen 150 K und Raumtemperatur ausgenutzt wird. Die Ergebnisse dieser Auswertungen zeigen Tabn. 7.11 und 7.12.

Die Probe mit der geringsten Siliziumkonzentration Si17 zeigt darin ein vergleichbares Temperaturverhalten wie Probe 3 aus Kap. 7.5.1 (vgl. mit dem Verlauf und den Auswertungen auf S. 133). Vergleicht man die Fits dieser beiden Proben miteinander, so zeigen sich in allen drei Temperaturbereichen mit konstantem  $f_{\text{Ox}}^*$  nahezu die gleichen Werte. Die größte Abweichung zwischen den beiden Messreihen ist, dass der Anstieg von  $f_{\text{Ox}}^*$  bei Si17 bereits bei geringerer Temperatur beginnt.

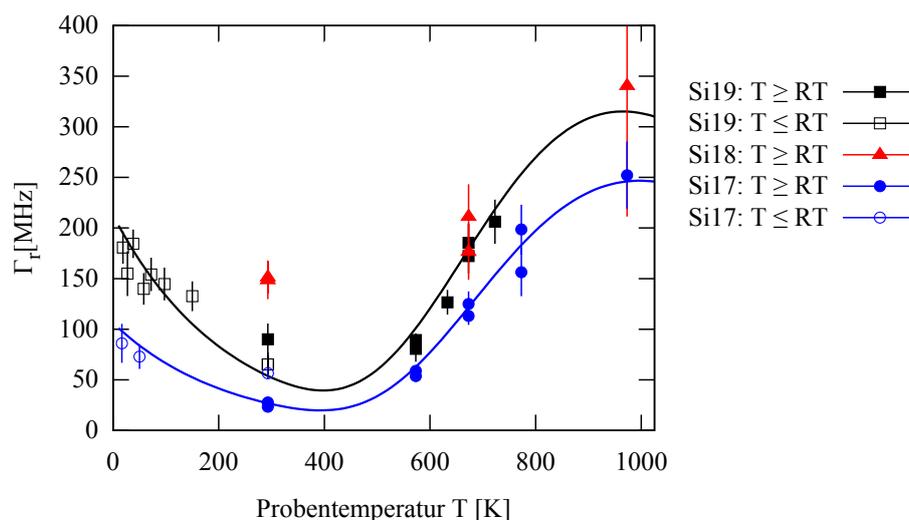
In der Literatur (z.B. [Harw78, Vill08b]) finden sich bereits in undotierten Proben Silizium-Verunreinigungen mit Konzentrationen im Bereich von  $(10^{17} - 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ . Die Siliziumkonzentration in Si17 liegt damit in der Größenordnung von nicht-beabsichtigt dotierten Proben und kann höchstens als schwach n-dotiert angesehen werden. Aus dem vergleichbaren Temperaturverhalten kann man dies dann auch für Probe 3 schlussfolgern. Beide Proben zeigen zudem einen vergleichbaren Sondenanteil des Defekts  $\text{HFI}_N$  ab Raumtemperatur. In den Messungen im Kryostaten tritt  $\text{HFI}_N$  allerdings nicht mehr auf.

Bei der Probe mit der höchsten Siliziumkonzentration Si19 zeigt der höhere Siliziumgehalt einen massiven Einfluss auf den Sondenanteil bei Raumtemperatur. Zwar wird mit dieser Probe ein völliger Rückgang der dynamischen Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  beobachtet, die Änderung von  $f_{\text{Ox}}^*$  mit der Temperatur ist hier aber fast identisch mit jenem bei Si17. Die Temperatur  $T_0$ , welche den halben Anstieg markiert, verschiebt sich um weniger als 20 K, die Fehlergrenzen zeigen dabei sogar eine leichte Überlappung.  $\text{HFI}_N$  tritt allerdings bei Si19 nicht mehr auf.

Nur ausgehend von den beiden Proben Si19 und Si17 zeigt sich der Einfluss der Siliziumdotierung auf den Rückgang der dynamischen Wechselwirkung nur auf die Messungen im mittleren Temperaturbereich ab Raumtemperatur. Die weitere Temperaturabhängigkeit der statischen Wechselwirkung wäre von der Siliziumkonzentration unabhängig.

Insofern sind die Ergebnisse mit Si18 überraschend. Hier zeigt sich mit 68(3) % der höchste bei Raumtemperatur gemessene Sondenanteil in statischer Umgebung aller Proben. Bei höheren Temperaturen zeigt sich allerdings nur eine Erhöhung des Sondenanteils um weniger als 10 %. Auch bei dieser Probe tritt  $\text{HFI}_N$  nicht mehr auf.

Möglicherweise spielt hier eine Art der Ladungskompensation der Silizium-Donatorzustände mit im Material auftretenden Akzeptorzuständen eine Rolle. Die Hyperfeinwechselwirkung mit diesen könnte dann  $\text{HFI}_N$  darstellen. In Kap. 7.4.4 auf Seite 119 wurde eine Sauerstoffleerstelle auf einem der nächsten Nachbarplätze der Sonde als möglicher Kandidaten für  $\text{HFI}_N$  betrachtet. Zu Beginn dieses Kapitels (S. 138) wurde erwähnt, dass nach [Shim08] ein möglicher Mechanismus der Ladungskompensation bei Siliziumdotierung der Rückgang von intrinsischen Sauerstoffleerstellen wäre. Insofern spräche



**Abbildung 7.30.: Si-dotiertes und oxidiertes GaN: Relaxationsrate  $\Gamma_r$ .**  $\Gamma_r$  nach dem dynamischen Modell von Lupascu für die Messreihen an Si-dotiertem und anschließend oxidierten GaN bei hohen und tiefen Temperaturen. Da die Defektwechselwirkung bei einer Konzentration von  $2,3 \times 10^{19} \text{ Si cm}^{-3}$  oberhalb 750 K verschwindet, kann  $\Gamma_r$  hier nicht berechnet werden.

das Verschwinden von  $\text{HFI}_N$  bei höherer Si-Konzentration dafür, dass diese Defektwechselwirkung durch Sauerstoffleerstellen verursacht wäre. Unklar ist dann jedoch, warum  $\text{HFI}_N$  in Si17 zwar bei den Messungen bei hohen Temperaturen auftritt, bei den Messungen im Kryostaten jedoch nicht.

Abb. 7.30 zeigt die aus den Auswerteparametern nach Gl. 3.42 berechnete Relaxationsrate  $\Gamma_r$ . Die tendentiellen Verläufe können bei niedrigen Temperaturen  $\propto \exp(-a \cdot T)$  mit der gleichen Zerfallskonstante  $a = 4,7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  wie in Gl. 7.12 angepasst werden. Lediglich  $\Gamma_r(0 \text{ K})$  und ein konstanter Offset werden angepasst. Bei den Messungen an Si17 wäre mit drei Messpunkten in diesem Bereich eine sinnvolle Anpassung mit  $a$  als freiem Parameter allerdings auch gar nicht sinnvoll. Auch oberhalb Raumtemperatur kann der Verlauf  $\propto \exp(-a \cdot T - E/kT)$  nach Gl. 7.12 angepasst werden. Mit fast gleichen Anregungsenergien  $E$  und gleichen  $d$  ergibt sich somit bei beiden Proben die gleiche Temperaturabhängigkeit, welche sich nur durch die Werte in  $\Gamma_r(0 \text{ K})$  unterscheiden. Auch hier würde nach diesem Modell  $\Gamma_r(T)$  ein Maximum oberhalb 950 K zeigen.

Betrachtet man nur die beiden Proben Si17 und Si19, so kann der Einfluss der Siliziumkonzentration auf die Hyperfeinwechselwirkung mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  auf eine Änderung von zwei Größen zurückgeführt werden. Dies wäre mit  $f_{\text{Ox}}^*(RT)$  der (normierte) Sondenanteil bei Raumtemperatur und mit  $\Gamma_r(0 \text{ K})$  die Relaxationsrate von  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  bei 0 K. Der weitere Verlauf von  $f_{\text{Ox}}^*$  und  $\Gamma_r$  wäre dann unabhängig von der Siliziumkonzentration. An dieser Stelle muss aber noch einmal darauf hingewiesen werden, dass sich die Probe Si18 mit mittlerer Si-Konzentration vollständig anders verhält.

## 7.7. Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des ECAE in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die bisherigen Betrachtungen zu den temperaturabhängigen dynamischen Wechselwirkungen in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beziehen sich allein auf phänomenologische Betrachtungen zu den ermittelten Parametern, werden bisher aber durch kein konkretes physikalisches Modell gestützt. Da auch das Modell von Lupascu relativ allgemein formuliert ist und nur Übergänge zwischen einem frequenzverteilten EFG in einen statischen betrachtet, kann die dynamische Wechselwirkung prinzipiell als *black box* aufgefasst werden; das Modell setzt weder Gründe für die dynamischen Wechselwirkungen noch Mechanismen zum Übergang in den statischen Zustand voraus. Die Zeitskalen der Kernübergänge geben hier allerdings vor, ob eine Relaxation im Experiment beobachtbar ist.

Im Bild des ECAE geschieht der Übergang von der dynamischen Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def } 1}$  zur statischen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  durch den Einfang von Elektronen an die Sonde und so durch ein Auffüllen der Elektronenleerstellen.  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  ist dann ein definierter Zustand, nämlich ein im Vergleich zum Gitter einfach negativ geladenes Cd im (+2)-Ladungszustand ( $q = -1$ ).  $\text{HFI}_{\text{Def } 1}$  entspricht dabei aber keinem klar definierten Zustand, sondern beinhaltet die dynamische Wechselwirkung von mindestens einem an die Sonde gekoppelten Loch. Ein Zuwachs des normierten Sondenanteils<sup>3</sup>  $f_{\text{Ox}}^*(T)$ , also dem Verhältnis  $f_{\text{Ox}}(T)/(f_{\text{Ox}}(T) + f_{\text{Def } 1}(T))$ , wäre dann gleichbedeutend mit einem Ladungstransport zum Cadmium. Dieses Bild sollte gleichwertig sein mit dem thermisch aktivierten Verlust („detrapping“) von Löchern, welche an die Sonde koppeln. In Kap. 7.5.4 auf S. 137 konnte gezeigt werden, dass die Übergangsrate weder mit den in der Literatur gemessenen makroskopischen Größen der Leitfähigkeit  $\sigma$ , der Ladungsträgermobilität  $\mu$  oder der Ladungsträgerdichte  $n$  beschreibbar ist. Ähnlich verhält es sich mit  $f_{\text{Ox}}^*$ , welcher auch nicht direkt aus einer dieser Größen folgt.

Der Anstieg von  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  zu hohen Temperaturen kann mit einer Entkopplung der Löcher von den Sonden [Pasq93] erklärt werden kann, was einer Rekombination der Löcher mit freien Elektronen entspräche. Eine Erklärung, wieso  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  unterhalb Raumtemperatur höhere Werte zeigt und mit steigender Temperatur zurückgeht, fehlt allerdings. Dieses Verhalten ist dabei nicht auf <sup>111</sup>Cd in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschränkt, sondern zeigt sich auch in Messungen mit dieser Sonde z.B. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Penn03, Penn04] und Kap. 8), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Habe96], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Lupa96, Lupa95] und HfO<sub>2</sub><sup>4</sup> [Luth98].

<sup>3</sup>Im Folgenden sind mit den Sondenanteilen immer die normierten Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*$  und  $f_{\text{Def } 1}^*$  gemeint, d.h. Sonden in etwaig vorhandenen zusätzlichen Defektwechselwirkungen werden nicht betrachtet.

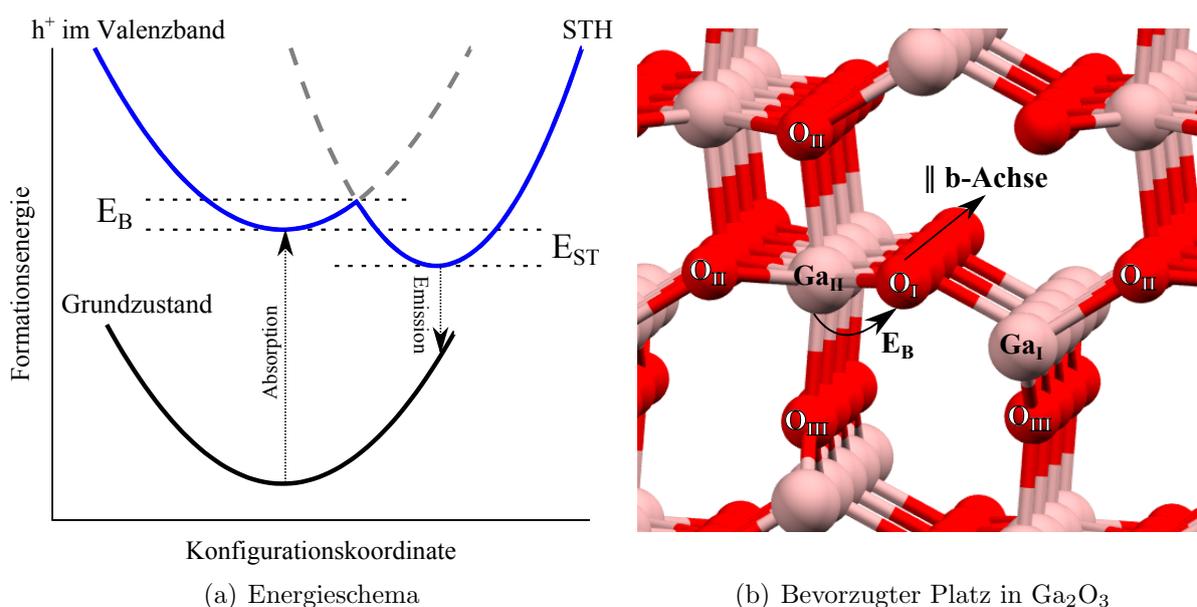
<sup>4</sup>In Kap. 6 dieser Arbeit werden keine Messungen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt.

### 7.7.1. Gebundene Löcher in $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Ausgangspunkt sei nun, dass in Folge des EC-Zerfalls des Indiums zur Zeit  $t = 0$  (mindestens) ein Loch im Valenzband des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zur Zeit  $t \ll \tau_{7/2}$  generiert wird. Dabei wird vorausgesetzt, dass das ursprünglich in der K- oder L-Schale generierte Loch in sehr kurzer Zeit aufgefüllt wird und die zeitbegrenzenden Prozesse ausschließlich im Valenzband stattfinden (Kap. 3.2.2).

Werden, z.B. durch Absorption von Licht der Energie  $E \geq E_g$  größer als die Bandlückenenergie  $E_g$ , Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angehoben und so Elektron-Lochpaare erzeugt, dann sind die Löcher unter normalen Umständen delokalisiert und können sich entsprechend ihrer effektiven Masse  $m_h^*$  im Valenzband frei bewegen.

Allerdings können Varley et. al. [Var112] in theoretischen Berechnungen zeigen, dass in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  die Bildung kleiner Polaronen in Form von gebundenen Löchern (STH, „self-trapped holes“) auftreten kann. Eine Voraussetzung für deren Bildung ist, dass die durch



**Abbildung 7.31.: Schema zum Übergang eines freien Valenzbandloches in den gebundenen Zustand eines STH.** Dargestellt in Abb. 7.31(a) ist der Zusammenhang der Formationsenergie eines gebundenen Loches (STH) zu einer abstrahierten Koordinationskoordinate, welche ein Maß für die Gitterverzerrungen ist. Das STH liegt dabei um  $E_{\text{ST}}$  niedriger als ein freies Loch im Valenzband. Der Übergang zum STH geschieht unter Überwindung der Energiebarriere  $E_B$ . In  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ist dies gleichbedeutend mit einem Sprung vom  $\text{Ga}_{\text{II}}$  zum benachbarten  $\text{O}_{\text{I}}$  (Abb. 7.31(b) zeigt dabei einen Ausschnitt aus dem nichtverzerrten idealen Gitter). Die Barriere für Sprünge entlang äquivalenter Gitterplätze parallel zur b-Achse des Kristalls ist dabei geringer als  $E_{\text{ST}} + E_B$ . (Nach [Var112]. Gitterkoordinaten aus [Ahma96])

den Ladungsträger selbst hervorgerufene Polarisation des Gitters zu einer Verzerrung des Gitters führt, welche ein lokales Minimum gegenüber der Gitterenergie zeigt. Ein Beibehalt dieser Verzerrung ist dann energetisch günstiger und der Ladungsträger an dieser Stelle gebunden [Schi11].

An Akzeptordefekten, welche substitutionell Kationenplätze einnehmen, befinden sich die STH meist in einem der benachbarten O<sup>2-</sup>-2p-Orbitale [Schi11]. Dies zeigt sich auch bei den Rechnungen von Varley et. al. [Var12] für Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das STH wird hier an den O<sub>I</sub>-Positionen am Ga<sub>II</sub> (vgl. Abb. 7.2) stabilisiert. Die Stabilisierungsenergie E<sub>ST</sub>, der Energiegewinn gegenüber der Konfiguration im intakten Gitter, wird mit 0,53 eV angegeben. Zur Formation des STH muss zunächst eine Anregungsenergie E<sub>B</sub> aufgebracht werden, welche im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 0,1 eV berechnet wird.

Schematisch ist der Übergang von einem freien Loch im Valenzband zu einem gebundenen STH in Abb. 7.31(a) nach [Var12] dargestellt. Die Ordinate ist hier eine abstrahierte Koordinationskoordinate, welche ein Maß für die lokale Gitterverzerrung darstellt. Der Übergang geschieht bei einer minimalen Gitterverzerrung, zu deren Erreichen die Energie E<sub>B</sub> aufgebracht werden muss. Das STH hat gegenüber einem freien Loch eine um E<sub>ST</sub> verringerte Energie.

Wird die Aktivierungsenergie E<sub>B</sub> thermisch bei einer Temperatur  $T$  aufgebracht, so ist bei dieser Temperatur ein Verlassen des STH-Potentialminimum nicht möglich. Zum Übergang des STH in den freien Zustand müsste nach dem Schema in Abb. 7.31 eine Energie von E<sub>ST</sub> + E<sub>B</sub> = 0,63 eV aufgebracht werden. Varley et. al. berechnen für Mobilität entlang der b-Achse des Kristalls, also entlang äquivalenter Gitterpositionen (Abb. 7.31(b)), eine geringere aufzubringende Energie von 0,4 eV.

### 7.7.2. Interpretation der Experimente

Die dynamische Wechselwirkung HFI<sub>Def1</sub> soll nun mit jenen Sonden assoziiert werden, an welche im Zeitfenster der PAC-Messung ein STH gekoppelt ist. Die statische Wechselwirkung HFI<sub>Ox</sub> entspräche dann jenen Sonden, bei denen das STH entweder nicht gebildet werden konnte oder eine Rekombination des STH mit einem Elektron stattfinden konnte. Der erste Fall sollte dann den hohen Sondenanteil f<sub>Ox</sub>\* zu tiefen Temperaturen beschreiben und der zweite den Anstieg von f<sub>Ox</sub>\* oberhalb Raumtemperatur. Zu hohen Temperaturen wäre dies vergleichbar mit dem Modell von Pasquevich et. al. [Pasq93] (Kap. 7.4.4 auf S. 117).

Auf die lokalen Gitterverspannungen, welche die Indiumatome im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bewirken, wurde bereits in Kap. 7.4.4 auf S. 114 eingegangen. Dort wurde auch abgeschätzt, dass der Kernzerfall zum Cadmium diese Verspannung, ausgedrückt durch die Abstandsänderung zu den nächsten Nachbarn, noch vergrößern sollte. Bilden sich in dieser Struktur durch

STH bewirkte Gitterverzerrungen, so sind diese keine Verzerrungen relativ zum idealen, sondern zum bereits durch die Cadmiumatome verzerrten Gitter.

Im idealen Gitter vergrößern sich bei Bildung eines STH die Abstände zu den umgebenden Ga-Atomen um  $(7 - 9) \%$  [Var12]<sup>5</sup>; die absolute Änderung der Abstände zu den beiden benachbarten  $Ga_{II}$  entspricht ungefähr dem, was nach [Blan05] (Abb. 7.14) beim Einbau eines  $In^{3+}$  auf einem  $Ga_{II}$ -Platz zu erwarten wäre. Die STH würden damit einen Mechanismus darstellen, diese Gitterverzerrung teilweise zu kompensieren.

Der Rückgang von  $f_{Ox^*}$  setzt ca. bei 150 K ein. Unter der Annahme, dass die zu überwindende Barriere  $E_B$  rein thermisch mit  $k_B T$  aufgebracht wird und dass der Sondenanteil bereits das Ensemblemittel der Kerne in den jeweiligen Zuständen darstellt, kann diese aus dem Verlauf von  $f_{Ox^*}$  abgeschätzt werden. Ausgehend von Abb. 7.24 lägen diese um  $20(2)$  meV. Bei den Si-dotierten Proben ergäbe sich ein ähnlicher Wert.  $E_B$  wäre damit im vorliegenden Fall eines bereits verzerrten lokalen Gitters um einen Faktor 5 kleiner als in den Rechnungen von Varley et. al. [Var12] im idealen Gitter. Die Änderung von  $f_{Ox^*}$  kann also durch die thermisch angeregte Bildung von STHs qualitativ erklärt werden.

Für den Anstieg von  $f_{Ox^*}$  bieten sich nun mehrere Erklärungsansätze an: zum einen könnte in diesem Temperaturbereich eine Mobilität der STH entlang der b-Achse einsetzen. Die Aktivierungsenergie ließe sich dann zu  $(55 - 59)$  meV abschätzen und entspräche ca.  $1/7$  der von Varley et. al. [Var12] berechneten Barriere für Sprünge zwischen äquivalenten Gitterplätzen entlang der b-Achse. Während die verringerte Bildungsenergie der STH durch die bereits vorliegende Gitterverzerrung erklärt werden kann, erscheint mir eine Reduktion der STH-Stabilisierungsenergie  $E_{ST}$  aber unwahrscheinlich.

Plausibler erscheint mir eine Zunahme der freien Elektronen, z.B. aus den flachen Donatorniveaus des Indiums oder des Siliziums, und damit eine vermehrte Rekombination der STH mit diesen. Diese wäre damit abhängig von der n-Dotierung des  $Ga_2O_3$  und damit auch von der Si-Konzentration.

Zusammenfassend kann also mit der Annahme, dass die dynamische Wechselwirkung der Kopplung gebundener Löcher an die Sondenkerne entspricht, der Rückgang von  $f_{Ox^*}$  im Temperaturbereich von 150 K bis Raumtemperatur und mit der zusätzlichen Annahme, dass zwischen 500 K und 600 K Elektronen aus flachen Donatorzuständen freigesetzt werden, der Anstieg von  $f_{Ox^*}$  in diesem Temperaturbereich erklärt werden.

In der Arbeit von Varley et. al. [Var12] werden die Stabilisierungsenergien und thermischen Barrieren weiterer Materialien berechnet. Daraus folgt, dass neben  $Ga_2O_3$  auch  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  und  $MgO$  nach diesen Rechnungen stabile STH ausbilden sollten,  $ZnO$  und  $SiO_2$  hingegen nicht. Vergleicht man dies mit der PAC-Literatur, z.B.

<sup>5</sup>Diese Information ist nicht im Artikel selbst gegeben, sondern im „supplemental material“ dazu auf der Webseite des Journals.

der Übersicht in [Pasq11], so zeigen sich bei TiO<sub>2</sub>, ZnO und SiO<sub>2</sub> [Frie00] keine dynamischen Wechselwirkungen; PAC-Messungen mit MgO an der Sonde <sup>111</sup>Cd sind mir nicht bekannt. Dass mit Ausnahme von TiO<sub>2</sub> jene Materialien, welche stabile STH ausbilden sollen, auch dynamische Wechselwirkungen infolge des ECAE zeigen, begründet zwar keinen Zusammenhang, fällt jedoch auf und sollte eventuell weiter verfolgt werden.

Einige wesentliche Punkte bleiben bisher aber ungeklärt:

Aus den Messungen der Si-dotierten Proben folgt, dass der Verlauf von  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  durch diese Dotierung nicht beeinflusst wird. Dieser äußert sich nur in einem Offset der gesamten Messreihe. Dies spricht dafür, dass sich der Einfluss der Dotierung in Zeiten kleiner als ca. 120 ps, der Lebensdauer des angeregten 7/2-Zustandes des <sup>111</sup>Cd, abspielt. Dass die Messungen der Probe S118 einen fast temperaturunabhängigen Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*(T)$  zeigen, könnte aus einem Kompensationsmechanismus mit anderen vorhandenen Defekten folgen.

Obwohl hier keine Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, weisen die Messungen mit der Sonde <sup>181</sup>Ta darauf hin, dass sich hier keine gebundenen Löcher an der Sonde oder dem Mutterkern bilden. Aufgrund der relativ zum Gitter positiven Ladungen der beiden Kerne wird dies vermutlich durch Coulombwechselwirkung unterdrückt.

Die dynamische Wechselwirkung tritt hier nur durch die Zuweisung von  $f_{\text{Def1}}^*$  zu Sonden mit gekoppelten STH auf. Die Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung wird hierfür nicht explizit benötigt. Dadurch fehlt eine Erklärung der Übergangsrate  $\Gamma_r$  und insbesondere deren Temperaturabhängigkeit.

## 7.8. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Hyperfeinwechselwirkung von <sup>111</sup>Cd und <sup>181</sup>Ta in Galliumoxid (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit den Mitteln der PAC untersucht. Dazu wird zunächst die Bildung des Oxids bei Oxidation von Galliumnitrid (GaN) bei 923 K an Raumluft charakterisiert. Mit den so hergestellten Proben wird in temperaturabhängigen Messungen das *in-situ*-Verhalten der Proben im Temperaturbereich von ca. (20 – 973) K untersucht. Dies geschieht mit starkem Fokus auf die an der Sonde <sup>111</sup>Cd präsente dynamische Wechselwirkung, die durch einen zeitabhängigen Hamiltonian der Wechselwirkung gegeben wird und welche eine Folge des EC-Zerfalls des Mutterkerns <sup>111</sup>In darstellen. Ausgehend von der Oxidation bereits Si-dotierten Galliumnitrids wird zudem ein Einfluss der Si-Konzentration auf diese dynamische Wechselwirkung untersucht.

Die Oxidation des GaN wird mit einer exponentiellen Zeitabhängigkeit beschrieben. Vergleicht man dabei die Messungen mit dem Sondenkern <sup>181</sup>Ta mit jenen, bei denen <sup>111</sup>Cd

genutzt wird, führt dies zum Schluss, dass bei letztgenanntem Sondenkern zwei Wechselwirkungen ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ ) die zeitliche Ausbildung des Oxides beschreiben. Aus den charakteristischen Eigenschaften dieser beiden Wechselwirkungen kann weiterhin geschlussfolgert werden, dass es sich bei  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  um eine statische Wechselwirkung in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  handelt, bei  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  jedoch um eine dynamische Wechselwirkung.

Neben  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  tritt noch eine dritte Wechselwirkung auf. Von dieser kann vermutet werden, dass sie mit Sauerstoffleerstellen im Oxid korreliert ist. Dies leitete sich davon ab, dass sie bei höheren Si-Konzentrationen nicht mehr auftritt und daher zum Ladungskompensationsmechanismus bei zusätzlicher n-Dotierung des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  beiträgt.

Die Oxidation wurde mit mehreren Proben bei gleicher Gesamtzeit der Oxidation aber unterschiedlicher Aufteilung in Zwischenschritte wiederholt. Insgesamt zeigten sich die Ergebnisse reproduzierbar und die auftretenden Schwankungen wahrscheinlich von externen, bei der Oxidation schwankenden Größen, gegeben.

In den temperaturabhängigen Messungen kann zwischen drei Temperaturbereichen differenziert werden. Zwischen Raumtemperatur und 600 K zeigt die statische Wechselwirkung einen minimalen Einfluss, unterhalb 150 K überwiegt sie gegenüber der dynamischen und oberhalb 700 K trägt sie teilweise alleinig zu den Spektren bei. Die Übergangsbereiche sind dabei scharf definiert. Die Hyperfeinwechselwirkungsfrequenz  $\nu_{\text{qOx}}$  skaliert dabei im gesamten Temperaturbereich tendentiell mit der thermischen Expansion der Gitterparameter.

Das Tieftemperaturverhalten kann dabei mit der Annahme erklärt werden, dass nach der thermischen Aufbringung einer Aktivierungsenergie die beim EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  generierten Löcher an die Sonde gebunden werden. Die eigentlich dazu notwendige lokale Gitterverzerrung muss dabei nicht von den Löchern selber generiert werden, sondern ist bereits durch die Anwesenheit der Sondenkerne gegeben. Entsprechend wird ein geringerer Wert der Aktivierungsenergie bestimmt, als in der theoretischen Arbeit von Varley et. al. [Var12] vorhergesagt wird. Diese Bindung der Löcher an die Sonde wird in dieser Arbeit als Ursache der dynamischen Wechselwirkung angesehen.

Die Entwicklung zu hohen Temperaturen wird damit erklärt, dass flache Donatorzustände im Material thermisch aktiviert Elektronen ins Leitungsband abgeben, welche mit den Löchern rekombinieren und so eine Erhöhung von  $f_{\text{Ox}}$  bewirken. Ein möglicher Kandidat hierfür wäre die in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und GaN erwartete Verunreinigung durch Silizium. Stark dafür spricht, dass der im Grenzfall hoher Temperaturen erreichte Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}$  stark abhängig von der Si-Konzentration ist. Zwar sollte auch der Mutterkern der PAC-Sonde selbst,  $^{111}\text{In}$ , solche flachen Donatorzustände ausbilden, da die Ergebnisse dann abhängig von der Zeitdifferenz zwischen Implantation und Messung wären, was nicht beobachtet werden kann, läge hier höchstens ein vernachlässigbarer Einfluss vor.

Vergleichbare Temperaturabhängigkeiten der Sondenverhältnisse zeigen sich auch in anderen mit <sup>111</sup>Cd untersuchten Oxide. Das hier vorgeschlagene Modell sollte dabei geeignet sein, auch in diesen Materialien das Tieftemperaturverhalten zu erklären. Diese Behauptung wird insbesondere dadurch begründet, dass dieser Mechanismus in den meisten dieser Materialien auch in der theoretischen Arbeit von Varley et. al. vorausgesagt wird.

---

## 8. Messungen an $\text{Al}_2\text{O}_3$

---

Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist ein transparenter und hitzebeständiger Isolator mit großer Bandlücke, dessen physikalische Eigenschaften ihn für eine Fülle von Anwendungen geeignet machen, die bis in den Alltag hereinreichen. Diese beinhalten den Einsatz als isolierendes Substrat in der Dünnschichttechnologie, als Hochtemperaturkeramik und auch als Hochtemperaturhalbleiter bei Temperaturen denen z.B. siliziumbasierte Elektronik nicht standhalten könnten.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  schützt vor Korrosion und wird z.B. als Beschichtung für Gasturbinen verwendet. Durch seine Hitzebeständigkeit eignet es sich als thermische Barriere und dadurch auch als hitzebeständiger Monochromator für Synchrotronstrahlung [Luch03]. Mit geringen Verunreinigungen versetzt bildet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Edelsteine Rubin (Chrom) und Saphir (Eisen, Vanadium, Titan) aus.

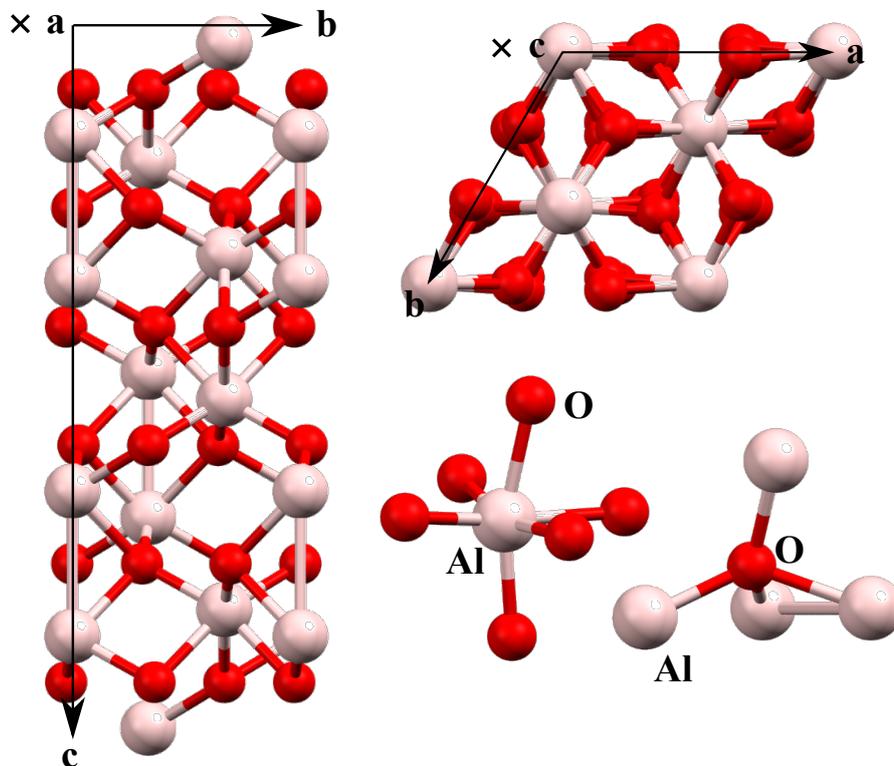
In PAC-Messungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von J. Penner [Penn03, Penn04] zeigt der ungestörte Anteil von Sonden auf Al-Gitterplätzen eine starke und reversible Abhängigkeit von der Proben temperatur. So können bei Temperaturen fernab der Raumtemperatur ungestörte, weniger mit einer dynamischen Wechselwirkung behaftete, Wechselwirkungen beobachtet werden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend sollen in diesem Kapitel in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch die Randbedingungen für diese Temperaturabhängigkeit durch zusätzlichen Einbau von Dotierungen im Temperaturbereich von ca. 10 K bis 900 K untersucht werden.

Einige der Ergebnisse dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit R. Vianden, J. Penner und H. Kamleh bereits als Konferenzbeitrag veröffentlicht [Stef10]. Da zum Zeitpunkt der Konferenz nur Messungen oberhalb Raumtemperatur vorlagen, weichen die Interpretationen der Ergebnisse in dieser Arbeit von jenen aus dem Artikel ab.

### 8.1. Das Material

#### Kristallstruktur und mechanische Eigenschaften

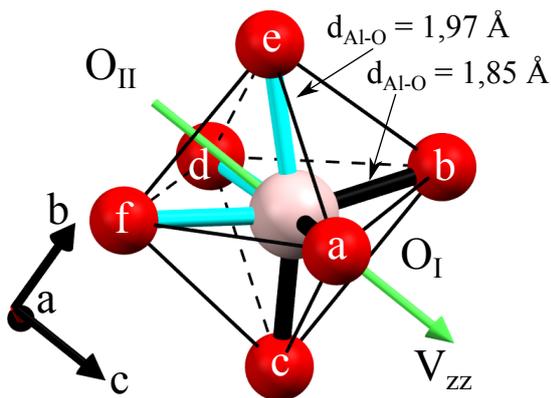
Die häufigste Form des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist jene des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund-Struktur (Abb. 8.1). Diese zeichnet sich durch eine sehr große Härte aus, gleichzeitig ist in Wasser, Säuren und Basen



**Abbildung 8.1.:** Kristallstruktur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  liegt in Korundstruktur vor. Die  $\text{O}^{2-}$  bilden hier ein hexagonal-dichtestgepacktes Untergitter, mit  $\text{Al}^{3+}$  auf 2/3 der oktaedralen Gitterplätze. (Gitterstruktur nach [Thom87])

		$\text{Al}_2\text{O}_3$
Gitterparameter	a, b [ $\text{\AA}$ ]	4,7586(1)
	c [ $\text{\AA}$ ]	12,9897(1)
Bandlücke	$E_g(300\text{ K})$ [eV]	8,8
	$d E_g/d T$ [eV/K]	$-1,1 \cdot 10^{-3}$
Schmelzpunkt	$T_s$ [K]	2322
Dichte	$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,9-4,1
Ausdehnungskoeffizienten	$\alpha_a$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	$6,2(2) \times 10^{-6}$ ( $T \gg 200\text{ K}$ )
	$\alpha_c$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	$7,07(8) \times 10^{-6}$ ( $T \gg 200\text{ K}$ )

**Tabelle 8.1.:** Einige Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quellen: [Fren90, Thom87, Ried94, Luch03].



**Abbildung 8.2: Al-O-Bindungslängen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Die Sauerstoff bilden ein verzerrtes Oktaeder um die Aluminiumatome. Die Gruppen a,b,c und d,e,f liegen dabei in verschiedenen Abständen vom Al in der a-b-Ebene der Kristallachsen. Der am Al-Platz wirkende EFG (grün) ist entlang der c-Achse des Kristalls orientiert. (Gitterpositionen nach [Thom87]).

unlöslich und nicht hygroskopisch. Die  $\text{O}^{2-}$  bilden hexagonal-dichteste Kugelpackungen, bei der sich zwischen jeweils zwei Sauerstoffschichten eine Aluminiumschicht befindet, in welcher jeder dritte Platz unbesetzt bleibt. Die Al-Ionen sind dann innerhalb einer Schicht hexagonal angeordnet, mit einem freien Al-Platz im Mittelpunkt des Hexagons. [Ried94] Die Einheitszelle zeigt die Gitterparameter  $a = b = 4,7586(1) \text{ \AA}$  und  $c = 12,9897(1) \text{ \AA}$  und enthält sechs Formeleinheiten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Winkel sind hierbei  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . [Thom87]

Obwohl alle Sauerstoffpositionen in der Einheitszelle äquivalent sind, liegen zwei Bindungslängen zum Aluminium vor, welche sich um ca. 6 % unterscheiden. Die Sauerstoffatome liegen dabei in Ebenen nahezu parallel zur a-b-Ebene des Kristalls (Abb. 8.2) und bilden ein verzerrtes Oktaeder um das Al. Die im Kristall auftretenden Orientierungen dieser Oktaeder lassen sich durch Rotation um die c-Achse oder Spiegelung an der a-b-Ebene ineinander überführen. Auf die Al-Gitterplätze sollte daher ein einheitlicher EFG, welcher gleich entlang der c-Achse des Kristalls orientiert ist, wirken. In DFT-Berechnungen von Darriba et. al. [Darr12] und auch im Punktladungsmodell (Kap. 5.3.2) mit den Gitterkoordinaten aus [Thom87] wird im idealen Gitter ein axialsymmetrischer EFG entlang der c-Achse des Kristalls berechnet.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt eine relativ geringe thermische Ausdehnung. Oberhalb 200 K geht diese näherungsweise linear mit der Temperatur (Tab. 8.1), bei tieferen Temperaturen zeigt sich eine deutlich geringere  $T^3$ -Abhängigkeit der Gitterparameter. So ändert sich c im Bereich von 4 K bis 80 K nur in der Größenordnung von  $10^{-5} \text{ \AA}$  [Luch03, Kond08]

Zudem zeigt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Tendenz stöchiometrisch zu bleiben. So lassen sich Sauerstoffleerstellen in nennenswerter Konzentration nur unter extrem reduzierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen ( $\approx 2273 \text{ K}$ ) erzeugen. Es ist allerdings bekannt, dass Beschuss mit hochenergetischen Teilchen Sauerstoffleerstellen erzeugt. Diese können an Luft bei 1073 K ausgeheilt werden [Lee78].

## Elektronische Struktur

Bei Raumtemperatur ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrisch isolierend bei einer optischen Bandlücke  $E_g = 8,8$  eV. Das obere Valenzbandkante wird aus den 2p-Zuständen des Sauerstoff und das Leitungsband aus den 3s- und 3p-Zuständen des Aluminium gebildet. Da das Valenzband dabei annähernd flach ist, zeigen Löcher im Valenzband eine relativ große effektive Masse. Mit steigender Temperatur findet aufgrund der Gitterexpansion und aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Absenkung der Leitungsbandkante statt. Dies führt zu einer Verringerung der Bandlücke um  $(1 - 2)$  meV/K mit steigender Temperatur. [Will92, Will92b, Fren90]

Die wahrscheinlich exaktesten Messungen der Leitfähigkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , unter Berücksichtigung einer ganzen Schar von Fremdeinflüssen auf die Messungen [Will92c], stammen von Will et. al. [Will92, Will92b]. Die Leitfähigkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht hiernach ab ca. 1200 K der eines intrinsischen Halbleiters. Vergleichbar der Historie des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Kap. 7.1.3) wurde die Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen lange Zeit als ionischer Transport von Sauerstoff bzw. Aluminium angesehen. Will et. al. können zeigen, dass solche Prozesse fast nicht zum Ladungstransport beitragen (0,3 % bei 1473 K) und dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei tieferen Temperaturen vielmehr einem extrinsischen Halbleiter entspricht. Unterhalb 1173 K bis 673 K tragen dabei fast nur Donatorniveaus bei. In nominell undotiertem Material folgt der Ladungstransport bis 973 K einer Anregungsenergie von 0,4 eV und bei höheren Temperaturen mit 4,8 eV ungefähr der Hälfte der Bandlückenenergie. Es zeigt sich bei diesen Messungen, dass die Leitfähigkeit parallel zur c-Achse mehr als dreimal so groß ist, wie senkrecht dazu. Vergleicht man die Lagen der Atome in der Kristallstruktur des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parallel zur c-Achse mit jenen in der a-b-Ebene (Abb. 8.1), so zeigen sich entlang der c-Achse größere Abstände zwischen den einzelnen Atomen. Will et. al. erklären die Richtungsabhängigkeit aus diesem Grund mit der geringeren Dichte von Streuzentren entlang der c-Achse.

## Polaronen in $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Annahme gebundener Löcher (STH) konnte in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  das Tieftemperaturverhalten der Hyperfeinwechselwirkung in Teilen erklären. Aus [Penn03] ist bekannt, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein vergleichbares Temperaturverhalten zeigt. Zudem ist die Bildung von Polaronen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits seit längerem bekannt, weshalb hier kurz auf diesen Effekt in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingegangen werden soll.

Eine kurze, allgemeine Beschreibung der Ausbildung eines Polarons findet sich in [Fren90]: Die Anregung eines Elektrons ins Leitungsband entspricht in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dem Ladungstransport von einem Sauerstoff zu einem Aluminium. Diese Ladungsumverteilung hat zumindest eine elektronische Relaxation der übrigen Elektronen zur Folge, auch wenn

das nun im Leitungsband befindliche Elektron delokalisiert ist und damit eine mehrere Atomabstände überspannende Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Ist es hingegen auf einem Gitterplatz lokalisiert, verschieben sich zusätzlich die Gleichgewichtslagen der umgebenden Ionen. In beiden Fällen wird eine Polarisierung der umgebenden Ladungen bewirkt; im ersten Fall ist das Elektron mobil (großes Polaron), zeigt wegen der bewirkten Polarisierung allerdings eine wesentlich größere effektive Masse als ein freies Elektron. Im zweiten Fall bewirkt die ionische und elektronische Relaxation ein zu überwindendes Potential um die Ladung (kleines Polaron). Die Energie des Polarons ist gegenüber dem freien Ladungsträger um die Stabilisierungsenergie  $E_{ST}$  verringert. Ein kleines Polaron entkommt diesem Potential durch thermische Anregung oder Phononen-unterstütztes Tunneln. Dies beschränkt sich nicht alleine auf Elektronen, sondern gilt entsprechend auch für Elektronenlöcher (STH). Nach [Fren90] wird in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorwiegend die Bildung großer Polaronen erwartet.

In der Nähe eines Akzeptordefektes, wie z.B.  $\text{Mg}^{2+}$  auf einem  $\text{Al}^{3+}$ -Gitterplatz, geschieht die Ladungskompensation des zum Gitter negativ geladenen Akzeptors durch Anlagerung eines Loches auf einem der nächsten Anionplätze [Cox71,Wang83,Schi11]. Liegen mehrere äquivalente Gitterpositionen nahe eines solchen Defektes, können thermisch angeregte Sprünge zwischen diesen Gitterplätzen auftreten. Ausgehend vom idealen Gitter wären dies die in Abb. 8.2 dargestellten Gruppen a,b,c oder d,e,f.

Der Einfluss eines solchen, an einem Sauerstoff gebundenen Loches, hängt nun vom benachbarten Kation ab und lässt sich hier nur qualitativ aus der Literatur abschätzen. In der Nähe eines regulären  $\text{Al}^{3+}$  im ansonsten idealen Gitter, sollten sich nach den Begleitmaterialien zu [Varl12] die Abstände aller Kationen um das STH ungleichmäßig um (1 – 21) % vergrößern. Ersetzt ein  $\text{Mg}^{2+}$  ein  $\text{Al}^{3+}$ , so entfernen sich alle Anionen, bis auf jenes mit dem gebundenen Loch, vom Kation weg [Devr01]. Auf einen solchen Defekt wird in Kap. 8.2.3 noch kurz eingegangen.

## 8.2. Dotierungsatome in Saphir

Die Hyperfeinwechselwirkung und damit die elektronische Umgebung der Sonden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in dieser Arbeit besonders unter zusätzlichen Dotierungen neben dem verwendeten Sondenkern  $^{111}\text{Cd}$  untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen ist nicht nur, die Einflüsse dieser Dotierungen auf die Wechselwirkungen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zum ersten Mal mit der PAC zu messen, sondern auch gezielt nach einer Beeinflussung der Elektroneneinfangnachwirkung (ECAE) durch Dotierung zu suchen. Die Auswahl der Dotierungsatome geschieht dabei unter dem Gesichtspunkt, Kandidaten für die Ausbildung sowohl von Donator-, als auch Akzeptorzuständen zu berücksichtigen. Verwendet werden Chrom,

Silizium, Magnesium und Phosphor. In diesem Kapitel soll kurz auf das bekannte Verhalten dieser Fremdatome in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingegangen werden.

### 8.2.1. Indium / Cadmium

Der isovalente Einbau des  $^{111}\text{In}$  auf  $\text{Al}^{3+}$ -Gitterplätze ist der bevorzugte Gitterplatz und Ladungszustand ( $q = 0$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da in den Experimenten das Indium den chemischen Einbau ins Gitter bedingt, nimmt das  $^{111}\text{Cd}$  dadurch den Gitterplatz des Mutterkerns ein. Cadmium präferiert mit der Oxidationszahl (+2) allerdings den Zustand eines einfach negativ geladenen Defektes im Gitter ( $q = -1$ ) und stellt einen einfachen Akzeptor dar. Die ausgebildeten Akzeptorzustände liegen dabei ca. 0,5 eV innerhalb der Bandlücke [Darr12].

Der effektive ionische Radius des  $\text{Cd}^{2+}$  (0,95 Å) ist deutlich größer als der des substituierten  $\text{Al}^{3+}$  (0,54 Å) [Shan76]. Darriba et. al. [Darr12] finden dementsprechend eine leichte Verzerrung des Kristalls um das Cadmium. Die Bindungslängen zu den  $\text{O}_\text{I}$  erhöhen sich um ca. 12 %, jene zu den  $\text{O}_\text{II}$  um 15 % (vgl. Abb. 8.2). Während sich die  $\text{O}_\text{I}$  vor allem in der a-b-Ebene vom Kation entfernen, bewegen sich die  $\text{O}_\text{II}$  vor allem entlang der c-Achse. Dadurch vergrößern sich die Abstände zu den nächsten Aluminiumatomen um ca. 7 %.

Wie sich die Bindungslängen für den Mutterkern Indium einstellen ist dabei nicht bekannt, ausgehend vom effektiven ionischen Radius des  $\text{In}^{3+}$  von 0,8 Å [Shan76] ist eine geringere Verzerrung zu erwarten. Da sich das Gitter nach dem EC-Zerfall quasi instantan an das Cadmium anpasst, sollte dies in dieser Arbeit keine Rolle spielen.

### 8.2.2. Chrom

Chrom ersetzt Aluminium im Gitter trivalent. In Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  mit 0,5 wt% Chrom) sind die Chromatome verglichen mit den Lagen der Al leicht (ca. 0,13(13) Å) entlang der c-Achse verschoben [Tsir85]. Chrom bildet mit den umgebenden Sauerstoffatomen einen Komplex aus  $(\text{CrO}_6^{9-})$ . Die Chrom-Sauerstoff-Bindungslängen liegen dabei bei ca. 1,93 Å ( $\text{O}_\text{I}$ ) und 2,0 Å ( $\text{O}_\text{II}$ ). In diesem Komplex sind die Elektronen des Systems stark lokalisiert, so dass statistisch nur eine Ladung der Größenordnung  $5 \times 10^{-4}e$  an die nächsten Aluminiumionen transferiert wird. Durch die Ionen außerhalb des Kristalls wird ein starkes internes elektrisches Feld induziert. Dessen Einfluss auf die lokalisierten Elektronen sorgen für eine Verschiebung der Energieniveaus dieser Elektronen, entsprechend einer Farbverschiebung ins Rote [Aram12].

In der Literatur finden sich aber auch Berichte, dass Chrom vierwertig im Gitter stabilisiert werden kann, wenn eine geeignete Ladungskompensation vorliegt. Unter Bestrahlung mit Elektronen können diese zu  $\text{Cr}^{3+}$  konvertieren, später wird dann aber wieder

der  $\text{Cr}^{4+}$  Zustand eingenommen [Hosk64]. Da  $\text{Cr}^{4+}$  als Falle für Elektronen (0,72 eV) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fungieren würde, kann dieser Übergang unter Bestrahlung den beobachteten Effekt der strahlungsinduzierten Leitfähigkeit („radiation-induced conductivity“) von Chromdotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erklären [Klaf80].

### 8.2.3. Magnesium

Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $r_{\text{ion}} = 0,72 \text{ \AA}$  [Shan76]) ersetzt Aluminium und wirkt wegen der negativen Nettoladung um das Fremdatom attraktiv auf Elektronenlöcher. Ist ein Loch an ein Mg gebunden ( $[\text{Mg}]^0$ -Center), ist dieses an einem der sechs Sauerstoffnachbarn lokalisiert. Dieser Defekt ist stabil bis ca. 850 K und ist verantwortlich für eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit (0,68 eV) im Temperaturbereich bis ca. 500 K, welche durch die Freisetzung der gebundenen Löcher erzeugt wird [Gonz06, Tard01, Wang83]. Die diesem Defekt zugeordnete optische Absorptionsenergie liegt jedoch bei 2,56 eV und ist mit der thermischen Aktivierung des Defektes zunächst unvereinbar. Dies wird in mehreren Arbeiten [Cox71, Wang83, Tard01, Tard08] mit der Entstehung eines kleinen Polarons erklärt.

### 8.2.4. Phosphor

Über das Verhalten von Phosphor in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist wenig bekannt. In der Literatur findet sich dazu nur, dass Zugabe von Phosphor aus noch ungeklärten Gründen das Sintern von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hemmt und den Verlust von Oberfläche dabei reduzieren kann [Smit02, Inou94].

Bei reiner Größenbetrachtung sollte Phosphor im Ladungszustand (3+) mit einem ionischen Radius von 0,44 Å [Shan76] isovalent Al-Gitterplätze besetzen.

### 8.2.5. Silizium

Silizium hätte in sechsfach koordinierter Umgebung einen ionischen Radius von 0,4 Å [Shan76]. Bei einer reinen Größenbetrachtung sollte  $\text{Si}^{4+}$  Al-Gitterplätze besetzen und dort aufgrund der positiven Ladung zum Gitter als Falle für Elektronen wirken, welche bei entsprechender Aktivierung wieder ans Leitungsband abgegeben würden. Silizium sollte also als Donator in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fungieren.

In der Literatur wird allerdings berichtet, dass Ionenimplantation von Silizium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Ausbildung von Si-Nanokristalliten führt, deren Durchmesser in der Größenordnung von Nanometern abhängig von der Tiefe im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist und damit ungefähr dem Implantationsprofil des Si folgt [Wain08, Tete05].

Ion	$E_{\text{Ion}}$ [keV]	Fluenz [Ionen/cm <sup>2</sup> ]	Peak-Konz. [Ionen/cm <sup>3</sup> ]	Tiefe [nm]	Straggle [nm]	Überlapp [%]
<sup>111</sup> In	160	$10^{12}$	$3,2 \times 10^{17}$	45,9	12,6	-
Cr	80	$10^{13}/10^{14}$	$2,7 \times 10^{18}/10^{19}$	41,3	14,1	98
Mg	40	$10^{14}$	$2,2 \times 10^{19}$	43,7	17,6	95
P	60	$10^{13}$	$2,2 \times 10^{18}$	47,7	17,3	96
Si	50	$5 \cdot 10^{13}$	$1,2 \times 10^{19}$	41,6	15,2	97

**Tabelle 8.2.: Daten zur Ionenimplantation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Die Implantationsenergien der stabilen Dotierungsatome sind so gewählt, dass eine maximale Deckungsgleichheit der Implantationsprofile mit jenem des <sup>111</sup>In erreicht wird (abgeschätzt durch den Überlapp der Verteilungen mit jener der Indiumkerne). Grundlage hierfür sind entsprechende Simulationen mit SRIM 2012. [Bier80]

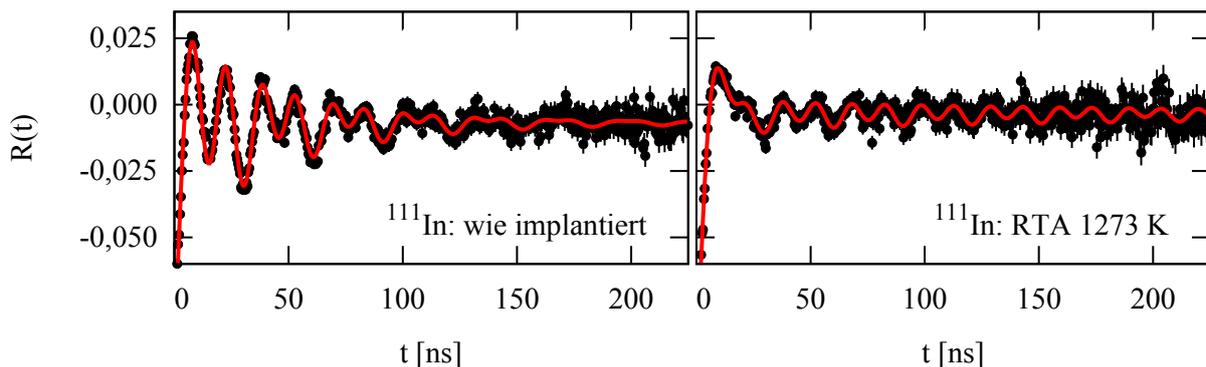
### 8.3. Probenpräparation

Für die Messungen wird (0001)-orientiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Reinheit von 99,9999% der Firma *eSceTe*<sup>1</sup> verwendet. Aus den Wafern mit 2 Zoll Durchmesser und 430  $\mu\text{m}$  Dicke werden Proben mit Abmaßen von ungefähr (5 mm  $\times$  5 mm) geschnitten.

<sup>111</sup>In wird mittels Ionenimplantation am *Bonner Isotopenseparator* bei einer Implantationsenergie von 160 keV in die Proben eingebracht. Da die Kristalle entlang der c-Achse gewachsen sind, können sich die Ionen bei senkrechtem Einfall entlang der Zwischenräume im Gitter (vgl. Abb, 8.1) bewegen und sehr tief in das Material eindringen (Channeling). Eine Kontrolle der Implantationstiefe ist dann nicht mehr möglich. Um solche Gitterführungseffekte zu unterdrücken, werden die Proben um einen Winkel von 7° zur Strahlrichtung geneigt.

Zur Dotierung der Proben werden stabile Isotope des jeweiligen Elementes implantiert. Das Tiefenprofil der Dotierungsatome sollte dabei eine möglichst gute Überlappung mit dem Tiefenprofil des <sup>111</sup>In haben. Die Implantationsenergien (Tab. 8.2) sind daher mit SRIM 2012 [Bier80] entsprechend gewählt. Aus der bekannten Fluenz, dem Flächenmaß der implantierten Ionen, kann mit den SRIM-Simulationen die Volumenkonzentration der Dotanden abgeschätzt werden (Tab. 8.2).

<sup>1</sup>eSceTe- Single Crystal Technology, Eschede, Niederlande



**Abbildung 8.3.: Annealing von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Einfluss des Annealings.** Bei Raumtemperatur gemessene PAC-Spektren unmittelbar nach der Implantation (links) und nach einem Annealing in der RTA bei 1273 K für 2 min unter  $\text{N}_2$ -Fluss (rechts). Beim Annealing geht der für die Oszillation verantwortliche Sondenanteil von zunächst 48(1) % auf nur noch 7(1) % zurück.

## 8.4. $^{111}\text{Cd}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3$ ohne zusätzliche Dotierung

Bevor auf den Einfluss der Dotierungen eingegangen wird (Kap. 8.5), werden hier zunächst die Messungen an undotiertem<sup>2</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besprochen und diskutiert. Zunächst wird auf das Ausheilverhalten (8.4.1) und die Messungen zur Orientierung der EFG (8.4.2) eingegangen. Da die Ergebnisse Auswirkungen auf die temperaturabhängigen Messungen (8.4.3 und 8.4.4) haben, werden diese an Ort und Stelle diskutiert. Hierzu müssen allerdings Teile der Diskussion aus Kap. 8.4.6 vorweggenommen werden.

### 8.4.1. Ausheilverhalten

Zum Ausheilen der Implantationsschäden wird die Probe für zwei Minuten unter Stickstofffluss bei 1273 K in der RTA getempert. Die Probe wird dabei mit einem *proximity cap* des gleichen Materials abgedeckt.

Abb. 8.3 zeigt ein PAC-Spektrum nach der Implantation und eines nach der Temperaturbehandlung. Beide  $R(t)$  zeigen einen großen Rückgang der Anisotropie in den ersten Nanosekunden.

$R(t)$  wird nach der Implantation durch eine ausgeprägte, aber gedämpfte Oszillation gekennzeichnet. 48(1) % der Sonden unterliegen einem einkristallinen und axialsymmetrischen ( $\eta_i = 0$ ) EFG mit  $\nu_{qi} = 218,3(2)$  MHz und  $\delta_i = 5,8(1)$  %. Die Ausrichtung des EFG ist dabei entlang der c-Achse des Kristalls. Nach dem Annealing zeigen sich

<sup>2</sup>Mit „undotiert“ ist im Folgenden gemeint, dass neben Indium keine zusätzlichen Fremdatome bewusst in die Probe eingebracht sind.

nur noch 7(1) % der Sonden unter einem axialsymmetrischen EFG fast gleicher Größe (220,1(4) MHz) aber geringerer Dämpfung (1,1(2) %). Dies entspricht der in den folgenden Messungen immer präsenten Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ , welcher Sonden auf Al-Plätzen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zugewiesen werden [Penn03, Penn04, Habe99, Kest89].

Eine stark gedämpfte und nicht axialsymmetrische Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ , welche maßgeblich für den Rückgang der Anisotropie verantwortlich ist, zeigt unter der Temperaturbehandlung starke Änderungen in allen betreffenden Parametern. So geht die Frequenz  $\nu_{\text{qDef1}}$  von 269(10) MHz auf 147(2) MHz und die Dämpfung  $\delta_{\text{Def1}}$  von 120(10) % auf 54(2) % zurück. Diese Wechselwirkung wird als Einkristall angepasst, obwohl bei dieser Messung eine polykristalline Wechselwirkung genauso gute Anpassungen ergibt. Sinkt die Dämpfung, gelingt eine Anpassung aber nur, wenn der Störterm als einkristallin angesehen wird. Zudem würde ein polykristalliner Störterm einen *hardcore* zeigen, also um  $s_{20}$  verschoben sein (vgl. Abb. 2.13). Dies zeigen die  $R(t)$  hier nicht. Die Wechselwirkung wird als dynamische Wechselwirkung infolge der Elektroneneinfangsnachwirkung nach dem EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  angesehen.

Der Rückgang von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  durch das Annealing ist bereits aus [Penn03, Kest89] bekannt und spricht zunächst für eine Schädigung des Gitters durch das Annealing. Eine mögliche Erklärung wäre nun, dass  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gerade nicht in einer defektfreien Gitterumgebung vorliegt, sondern mit zusätzlichen Defekten wie Sauerstoffleerstellen, welche bei der Ionenimplantation vermehrt generiert werden, behaftet ist. Bei hohen Temperaturen lösen sich diese von den Sonden. J. Penner [Penn03] zeigt allerdings, dass selbst gezielte Leerstellenproduktion im Vakuum keinen annähernd vergleichbaren Effekt hat.

Eine andere Erklärung folgt aus Simulationen von Darriba et. al. [Darr12], welche den EFG von Cadmium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen. Hier zeigt sich, dass ein elektrisch neutrales Cadmium auf einem Zwischengitterplatz einem axialsymmetrischen EFG ausgesetzt ist, dessen  $V_{zz}$ , je nach verwendeter Näherung der Berechnung, nur (1 – 5) % von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  auf Al-Gitterplätzen abweicht. Rechnungen zur Defektformationsenergie folgend wäre dieser Zustand energetisch ungünstig und thermisch instabil. Da das Gitter nach der Implantation fernab des thermodynamischen Gleichgewichts ist, könnten zumindest signifikante Beiträge zu dem hohen Sondenanteil vor dem Annealing von gerade solchen Zwischengitteratomen stammen. Unter thermischer Behandlung nehmen diese Al-Gitterplätze ein, so dass  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  nach dem Annealing mit der regulären Umgebung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  assoziiert werden kann.

Da beide EFG in den Simulationen von Darriba et. al. entgegengesetztes Vorzeichen haben, ist diese Erklärung prinzipiell überprüfbar, allerdings nicht mit der  $\gamma - \gamma$ -Winkelkorrelation, da hier das Vorzeichen des EFG unbestimmt ist.

### 8.4.2. Orientierungsmessungen

Zur Bestätigung der Richtung der auftretenden EFG wird die Probe so orientiert, dass die Probennormale auf einen beliebigen Detektor weist. Von den zwölf registrierten Einzelspektren, entsprechend den verschiedenen Kombinationen von Start- und Stopp-Detektor, geschieht die Detektion von  $\gamma_1$  dann bei sechs Spektren unter einem Winkel von  $0^\circ$  zur Probennormalen und bei den übrigen unter einen Winkel von  $90^\circ$  (Abb. 8.4). Die  $R(t)$  werden dann mit diesen zwei Sätzen von Einzelspektren wie in Gl. 5.3 berechnet. Abb. 8.5 zeigt die beiden aus der Messung extrahierten  $R(t)$ -Spektren.

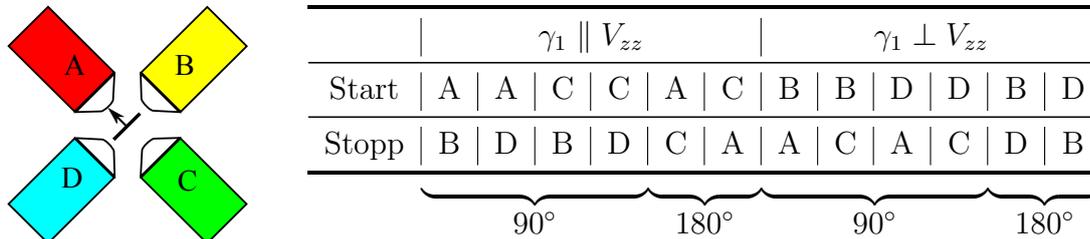
Um dabei den Beitrag von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gut erfassen zu können, findet die Messung bei 900 K statt. Wie sich später zeigen wird, findet bei erhöhten Temperaturen ein Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  zu  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  statt; dieser wird hier ausgenutzt.

Die im linken Teil von Abb. 8.5 eingezeichnete rote Linie stellt dabei keine Anpassung an das Spektrum dar. Verwendet wird die zur Messung unter einem  $45^\circ$ -Winkel gehörige Anpassung, wobei in der Auswertesoftware nur die Winkel der Einkristall-Störterme auf  $90^\circ$  geändert werden. Angepasst wird hier lediglich eine geringe Verschiebung entlang der Ordinate, da sich leichte Verschiebungen der Probe aus dem Schnittpunkt der Detektorachsen durch die reduzierte Anzahl Spektren nicht mehr vollständig kompensieren. Die Abbildung ist um diese Verschiebung korrigiert. Im Vergleich mit den Abbn. 2.8 und 2.13 trägt hier die Übergangsfrequenz  $\omega_2$  aus dem Störterm in Gl. 2.37 nur noch durch eine dritte, polykristalline Wechselwirkung bei, welche sich so auch in der nicht-zusätzlich dotierten Probe bei hohen Temperaturen findet. Die beiden Störterme von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  werden in den Messungen daher berechtigt als senkrecht zur Probennormalen angenommen. Während die Ausrichtung entlang der  $c$ -Achse von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  erwartet wird, begründet dies zusätzlich, warum  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  als einkristalline Funktion betrachtet wird.

Aus den Abbn. 2.8 und 2.13 folgt auch, dass unter einem Winkel von  $0^\circ$  nur noch die auftretende polykristalline Wechselwirkung einen Beitrag liefern würde und die beiden einkristallinen Wechselwirkungen nur noch als konstanter Beitrag mit  $s_0$  auftreten. Im rechten Teil von Abb. 8.5 ist dies auch genau so erkennbar.

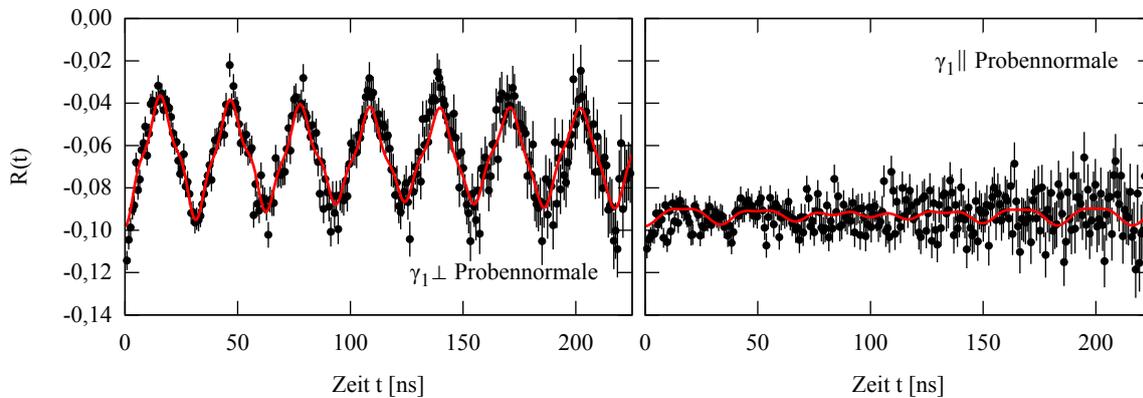
### 8.4.3. Messungen im Temperaturbereich von 293 K bis 900 K

Nach der Raumtemperaturmessung der wärmebehandelten Probe (Abb. 8.19) wird die Probentemperatur bis maximal 900 K im PAC-Ofen erhöht bzw. bis 12,5 K im Kryostat verringert und zu jedem Temperaturschritt eine PAC-Messung durchgeführt. Die Temperaturschritte werden ab 700 K auf 50 K verringert. In dieser Arbeit soll der Bereich zwischen 600 K und 900 K genauer untersucht werden. Höhere Temperaturen wer-



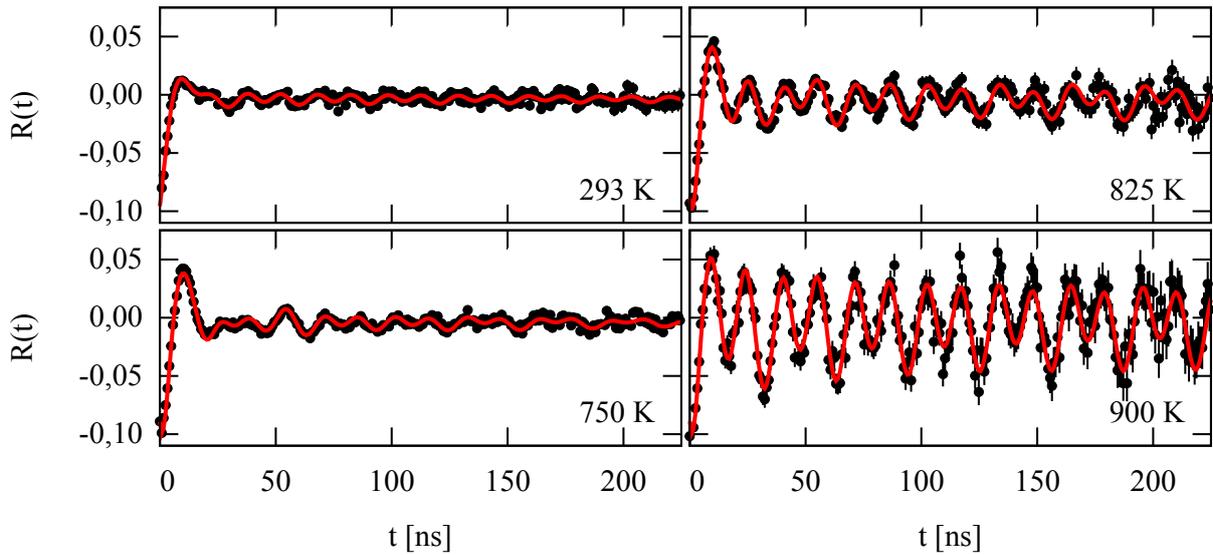
**Abbildung 8.4.: Probe-Detektorgeometrie bei der Orientierungsmessung.**

Wird die Probe so ausgerichtet, dass der EFG z.B. auf Detektor A zeigt, ergeben sich aus den 12 simultan aufgezeichneten Einzelspektren zwei disjunkte Sätze mit je sechs Einzelspektren bei denen  $\gamma_1$  entweder parallel oder senkrecht zur EFG-Richtung emittiert wird. Daher können in dieser Ausrichtung zwei  $R(t)$  berechnet werden, welche sich aufgrund der Abhängigkeit der Wichtungsfaktoren in den  $R(t)$  vom Winkel zwischen dem EFG und der Detektorachse (Abb. 2.13) unterscheiden.

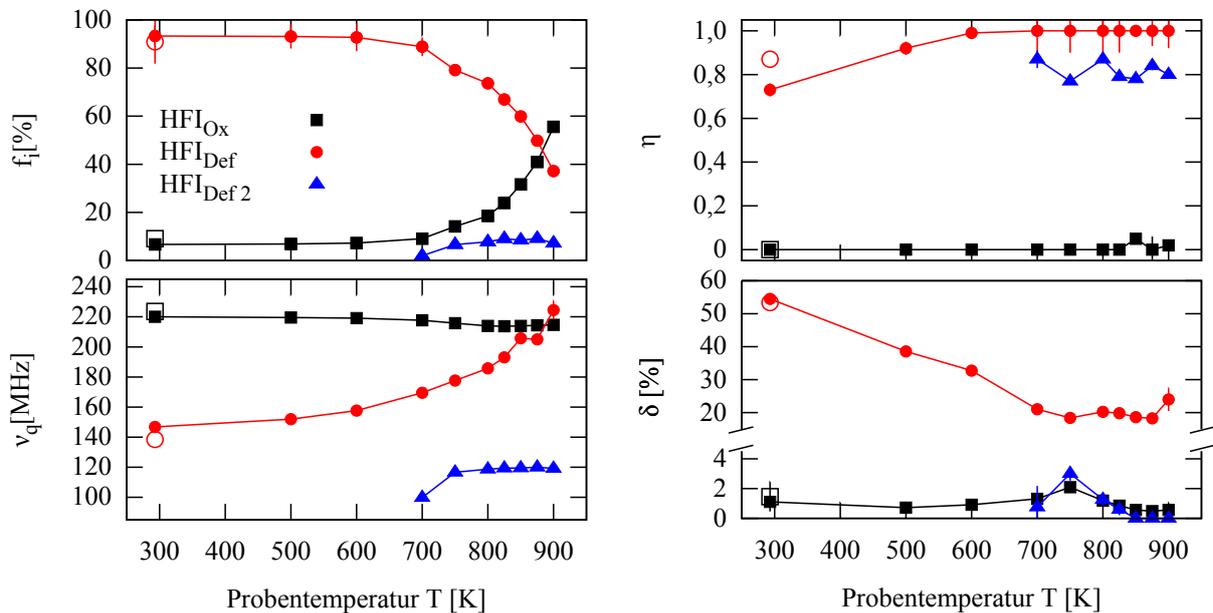


**Abbildung 8.5.: Orientierungsmessung zur Bestimmung der EFG-Richtung.**

Die Messung findet bei 900 K statt, da hier  $HFI_{O_x}$  am deutlichsten sichtbar ist. Im linken Bild wird das Startsignal  $\gamma_1$  senkrecht zur Probennormale detektiert. Die rote Linie ist dabei kein Fit, sondern entspricht der Anpassung an die Messung unter  $45^\circ$  mit geänderten Winkeln. Wird  $\gamma_1$  parallel zur Probennormale detektiert, zeigt sich nur der konstante Beitrag von  $s_0$  und eine dritte bei 900 K vorhandene polykristalline Wechselwirkung. Beide Bilder stammen aus der gleichen Messung, wobei jeweils ein disjunkter Satz aus Einzelspektren verwendet wird.



**Abbildung 8.6.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir - PAC-Ofen: Spektren. Bis ca. 700 K werden die PAC-Spektren durch den Einfluss von  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  stark gedämpft. Alle Spektren dieser Messreihe finden sich auf Seite 236 im Anhang.



**Abbildung 8.7.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir - PAC-Ofen: Fit-Parameter. Temperaturabhängiges Verhalten einer nicht weiter dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{In}$ . Parallel zum Anstieg des Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$  wird eine dritte, polykristalline Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  für eine Beschreibung der Spektren benötigt. Die offenen Symbole entsprechen der Messung bei Raumtemperatur nach Beendigung der Messreihe.

den nicht angewendet, d.h. es kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob und zu welchen Temperaturen  $f_{Ox}$  etwaig in Sättigung geht.

Die Messungen finden an der Vierdetektor-Apparatur mit  $BaF_2$ -Szintillatoren statt. Die einkristallinen Proben werden dabei so ausgerichtet, dass die c-Achse des Kristalls einen  $45^\circ$  Winkel zu den Detektoren beschreibt.

Abb. 8.6 zeigt einige Spektren bei hohen Temperaturen. Die Parameter der Anpassung zeigt Abb. 8.7. Alle Spektren der Messreihe finden sich auf Seite 236 im Anhang.

Das Spektrum unmittelbar nach dem Annealing ist bereits in Kap. 8.4.1 beschrieben. Während der temperaturabhängigen Messungen zeichnen sich zwei Temperaturbereiche ab, welche sich wesentlich im Verhalten des Sondenanteils  $f_{Ox}$  unterscheiden. Von Raumtemperatur bis 700 K bleibt  $f_{Ox}$  nahezu unverändert unter 10 %. Bei höheren Temperaturen zeigt sich ein starker Zuwachs bis auf 56(3) % bei 900 K und damit verbunden ein Rückgang von  $f_{Def1}$ .

$\nu_{qOx}$  wird zunächst geringer mit steigenden Temperaturen, steigt aber nach einem Minimum bei 825 K wieder leicht an. Die Temperaturabhängigkeit bewegt sich hier über einen schmalen Bereich von 8 MHz und ist daher aus Abb. 8.7 nicht ersichtlich. Eine alleinige Darstellung von  $\nu_{qOx}$  findet sich in Abb. 8.12(a) auf Seite 173.  $HFI_{Ox}$  zeigt sich im gesamten Temperaturverlauf axialsymmetrisch und einheitlich über die gesamte Probe ( $\delta_{Ox} \leq 2,1(1)$  %).

Die Frequenz  $\nu_{qDef1}$  steigt im gesamten Temperaturbereich stetig an und übersteigt mit 225(7) MHz bei 900 K den Wert von  $\nu_{qOx}$ . Der Asymmetrieparameter  $\eta_{Def1}$  steigt ab der ersten Messung bei erhöhter Temperatur auf Werte nahe 1. Die Dämpfung  $\delta_{Def1}$  fällt zunächst stark ab, bleibt ab 700 K aber konstant um 20(2) %.

Diese beiden Wechselwirkungen genügen oberhalb 700 K allerdings nicht für eine Anpassung der  $R(t)$  mit theoretischen Störfunktionen. Insbesondere in den ausgeprägten Maxima und Minima wird die Amplitude nicht voll wiedergegeben. Daher wird hier eine weitere, fast ungedämpfte und polykristalline, Komponente angepasst. Diese entspricht einer Wechselwirkung  $HFI_{Def2}$ , welcher höchstens  $f_{Def2} = 9(2)$  % der Sonden mit  $\nu_{qDef2} \approx 119(1)$  MHz und  $\eta_{Def2}$  zwischen 0,77(1) und 0,87(1) unterliegen. Die Abweichung von  $\nu_{qDef2}$  bei der 700 K-Messung rührt dabei vom geringen Beitrag von 2(1) % zum Spektrum her, der eine exakte Anpassung erschwert.

Es bleibt die Frage, ob  $HFI_{Def2}$  lediglich eine kleine Korrektur oder tatsächlich eine eigenständige Wechselwirkung darstellt. Durch Modifikation der Parameter von  $HFI_{Ox}$  und  $HFI_{Def1}$  lässt sich  $HFI_{Def2}$  nicht kompensieren, auch nicht durch das Zulassen einer Abweichung des Winkels zwischen der Probennormale und den Detektoren von  $45^\circ$ .

Bei einer Raumtemperaturmessung nach Abschluss der Messreihe zeigt sich eine Rückkehr zum Ausgangszustand, mit der größten Abweichung darin, dass  $\nu_{\text{qOx}}$  nun bei 223,6(1) MHz liegt. Eine detaillierte Vermessung bei absteigenden Temperaturen wird zwar nicht durchgeführt, die Reversibilität kann aber als erfüllt angesehen werden.

#### 8.4.4. Tiefe Temperaturen

Die Messungen bei tiefen Temperaturen finden mit einer anderen, aber gleich implantierten und behandelten Probe, statt. Zwei Spektren der Messreihe zeigt Abb. 8.8, die Parameter der Anpassung zeigt Abb. 8.9. Alle Spektren der Messreihe finden sich auf Seite 237 im Anhang.

Bei Temperaturen oberhalb 50 K sind die Spektren im Wesentlichen durch den mit  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  gegebenen rapiden Abfall der Anisotropie geprägt.  $f_{\text{Ox}}$  ist mit (1 – 3) % deutlich geringer als noch oberhalb Raumtemperatur und nicht signifikant nachweisbar; die Aussagekraft der Parameter ist daher so gering, dass im Folgenden nur die Messungen bis 50 K betrachtet werden.

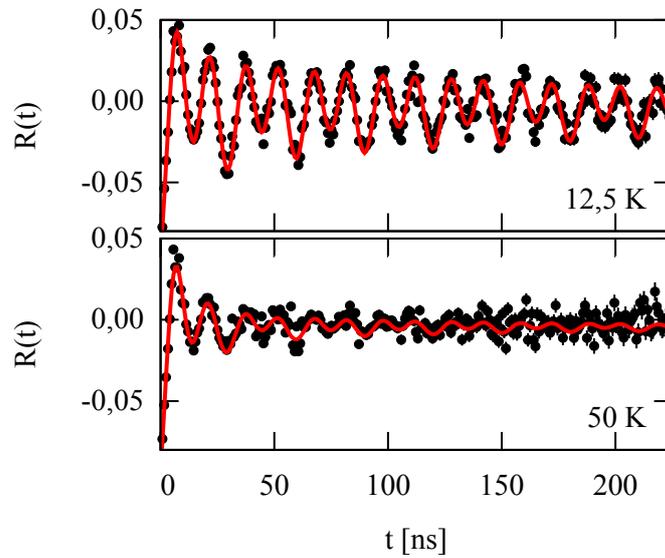
Die Anpassungen geschehen hier mit den einkristallinen Wechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ .  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  entspricht dabei genau der in den vorherigen Messungen gefundenen Sondenumgebung. Es zeigen sich allerdings große Unterschiede in  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ : so zeigt sich nun eine deutlich größere Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{\text{qDef1}}$  als in der Messung bei Raumtemperatur, zudem lässt sich  $\eta_{\text{Def1}}$  nur noch als axialsymmetrisch anpassen.

Unterhalb 50 K zeigt sich mit sinkender Temperatur ein Anstieg von  $f_{\text{Ox}}$ . Bei der kleinsten gemessenen Temperatur von 12,5 K erreicht dieser 42(1) %, vergleichbar mit dem Verhalten bei Temperaturen oberhalb 700 K. Dieser Anstieg geht auch hier mit einem Rückgang von  $f_{\text{Def1}}$  und auch von  $\delta_{\text{Def1}}$  einher.

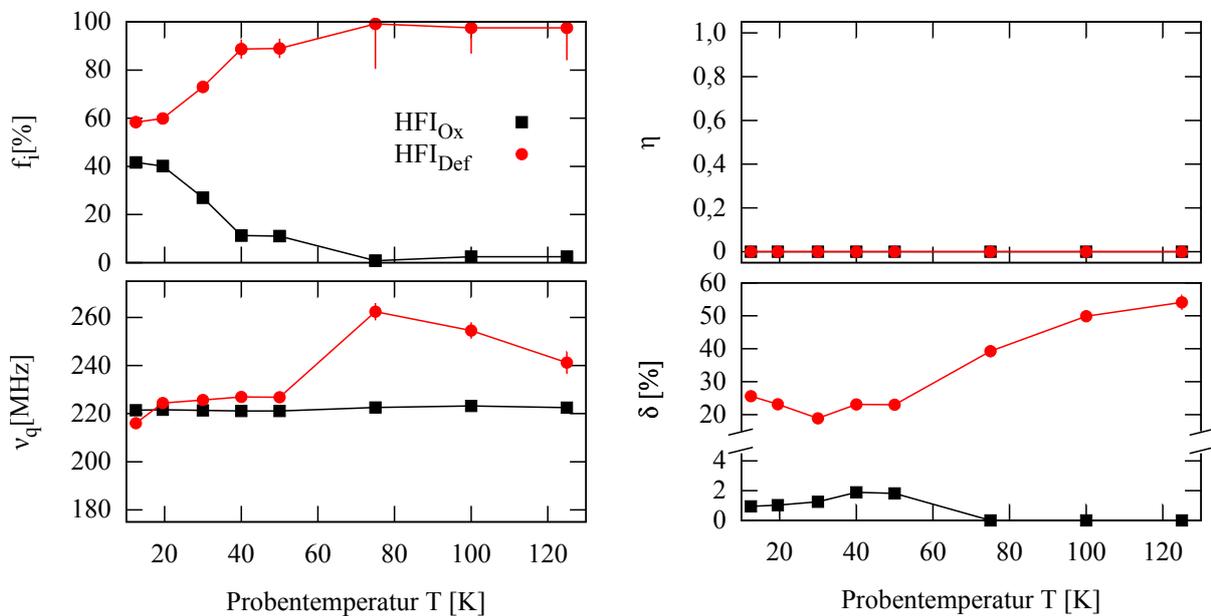
#### 8.4.5. Vergleichsmessung an $^{111\text{m}}\text{Cd}$

Eine Möglichkeit, den 5/2-Zwischenzustand des  $^{111}\text{Cd}$  zu bevölkern, ohne dabei den EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  zu durchlaufen, ist durch den isomeren Zustand  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  (Abb. 8.10(a)) gegeben. Der isomere Übergang (IT) zum  $^{111}\text{Cd}^3$  findet unter Emission eines  $\gamma$  ( $E_\gamma = 151$  keV) mit der Halbwertszeit  $t_{1/2} = 48,54$  min statt [Blac09]. Das Vorzeichen von  $A_{22}$  bei der Kaskade ist dabei positiv, so dass die  $R(t)$ -Spektren gegenüber jenen des  $^{111}\text{Cd}$  invertiert erscheinen. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit ist mit jeder Probe in der Regel nur eine einzige PAC-Messung möglich.

<sup>3</sup>Um hier zwischen den Sonden nach dem EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  und dem IT-Zerfall des  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  differenzieren zu können, werden sowohl Mutter- als auch Tochterkern angegeben, wenn letzterer gemeint ist:  $^{111\text{m}}\text{Cd}(^{111}\text{Cd})$ .  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  wird wie bisher nur mit  $^{111}\text{Cd}$  bezeichnet.



**Abbildung 8.8.:  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir - Kryostat: Spektren.** Wie bereits in den Messungen an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , nimmt auch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die statische Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen wieder zu. Der Übergang findet hier allerdings erst um 40 K statt. Alle Spektren der Messreihe finden sich auf Seite 237 im Anhang.



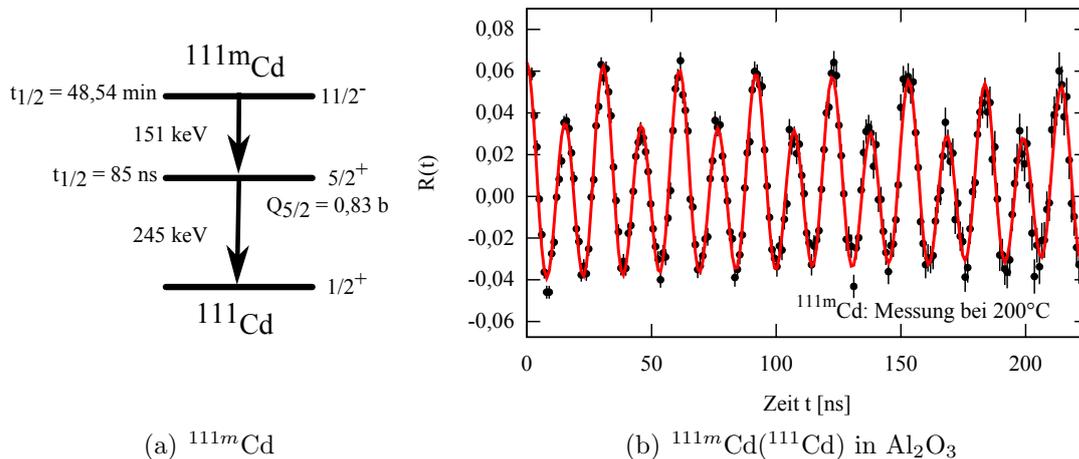
**Abbildung 8.9.:  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir - Kryostat: Fit-Parameter.** Bei tiefen Temperaturen tritt keine dritte Wechselwirkung parallel zum Anstieg von  $f_{\text{Ox}}$  auf.

Die Implantation fand am Online-Isotopenseparator ISOLDE am CERN statt. Die Messung fand direkt vor Ort statt und wurde dankenswerterweise von V. Germic (ehem. HISKP) und P. Kessler (HISKP) durchgeführt. Die implantierte Probe wurde 10 min bei 1223 K unter Stickstoff ausgeheilt. Die Messung fand bei 473 K statt, ausgehend von den Ergebnissen aus Kap. 8.4.3 sollten bei dieser Temperatur nahezu die gleiche Bedingungen wie bei einer Raumtemperaturmessung vorliegen.

Nur eine einkristallin entlang der  $c$ -Achse orientierte Wechselwirkung wird benötigt, um diese Messung (Abb. 8.10(b)) zu beschreiben. Mit  $\nu_{\text{qOx}} = 217,8(1) \%$ ,  $\eta_{\text{Ox}} = 0,04(1)$  und  $\delta_{\text{Ox}} = 0,28(3) \%$  kann sie mit  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gleichgesetzt werden. Die Abwesenheit weiterer Defektwechselwirkungen ist ein starkes Indiz, dass  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  in den vorherigen Messungen eine Folge des Elektroneneinfangs des  $^{111}\text{In}$  ist.

### 8.4.6. Diskussion

Zwischen 12,5 K und 900 K lassen sich drei Temperaturbereiche identifizieren. Bei kleinen Temperaturen bis ca. 40 K und bei hohen Temperaturen ab ca. 700 K sind die Spektren durch  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gegeben. Im Temperaturbereich dazwischen werden die Spektren maßgeblich durch  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  so gestört, dass nahezu die gesamte Anisotropie verloren geht.  $f_{\text{Ox}}$  ist dann teilweise kaum nachweisbar. Normalerweise wird ein Sondenanteil von ca. 5 %



**Abbildung 8.10.:** Messung von  $^{111m}\text{Cd}(^{111}\text{Cd})$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abb. 8.10(a) zeigt den Zerfall des  $^{111m}\text{Cd}$  zu  $^{111}\text{Cd}$  durch einen isomeren Übergang. Die Messung wurde von V. Germic und P. Kessler an ISOLDE, CERN durchgeführt. Dabei wurde die Probe 10 min bei 1223 K unter Stickstoff ausgeheilt und dann bei 473 K gemessen. Das Spektrum (8.10(b)) ist unabhängig von der Messtemperatur durch  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gegeben.  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  tritt hier nicht auf und könnte bei  $^{111}\text{Cd}$  daher eine Folge des ECAE sein.

benötigt, um eine Wechselwirkungsfrequenz sicher anpassen zu können. Wenn dies nicht gegeben ist, werden die daraus resultierenden Ergebnisse hier nicht berücksichtigt.

### Sonden unter $HFI_{Ox}$

J. Penner weist den axialsymmetrischen Feldgradienten von  $HFI_{Ox}$  den Sonden in defektfreier Umgebung auf Al-Gitterplätzen zu [Penn03, Penn04]. Der Wert von  $\nu_{qOx}$  zeigt sich dort abhängig von den Randbedingungen des Ausheilprozesses. So wird  $\nu_{qOx}$  mit 215 MHz nach Ausheilen unter Stickstofffluss und mit 220 MHz nach Ausheilen in Vakuum angegeben. Absolut betrachtet zeigt sich nur ein geringer Unterschied zwischen den Ergebnissen dort und dem Wert von  $\nu_{qOx} = 220(3)$  MHz<sup>4</sup> nach Ausheilen unter Stickstofffluss in dieser Arbeit; da sich auf dieser Skala allerdings die Temperaturabhängigkeit von  $\nu_{qOx}$  abspielt, stellt dies eine signifikante Abweichung dar.  $HFI_{Ox}$  ist auch dort einkristallin entlang der c-Achse des Kristalls orientiert.

Kesten [Kest89] misst nach Annealing an Luft mit  $^{111}Cd$  einen leicht asymmetrischen Feldgradienten ( $\eta_{Ox} = 0,06(6)$ ) mit  $\nu_{qOx} = 208(2)$  MHz. Dies ist deutlich geringer als die hier gemessenen und die in der Literatur berichteten Werte. Die große Dämpfung von 15(2) % lässt allerdings auf stark defektbehaftete Kristalle schließen.

Unter Verwendung des metastabilen Mutterkerns  $^{111m}Cd$  messen Habenicht et. al. [Habe99] nach dem isomeren Übergang zum  $^{111m}Cd(^{111}Cd)$  eine Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_q = 218(3)$  MHz nach Vakuumannealing. Dies stimmt mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein (Kap. 8.4.5). Auch Habenicht et. al. schreiben die Abwesenheit weiterer Defekte dem EC-losen Zerfall des Mutterkerns zu.

Aus experimenteller Sicht wird  $HFI_{Ox}$  also mit Sonden in defektfreier Oxidumgebung auf substitutionellen Al-Gitterplätzen erklärt (vgl. Tab. 8.3). Der Einfluss der Al-Substitution durch ein Cadmium auf die Bindungslängen zu den Anionen wurde bereits in Kap. 8.2.1 angesprochen; dass bereits am Al im idealen Gitter ein axialsymmetrischer EFG entlang der c-Achse vorliegt in Kap. 8.1. Die Symmetrie und Richtung des EFG ändert sich am Cd also nicht.

In den DFT-Rechnungen von Darriba et. al. [Darr12] ergibt sich ein mit dem experimentellen  $V_{zzOx}$  vergleichbarer EFG in zwei Situationen. Eine davon wären die bereits in Kap. 8.4.1 erwähnten elektrisch neutralen Zwischengitteratome. Dort wurde bereits geklärt, dass dieser Zustand thermisch instabil ist und höchstens nach der Ionenimplantation auftreten kann.

<sup>4</sup>Für den direkten Vergleich dieser Ergebnisse muss der apparative Messfehler von 1 % aus der Zeitkalibrierung der PAC-Anlagen mitberücksichtigt werden.

Die andere Situation tritt nach Darriba et. al. auf, wenn Cadmium Al-Gitterplätze einnimmt. Dort bildet Cadmium Akzeptorzustände nahe der Valenzbandkante im Bereich von ca. (0,2 – 0,6) eV mit Maxima bei ca. 0,3 eV und 0,5 eV aus. Ein  $V_{zz\text{Ox}}$  vergleichbarer Wert zeigt sich aber nur, wenn dieses Akzeptorniveau bereits mit einem Elektron besetzt ist ( $q = -1$ ), das  $^{111}\text{Cd}$  also als  $\text{Cd}^{2+}$  vorliegt.

$V_{zz}$  beträgt dann<sup>5</sup>  $10,34/10,73 \times 10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>, entsprechend einem  $\nu_q = 208/215$  MHz. Dies reicht in den experimentell bestimmten Wertebereich von  $\nu_{q\text{Ox}}$  bei hohen Temperaturen herein und weicht auch nur 3/6 % von den Werten unterhalb 50 K ab. Der von Darriba et. al. berechnete Feldgradient ist axialsymmetrisch und entlang der c-Achse des Kristalls orientiert. All dies spricht dafür, dass  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  diesem besetzten Akzeptorzustand, und damit der Wechselwirkung am Ladungszustand  $\text{Cd}^{2+}$ , entspricht.

Darriba et. al. berechnen zudem den Feldgradienten an Al-Gitterplätzen im idealen Gitter. Da auch dieser entlang der c-Achse des Kristalls orientiert ist, ändern sich bei Ersetzung eines Al durch ein Cd zwar die Bindungslängen der Kationen mit den umgebenden Sauerstoff und gleichzeitig die Stärke des EFG, dessen Symmetrie bleibt dabei aber erhalten.

Ein direkter Vergleich zwischen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  in den Messungen an  $^{111}\text{Cd}$  und in der Messung

<sup>5</sup>In [Darr12] finden die DFT-Rechnungen mit zwei Näherungsmethoden statt, welche jeweils leicht unterschiedliche Werte ergeben. Diese und auch alle hieraus berechneten Werte werden hier mit einem / getrennt angegeben.

Referenz	Sonde	Ww.	$f_i$ [%]	$\nu_q$ [MHz]	$\eta$	$\delta$ [%]
[Penn03]	$^{111}\text{Cd}$	1	7	215(1)	0	0,9
		2	93	171		35
[Kest89]	$^{111}\text{Cd}$	1	17(2)	208(2)	0,06(6)	15(2)
		2	34(2)	100(3)	0,11(7)	45(5)
		3	49(2)	196(20)	0,46(5)	52(15)
diese Arbeit	$^{111}\text{Cd}$	1	7(1)	220(3)	0,00(1)	1,1(2)
		2	93(5)	147(2)	0,73(3)	54(2)
[Habe99]	$^{111\text{m}}\text{Cd}(^{111}\text{Cd})$		100	218(3)	0	$\leq 1$
diese Arbeit	$^{111\text{m}}\text{Cd}(^{111}\text{Cd})$		100	218(3)	0,04(1)	0,28(3)

**Tabelle 8.3.: Wechselwirkungen von  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{111\text{m}}\text{Cd}(^{111}\text{Cd})$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Literaturübersicht und Vergleich.** Angegeben sind die Ergebnisse bei Raumtemperatur. Die grau hinterlegten Zeilen kennzeichnen die  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  zugeordneten Wechselwirkungen. Die Fehlerangaben von  $\nu_{q\text{Ox}}$  aus dieser Arbeit berücksichtigen hier den apparativen Fehler. Dieser blieb innerhalb der einzelnen Messungen noch unberücksichtigt.

am  $^{111m}Cd(^{111}Cd)$  identifiziert die Wechselwirkung nach dem isomeren Übergang dann auch mit eben diesem besetzten Akzeptorzustand.

### Temperaturverlauf von $\nu_{qOx}$

Vergleichsmessungen zu verschiedenen Proben-temperaturen finden sich nur in [Penn03] und [Penn04]. Dort zeigt  $\nu_{qOx}$  von 4 K bis 973 K eine strikt lineare Abhängigkeit (Abb. 8.11). Die Messergebnisse in meiner Arbeit weichen zwar nicht mehr als 2 MHz von dem linearen Verlauf ab, der Verlauf kann dennoch nicht wiedergegeben werden.

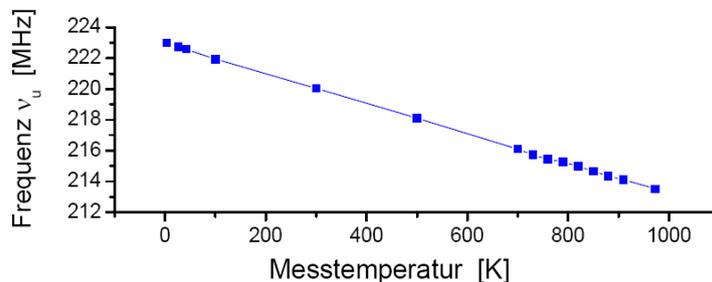
Betrachtet man allein die Messungen ab Raumtemperatur bis 800 K, kann ein linearer Verlauf angepasst werden, wenn statt der anfänglichen Messung bei Raumtemperatur, die Messung nach Abschluss der Messreihe verwendet wird. Unter der Annahme, dass der anfänglich geringe Raumtemperaturwert aus einem unzureichenden Ausheilen der Probe herrührt, wurde so im Konferenzbeitrag [Stef10] verfahren:

$$\nu_{qOx}(T > 273 \text{ K}) = 228(2) \text{ MHz} - 1,6(3) \times 10^{-2} \text{ MHz/K} \cdot T \quad (8.1)$$

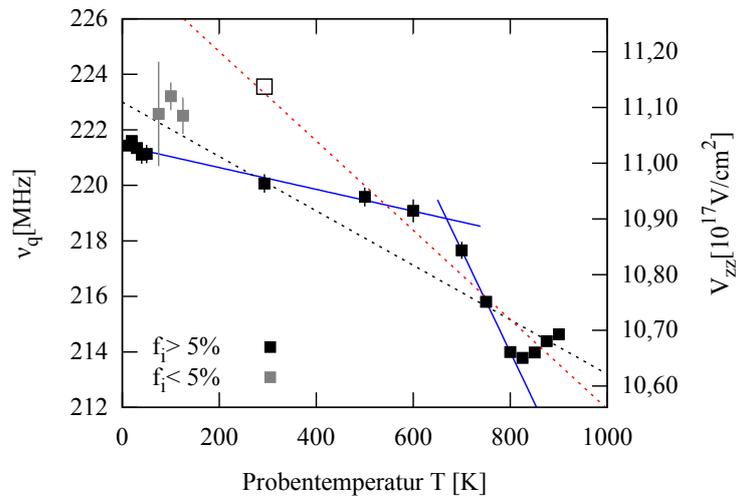
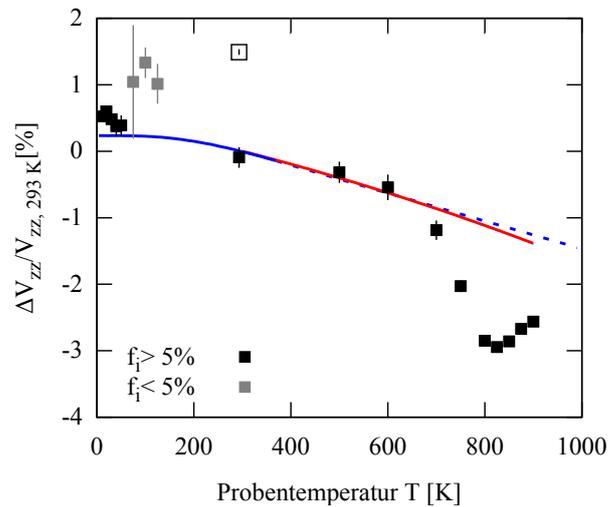
Die Messungen im Kryostaten waren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht durchgeführt. Da der Verlauf nun im gesamten Temperaturbereich bekannt ist, kann nicht mehr von einem linearen Verlauf allein ausgegangen werden. Rein phänomenologisch lässt sich der vorliegende Frequenzverlauf zwar nicht geschlossen beschreiben, bis 800 K aber durch zwei lineare Verläufe annähern (blaue Linien in Abb. 8.12(a)). Deren Schnittpunkt läge dann um 670 K.

$$T \leq 600 \text{ K} : \nu_{qOx}(T) = 221,4(1) \text{ MHz} - 3,9(3) \times 10^{-3} \text{ MHz/K} \cdot T \quad (8.2)$$

$$600 \text{ K} < T \leq 800 \text{ K} : \nu_{qOx}(T) = 243,3(3) \text{ MHz} - 3,7(1) \times 10^{-2} \text{ MHz/K} \cdot T \quad (8.3)$$



**Abbildung 8.11.: Verlauf von  $\nu_{qOx}$  aus [Penn03].** In den bisherigen Messungen von J. Penner zeigt sich  $\nu_{qOx}$  strikt linear abhängig von der Proben-temperature. Die Abbildung stammt aus [Penn03]. Der hier gegebene lineare Verlauf ist in Abb. 8.12(a) nochmals eingezeichnet. Die Abbildung ist [Penn03] entnommen.

(a)  $V_{zz}$ (b) Relative Änderung  $\Delta V_{zz}/V_{zz}(293\text{K})$ 

**Abbildung 8.12.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir: Temperaturverlauf von  $\nu_{q\text{Ox}}$ . Die lineare Abhängigkeit von  $\nu_{q\text{Ox}}$  aus [Penn03] (schwarze gestrichelte Linie in Abb. 8.12(a)), kann von den Messungen hier nicht wiedergegeben werden. In [Stef10] (rote gestrichelte Linie) werden nur Werte ab Raumtemperatur sowie die Raumtemperaturmessung nach Abschluss der Messreihe (offenes Symbol) berücksichtigt. Die blaue Linie stellt eine rein phänomenologische Beschreibung durch zwei lineare Verläufe bis 800 K dar. Es werden nur die Messungen mit  $f_{\text{Ox}} > 5\%$  (schwarze Symbole) berücksichtigt. Aus der thermischen Expansion der c-Achse [Luch03, Kond08] kann mit der Näherung  $V_{zz} \propto r^{-3}$  die Änderung von  $V_{zz}$  mit  $T$  abgeschätzt werden (Linien in Abb. 8.12(b)). Bezugspunkt ist dabei der Raumtemperaturwert aus dem Fit. Bis ca. 700 K kann der experimentelle Verlauf mit der thermischen Expansion des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erklärt werden.

Wahrscheinlich handelt es sich bei dem schwachen Absinken von  $\nu_{qOx}$  bis 700 K um eine Folge der thermischen Expansion des Kristalls, insbesondere der  $c$ -Achse. Mit der naiven Näherung  $V_{zz} \propto r^{-3}$  kann die daraus folgende Änderung von  $V_{zz}$  abgeschätzt werden (Abb. 8.12(b)). Grundlage für die Abschätzungen sind Messungen bei tiefen Temperaturen von Lucht et. al. [Luch03] (blaue Linie in Abb. 8.12(b)) und Messungen bei hohen Temperaturen von Kondo et. al. [Kond08] (rote Linie). Die gestrichelte blaue Linie stellt dabei eine Extrapolation gemäß Lucht et. al. bei hohen Temperaturen dar. Bis ca. 150 K ändert sich die  $c$ -Achse kaum, bei höheren Temperaturen ist die Expansion fast linear mit  $T$ . Sieht man von den Messungen ab, bei denen  $f_{Ox} < 5\%$  beträgt, wird die relative Änderung von  $V_{zz}$  bzgl. Raumtemperatur durch die Abschätzung bis ca. 700 K gut wiedergegeben. Zur Berechnung der relativen Änderung von  $V_{zz}$  wird als Bezugspunkt nicht der Messwert bei 293 K verwendet, sondern der Wert aus dem linearen Fit in Gl. 8.2.

Bei höheren Temperaturen können Änderungen der Ladungsverteilung um die Sonde in einem relativ schmalen Temperaturbereich, evtl. durch den Einfang oder Verlust eines angelagerten Defektes, zu einem Übergang in einen ca. 2 % kleineren EFG als erwartet führen. Die thermische Anregungsenergie eines solchen Prozesses läge dann um 0,06 eV. Durch diese Größenordnung kommen eigentlich nur schwach gebundene elektronische Zustände in Frage. Ist dies verbunden mit einer Verzerrung im Gitter, so entspricht dies einer lokalen Vergrößerung der Gitterabstände von ca. 0,6 %.

Im gleichen Temperaturbereich, d.h. oberhalb 700 K, setzt der Anstieg von  $f_{Ox}$  ein und ab hier wird  $HFI_{Def2}$  benötigt, um die Spektren zu beschreiben. Änderungen in der Ladungsverteilung um die Sonden treten bei diesen Temperaturen also gehäuft auf. Dass diese allerdings einen Einfluss auf die Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_{qOx}$  haben sollten, ist nicht selbstverständlich und zeigt sich z.B. an  $Ga_2O_3$  in Kap. 7 nicht.

### Die Defektwechselwirkung $HFI_{Def1}$

Abb. 8.13 zeigt den Temperaturverlauf von  $HFI_{Def1}$  und  $\delta_{Def1}$ . Die Werte der Ofenmessungen, welche mit  $\eta \approx 1$  angepasst wurden, zeigen einen Anstieg mit der Proben-temperatur. Bei den Messungen im Kryostaten zeigt  $HFI_{Def1}$  jedoch deutlich andere Charakteristika und kann nun nur mit der Annahme, dass der EFG mit  $\eta_{Def1} = 0$  axialsymmetrisch ist, vernünftig an die Spektren angepasst werden. Die Werte von  $\nu_{qDef1}$  im Kryostaten erscheinen hier aber isoliert und ohne Bezug zu den Ofenmessungen und zeigen auch für sich genommen kein systematisches Verhalten. Der Verlauf der polykristallinen Defektfrequenz in [Penn03] (Abb. 8.14) zeigt hingegen einen kontinuierlichen Anstieg mit sinkender Temperatur unterhalb 100 K. Ungeachtet der großen Abweichungen in  $\nu_{qDef1}$  verhält sich  $\delta_{Def1}$  unterhalb Raumtemperatur wie aus [Penn03] erwartet.

Obwohl sich bereits hier eine starke Divergenz von  $\eta_{Def1}$  andeutet, ändert sich der Wert aber in den beiden Temperaturbereichen ober- und unterhalb Raumtemperatur nicht.

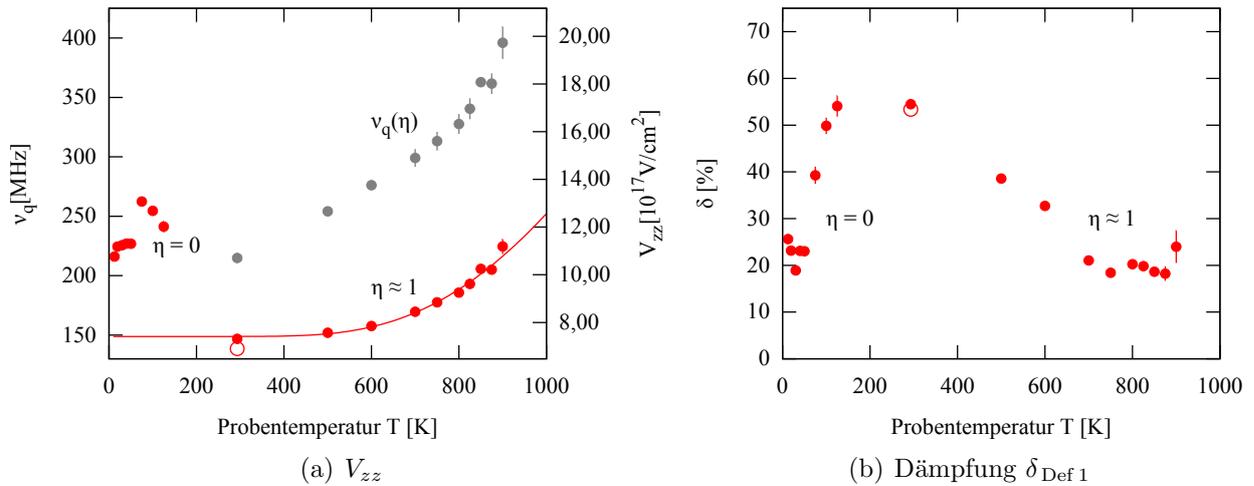


Abbildung 8.13.:  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir: Temperaturverlauf von  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  und  $\delta_{\text{Def}1}$ .

Oberhalb Raumtemperatur werden die  $\nu_{q\text{Def}1}$  mit  $\eta_{\text{Def}1} \approx 1$  angepasst. Unterhalb Raumtemperatur kann  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  nur axialsymmetrisch angepasst werden. Die Werte von  $\nu_{q\text{Def}1}$  zeigen sich dann in einem völlig anderen Wertebereich und zeigen kein systematisches Verhalten. Die vom Auswerteprogramm zurückgelieferten  $\nu_q$  sind um den Asymmetrieparameter  $\eta$  korrigiert und entsprechen  $\nu_q(\eta=0)$ . Zum Vergleich ist der Verlauf von  $\nu_{q\text{Def}1}(\eta)$  teilweise eingezeichnet. Zeigen sich hier jeweils ober- und unterhalb Raumtemperatur stabile Werte in  $\eta_{\text{Def}1}$ , so ist dies in den späteren Messungen (Kap. 8.5) an zusätzlich dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht mehr gegeben.

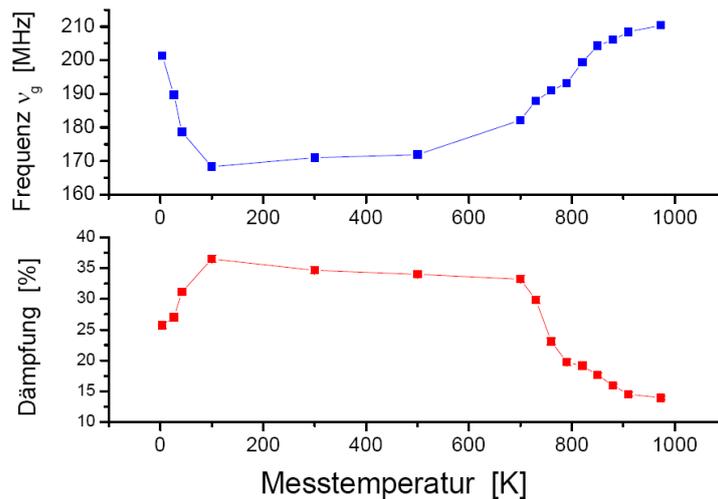


Abbildung 8.14.: Verlauf von  $\nu_{q\text{Def}1}$  aus [Penn03]. Die Abbildung stammt aus [Penn03].

Nur von diesen Messungen ausgehend und im Vergleich mit den Abbn. 2.13 und 2.14 kann der Unterschied in der Anpassung von  $\eta$  durch eine falsche Ausrichtung der Probe im Ofen auftreten, wenn der Winkel zwischen dem EFG parallel zur Probenormale und den Detektoren nicht  $45^\circ$  beträgt, sondern davon um ca.  $10^\circ$  abweicht.

In den Messreihen mit zusätzlicher Dotierung (Kap. 8.5) zeigt sich jedoch eine starke Variation in  $\eta$  und  $\nu_{\text{qDef}1}$  innerhalb der Messreihen, also bei unveränderter Probenausrichtung, so dass sich dort beide nicht unabhängig anpassen lassen. Wie bereits in den Kapiteln 2.3.2 und 5.2 erwähnt wurde, wird  $\nu_{\text{qDef}1}$  aus diesem  $\eta$  bestimmt. Große Schwankungen in  $\eta$  führen damit sofort zu ähnlichen Schwankungen  $\nu_{\text{qDef}1}$ , obwohl die kleinste auftretende Quadrupolpräzessionsfrequenz  $\omega_1(\eta)$  genau bestimmbar wäre. Die vom Auswerteprogramm durchgeführte Korrektur von  $\nu_{\text{qDef}1}(\eta)$  zu  $\nu_{\text{qDef}1}(\eta = 0)$  muss in diesen Messreihen daher wieder rückgängig gemacht werden. Welche Werte sich dann für  $\nu_{\text{qDef}1}(\eta)$  ergeben würden, ist in Abb. 8.13 als graue Punkte gezeigt. Die Diskrepanz zwischen den Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen wäre dann aufgehoben.

Aufgrund der starken Abhängigkeit von  $\nu_{\text{qDef}1}$  und  $\eta_{\text{Def}1}$  wird im Rest dieses Messkapitels immer  $\nu_{\text{qDef}1}(\eta)$  verwendet. Einen direkten Einfluss hat dies lediglich auf die Berechnung der Übergangsrate  $\Gamma_r$  von der dynamischen zur statischen Wechselwirkung. Hier zeigt sich, dass diese Berechnung nur bei Verwendung von  $\nu_{\text{qDef}1}(\eta)$  gelingt.

Die Annahme, dass  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  eine dynamische Wechselwirkung darstellt, welche bei hohen Temperaturen nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  übergeht, bleibt daher weiterhin bestehen und kann mit dem Temperaturverhalten von  $f_{\text{Def}1}$  später auch quantifiziert werden.

### Weitere Defektwechselwirkungen in $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die in [Penn03] bei Raumtemperatur bei ca. 93 % der Sonden auftretende Wechselwirkung (Ww.2 in Tab. 8.3) ist polykristallin und axialsymmetrisch mit  $\nu_q \approx 170$  MHz. Nicht nur die soeben erwähnten Schwierigkeiten der korrekten Bestimmung von  $\nu_{\text{qDef}1}$  in dieser Arbeit verhindern dabei eine Zuordnung von  $\nu_{\text{qDef}1}$  zur dominierenden Defektwechselwirkung bei J. Penner, sondern auch, dass  $\nu_{\text{qDef}1}$  gerade nicht polykristallin vorliegt.

Zwei polykristalline und stark gedämpfte Defektwechselwirkungen treten bei Kesten [Kest89] nach Annealing an Luft bei ca. 83 % der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonden auf. Eine davon (Ww. 3 in Tab. 8.3) kann  $^{111}\text{Cd}$  in einer durch Sauerstoffüberschuss amorphisierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zugewiesen werden. Dieser Zusammenhang erschließt sich erst nach zusätzlicher Implantation von Sauerstoff in die Probe. In dieser Arbeit wäre nach der Ionenimplantation und dem Ausheilen unter Stickstoff eher mit einem Aluminiumüberschuss zu rechnen. Als mögliche Erklärung für eine der hier vorliegenden Defektwechselwirkungen kann Ww. 3 aus [Kest89] also ausgeschlossen werden.

Darriba et. al. berücksichtigen in den DFT-Rechnungen [Darr12] auch den Fall, dass das vom Cd oberhalb der Valenzbandkante gebildete Akzeptorniveau unbesetzt ist, das Cadmium im Gitter also elektrisch neutral als  $\text{Cd}^{3+}$  vorliegt. Dieser EFG wird mit einer Größe von<sup>6</sup>  $V_{zz} = 6,12/6,31 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ , entsprechend  $\nu_q = 123/127 \text{ MHz}$ , berechnet. Auch dieser Feldgradient ist axialsymmetrisch entlang der c-Achse orientiert. Aus Berechnungen der Formationsenergie dieses Defektes folgt, dass er energetisch leicht ungünstiger als der geladene Akzeptorzustand ist. Bei dem Einfang eines Elektrons wird also ein Übergang zwischen den beiden Feldgradienten stattfinden.

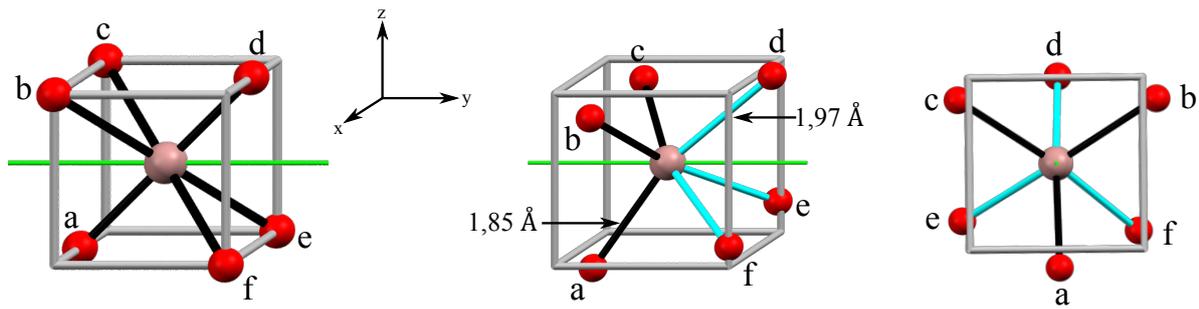
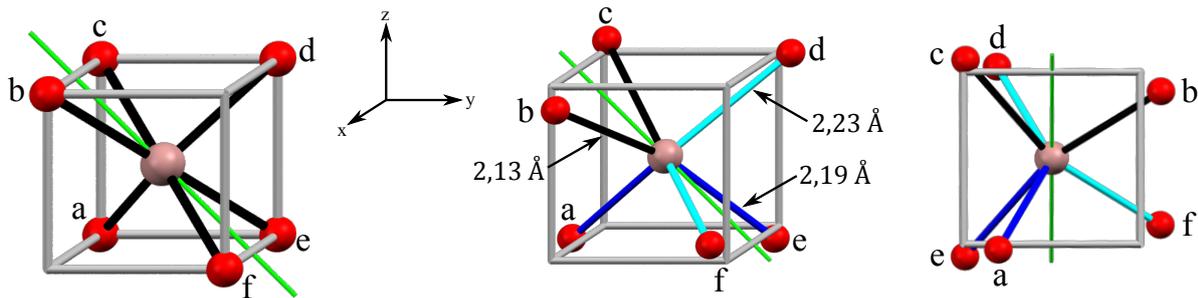
$\text{HFI}_{\text{Def}2}$  tritt nur bei hohen Temperaturen auf, ist polykristallin und zeigt nahezu konstant  $\nu_{q\text{Def}2} = 119 \text{ MHz}$  und  $\eta \approx 0,8$ . Im gleichen Temperaturbereich setzt auch der Anstieg von  $f_{\text{Ox}}$  ein;  $\nu_{q\text{Ox}}$  zeigt hier minimale Werte. Ob diese Änderungen der verschiedenen Wechselwirkungen mit  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  korreliert sind, oder ob  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  aus einem völlig anderen Effekt herrührt, ist aber noch unbekannt. Über einen solchen Hochtemperaturdefekt in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in der PAC-Literatur nichts bekannt. Die Größe des von Darriba et. al. berechneten EFG im Falle des nichtbesetzten Akzeptorzustandes entspräche ungefähr den  $\nu_{q\text{Def}2}$  zu hohen Temperaturen. Da die DFT-Berechnungen unter Vernachlässigung der Gitterdynamik geschehen, wären Vergleiche über große Temperaturbereiche hinweg allerdings vage.

Ein vergleichbarer EFG findet sich allerdings in der Literatur [Habe96, Lohs04, Pasq11] als Wechselwirkung von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$ , dem nativen Oxid des Indiums (vgl. Kap. 7.4.4, S. 120), wenn  $^{111}\text{Cd}$  den in der Literatur „C“ genannten Kationenplatz einnimmt.

An dieser Stelle lässt sich nun schwer abschätzen, welche lokalen Änderungen der Ladungsverteilung um die Sondenkerne in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegen müssen, um jene in  $\text{In}_2\text{O}_3$  zu realisieren. Dazu müssten die durch die Sonden selbst hervorgerufenen lokalen Gitterverzerrungen gut bekannt sein. Es können hier daher nur die Gleichgewichtslagen in den idealen Gittern miteinander verglichen werden.

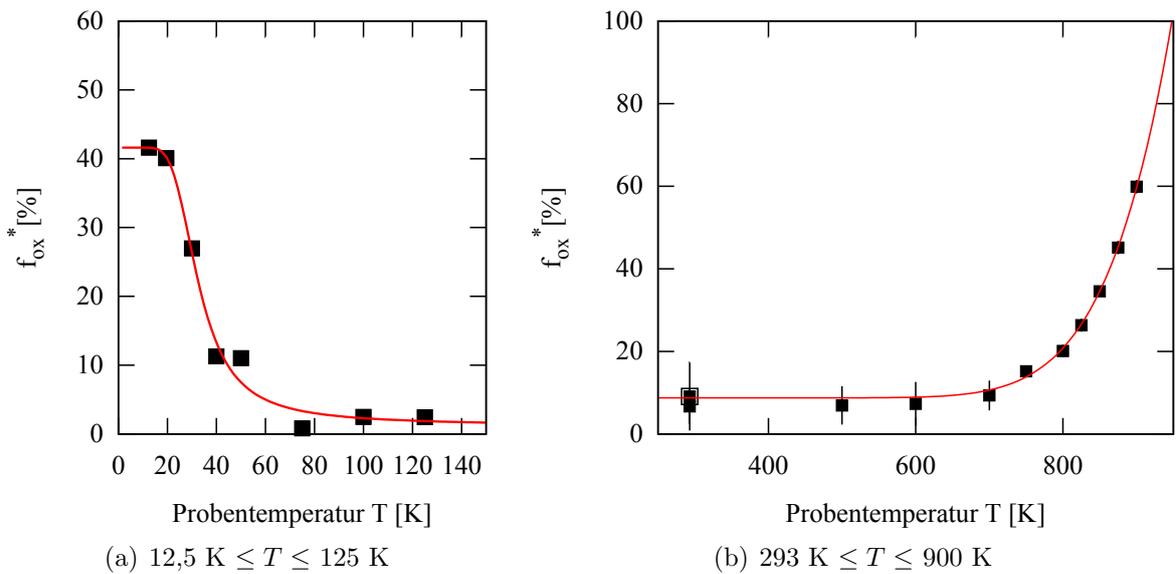
In einem sehr idealisierten Modell (Abb. 8.15) lassen sich die Lagen der Sauerstoffatome auf die Eckpunkte und Kanten eines Würfels mit dem Kation im Mittelpunkt projizieren. In diesem Modell unterscheiden sich die beiden Umgebungen nur um die Lage der mit a und d bezeichneten Sauerstoffatome. Nehmen diese in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Plätze in der Mitte zweier Würfelkanten ein, so sind sie in  $\text{In}_2\text{O}_3$  zu den zwei freien Ecken einer Würfelseite verschoben. Mit den Koordinaten des idealen Gitters wird deutlich, dass neben der Lageänderung der beiden Sauerstoffatome a und d noch eine Vergrößerung des Winkel zwischen c und e auftritt. Welcher Defekt eine solche Verschiebung verursachen würde ist mir nicht bekannt.

<sup>6</sup>Auch hier beziehen sich die mit / getrennten Werte auf die Ergebnisse der DFT-Rechnungen mit zwei Näherungsmethoden.

(a) Schema zur lokalen Umgebung der Al in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) Schema zur lokalen Umgebung der In auf Gitterplatz C in  $\text{In}_2\text{O}_3$ 

**Abbildung 8.15.: Modell zum Defekt  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$ .**  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  zeigt die Charakteristika der Wechselwirkung von  $^{111}\text{Cd}$  auf dem Gitterplatz C in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . In einem sehr vereinfachten Modell können die Lagen der umgebenden Sauerstoffatome auf den Ecken oder Kanten eines Würfels gedacht werden (jeweils linkes Bild). Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Umgebungen macht dann die Verrückung der a und d benannten Sauerstoffatome aus. Im idealen Gitter von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  weichen die Lagen von diesem einfachen Modell ab (jeweils mittiges Bild), die vom  $^{111}\text{Cd}$  verursachten Verspannungen sind hier aber noch nicht berücksichtigt. Die jeweils rechte Abbildung ist eine Aufsicht auf die linke Seitenfläche des Würfels. (Koordinaten nach [Thom87, Mare66])

Atkinson et. al. [Atki03] schreiben, dass isovalente Dopanden mit größeren ionischen Radien als Al, nicht in Lösung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix bleiben sollten, sondern vermehrt eine zweite Phase ausbilden sollten. Dies würde hier nur einen geringen Anteil der Sondenkerne betreffen und wäre eine weitere Möglichkeit zur Deutung von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$ . Dagegen spricht, dass in  $\text{In}_2\text{O}_3$  bereits zu deutlich geringeren Temperaturen ein Rückgang der dynamischen Wechselwirkung einsetzt. Dieser wäre bereits unterhalb 600 K abgeschlossen, so dass dann nur noch die statische Wechselwirkung vorläge [Lohs04, Habe96]. In den Messungen hier tritt der Defekt jedoch erst oberhalb 700 K, dann aber bei einem annähernd konstanten Sondenanteil auf.



**Abbildung 8.16.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir: Temperaturverlauf von  $f_{\text{Ox}}$ . Der Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}$  kann sowohl zu hohen als auch zu tiefen Temperaturen als exponentiell ansteigend angepasst werden.

### Temperaturabhängigkeit der Übergänge von $\text{HFI}_{\text{Def}1}$ nach $\text{HFI}_{\text{Ox}}$

In den letzten Abschnitten wurde bereits auf den Übergang der Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  in die ungedämpfte und statische Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  eingegangen. Vergleichbar den Messungen an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in Kap. 7, wird auch hier mit steigender Probestemperatur ein Rückgang von  $f_{\text{Ox}}^*$  bei tiefen Temperaturen und ein Anstieg bei hohen Temperaturen beobachtet (Abb. 8.16). Blieb  $f_{\text{Ox}}^*$  bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  aber bis ca. 150 K konstant in der Größenordnung von der Hälfte der Sondenkerne und sank dann (bei der undotierten Probe) auf ca. 22 % ab, so zeigt sich an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein nahezu vollständiger Rückgang der statischen Wechselwirkung, welcher bei 70 K bereits abgeschlossen ist. Bei hohen Temperaturen setzt der Anstieg von  $f_{\text{Ox}}^*$  hingegen erst bei höheren Temperaturen ein, so dass im Temperaturbereich der Messungen keine Sättigung des Sondenanteils beobachtet werden kann. Daher können die in Kap. 7 zur Beschreibung verwendeten sigmoidalen Funktionen (Gln. 7.8-7.10) bei hohen Temperaturen nicht angewendet werden.

In Kap. 7 wurden kleine Polaronen in Form gebundener Löcher (STH) als möglicher Mechanismus für den Rückgang des Sondenanteils bei tiefen Temperaturen erwägt. Berechnungen zu deren Stabilisierungsenergie  $E_{\text{ST}}$  und der Energiebarriere, welche die STH zum Entkommen überbrücken müssen, finden sich wie bereits beim  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei Varley et. al. [Var12]. Mit  $E_{\text{ST}} = 0,13 \text{ eV}$  wäre die Absenkung der Gitterenergie bei der Bildung

<sup>7</sup>Wie bereits in Kap. 7 wird auch hier nur noch der normierte Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^* = f_{\text{Ox}} / (f_{\text{Ox}} + f_{\text{Def}1})$  betrachtet.

eines STH nur ca. 1/4 vom entsprechenden Wert in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Gleichzeitig wäre aber die Energiebarriere  $E_B$ , welche zur Bildung überbrückt werden müsste, mit  $E_B = 0,19$  eV fast doppelt so hoch wie in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . In der Auswertung der Experimente in Kap. 7.7.2 wurde aus den Messungen bereits ein deutlich geringerer Wert für  $E_B$  abgeschätzt als von Varley et. al. berechnet. Da in Anwesenheit der  $^{111}\text{Cd}$  bereits Gitterverzerrungen vorliegen, wurde dort vermutet, dass dies die zur Bildung der STH notwendige Energie entsprechend verringert. Diese Argumentation kann auch auf die Situation im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angewendet werden, führt dann aber zu einer Reduktion der Energiebarriere auf weniger als 2 % des von [Varl12] berechneten Wertes im idealen Gitter. Mit diesem Modell zeigt sich daher eine deutlich stärkere Lokalisierung der Löcher als bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Da, wie oben erwähnt, Gln. 7.8-7.10 bei hohen Temperaturen nicht angewendet werden können, da keine Sättigung von  $f_{\text{Ox}}$  eintritt, wird der Verlauf stattdessen angepasst mit:

$$f_{\text{Ox}}^*(T) = c_a \cdot \{1 + \exp(c_m) \cdot \exp(-E_A/k_B T)\} \quad (8.4)$$

$$= c_a \cdot \{1 + \exp(c_m) \cdot \exp(-(c_m \cdot k_B \cdot T_0)/k_B T)\} \quad (8.5)$$

$$= c_a \cdot \{1 + \exp(c_m \cdot (T - T_0)/T)\} \quad (8.6)$$

Wie bereits in Kap. 7.5.4 bei Gl. 7.8 tritt auch hier eine Proportionalität zwischen  $c_m$  und  $E_A$  über alle Messreihen auf, was auch hier zu einer Berücksichtigung von  $c_m$  im Exponenten führt.

Mit Gl. 8.4 ergibt sich in dieser Messreihe ein Verlauf mit  $c_m = 13,3(4)$  und  $T_0 = 781(11)$  K und damit eine Anregungsenergie  $E_A = c_m \cdot k_B \cdot T_0 = 0,89(3)$  eV.

Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist nun aus der Literatur nur die Lage der Cd-Niveaus als flache Akzeptorzustände im Bereich von (0,3 – 0,7) eV bekannt [Darr12], und von jenen sogar, dass gerade  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  an der Sonde wirkt, wenn dieser Zustand besetzt ist. Die Annahme, dass hier Elektronen aus dem Valenzband thermisch angeregt diese Zustände besetzen, wäre daher eine naheliegende Vermutung. Die aus Gl. 8.4 abgeschätzte Aktivierungsenergie läge mit 0,89(3) eV in dieser Größenordnung.

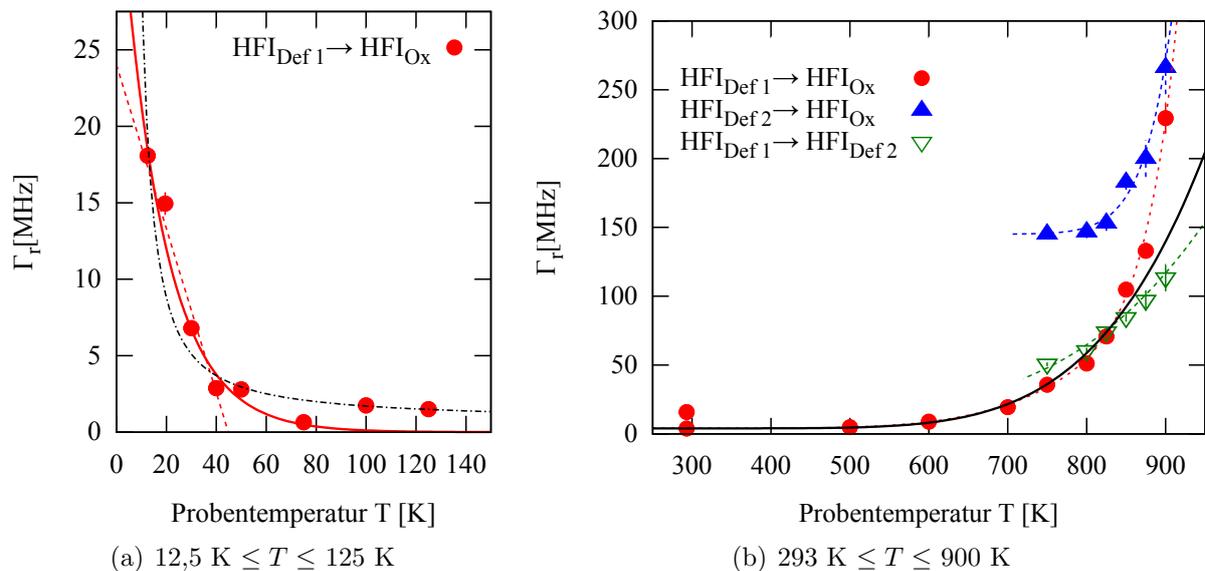
## Übergangsrate $\Gamma_r$

Aus PAC-Messungen an  $\text{La}_2\text{O}_3$  [Lupa96] fordert D. Lupascu eine Proportionalität der Übergangsrate  $\Gamma_r$  in den statischen EFG (in dieser Arbeit entsprechend  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ ) zur temperaturabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  im Material. In [Penn03, Penn04] wird dies zwar für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestätigt, die Relaxationsraten  $\Gamma_r$  werden dort aber nicht berechnet, sondern durch Vergleich der experimentellen Sondenanteile  $f_i(T)$  mit einem Abb. 3.8 entsprechenden Verlauf  $f_i(\Gamma_r)$  den Temperaturen  $T$  zugewiesen.

Über die Leitfähigkeit in  $\text{La}_2\text{O}_3$  ergibt sich dann ein Verlauf von  $\Gamma_r \propto \exp(-T^{-3/4})$  für den Übergang in den statischen EFG bei hohen Temperaturen und ein Verlauf  $\propto \exp(T^{-1/2})$  für den Übergang bei niedrigen Temperaturen. Erklärt werden die beiden Verläufe mit kohärentem Tunneln von Elektronen aus sondennahen Störstellen zur Sonde bei niedrigen Temperaturen und bei hohen Temperaturen durch Mottsche Sprungprozesse über mehrere Zustände (*variable range hopping*) [Lupa96, Penn03, Penn04].

Die Übergangsrates  $\Gamma_r$  beschreibt im dynamischen Modell von Lupascu (Kap. 3.2.3 und [Lupa95]) die Relaxation einer dynamischen Wechselwirkung in einen statischen EFG. Im Modell der gebundenen Löcher wird aber gerade davon nicht mehr ausgegangen; die Löcher sind hier zunächst frei, werden dann unter Aufbringung der Energiebarriere  $E_B$  gebunden. In Kap. 7.7.2 wurde bereits auf diesen Widerspruch eingegangen. Dieser kann auch hier nicht aufgelöst werden.

Wird in der Berechnung der  $\Gamma_r$  der fehleranfällige Wert  $\nu_{q\text{Def}1}$  verwendet, bleibt  $\Gamma_r$  im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant und zeigt nur einen abrupten Sprung bei 850 K (ohne Abbildung). Die in Abb. 8.17 gezeigten Verläufe werden mit  $\nu_{q\text{Def}1}(\eta)$  berechnet und folgen qualitativ dem Verlauf der Sondenanteile. Da das Auftreten von



**Abbildung 8.17.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir: Temperaturverlauf von  $\Gamma_r$ .  $\Gamma_r$  wird nach dem Modell von Lupascu berechnet. Bei hohen Temperaturen zeigt sich ein Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und auch von  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$ . Die schwarze Linie folgt dabei dem Ansatz in [Penn03, Penn04], die gestrichelten Linien sind Anpassungen mit zwei thermisch aktivierten Verläufen, dienen hier aber nur zur Blickführung (siehe Text). Der rapide Abfall bei tiefen Temperaturen ist nicht eindeutig anpassbar. In der Rechnung wird nicht  $\nu_{q\text{Def}1}(\eta = 0)$  sondern  $\nu_{q\text{Def}1}(\eta)$  verwendet, da sich ansonsten der Übergang  $\text{HFI}_{\text{Def}1} \rightarrow \text{HFI}_{\text{Ox}}$  kaum ausbilden würde.

$HFI_{Def2}$  bei hohen Temperaturen die Frage aufwirft, ob dieser Defekt mit  $HFI_{Def1}$  korreliert ist oder sogar eine Zwischenstation von  $HFI_{Def1}$  nach  $HFI_{Ox}$  darstellen könnte, werden auch die  $\Gamma_r$  dieser Übergänge berechnet. Hier sei aber erwähnt, dass der Übergang von  $HFI_{Def2}$  zu  $HFI_{Ox}$  zwischen zwei nahezu ungedämpften Wechselwirkung stattfindende und streng genommen die Anforderungen des dynamischen Modelles von Lupascu nicht erfüllt.

Während die Sondenanteile  $f_{Ox}^*$  für tiefe und hohe Temperaturen vergleichbar groß sind, unterscheiden sich die berechneten  $\Gamma_r(T)$  um eine Größenordnung. Die geringen Werte bei tiefen Temperaturen folgen in der Berechnung mit Gl. 3.42 dabei wesentlich aus dem verschwindenden Frequenzunterschied  $\Delta\omega$  von  $\nu_{qDef1}(\eta)$  und  $\nu_{qOx}$ .

Der Rückgang von  $\Gamma_r$  von 20 K bis 50 K kann hier relativ gleichwertig mit verschiedenen Ansätzen wiedergegeben werden. So zeigt die rote Linie in Abb. 8.17(a) einen exponentiell fallenden Verlauf mit  $\Gamma_r(T) = \Gamma_r(0 \text{ K}) \exp(-a \cdot T)$  und  $a = 5,8(7) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Verglichen damit, wird der Verlauf durch den Ansatz von J. Penner mit  $\Gamma_r \propto \exp(T^{-1/2})$  nur geringfügig schlechter wiedergegeben (schwarze gestrichelte Linie in der Abb.). Bis 40 K kann sogar ein rein linearer Rückgang (gestrichelte rote Linie) verwendet werden. Aussagekräftig ist der Verlauf bei tiefen Temperaturen also nicht.

Bei hohen Temperaturen weisen die  $\Gamma_r(T)$  tatsächlich darauf hin, dass  $HFI_{Def2}$  einen Zwischenzustand des Übergangs von  $HFI_{Def1}$  nach  $HFI_{Ox}$  darstellt. Der Übergang von  $HFI_{Def1}$  nach  $HFI_{Def2}$  tritt dabei genauso stark auf wie der erwartete von  $HFI_{Def1}$  nach  $HFI_{Ox}$ , den deutlichsten Übergang zeigt allerdings  $HFI_{Def2}$  nach  $HFI_{Ox}$ .

Eine Anpassung mit einem einzigen thermisch aktivierten Verlauf kann  $\Gamma_r(HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Ox})$  allerdings nicht wiedergeben. Wird hier als Ansatz ein zweikomponentiger Verlauf verwendet und mit ausschließlich freien Parametern an  $\Gamma_r(HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Ox})$  angepasst, so geben die beiden Einzelkomponenten mit einem entsprechenden konstanten Offset, den Verlauf von  $\Gamma_r(HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Def2})$  und  $\Gamma_r(HFI_{Def2} \rightarrow HFI_{Ox})$  wieder:

$$\begin{aligned} \Gamma_r(HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Ox})(T) = & 4(1) \text{ MHz} + \exp(c_{m1}) \text{ MHz} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A1}}{k_B T}\right) \\ & + \exp(c_{m2}) \text{ MHz} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A2}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (8.7)$$

$$\Gamma_r(HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Def2})(T) = 19(2) \text{ MHz} + \exp(c_{m1}) \text{ MHz} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A1}}{k_B T}\right) \quad (8.8)$$

$$\Gamma_r(HFI_{Def2} \rightarrow HFI_{Ox})(T) = 145(3) \text{ MHz} + \exp(c_{m2}) \text{ MHz} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A2}}{k_B T}\right) \quad (8.9)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad c_{m1} = 11(2) \quad & E_{A1} = 0,47(14) \text{ eV} \\ c_{m2} = 31(13) \quad & E_{A2} = 2(1) \text{ eV} \end{aligned}$$

Zwar tritt  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  in den meisten Messreihen bei zusätzlicher Dotierung wieder auf, dass sich  $\Gamma_r(\text{HFI}_{\text{Def}1} \rightarrow \text{HFI}_{\text{Ox}})$  aber als Überlagerung der beiden Übergänge via  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  anpassen lässt, wird dort nur noch qualitativ oder gar nicht mehr möglich sein.

Hier muss erwähnt werden, dass auch in diesen Fits die  $c_{mi}$  und  $E_{Ai}$  korreliert sind, sich diese Korrelation allerdings nicht einfach auflösen lässt. So liefert das gleiche Vorgehen wie bei den Sondenanteilen,  $E_{Ai} = c_{mi} \cdot k_B \cdot T$  anzusetzen, hier keine Auflösung der Korrelation und zudem große Unsicherheiten in allen beteiligten Größen. Obige Funktionen werden zwar für alle folgenden Messreihen an  $\Gamma_r$  angewendet und die Fitergebnisse angegeben, diese sollten aber eher qualitativ und die Kurven „zur Blickführung“ interpretiert werden. Später (Seite 198) wird auf die Korrelation der Größen kurz eingegangen.

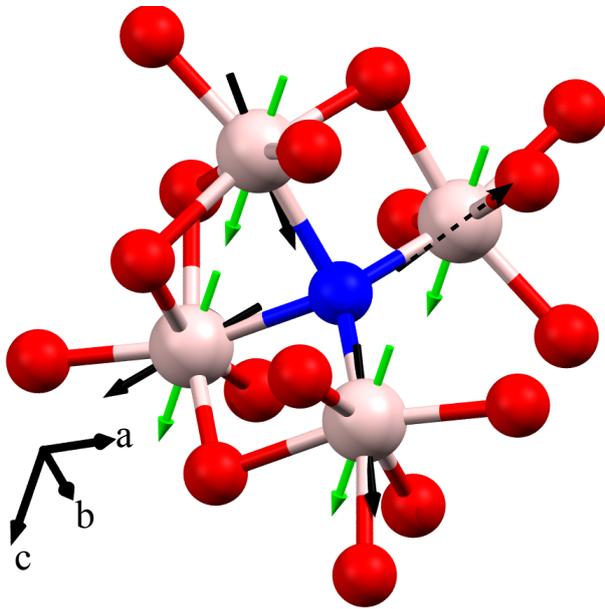
Zusätzlich ist in Abb. 8.17(b) eine dem Ansatz von J. Penner mit  $\Gamma_r \propto \exp(T^{-3/4})$  folgende Anpassung eingezeichnet (schwarze Linie). Bis ca. 850 K kann diese den Verlauf zwar gut beschreiben, weicht oberhalb aber signifikant von den Werten ab. Zwar wurde ein solcher Zusammenhang in [Penn03, Penn04] erfolgreich auf die Übergangsraten in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angewendet, kann den Verlauf der hier berechneten  $\Gamma_r$  aber nicht wiedergeben.

### **Abschätzung des EFG durch ein benachbartes $\text{O}^-$ mit dem Punktladungsmodell**

Eine naive Abschätzung, welche Änderungen der EFG auf Al-Gitterplätzen erfahren würde wenn eine positive Ladung auf ein benachbartes  $\text{O}^{2-}$  gebracht wird, kann mit dem Punktladungsmodell (Kap. 5.3.2) durchgeführt werden. Dies ist insofern naiv, als dass hier weder die Änderungen der Atomlagen durch die elektrostatische Abstoßung vom lokalisierten Loch noch jene aufgrund der Substitution des Al durch ein Cd berücksichtigt werden. Diese könnten sich für ein  $\text{Cd}^{2+}$  nahe eines  $\text{O}^-$  in Teilen kompensieren, dies gilt aber sicherlich nicht für die übrigen umgebenden Anionen um die Sonde. Verwendet werden hier also die Gitterkoordinaten des idealen Gitters aus [Thom87].

Abb. 8.18 zeigt die Richtungen der so berechneten EFG (schwarze Pfeile) für die vier umgebenden Kationen um ein  $\text{O}^-$  (blau). Aufgrund der eben genannten Einschränkungen wird auf eine Angabe der Stärken und auch der Asymmetrien verzichtet. Wesentlich ist hier, dass der zuvor axialsymmetrisch entlang der c-Achse orientierte EFG (grüne Pfeile) nun auf den verschiedenen Kationenplätzen uneinheitlich vorliegt (schwarze Pfeile) und in erster Näherung entlang der Al-O-Bindungen orientiert ist, in einem der Fälle sogar mit einer Projektion entgegen der c-Achse (gestrichelter Pfeil).

Nicht nur aufgrund der obigen Einschränkungen, sondern auch weil unbekannt ist, ob es bevorzugte stabile Plätze eines Polarons im durchs Cd verzerrten Gitter gibt, lassen sich hieraus nur sehr vorsichtig Schlüsse ziehen. Gibt es keinen bevorzugten Anionenplatz um



**Abbildung 8.18: Berechnung des EFG mit dem PCM in Anwesenheit eines  $\text{O}^-$ .** Mit dem Punktladungsmodell (PCM) kann die Richtung des EFG an den Kationenplätzen naiv abgeschätzt werden, wenn eine positive Ladung an einem benachbarten Anion lokalisiert ist (blau). Dies basiert auf den Koordinaten im idealen Gitter aus [Thom87] und berücksichtigt nicht die zu erwartenden Änderungen der Gleichgewichtslage infolge elektrostatischer Abstoßung. Wesentlich ist hier nur, dass die ursprüngliche Symmetrie des EFG (grüne Pfeile) durch die Anwesenheit der positiven Ladung gebrochen werden müsste (schwarze Pfeile).

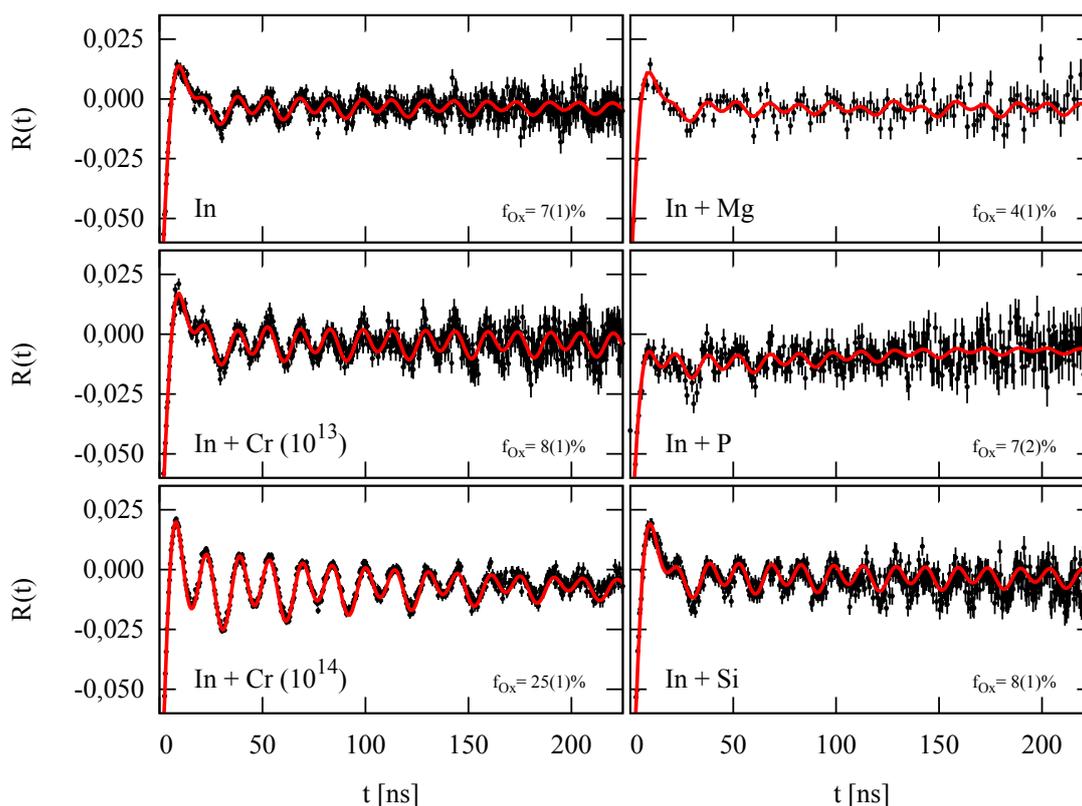
ein  $\text{Cd}^{2+}$ , so dass dieses Polaron statistisch verteilt auftritt, so würde ich es als unwahrscheinlich ansehen, dass in allen möglichen Fällen ein EFG entlang oder entgegengesetzt der  $c$ -Achse ausgebildet wird. Zudem würde ich auch bei einem bevorzugten Gitterplatz keinen axialsymmetrischen EFG erwarten. Davon ausgehend kann ich den von Darriba et. al. [Darr12] berechneten EFG des unbesetzten Cd-Akzeptorzustandes (also elektrisch neutral zum Gitter) nicht mit dieser Situation assoziieren. Möglich wäre allerdings, dass die stark gedämpfte Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  dieser entspricht; die Dämpfung könnte dann, zusätzlich zur zeitlichen Änderung des EFG im PAC-Messfenster, auch ein Resultat der uneinheitlich vorliegenden EFG-Richtungen und evtl. auch Stärken sein. Belege hierfür finden sich allerdings weder in den bisherigen noch in den nun folgenden Messungen.

## 8.5. Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung in $\text{Al}_2\text{O}_3$ bei zusätzlicher Dotierung

In diesem Kapitel werden nun die Messungen an Saphir mit den zusätzlichen Dotierungen Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium gezeigt und diskutiert. Die Messreihen mit zusätzlicher Chromdotierung sind dabei die einzigen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen der Dotanden durchgeführt werden. Auf eine volle Darstellung der Spektren oder Parameter wird hier verzichtet, diese finden sich im Anhang (siehe Tab. 8.4).

Messreihe (Dotierung)	PAC-Ofen		Kryostat	
	Parameter	Spektren	Parameter	Spektren
$^{111}\text{In}$	S. 165	S. 236	S. 168	S. 237
$^{111}\text{In} + \text{Cr} (10^{13} \text{ cm}^{-2})$	S. 238	S. 239	S. 241	S. 241
$^{111}\text{In} + \text{Cr} (10^{14} \text{ cm}^{-2})$	S. 238	S. 240	-	-
$^{111}\text{In} + \text{Mg}$	S. 242	S. 243	S. 242	S. 242
$^{111}\text{In} + \text{P}$	S. 244	S. 245	-	-
$^{111}\text{In} + \text{Si}$	S. 244	S. 246	-	-

**Tabelle 8.4.: Dotierungen: Verweis auf die Darstellungen der PAC-Spektren und der Fit-Parameter.** Angegeben ist die Seite auf welcher eine Darstellung aller Parameter und aller Spektren zu finden ist. In diesem Kapitel werden hiervon nur Übersichten gezeigt.



**Abbildung 8.19.: Annealing von dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Spektren.** Bei Raumtemperatur gemessene PAC-Spektren für verschieden dotierte Proben nach einem Annealing in der RTA bei 1273 K für 2 min unter  $\text{N}_2$ -Fluss.

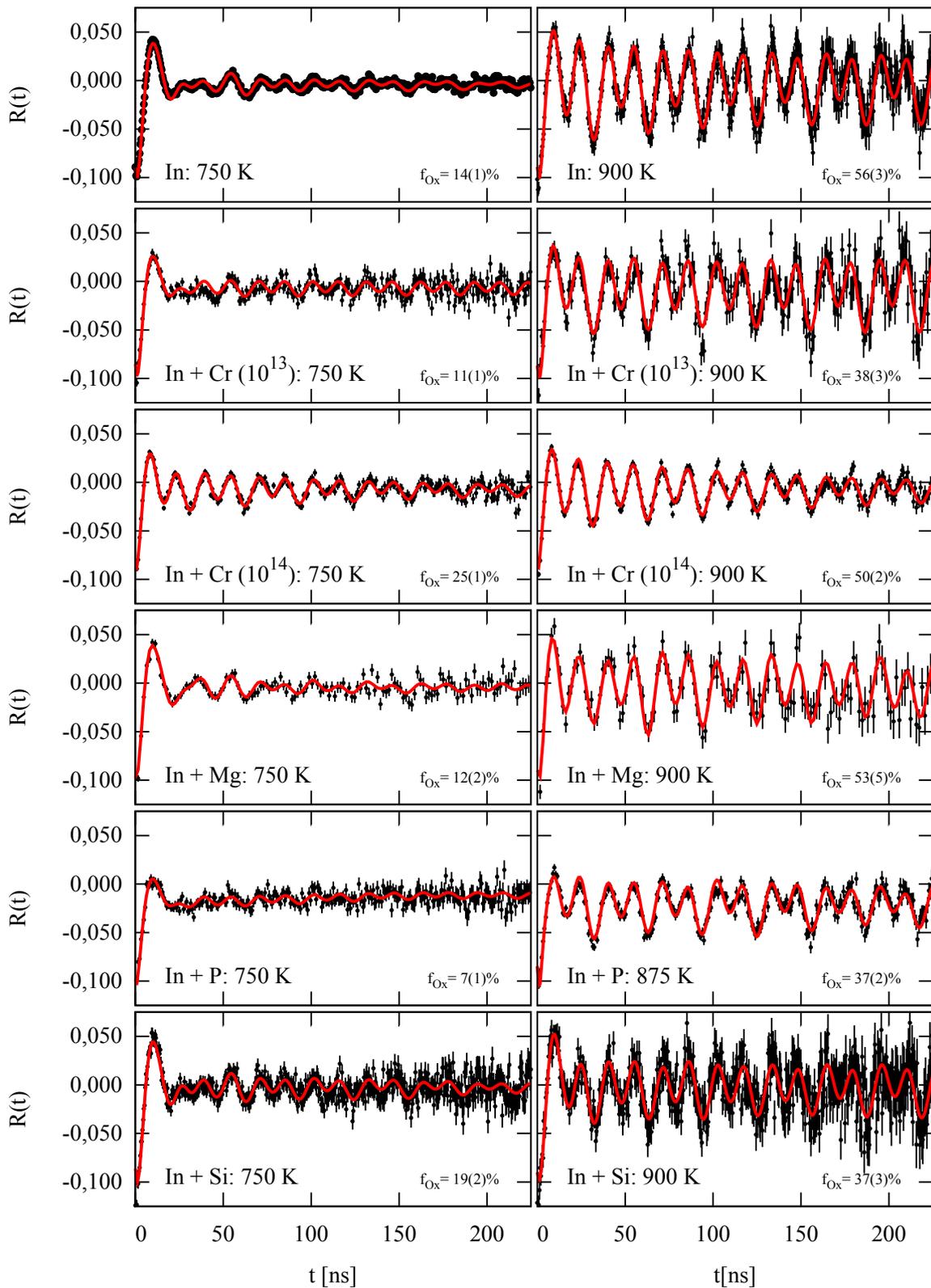
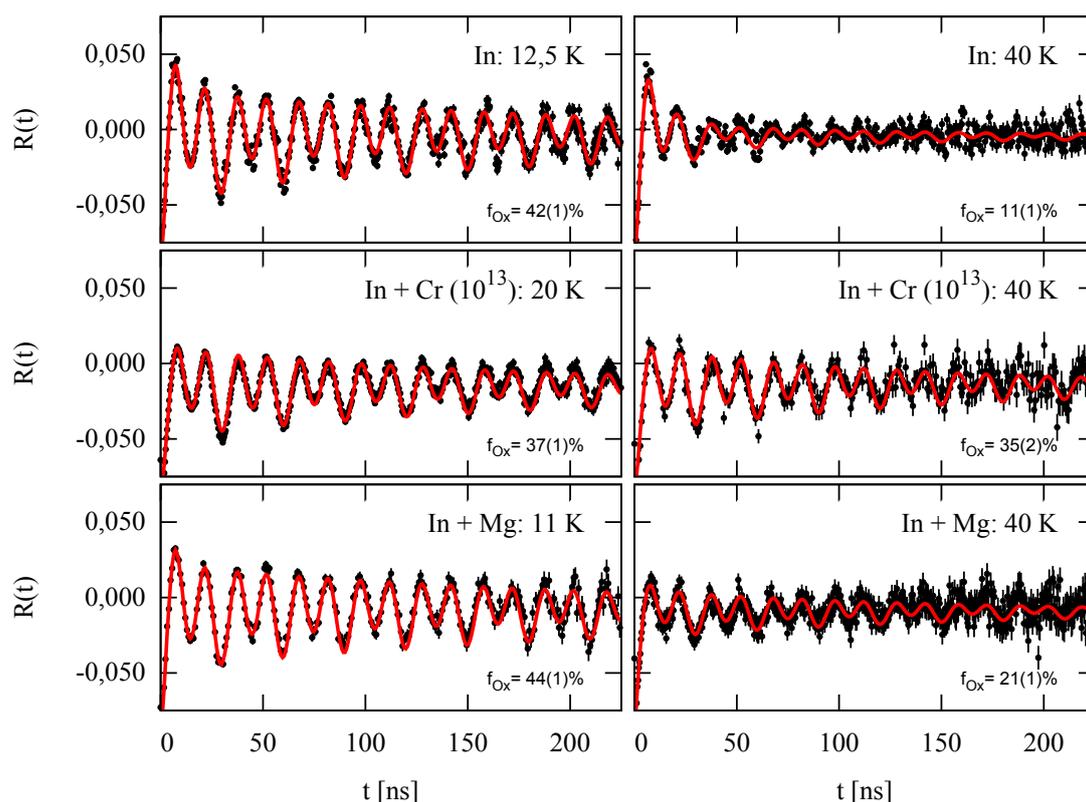


Abbildung 8.20.:  $^{111}Cd$  in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: 750 K und 900 K/875 K. Vergleich der  $R(t)$ -Spektren für verschieden dotierte Proben bei 750 K und 900 K bzw. 875 K bei der Phosphor-dotierten Probe.



**Abbildung 8.21.:**  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Kryostat (Übersicht). Vergleich der  $R(t)$ -Spektren für verschieden dotierte Proben bei der tiefsten Temperatur bei der eine Messung stattfand und 40 K.

Stattdessen werden Übersichten zum Annealing (Abb. 8.19 auf S. 185) und dem temperaturabhängigen Verhalten im PAC-Ofen (Abb. 8.20 auf S. 186) und Kryostaten (Abb. 8.21 auf S. 187) gezeigt. Die Auswerteparameter  $\nu_{q\text{Ox}}$  und  $f_{\text{Ox}}$  werden in den Abbn. 8.23 und 8.24 gezeigt. Die bisher diskutierten Messungen ohne zusätzliche Implantationen werden im Folgenden als Referenzmessung bezeichnet.

Bevor auf die Messungen eingegangen wird, werden allgemeine Anmerkungen zu den Messungen gemacht. Die Beschreibungen der Messreihen geht dann im Wesentlichen nur auf die Besonderheiten der einzelnen Proben ein.

Die Sondenanteile  $f_{\text{Ox}}$  betragen nach dem Annealing (Abb. 8.19) um 7 % mit 2 % Standardabweichung. Eine Ausnahme stellt die Messung an der Probe mit hoher ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) Chrom-Dosis dar mit ca. 25(1) % der Sonden in  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ . Hier zeichnet sich ein dotierungs- und dosisabhängiger Einfluss ab. Wie bereits bei den Referenzmessungen an undotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Kap. 8.4 zeigen die Spektren eine deutliche Erhöhung des Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$  in einem relativ schmalen Temperaturbereich bei hohen und tiefen Temperaturen. Das prinzipielle Verhalten ändert sich also nicht.

Über alle Messungen zeigt sich während der Auswertung eine starke Abhängigkeit der Anpassungswerte von  $\nu_{\text{qDef}1}$  und  $\eta_{\text{Def}1}$ . Während die Fit-Parameter der übrigen Wechselwirkungen und auch der Sondenanteil  $f_{\text{Def}1}$  stabile Werte im Fit zeigen, gelingt dies mit diesen beiden Parametern nicht immer. Dies führt letztlich dazu, dass über den Verlauf von  $\nu_{\text{qDef}1}$  keine konkreten Aussagen gemacht werden können.

Bei stark gedämpften Wechselwirkungen wie  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  entscheidet nur der mit  $s_{20}$  gegebene *hardcore*-Wert (Gl. 2.37 und Abb. 2.14), ob eine polykristalline oder eine einkristalline Wechselwirkung vorliegt. Bei rein einkristallinen Wechselwirkungen sollte sich  $R(t)$  für große Zeiten  $t$  also der Null nähern. In einigen Spektren, besonders zu niedrigen Temperaturen, treten kleine Verschiebungen entlang der Ordinate auf. Diese können aus kleinen Verschiebungen der Probe in der Detektorebene, einer asymmetrischen Abstrahlung durch Selbstabsorption in der Probe oder Absorption im Kupferhalter des Kryostaten stammen, aber auch aus dem polykristallinen Charakter einer Wechselwirkung.

In der Regel gelingt es nicht, diese Verschiebung durch eine zusätzliche polykristalline Wechselwirkung oder durch die Annahme eines polykristallinen  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  anzupassen. Im Gegenteil: das Fitprogramm versucht durch eine additive Konstante den Einfluss dieses *hardcores* zu kompensieren. Mit der Ausnahme einer einzigen Messreihe, auf die genauer eingegangen wird, wird  $\text{HFI}_{\text{Def}1}$  also in den dotierten Proben wie bisher als einkristallin entlang der  $c$ -Achse aufgefasst.

Zusätzliche Wechselwirkungen, wie z.B.  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  werden nur berücksichtigt, wo sie für eine erfolgreiche Anpassung an die Spektren notwendig sind. In den Messungen an der Probe mit hoher Cr-Konzentration (Cr14) und der Magnesium-dotierten Probe war dies nicht der Fall, daher zeigen nur diese Messreihen die Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  zu hohen Temperaturen nicht.

### 8.5.1. Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Chrom

Die Messreihen mit zusätzlicher Chromdotierung stellen die einzigen Messungen in Saphir dar, die mit unterschiedlichen Konzentrationen implantiert werden. Die Messungen bei tiefen Temperaturen finden an einer dritten, gering dotierten ( $10^{13}$  Cr/cm<sup>2</sup>) Probe, statt.

#### Raumtemperatur und höhere Temperaturen

Die mit einer Fluenz von  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> Chrom implantierte Probe (Cr14) stellt eine der beiden Messreihen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar, bei welcher bei hohen Temperaturen  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  *nicht*

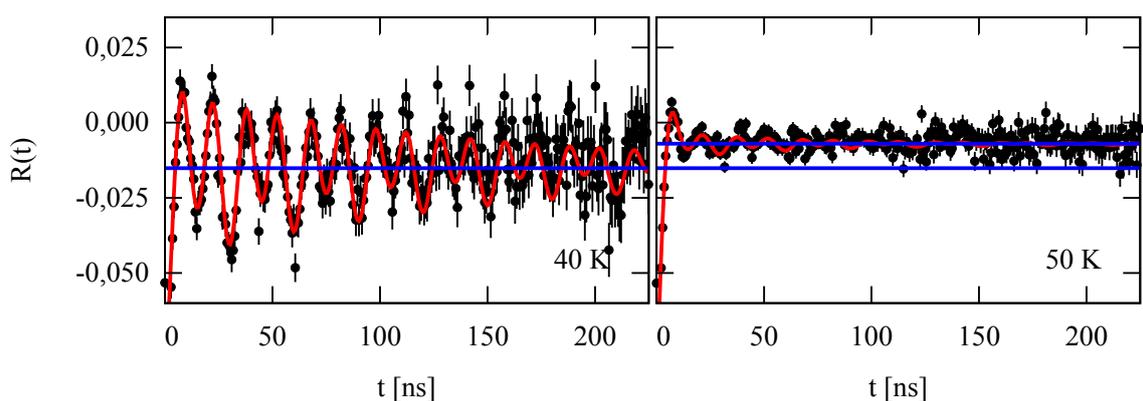
auftritt. Im gesamten Temperaturbereich genügen hier  $HFI_{Ox}$  und  $HFI_{Def1}$  zur Beschreibung der Spektren.  $HFI_{Def2}$  tritt bei der mit einer Fluenz von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Probe (Cr13) ab 700 K im Mittel bei 8(3) % der Sonden auf und gleicht der Wechselwirkung bei der Referenzprobe.

Cr14 zeigt schon bei Raumtemperatur einen erhöhten Anteil  $f_{Ox} = 25(1) \%$  in  $HFI_{Ox}$  und erreicht 52(2) % bei 900 K. Cr13 zeigt mit 8(1) % bei Raumtemperatur und 38(3) % bei 900 K die gleiche absolute Änderung von  $f_{Ox}$ . Die absolute Änderung von  $f_{Ox}(T)$  gegenüber Raumtemperatur könnte also unabhängig vom Wert bei Raumtemperatur sein. Dieses wurde auch in  $Ga_2O_3$  bei zusätzlicher Si-Dotierung festgestellt (Kap. 7.6).

Im Temperaturverlauf liegt  $\nu_{qOx}$  bei Cr13 im Mittel um 1,8(1) MHz höher als bei Cr14. Da beide Messreihen mit verschiedenen Zeitkalibrationen der PAC-Anlage durchgeführt sind, sollte diese konstante Differenz bei beiden Messreihen also aus der Unsicherheit in der Zeitkalibration stammen und ist im Einklang mit den Ergebnissen der übrigen Messreihen (vgl. Abb. 8.23(e) auf Seite 192).

### Tiefe Temperaturen

Für die Messungen im Kryostaten wird nur eine Probe mit einer Implantationskonzentration von  $10^{13} / \text{cm}^2$  (Cr13<sub>Kryo</sub>) verwendet. Die Spektren (Seite 241 im Anhang) ab 50 K zeigen einen ungewöhnlich starken Abfall der Amplitude. Zusätzlich ist der Übergang von 50 K nach 40 K mit einer deutlichen Verschiebung von  $R(t)$  entlang der Ordinate verbunden (Abb. 8.22).



**Abbildung 8.22.: Verschiebung von  $R(t)$  bei der Chrom-dotierten Probe im Kryostaten.** Diese Verschiebung lässt sich am Besten durch den Übergang von  $HFI_{Def1}$  von einer einkristallinen (50 K) zu einer polykristallinen Wechselwirkung (40 K) in den Fits berücksichtigen.

Bei ansonsten konstanten Messbedingungen kann hierfür nur der Einfluss einer polykristallinen Wechselwirkung verantwortlich gemacht werden. Da die Berücksichtigung einer dritten polykristallinen Wechselwirkung zu einer  $HFI_{Def1}$ -ähnlichen Wechselwirkung führt und  $HFI_{Def1}$  dann nahezu nicht mehr auftreten würde, lässt sich diese Änderung am Besten beschreiben, indem man  $HFI_{Def1}$  ab hier und bei tieferen Temperaturen polykristallin fittet. Dieser Übergang ist in den Messreihen einmalig und kann hier auch nicht erklärt werden.

Mit diesem Übergang steigt  $f_{Ox}$  von 6(1) % bei 50 K auf 35(2) % bei 40 K und bleibt bei tieferen Temperaturen auf diesem Niveau.

### 8.5.2. Dotierung von $Al_2O_3$ mit Magnesium

#### Hohe Temperaturen

Da die Aktivität der Magnesium-dotierten Probe nach der Implantation relativ gering war, konnten mit dieser Probe nur wenige Messungen und diese auch nur mit geringer Messstatistik durchgeführt werden. Die  $R(t)$  (Seite 243 im Anhang) werden hier durch Addition je vier aufeinanderfolgender Kanäle der Einzelspektren berechnet, was die Zeitauflösung der Spektren auf über 1,6 ns/Kanal verschlechtert und damit die Anpassung der Spektren schwieriger gestaltet. Dies spiegelt sich auch in den relativ großen Bestimmungsunsicherheiten wieder, insbesondere bei der Messung bei 500 K (vgl. Abb. 8.23 und C.9 auf Seite 242).

Die wesentlichen Charakteristika der beiden vorhandenen Wechselwirkungen  $HFI_{Ox}$  und  $HFI_{Def1}$  entsprechen den bereits bekannten Wechselwirkungen aus den Messungen der Referenzprobe zu hohen Temperaturen.  $HFI_{Def2}$  tritt in dieser Messreihe nicht auf.

#### Tiefe Temperaturen

An der Magnesium-implantierten Probe konnten nur zwei Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden (Abb. C.8).

Aus den beiden Messpunkten lässt sich nur im Vergleich mit den Vorgängermessreihen eine Tendenz ablesen und so zeigt auch hier  $f_{Ox}$  einen signifikanten Anstieg mit absteigender Temperatur von 24(1) % bei 40 K auf 45(1) % bei 12 K. Auch bei diesen Kryostatmessungen zeigt sich  $HFI_{Def1}$  sehr uneinheitlich.

### 8.5.3. Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Phosphor

Auch die mit Phosphor dotierte Probe hatte eine geringe Aktivität nach der Implantation, weshalb keine Messungen unterhalb 700 K und keine Messungen im Kryostaten durchgeführt werden. Durch Komplikationen mit dem PAC-Ofen während der 900 K-Messung, endet die Messreihe bei einer Messtemperatur von 875 K.

Da die erste Messung oberhalb Raumtemperatur bei 700 K stattfindet, lassen sich keine Tendenzen im Zwischenbereich ableiten. Es treten die beiden Wechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  mit den bekannten Temperaturverläufen in den  $f_i$  und  $\nu_q$  auf.  $f_{\text{Ox}}$  erreicht 37(2) % der Sondenkerne bei 875 K.

Zur Anpassung der Spektren werden neben  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  zwei weitere Wechselwirkungen benötigt. Bis inklusive 800 K zeigen die  $R(t)$ -Spektren einen leichten Anstieg mit der Zeit. Um diesen zu kompensieren, wird eine zusätzliche, *polykristalline* Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def3}}$  mit  $\nu_{q\text{Def3}}$  um 8(2) MHz angepasst. Diese macht 7(3) % der Sondenkerne aus. Oberhalb 800 K tritt diese Komponente nicht mehr auf, stattdessen wird  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  zur Anpassung der Spektren notwendig.  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  liegt hier mit den gleichen Eigenschaften wie bei der Referenzprobe vor.

### 8.5.4. Dotierung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Silizium

Wie schon mehrmals in den vorangegangenen Messreihen ist auch bei der mit Silizium-dotierten Probe die polykristalline Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  zur Anpassung bei hohen Temperaturen notwendig. Diese tritt hier ab 600 K im Mittel bei 7(2) % der Sonden auf und zeigt die gleichen Charakteristika wie in den Messreihen der Referenzprobe.

Das Temperaturverhalten zu hohen Temperaturen von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  entspricht genau den bekannten Verläufen. Der Anteil  $f_{\text{Ox}}$  steigt allerdings bereits bei geringen Temperaturen leicht an und erreicht bei 900 K einen Wert von 37(2) %. Auch mit dieser Probe konnten keine Messungen im Kryostaten durchgeführt werden.

### 8.5.5. Diskussion

Eine Übersicht über die  $R(t)$ -Spektren zeigt Abb. 8.20 für die Messungen im PAC-Ofen und Abb. 8.21 für die Messungen im Kryostaten. Wie bereits bei den Referenzmessungen an undotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Kap. 8.4 zeigen die Spektren eine deutliche Reduktion der Dämpfung bei gleichzeitiger Erhöhung der Amplitude in einem relativ schmalen Temperaturbereich. Das prinzipielle Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur ändert sich also nicht.

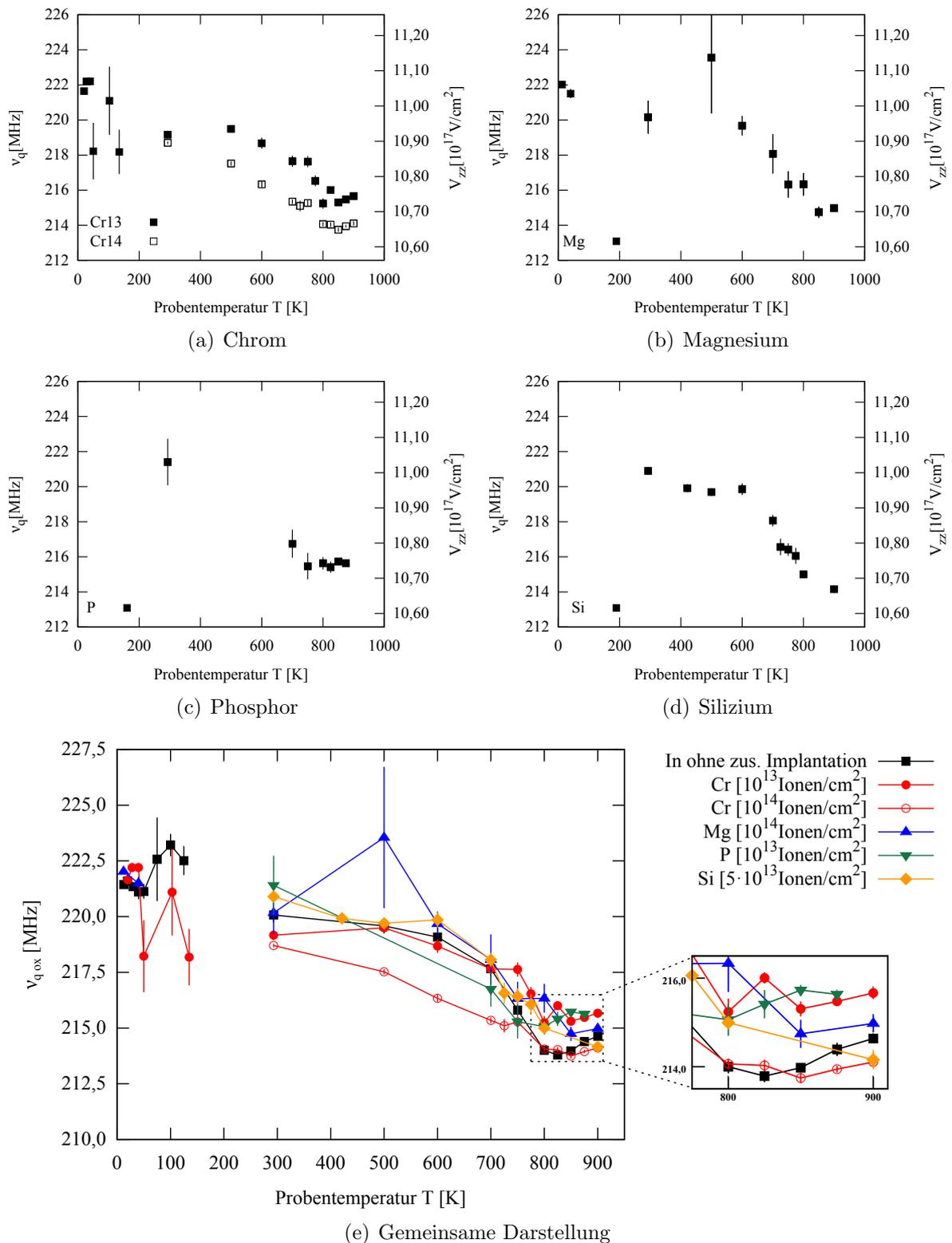


Abbildung 8.23.:  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen:  $V_{zz}$  der Sonden in  $\nu_{qOx}$ . Für die verschiedenen Ko-Dotierungen Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium ist  $\nu_{qOx}$  unter Beachtung der apparativen Fehler von ca. 1%  $\nu_{qOx}$  nicht unterscheidbar.

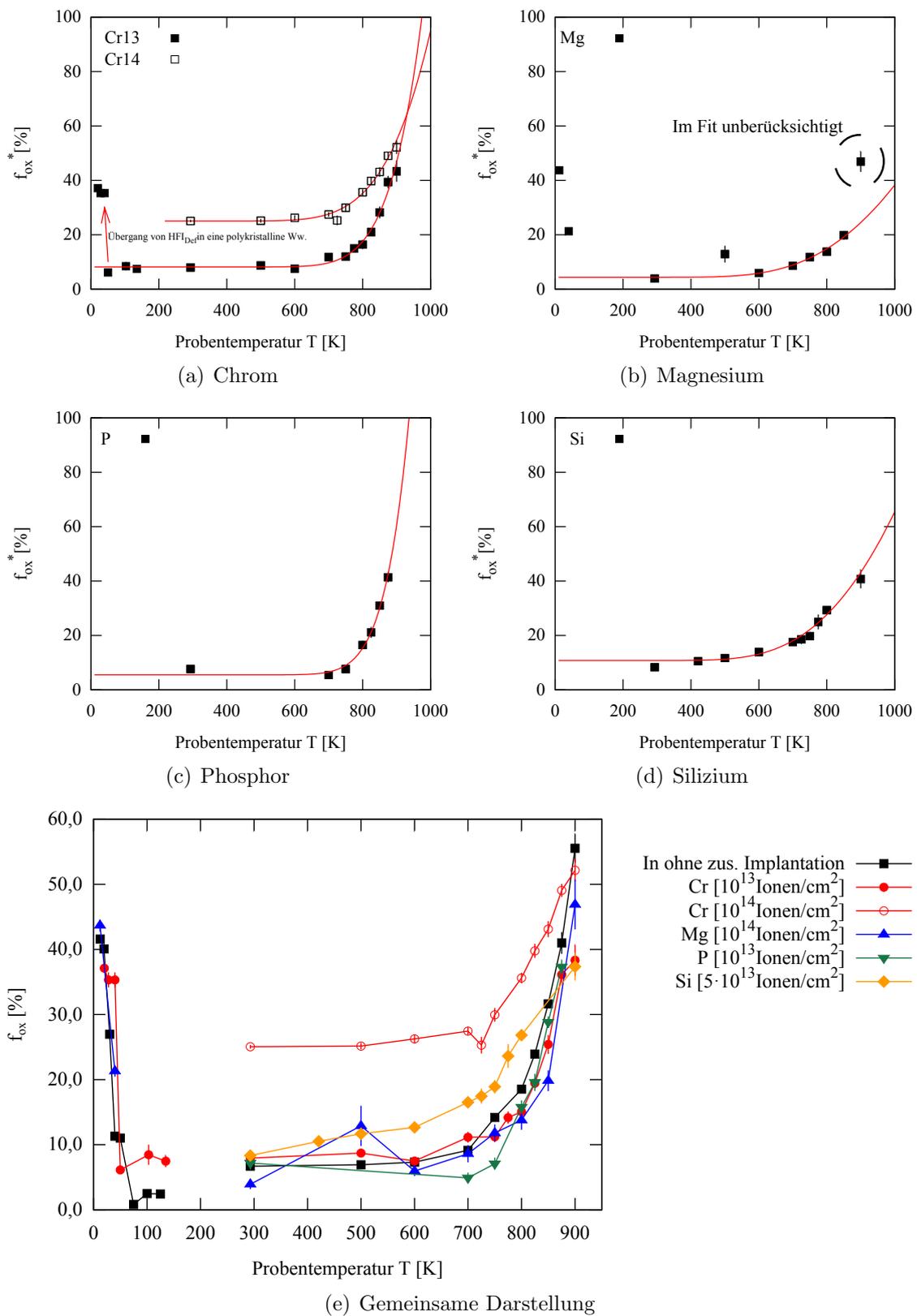


Abbildung 8.24.:  $^{111}\text{Cd}$  in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*$ . Sondenanteil  $f_{\text{Ox}}^*$  in Oxidumgebung für die verschiedenen Ko-Dotierungen Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium.

### Temperaturverlauf von $\nu_{\text{qOx}}$

Abb. 8.23 zeigt  $\nu_{\text{qOx}}$  in Abhängigkeit von der Proben temperatur. In der gemeinsamen Darstellung aller Messreihen in Abb. 8.23(e) wird der apparative Fehler (ca. 1 % von  $\nu_{\text{qOx}}$ ) nicht dargestellt. Da dieser aus der Zeitkalibration der PAC-Anlage stammt und sich daher innerhalb jeder Messreihe gleich auswirkt, die  $\nu_{\text{qOx}}$  zudem in einem sehr schmalen Frequenzband liegen, bewirkt dieser nur Verschiebungen der Messreihen relativ zueinander. Berücksichtigt man den apparativen Fehler, kann zwischen den Messreihen nicht mehr unterschieden werden. Bis ca. 700 K konnte der Temperaturverlauf mit der thermischen Expansion des Gitters assoziiert werden. Im Rahmen der statistischen und systematischen Fehler wird dies in allen Messreihen bestätigt.

Insgesamt haben zusätzliche Dotierungen also wie erwartet keinen signifikanten Einfluss auf  $\nu_{\text{qOx}}$ . Dies gilt insbesondere für das Verhalten ab 800 K (eingebettete Grafik in Abb. 8.23(e)).

### Temperaturverlauf von $f_{\text{Ox}}^*$ und Übergangsrate $\Gamma_r$

Aus der Übersicht der Sondenanteile  $f_{\text{Ox}}^*$  in Abb. 8.24(e) lassen sich nur grob drei unterschiedliche Temperaturverläufe bei den unterschiedlichen Ko-Dotierungen erkennen. Den auffälligsten zeigt die mit hoher Fluenz Chrom-dotierte Probe Cr14 mit ihrem bereits bei Raumtemperatur erhöhten Sondenanteil in  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ . Die Silizium-dotierte Probe ist die einzige Probe, die unterhalb 700 K einen signifikanten Zuwachs in  $f_{\text{Ox}}$  erfährt.

		Cd	Cr13	Cr14	Mg <sup>a</sup>	P	Si
Ladungszustand		2+	3+	3+	2+	3+	4+
ionischer Radius	[Å]	0,95	0,615	0,615	0,72	0,44	0,4
$c_a$	[%]	9(1)	8(1)	25(1)	4(1)	6(2)	11(1)
$c_m$		13(1)	13(1)	9(1)	7(2)	16(2)	6(1)
$T_0$	[K]	781(11)	792(8)	883(5)	697(57)	771(22)	744(16)
$E_A$ ( $f_{\text{Ox}}$ )	[eV]	0,89(3)	0,88(8)	0,66(6)	0,40(10)	1,07(14)	0,41(5)

<sup>a</sup>Unter Vernachlässigung des Messpunktes bei 900 K.

**Tabelle 8.5.: Auswertung der Temperaturverläufe bei dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Auf den ersten Blick scheinen hier bei den aliovalenten zusätzlichen Dopanten Mg und Si geringere Werte von  $E_A$  und damit einen insgesamt flacheren Verlauf mit der Temperatur zeigen. Zumindest bei der Mg-Messreihe ist dies jedoch eher eine Folge, dass der steile Anstieg bei genau 900 K im Fit nicht berücksichtigt wurde. (ionische Radien aus [Shan76])

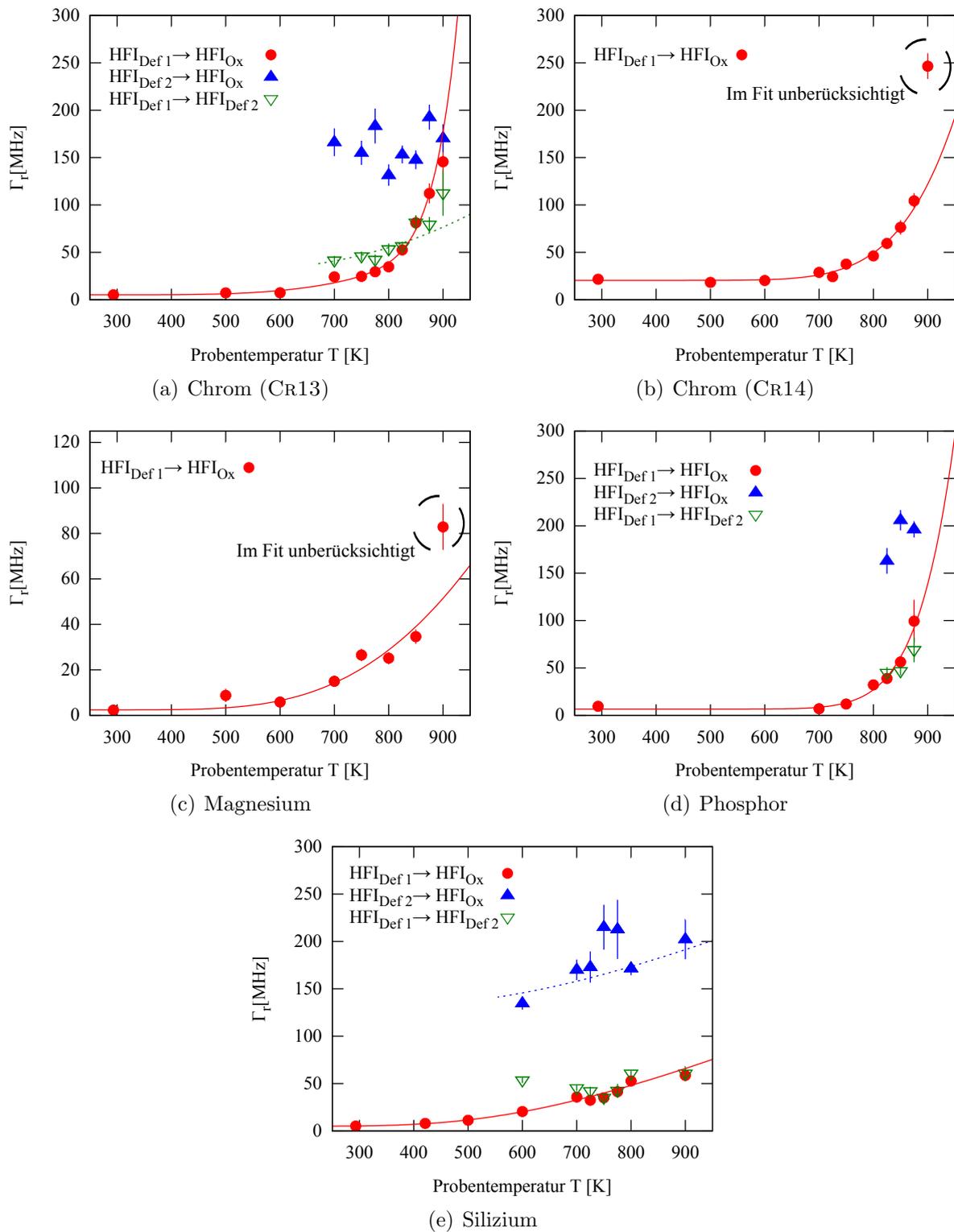
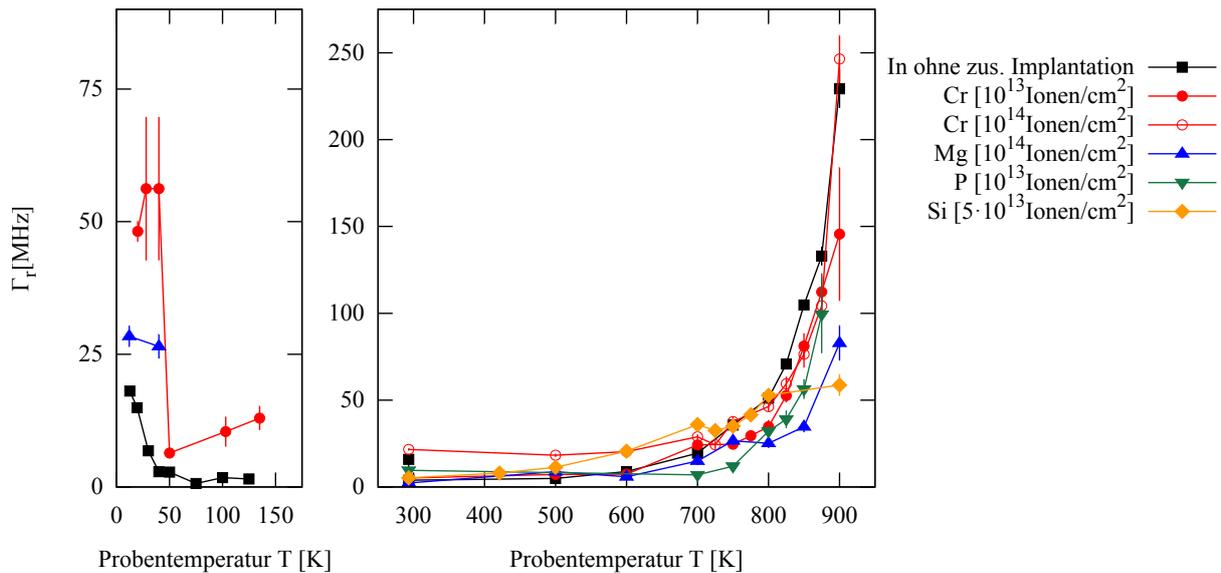


Abbildung 8.25.:  $^{111}Cd$  in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Übergangsrate  $\Gamma_r$ .



**Abbildung 8.26.: Übersicht über  $\Gamma_r$ .** Bei tiefen Temperaturen sticht die abrupte Änderung der Chrom-dotierten Probe hervor. Dies fällt zusammen mit dem Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def 1}}$  von einer polykristallinen Wechselwirkung bei 40 K zu einer einkristallinen Wechselwirkung bei 50 K. Insgesamt zeigen sich bei tiefen Temperatur aber deutlich geringere Werte von  $\Gamma_r$ , als bei hohen Temperaturen.  $\Gamma_r$  steigt oberhalb 700 K in allen Messreihen mehr oder minder stark an, die größten Unterschiede ergeben sich hier aber am Rande des Messbereichs bei 900 K.

Die übrigen Proben zeigen annähernd das gleiche Verhalten mit keiner signifikanten Änderung von  $f_{\text{Ox}}^*$  bis ca. 700 K und einem mehr oder minder exponentiellen Zuwachs darüber. Alle verbleibenden Unterschiede würden nur an einzelnen Messpunkten festgestellt werden und sollen daher vernachlässigt werden. Insbesondere kann keine weitere Information aus dem schlagartigen Anstieg von  $f_{\text{Ox}}$  bei der Magnesium-dotierten Probe von 850 K nach 900 K gewonnen werden, obwohl dieser gut mit der thermischen Stabilität der in Kap. 8.2.3 beschriebenen  $[\text{Mg}]^0$ -Defekte zusammenfallen würde. Dieser Messpunkt wird in den Fits an die Werte vernachlässigt.

Tab. 8.5 stellt die Ergebnisse der Fits nach Gl. 8.4 bei hohen Temperaturen zusammen. Während jene Dotierungsatome, welche  $\text{Al}^{3+}$  isovalent ersetzen, eine Anregungsenergie in der Größenordnung der Referenzmessungen zeigen, liegen jene der aliovalenten Dotierungsatome  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  deutlich darunter. Zumindest im Falle der Mg-dotierten Probe zeigt sich ein starker Anstieg erst bei 900 K und dieser ist in diesen Fits nicht berücksichtigt. So ist hier nur qualitativ ein Einfluss erkennbar.

Bei tiefen Temperaturen sind Anpassungen entweder wegen einer geringen Anzahl Messpunkte (wie bei der Mg-dotierten Probe) nicht sinnvoll oder wegen dem abrupten Übergang von einer einkristallinen zu einer polykristallinen Wechselwirkung ( $\text{Cr}13_{\text{Kryo}}$ ) nicht möglich. Eine Eingrenzung, welcher der in Kap. 8.4.6 auf S. 172 betrachteten Mo-

delle die Situation unterhalb Raumtemperatur besser beschreibt, kann hieraus nicht gesehen.

Die nach Gl. 3.42 berechnete Übergangsrate  $\Gamma_r$  zeigt auch relativ geringe Werte in den Messreihen der Mg- und Si-dotierten Proben (Abn. 8.25 und 8.25). Insgesamt lassen sich hier allerdings kaum Unterschiede bis ca. 800 K feststellen, bei höheren Temperaturen fächern die Verläufe allerdings leicht auf. Am Rande des Messbereiches zeigen daher die Referenzprobe und Cr14 die höchsten Übergangsraten, die Mg- und Si-dotierte Proben die geringsten. Zu tiefen Temperaturen sticht vor allem die Änderung der Chrom-dotierten Probe von 40 K auf 50 K hervor, welche mit dem Übergang von  $HFI_{Def1}$  von einer polykristallinen zur bekannten einkristallinen Wechselwirkung zusammenfällt. Insgesamt zeigen sich bei tiefen Temperatur aber deutlich geringere Werte von  $\Gamma_r$  als bei hohen Temperaturen.

Sobald  $HFI_{Def2}$  zur Beschreibung der Spektren benötigt wird, kann eine Übergangsrate von  $HFI_{Def2}$  nach  $HFI_{Ox}$  berechnet werden, welche die reguläre von  $HFI_{Def1}$  nach  $HFI_{Ox}$  deutlich übersteigt. Dies zeigte sich bereits in der Referenzprobe (S. 180). Ein Übergang  $HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Def2}$  ist dabei dem regulären Übergang vergleichbar. Während dort der Übergang  $HFI_{Def1} \rightarrow HFI_{Ox}$  aus den beiden Einzelübergängen zusammengesetzt werden konnte und daher  $HFI_{Def2}$  als Zwischenstation der Relaxation interpretiert werden konnte, ist dies hier nicht mehr der Fall.

Erhofft wurde aus den Messreihen eine klare Korrelation des Sondenanteils in  $HFI_{Ox}$  mit den Eigenschaften der Dotierung im Material (soweit bekannt). Unter dem Gesichtspunkt der dynamischen Wechselwirkungen, insbesondere im Modell des ECAE, sollte ein Zusatz weiterer Elektronenfallen zu einer Reduktion der freien Elektronen führen. Hängt die Relaxation der Atomhülle von diesem Faktor ab, wäre ein deutlich geringerer Übergang von  $\nu_{q,Def1}$  zu  $\nu_{q,Ox}$  erwartet. Umgekehrt sollte der Zusatz von Lochfallen zu einer Begünstigung dieses Übergangs führen. Einen sichtbaren Einfluss hat dies nur bei der Si-, der Mg- und einer Cr- dotierten Probe (Cr14).

Di- und auch tetravalente Dotierungen scheinen also einen verzögerten bzw. verringerten Einfluss auf die Ausbildung der statischen Wechselwirkung zu haben. Da keine Messungen oberhalb 900 K durchgeführt wurden, kann hier aber nicht bestimmt werden, bei welchen Temperaturen und auf welchem Niveau von  $f_{Ox}$  eine Sättigung eintreten würde.

Der Einfluss der Cr-Dotierung lässt sich dabei mit jener der Si-Dotierung in  $Ga_2O_3$  vergleichen (Kap. 7.6). Wie dort hat eine erhöhte Dosis der Dotierung zwar einen Einfluss auf die bei Raumtemperatur unter statischer Wechselwirkung vorliegenden Sondenkerne, aber keinen sichtbaren Einfluss auf die Änderung des Sondenanteils mit der Temperatur.

### Korrelationen in den Auswertungen der $f_{\text{Ox}}^*$ und $\Gamma_r$

Bereits auf Seite 183 wurde darauf eingegangen, dass bei Anpassungen der  $\Gamma_r$  mit Funktionen nach Gl. 8.7 die beiden Parameter  $c_m$  und  $E_A$  nicht unabhängig voneinander sind. Dies wurde bereits bei vergleichbaren Anpassungen des Sondenanteils festgestellt, konnte hier aber durch die Annahme, dass  $E_A = c_m \cdot k_B \cdot T$  ist, umgangen werden.

Trägt man die Parameter  $c_m$  und  $E_A$  der Anpassungen gegeneinander auf (Abb. 8.27) wird ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen deutlich. In den Anpassungen des Sondenanteils zeigt sich hier eine Proportionalität, bei den Übergangsraten hingegen nicht. In beiden Fällen kann die in den Fits verwendete Temperaturabhängigkeit nun mit einem freien Parameter weniger ausgedrückt werden:

$$f_{\text{Ox}}^*(T) = c_a \cdot \left\{ 1 + \exp \left( c_m \cdot k_B \cdot \frac{(T - 787(61) \text{ K})}{k_B T} - \frac{0,4(600) \text{ meV}}{k_B T} \right) \right\} \quad (8.10)$$

$$\approx c_a \cdot \left\{ 1 + \exp \left( c_m \cdot k_B \cdot \frac{(T - 787(61) \text{ K})}{k_B T} \right) \right\} \quad (8.11)$$

$$\Gamma_r(T) = c_a + \sum_i \text{MHz} \cdot \exp \left( c_{mi} \cdot k_B \cdot \frac{(T - 850(19) \text{ K})}{k_B T} + \frac{0,29(2) \text{ eV}}{k_B T} \right) \quad (8.12)$$

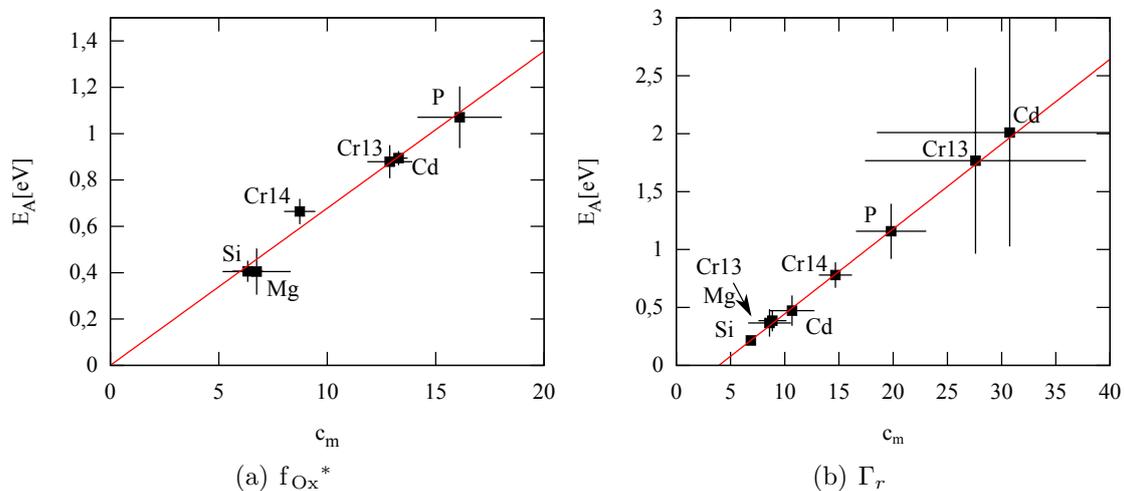
Dann hängt die Temperaturabhängigkeit beider Größen nur noch vom Faktor  $c_m$  ab, welcher allerdings verschieden für  $f_{\text{Ox}}^*$  und  $\Gamma_r$  ist und hier nur gleich benannt ist. Dies ist eine ausschließlich phänomenologische Herangehensweise und erfüllt hier nur den Zweck, die Messungen und die daraus ermittelnde Abhängigkeit von der Proben temperatur in eine geschlossene Form zu bringen. Wie  $c_m$  genau von der Beschaffenheit der Probe, insbesondere von den Ko-Dotierungen abhängt, kann dies nicht beantworten. Im Vergleich mit den Tabellen 8.2 und 8.5 kann hier weder ein Zusammenhang mit der Konzentration des implantierten Indiums oder der zusätzlichen Dopanten, deren präferierten Ladungszustand oder ionischen Radius gesehen werden. Da zudem alle Proben aus dem gleichen Wafer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stammen, kann auch der Einfluss einer nicht-beabsichtigten Dotierung durch Defekte im Material ausgeschlossen werden.

## 8.6. Zusammenfassung

In früheren PAC-Messungen konnte J. Penner [Penn03, Penn04] den Übergang von einer stark gedämpften und dynamischen Wechselwirkung in eine ungedämpfte und statische Wechselwirkung von Sonden auf substitutionellen Al-Gitterplätzen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen. Dieser findet sowohl bei Temperaturen oberhalb 600 K, aber auch unterhalb 100 K statt.

Probe	$c_a$ [MHz]	$c_{m1}$	$E_{A1}$ [eV]	$c_{m2}$	$E_{m2}$ [eV]
In	4(1)	11(3)	0,47(14)	30(13)	2(1)
Cr13	5(1)	9(2)	0,37(12)	28(10)	1,77(81)
Cr14	21(1)	15(2)	0,78(11)	-	-
Mg	2(2)	9(2)	0,39(10)	-	-
P	7(2)	20(4)	1,16(24)	-	-
Si	5(1)	7(1)	0,22(3)	-	-

**Tabelle 8.6.:**  $\Gamma_r$  bei zusätzlicher Dotierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neben der Messreihe an undotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird nur bei CR13 eine Anpassung mit zwei Komponenten benötigt, den Verlauf zu beschreiben. Die Parameter  $c_m$  und  $E_A$  sind jedoch nicht unabhängig voneinander.



**Abbildung 8.27.:** Korrelation von  $c_m$  und  $E_A$  in den Anpassungen an  $f_{\text{Ox}^*}$  und  $\Gamma_r$ . Die Temperaturabhängigkeiten von  $f_{\text{Ox}^*}$  und  $\Gamma_r$  werden in beiden Fällen mit Funktionen der Form  $\exp(c_m) \exp(-E_A/k_B T)$  angepasst. Die beiden Parameter  $c_m$  und  $E_A$  sind dabei jedoch korreliert und zeigen einen linearen Zusammenhang.

In diesem Kapitel sollten diese Übergänge zunächst reproduziert und im Weiteren durch Ko-Dotierung von Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium beeinflusst werden. Dazu wurde die Hyperfeinwechselwirkung von  $^{111}\text{Cd}$  in einkristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben mit der PAC gemessen.

Ausgehend von DFT-Rechnungen von Darriba et. al. [Darr12] wurde diskutiert, dass der scheinbar statische Sondenanteil unmittelbar nach der Implantation, welcher fast vollständig durch ein Ausheilen unter Stickstoffatmosphäre verschwindet, von Sondenkernen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischengitter stammen könnte. Für Sonden auf solchen Plätzen findet sich nach Darriba et. al. ein dem statischen Falle fast gleich großer EFG.

Die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung wird wesentlich durch das Zusammenspiel der beiden Wechselwirkungen  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  und  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  geprägt. Beide zeigen eine Ausrichtung des EFG entlang der c-Achse des Kristalls.  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  ist dabei axialsymmetrisch und nahezu ungedämpft, tritt im Temperaturbereich von ca. 70 K bis 700 K aber nur bei einem verschwindend geringen Anteil der Sonden auf. In diesem Bereich bestimmt  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  die Spektren. Diese Wechselwirkung ist ebenfalls einkristallin, ist aber zu einem solchen Grade gedämpft, dass die Auswertung hier fehlerhafte Werte des Asymmetrieparameters  $\eta$  zurückliefert.

Eine zusätzliche Messung mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  aus dem isomeren Übergang des  $^{111m}\text{Cd}$  ohne EC-Zerfall, bestätigt zum einen, dass dynamische Wechselwirkungen infolge des EC-Zerfalls für die starke Dämpfung der Spektren verantwortlich ist und zum anderen, dass  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  tatsächlich der statischen Wechselwirkung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht.

$\text{HFI}_{\text{Ox}}$  kann im Vergleich mit den DFT-Rechnungen von Darriba et. al. als Wechselwirkung eines Cd im (2+)-Ladungszustand angesehen werden. Darriba et. al. sagen auch einen relativ zum Gitter elektrisch neutralen (3+)-Ladungszustand voraus, welcher sich nicht eindeutig einer der auftretenden Wechselwirkungen zuordnen lässt. Ein solcher sollte in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur durch Ladungskompensation eines  $\text{Cd}^{2+}$  mit einem Loch bei einem benachbarten Sauerstoff realisiert werden. Nach Varley et. al. [Var12] könnte (sollte) ein Solches lokalisiert als gebundenes Loch (STH oder kleines Polaron) vorliegen. Wie bereits bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  kann der Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  zu  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  qualitativ durch die thermische Anregung eines solchen STH, mit einer durch die bereits vorliegende Gitterverzerrung dramatisch reduzierten Energiebarriere, erklärt werden.

Der Übergang nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  bei hohen Temperaturen folgt im Ansatz einem thermisch aktivierten Verlauf mit einer Anregungsenergie von ca. 0,7 eV, welche mit der aus [Darr12] bekannten Lage der Cadmium-Akzeptorniveaus vereinbar ist.

Im gleichen Temperaturbereich tritt eine weitere Wechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def2}}$  auf, welche wie  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  gut definiert, axialsymmetrisch und ungedämpft ist, aber polykristallinen

Charakter ohne Vorzugsrichtung zeigt. Die Eigenschaften dieser Wechselwirkung entsprechen jener in  $\text{In}_2\text{O}_3$ , werden wahrscheinlich aber nicht durch  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Cluster in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix erzeugt. Die erzeugenden Kristallstrukturen von  $\text{HFI}_{\text{Def}2}$  und  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  können dabei durch bestimmte Verrückungen der Anionen um den Kationplatz ineinander überführt werden. Aus der Reversibilität sollte ein rein elektronischer Vorgang vorliegen.

Wie auch der Sondenanteil geht die Übergangsrate des dynamischen Modells von Lupascu bei tiefen Temperaturen so schnell gegen Null, dass eine Interpretation als Sprungprozesse der Löcher zu nächsten Nachbarn möglich aber nicht stichhaltig wäre. Zu hohen Temperaturen hingegen wird der Verlauf durch zwei thermisch aktivierte Prozesse beschrieben, welche bei der undotierten Probe zudem den Übergang von  $\text{HFI}_{\text{Def}1} \rightarrow \text{HFI}_{\text{Def}2}$  bzw.  $\text{HFI}_{\text{Def}2} \rightarrow \text{HFI}_{\text{Ox}}$  beschreiben können.  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  kann dadurch als Zwischenstadium der Relaxation nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  angesehen werden, welche bei den meisten, aber nicht allen Messreihen auftritt.

Bei zusätzlicher Dotierung der Proben mit Chrom, Magnesium, Phosphor und Silizium zeigt sich keine prinzipielle Änderung des Temperaturverlaufs. Zwar nimmt der bei Raumtemperatur vorliegende Sondenanteil in  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  stark mit der Chromkonzentration zu, dessen Änderung mit steigender Temperatur zeigt aber keine wesentliche Abhängigkeit von der Konzentration. Einen vergleichbaren Einfluss zeigte bereits die Silizium-Dotierung in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Zwar wurden mit den übrigen Dopanden keine konzentrationsabhängigen Messungen durchgeführt, das Hochtemperaturverhalten weist hier aber darauf hin, dass der größte Einfluss auf die Rekonstruktion von  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  von isovalenten Dopanden zu erwarten ist und sowohl di- als auch tetravalente Dotierungen einen verzögerten bzw. verringerten Einfluss haben. Da keine Messungen oberhalb 900 K durchgeführt wurden, kann hier nicht bestimmt werden, bei welchen Temperaturen und auf welchem Niveau von  $f_{\text{Ox}}$  eine Sättigung eintreten würde. In den Messungen an Si-dotiertem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zeigte sich hier ein wesentlicher Einfluss der Dotierungen.



---

## 9. Zusammenfassung

---

Am Beispiel der drei Oxidverbindungen des Hafniums, Galliums und Aluminiums wurde die Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) unter anderem in Abhängigkeit der Proben temperatur angewendet. Eingesetzt wurden dabei die PAC-Sondenkerne  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Ta}$ , welche durch Ionenimplantation in die Proben eingebracht oder mittels Neutronenaktivierung in den Proben produziert wurden.

Beim  $\text{HfO}_2$  wurde dabei besonders die Hyperfeinwechselwirkung dünner Schichten mit Dicken von 2,7 nm bis 17 nm und 100 nm untersucht. Es zeigen sich stark uneinheitliche Feldgradienten und ein großer Einfluss der Probenoberfläche auf die Messung. Es konnte gezeigt werden, dass  $\nu_{q\text{Ox}}$  mit der Schichtdicke des Oxides skalieren sollte und dass das temperaturabhängige Verhalten, welches von der thermischen Expansion des Gitters geprägt ist, auch dieser Skalierung unterliegt. Bedingt durch die Nähe zur Oberfläche kann bei hohen Temperaturen Sauerstoff aus den Proben entweichen und so das Oxid degradieren.

Die untersuchten  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden durch Oxidation von GaN bei 1223 K an Raumluft produziert. Der Aufbau der Oxidschicht wurde dabei schrittweise mit der PAC verfolgt und konnte mit einer exponentiellen Zeitabhängigkeit modelliert werden. Die Oxidation wurde mit mehreren Proben bei gleicher absoluter Oxidationszeit aber unterschiedlicher Aufteilung in Zwischenschritte wiederholt. Insgesamt zeigten sich die Ergebnisse reproduzierbar, die auftretenden Unterschiede der Hyperfeinwechselwirkungen sind wahrscheinlich von externen, bei der Oxidation schwankenden Größen, gegeben.

Die Vermessung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben in PAC-Ofen und Kryostat stellt im Wesentlichen eine Reproduktion der vorangegangenen Experimente von Penner et. al. [Penn03, Penn04] dar. Bei diesem Material stand der Versuch im Vordergrund, das temperaturabhängige Verhalten der Hyperfeinwechselwirkung durch zusätzliche Dotierung zu manipulieren.

Den Experimenten der einzelnen Materialien übergeordnet war dabei die genauere Betrachtung dynamischer Hyperfeinwechselwirkungen am Sondenkern  $^{111}\text{Cd}$ . In den Spinkorrelationsfunktionen  $R(t)$  äußerten sich diese als ungewöhnlich starke Dämpfung der

Spektren durch eine zusätzliche Wechselwirkung. Bei allen drei Materialien konnte gezeigt werden, dass diese an anderen Sondenkernen wie  $^{181}\text{Ta}$  ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) oder dem EC-losen Zerfall des  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nicht auftreten.

Die Messungen mit dem Sondenkern  $^{111}\text{Cd}$  zeigen bei den untersuchten Materialien das gleiche tendenzielle Verhalten: So liegen bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwei spezifische Übergangstemperaturen vor, eine im Tieftemperaturbereich von 50 K bis 150 K und eine weitere bei hohen Temperaturen im Bereich von 500 K bis 850 K. Mit  $\text{HfO}_2$  wurden keine Messungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt, so dass sich hier nur der Übergang bei hohen Temperaturen zeigte. Unter- bzw. oberhalb dieser Übergangstemperaturen liegen die Sonden vermehrt in ungedämpfter, statischer Umgebung ( $\text{HFI}_{\text{Ox}}$ ) vor. Im Zwischenbereich, welcher die Raumtemperatur bei den untersuchten Materialien immer einschließt, liegen die Sonden hingegen vorwiegend in einer stark gedämpften, als dynamisch angesehenen Wechselwirkung ( $\text{HFI}_{\text{Def1}}$ ) vor. Der Übergangsbereich ist dabei je nach Material mehr oder weniger scharf definiert. Während der Anstieg des Sondenanteils  $\nu_{\text{qOx}}$  mit der Temperatur bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei ca. 600 K einsetzt und bei ca. 750 K beendet ist, setzt er bei  $\text{HfO}_2$  bereits um 500 K ein, zeigt bis 1073 K aber noch keine Sättigung.

Der bei Raumtemperatur hohe Sondenanteil  $f_{\text{Def1}}$  in dynamischer Wechselwirkung bei Messungen an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  wird üblicherweise als Folge des Elektroneneinfangs (ECAE) des Mutterkerns  $^{111}\text{In}$  angesehen. Der Rückgang dieses Sondenanteils bei hohen Temperaturen wird in der Literatur als Rekombination von Löchern nahe oder an der Sonde mit Elektronen aufgefasst; das Hochtemperaturverhalten würde damit abhängig vom Elektronentransport. Entsprechend geht das in dieser Arbeit auf die Messungen angewandte analytische Modell zum ECAE von einem thermisch aktivierten Übergang von der Defektwechselwirkung  $\text{HFI}_{\text{Def1}}$  nach  $\text{HFI}_{\text{Ox}}$  aus. Es konnte gezeigt werden, dass die hieraus berechnete Übergangsrate  $\Gamma_r$  an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht durch makroskopische Größen, wie z.B. der Leitfähigkeit des Materials, erklärt werden kann, sondern eher durch Sprungprozesse zwischen der Sonden und deren nächsten Nachbarn. Der Anstieg bei hohen Temperaturen wäre daher durch ein Auffüllen der Löcher mit Elektronen aus flachen Donatorzuständen ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) oder mit Elektronen aus dem Valenzband in von der Sonde selbst ausgebildete Akzeptorzustände ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erklärbar.

Es wurde versucht, dieses temperaturabhängige Verhalten durch Dotierung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu beeinflussen. So bewirkt eine zusätzliche Dotierung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit Silizium oder von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Chrom eine Erhöhung des Sondenanteils  $f_{\text{Ox}}$  über alle Temperaturen, zeigt aber keinen Einfluss auf die Änderungen von  $f_{\text{Ox}}$  mit der Proben temperatur. Vermutlich ist dies ein rein konzentrationsabhängiger Effekt, der sich auf Dotierungsatome beschränkt, welche flache Akzeptorzustände im Material ausbilden. Das Auffüllen der Löcher an den Sonden müsste dann in einem Zeitintervall  $\ll 120$  ps nach dem Zerfall des Mutterisotops  $^{111}\text{In}$  stattfinden. Allerdings zeigt sich bei der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Probe mit einer

---

Si-Konzentration von ca.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ein fast temperaturunabhängiger Sondenanteil. Hier könnte eine Ladungskompensation des Siliziums, welches einen flachen Donator in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  darstellt, mit vorhandenen Akzeptordefekten auftreten.

Im Grenzfall sehr kleiner Temperaturen zeigt sich an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Rückgang des Sondenanteils mit der Temperatur. Vollends verstanden war die Ausbildung dieses erhöhten Sondenanteils bisher nicht und wurde mit phononenunterstütztem Tunneln von Elektronen zur Sonde erklärt. Im Vergleich mit theoretischen Berechnungen von Varley et. al. [Var12] zeigt sich aber eine auffällige Übereinstimmung von Materialien, welche kleine Polaronen in Form von gebundenen Löchern („self-trapped holes“, STH) ausbilden, zu jenen an welchen der ECAE mit der PAC beobachtet wurde.

Das Tieftemperaturverhalten könnte dann mit der Annahme erklärt werden, dass nach der thermischen Aufbringung einer Aktivierungsenergie die beim EC-Zerfall des  $^{111}\text{In}$  generierten Löcher an die Sonde gebunden werden. Die eigentlich dazu notwendige lokale Gitterverzerrung müsste dabei nicht von den Löchern selber generiert werden, sondern wäre bereits durch die Anwesenheit der Sondenkerne gegeben. Dementsprechend wird ein geringerer Wert der Aktivierungsenergie bestimmt, als von Varley et. al. vorhergesagt wird. Diese Bindung der Löcher an die Sonde wird in dieser Arbeit als Ursache der dynamischen Wechselwirkung angesehen. Inwiefern dies tatsächlich zutrifft, sollten theoretische Berechnungen entsprechend jenen aus [Var12], aber unter Berücksichtigung der Gitterverzerrungen um die Sonden, zeigen können.



---

# Anhang A. zu Kap. 6: Messungen an $\text{HfO}_2$

---

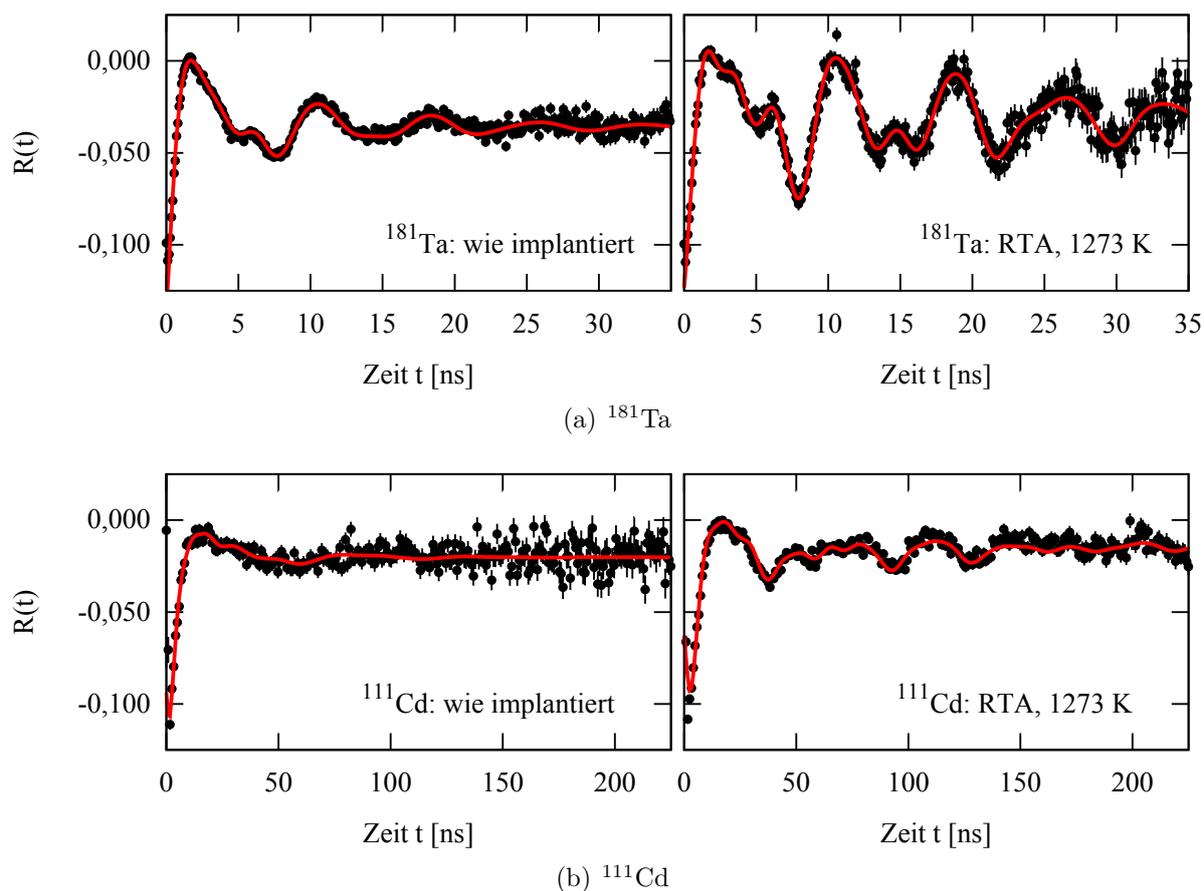


Abbildung A.1.: 100 nm  $\text{HfO}_2$ : PAC-Spektren nach Implantation von  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$ . Messung vor und nach dem Ausheilschritt bei Implantation der Sonden  $^{181}\text{Ta}$  und  $^{111}\text{Cd}$  aus Kap. 6.4.

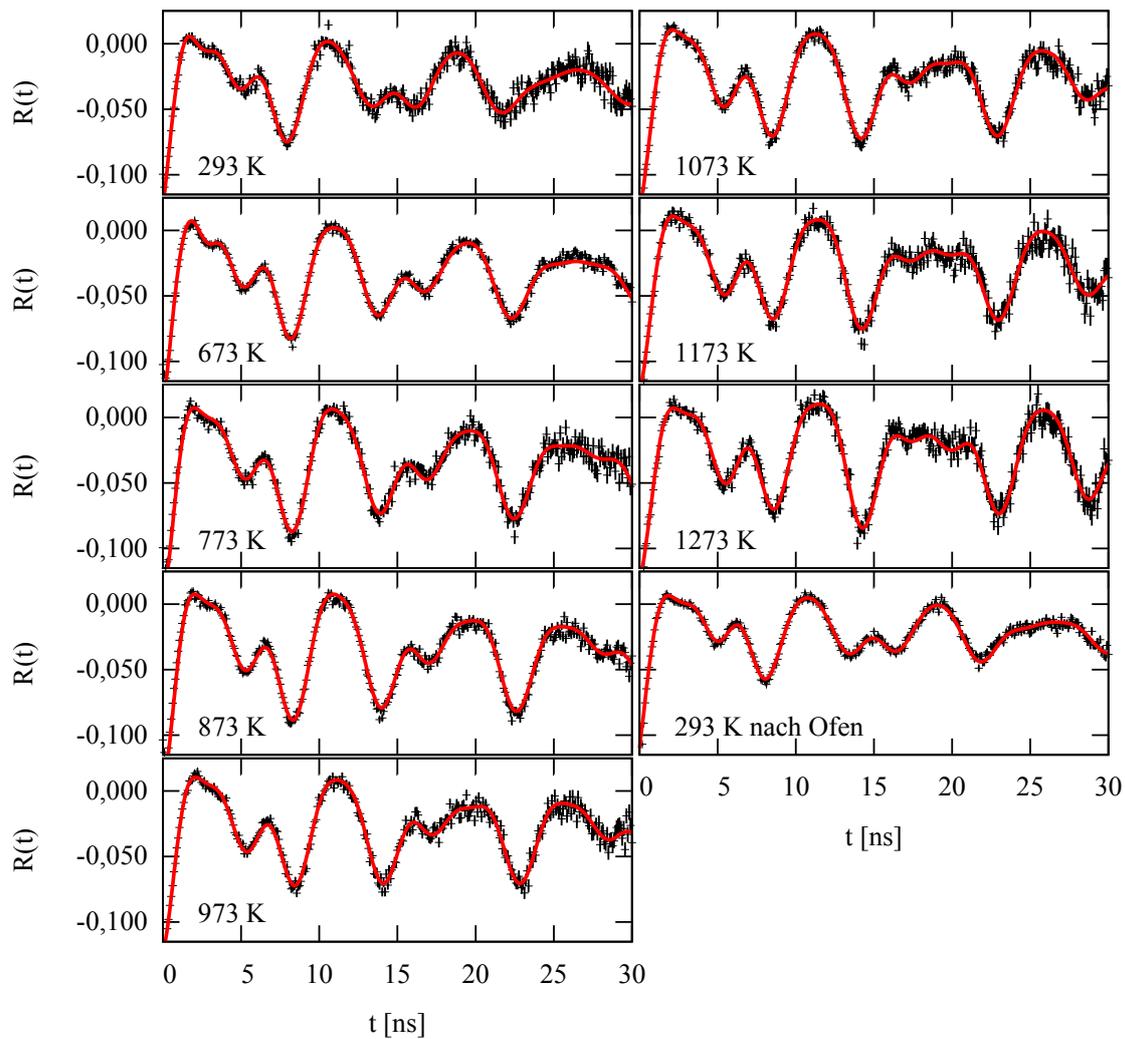


Abbildung A.2.:  $^{181}\text{Ta}$  in 100 nm  $\text{HfO}_2$ : PAC-Spektren (Ofen). Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  aus Kap. 6.4.1.

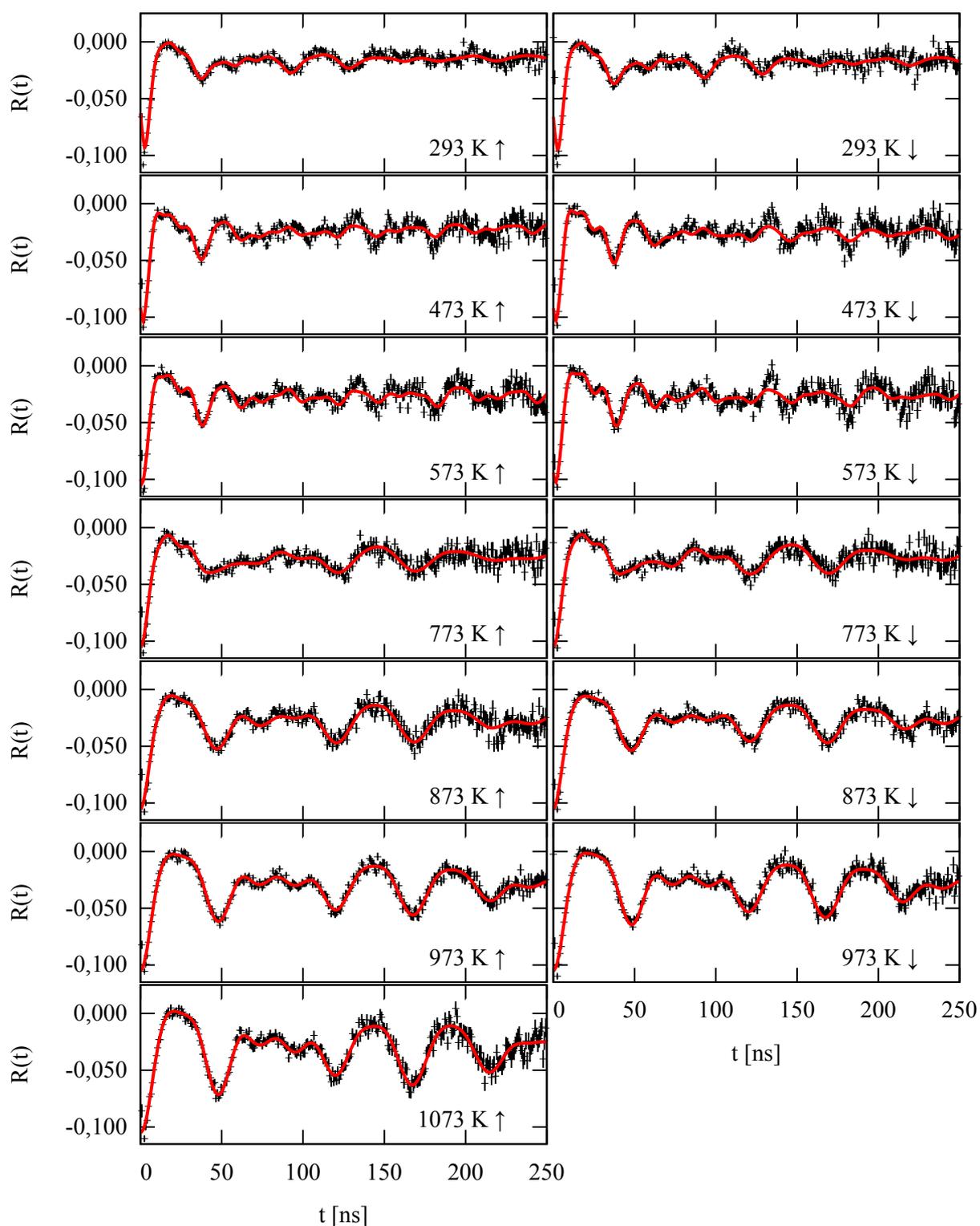
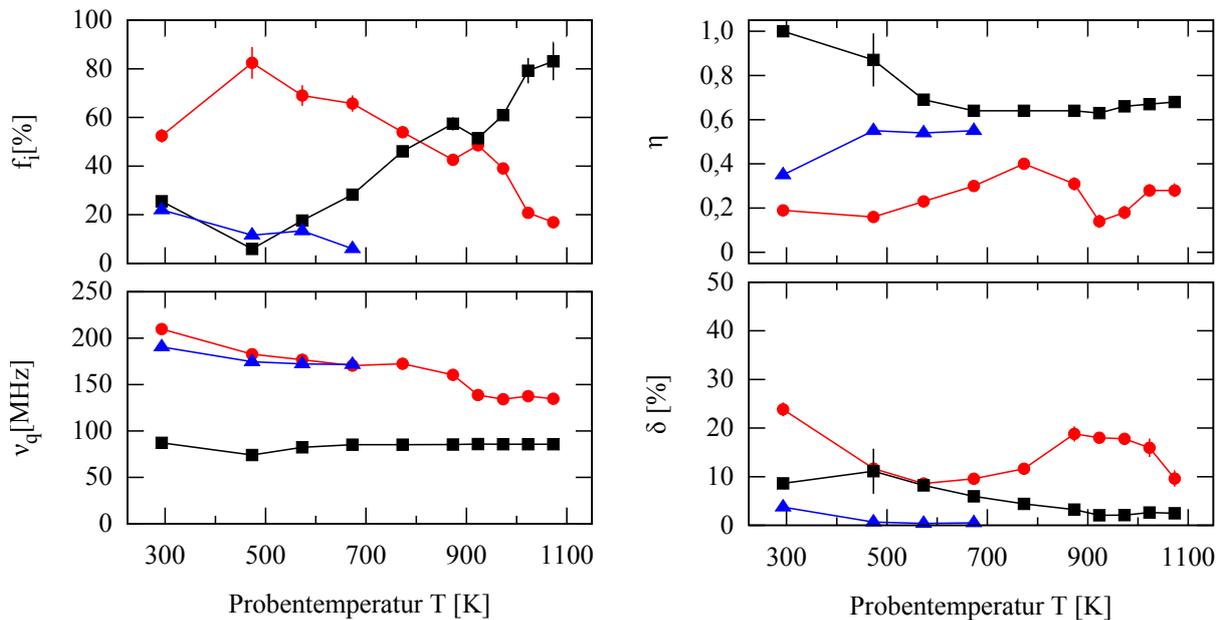
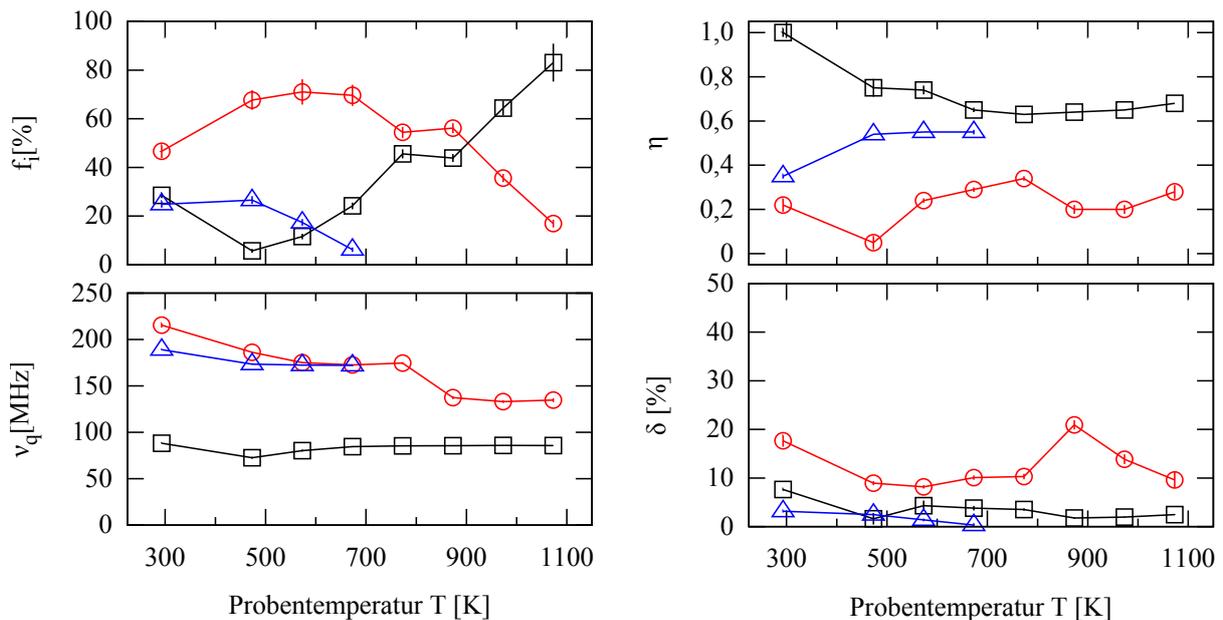


Abbildung A.3.:  $^{111}\text{Cd}$  in 100 nm  $\text{HfO}_2$ : PAC-Spektren (Ofen). Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde In aus Kap. 6.4.2. In der linken Spalte sind dabei die Spektren beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in der rechten Spalte die Spektren bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet.

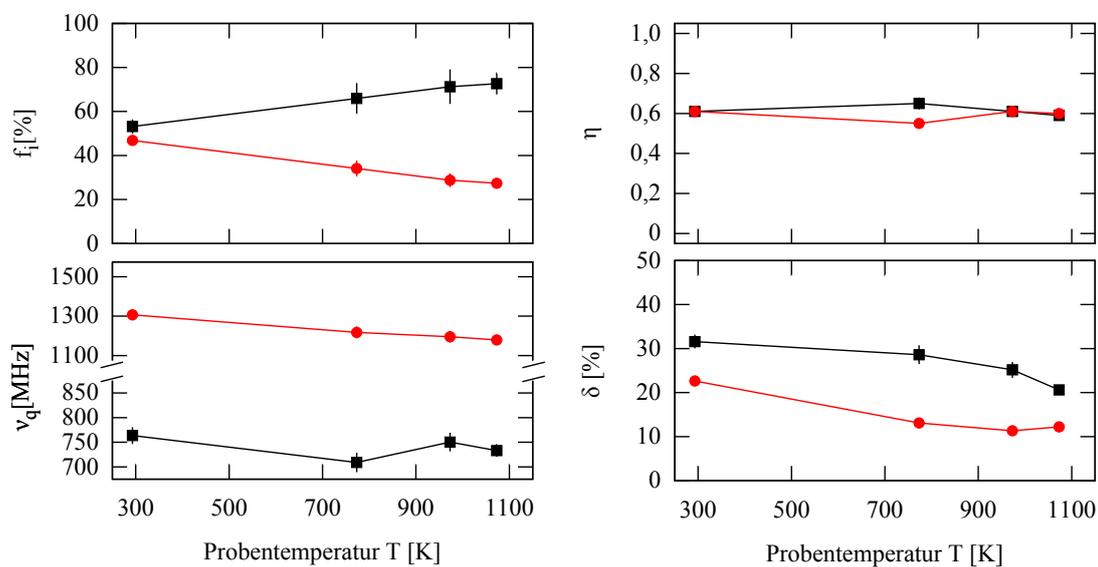


(a) aufsteigende Temperaturen

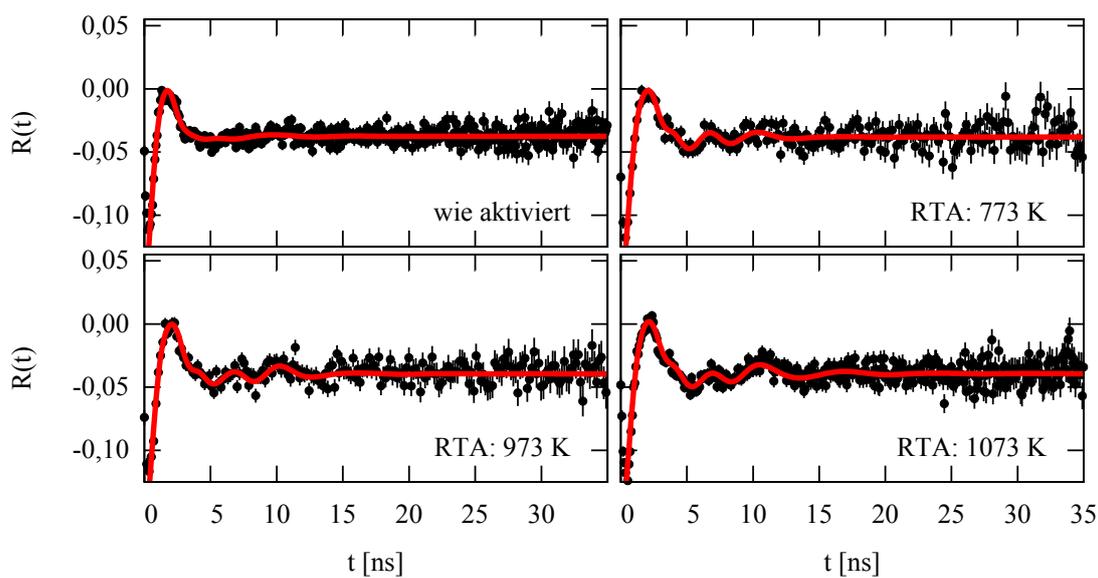


(b) absteigende Temperaturen

**Abbildung A.4.:  $^{111}\text{Cd}$  in  $100\text{ nm HfO}_2$ : Fit-Parameter (Ofen).** Auswerteparameter zum Temperaturverhaltens bei Implantation von  $^{111}\text{Cd}$  aus Kap. 6.4.2: In A.4(a) sind dabei die Parameter beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in A.4(b) die Parameter bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet. Die Verbindungslinien dienen dabei als Blickführung. In Abb. 6.6(b) sind diese beiden Grafiken zu Einer kombiniert.

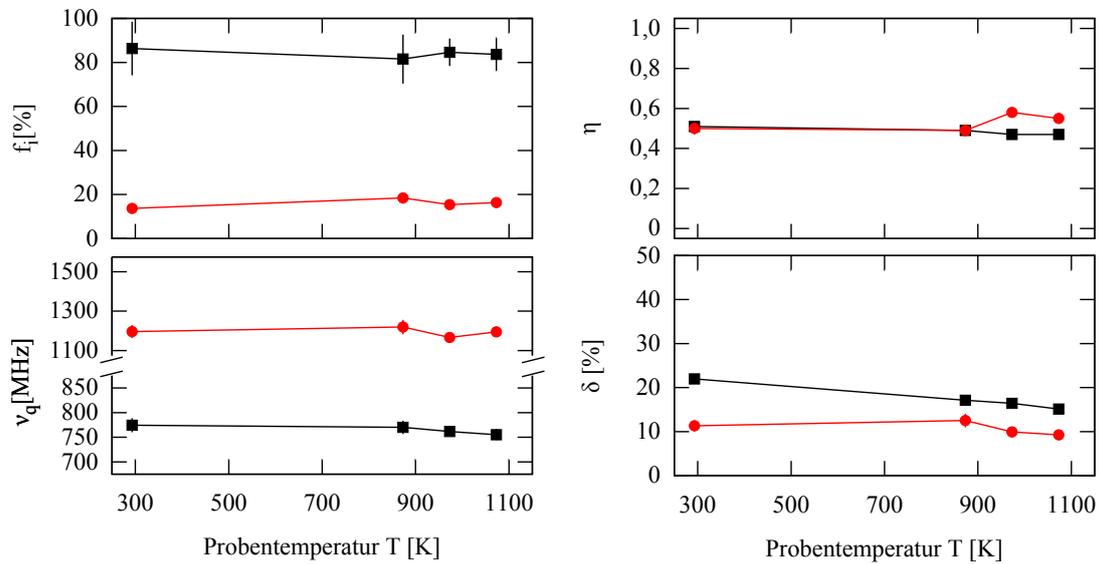


(a) 2,6 nm: Fit-Parameter (Annealing)

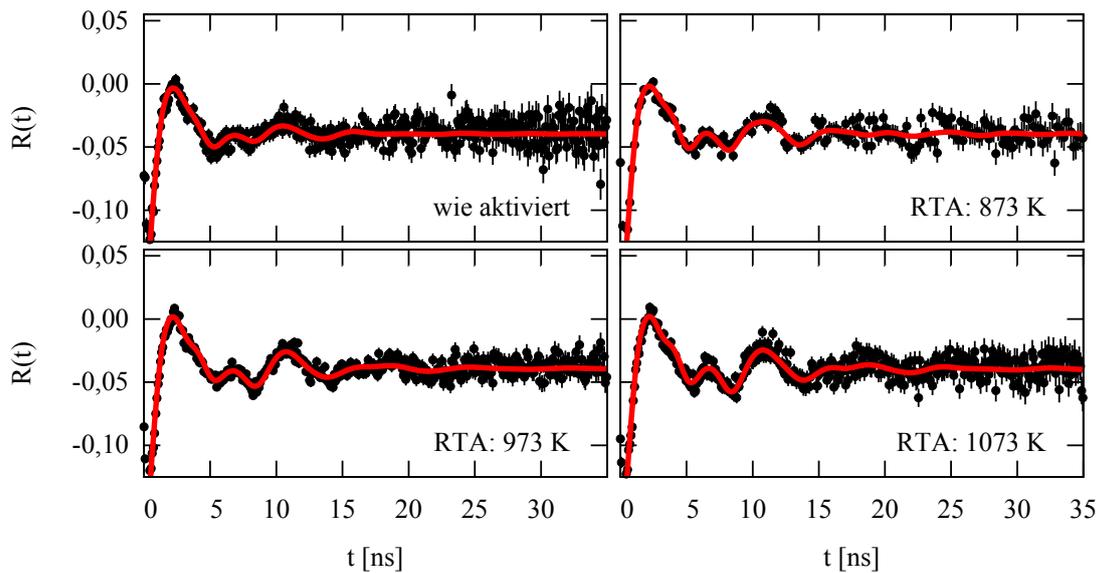


(b) 2,6 nm : PAC-Spektren (Annealing)

**Abbildung A.5.: 2,6 nm  $\text{HfO}_2$ : Annealing.** Auswerteparameter und PAC-Spektren zum Ausheilprogramm der neutronenaktivierten 2,6 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Schicht aus Kap. 6.5.2.

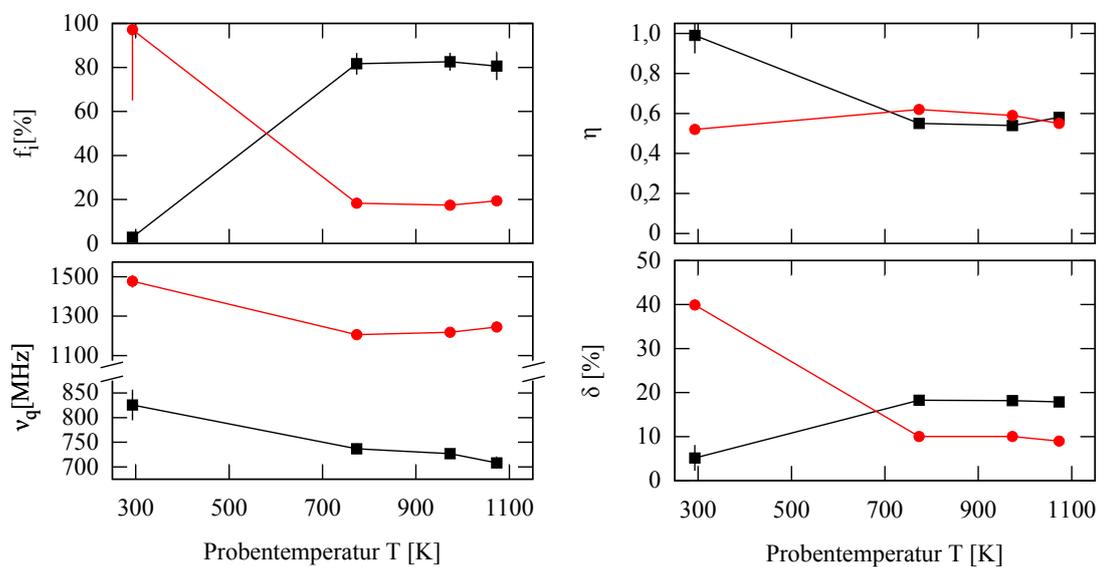


(a) 4,9 nm : Fit-Parameter (Annealing)

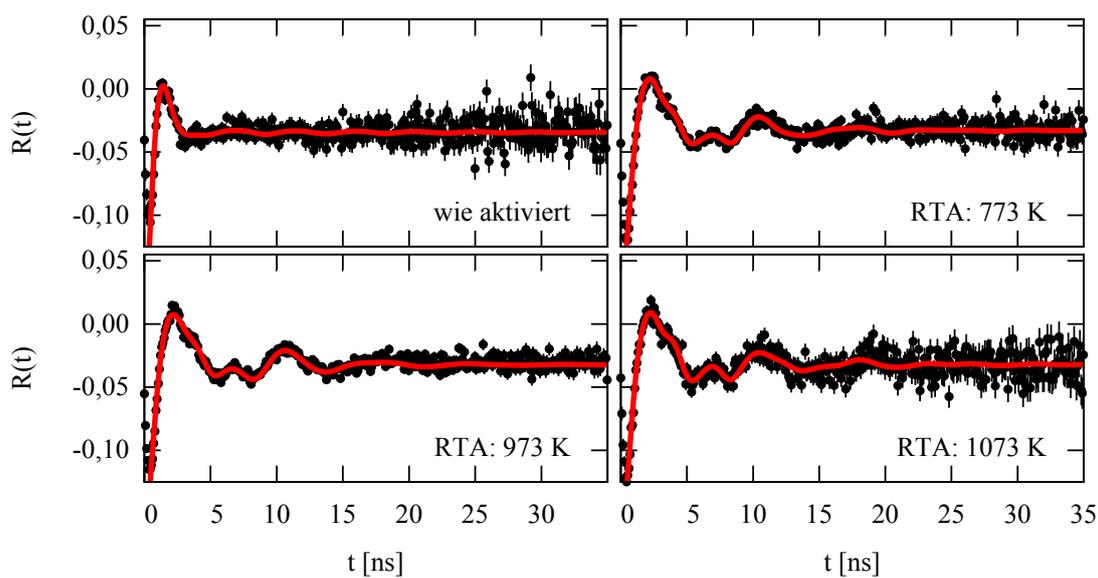


(b) 4,9 nm: PAC-Spektren (Annealing)

**Abbildung A.6.: 4,9 nm  $\text{HfO}_2$ : Annealing.** Auswerteparameter und PAC-Spektren zum Ausheilprogramm der neutronenaktivierten 4,9 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Schicht aus Kap. 6.5.2.

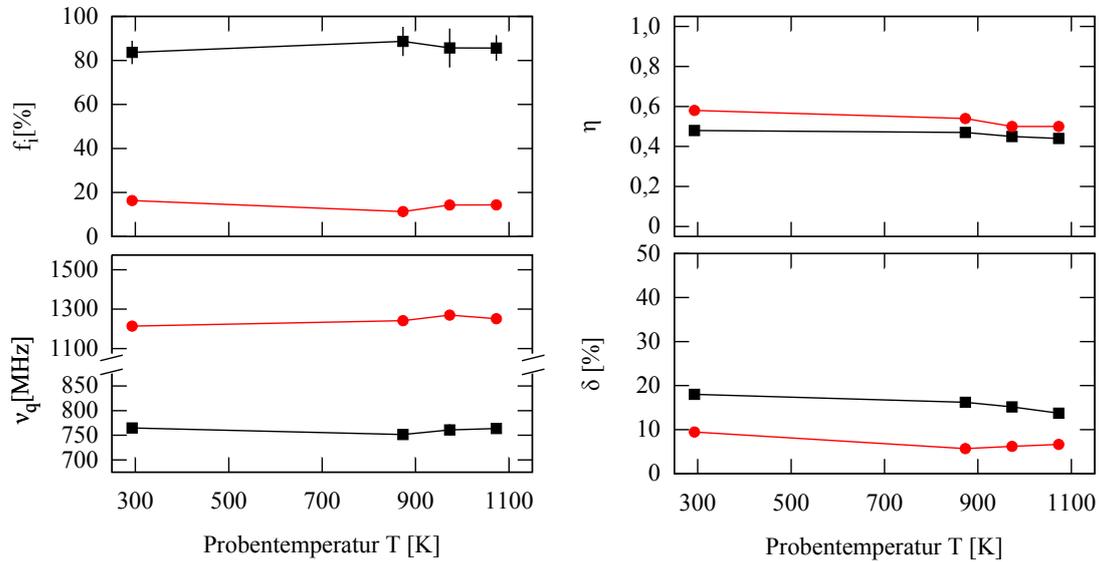


(a) 10 nm : Fit-Parameter (Annealing)

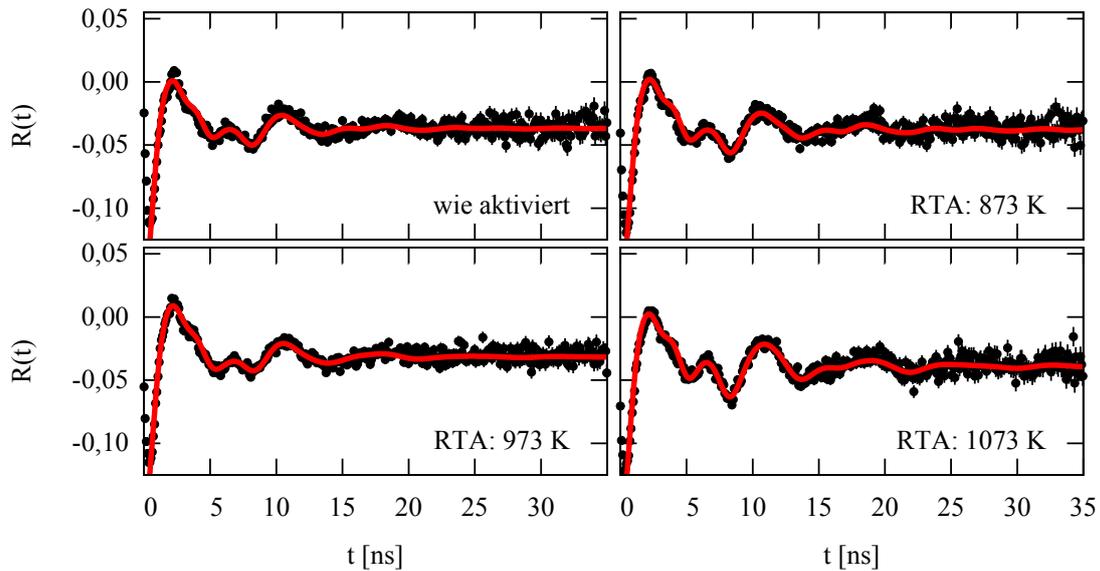


(b) 10 nm: PAC-Spektren (Annealing)

**Abbildung A.7.: 10 nm  $\text{HfO}_2$ : Annealing.** Auswerteparameter und PAC-Spektren zum Ausheilprogramm der neutronenaktivierten 10 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Schicht aus Kap. 6.5.2.

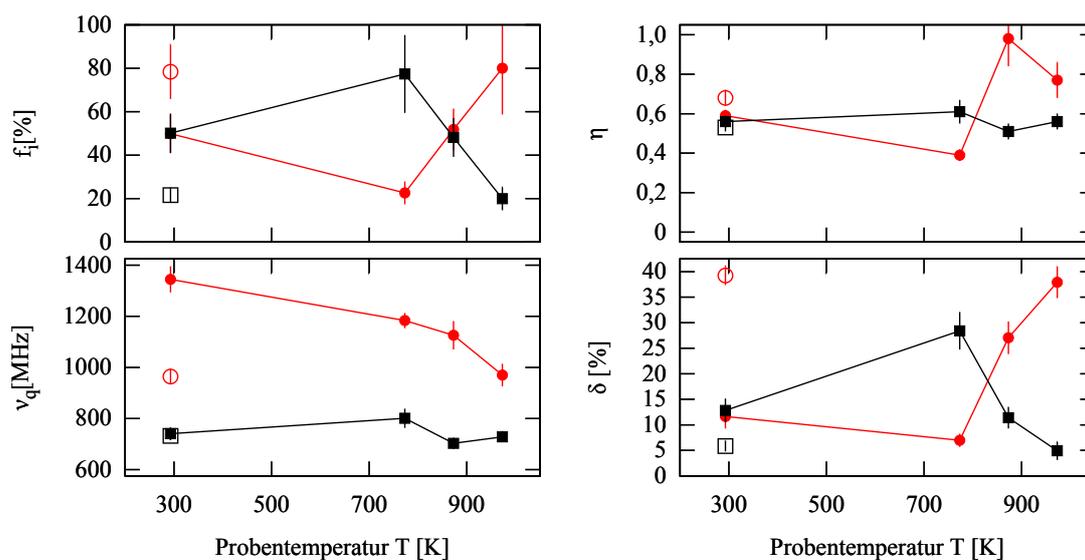
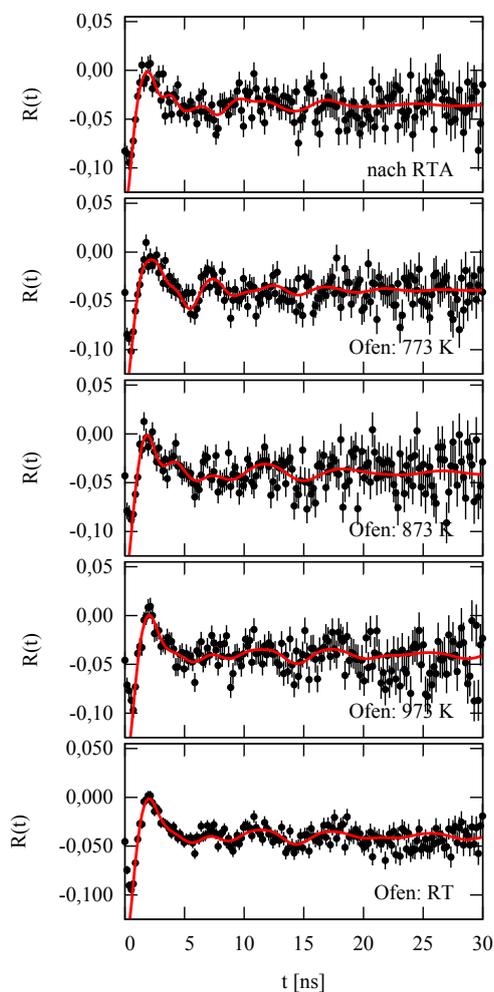


(a) 17 nm : Fit-Parameter (Annealing)

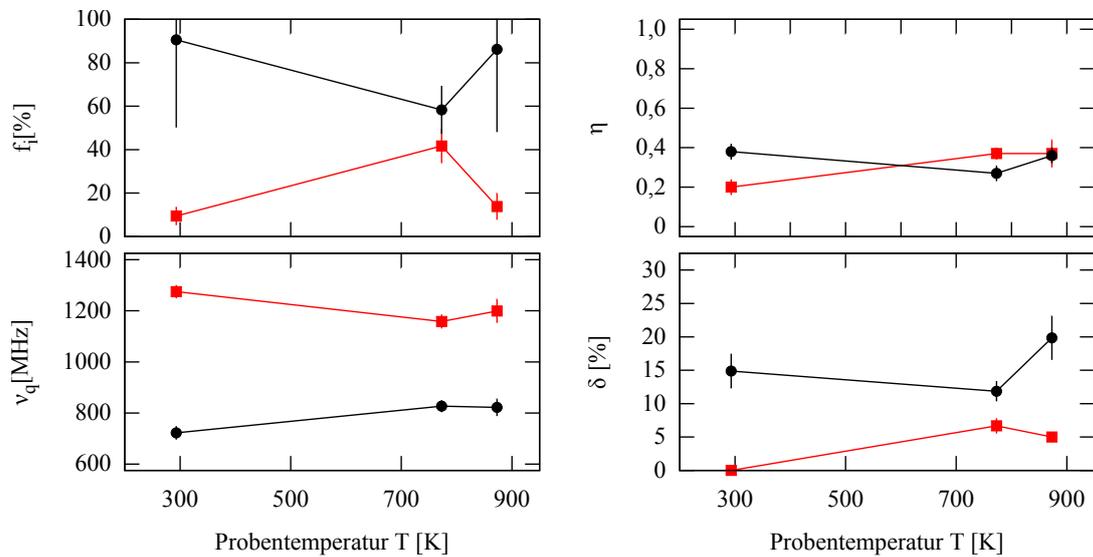
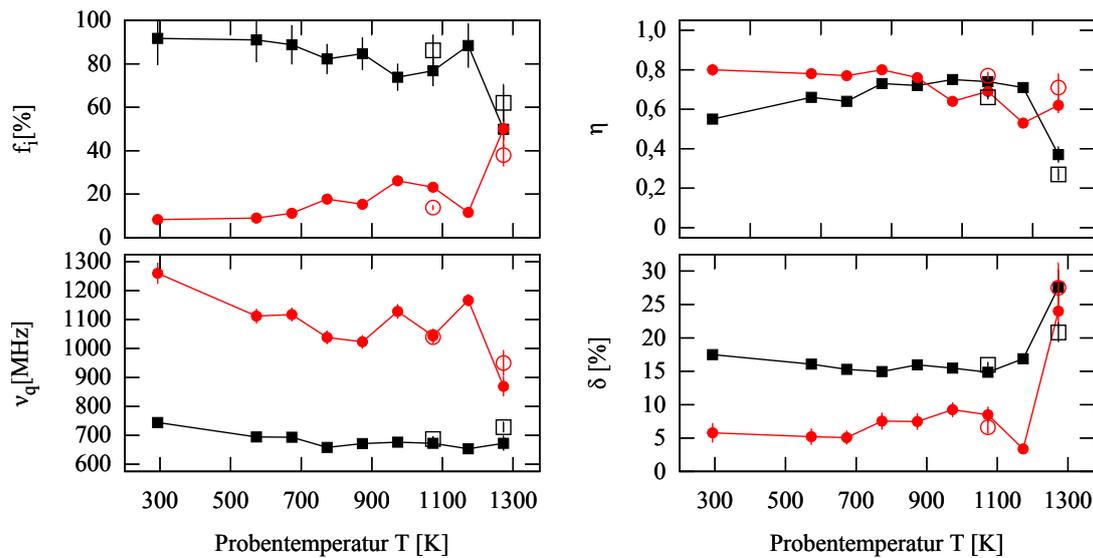


(b) 17 nm: PAC-Spektren (Annealing)

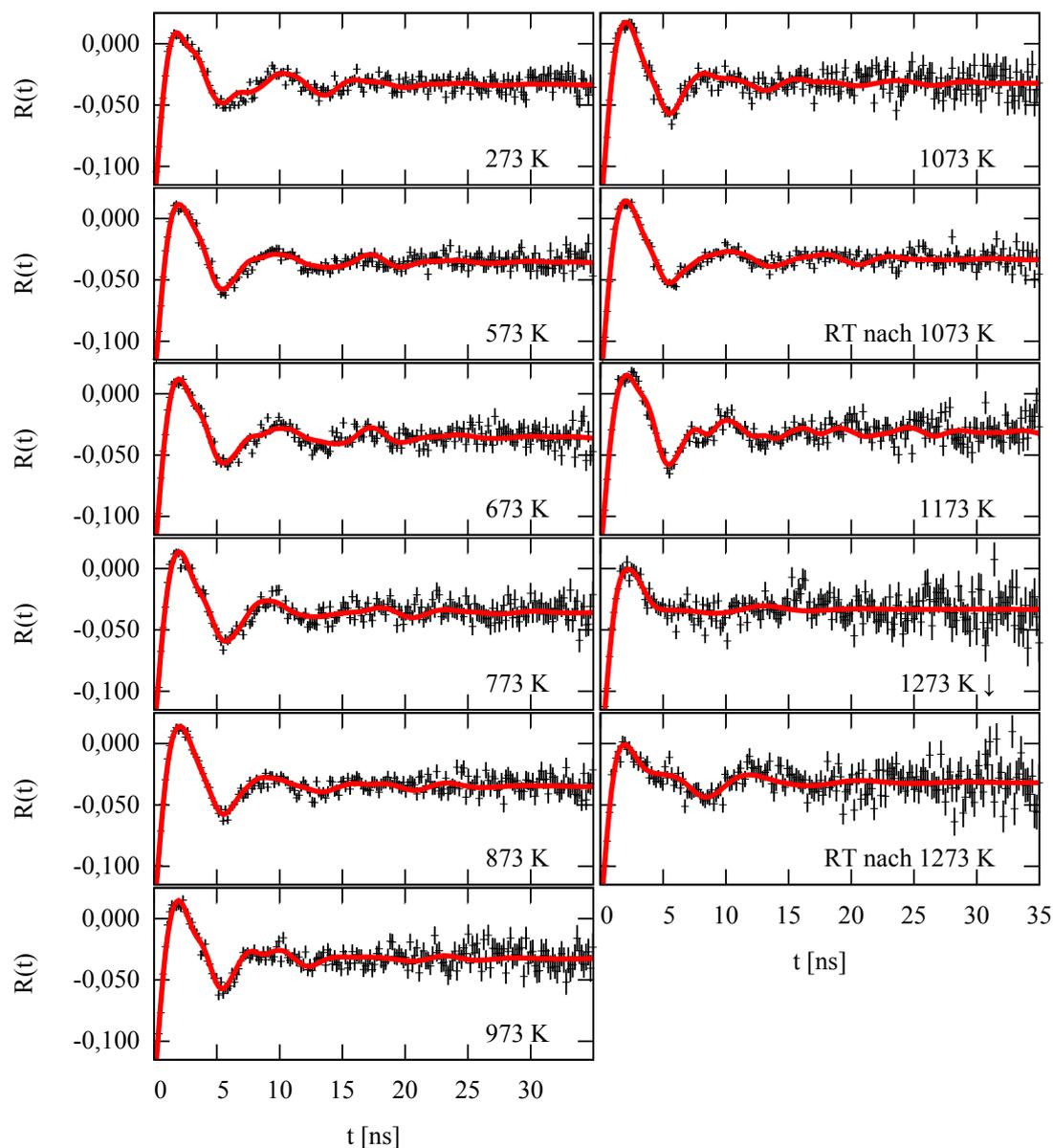
**Abbildung A.8.: 17 nm  $\text{HfO}_2$ : Annealing.** Auswerteparameter und PAC-Spektren zum Ausheilprogramm der neutronenaktivierten 17 nm dicken  $\text{HfO}_2$ -Schicht aus Kap. 6.5.2.

(a) HfO<sub>2</sub> (3 nm) - Ofen - Parameter(b) HfO<sub>2</sub> (3 nm) - Ofen - Spektren

**Abbildung A.9.: 2,6 nm HfO<sub>2</sub>: Ofenmessungen.** Temperaturabhängigkeit der QI einer 2,6 nm dünnen Schicht HfO<sub>2</sub> nach Neutronenaktivierung aus Kap. 6.5.3. Die nicht gefüllten Symbole in Abb. A.9(a) sind die Parameter der Raumtemperaturmessung im Anschluss an die Messungen im Ofen.

(a)  $\text{HfO}_2$  (5 nm) - Ofen - Parameter(b)  $\text{HfO}_2$  (10 nm) - Ofen - Parameter

**Abbildung A.10.: 4,9 nm und 10 nm  $\text{HfO}_2$ : Ofenmessungen / Parameter.** Temperaturabhängigkeit der QI einer 4,9 nm und 10 nm dünnen Schicht  $\text{HfO}_2$  nach Neutronenaktivierung aus Kap. 6.5.3. Die nicht gefüllten Symbole in Abb. A.10(b) gehören hier zu Raumtemperaturmessungen unmittelbar nach der Messung bei der angezeigten Temperatur. Auf die Messung bei 1073 K folgt also zunächst eine Raumtemperaturmessung und dann jene bei 1173 K.



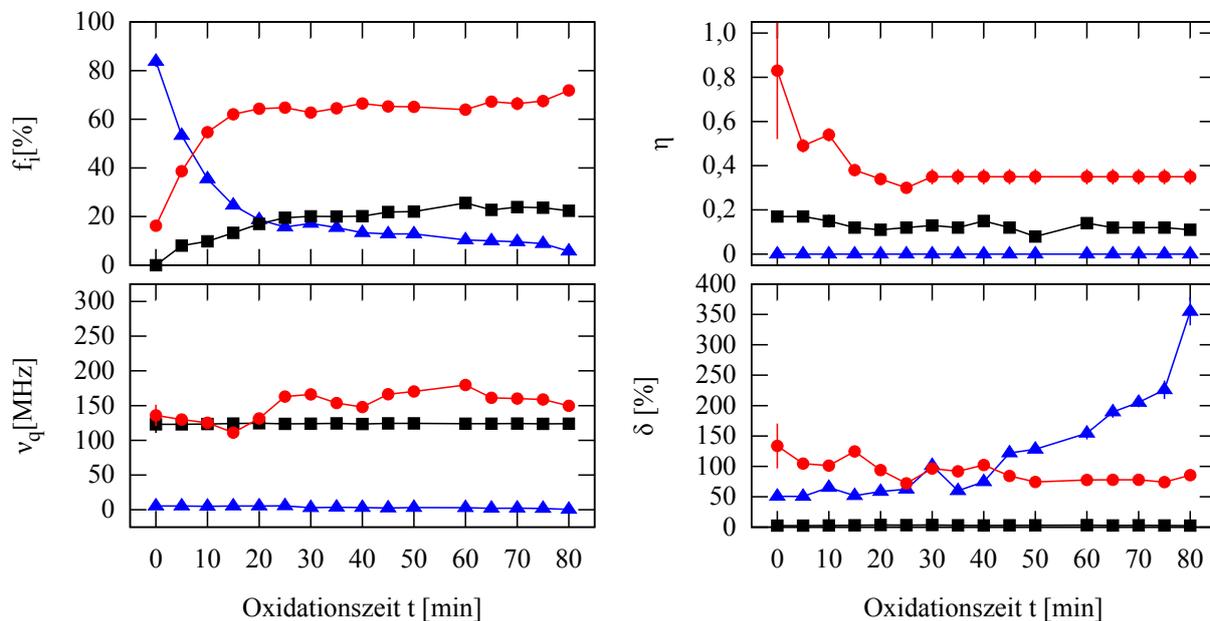
**Abbildung A.11.: 10 nm HfO<sub>2</sub>: Ofenmessungen / Spektren.** Temperaturabhängigkeit der QI einer 10 nm dünnen Schicht HfO<sub>2</sub> nach Neutronenaktivierung aus Kap. 6.5.3. Die Spektren sind hier in der Reihenfolge der Messungen aufgeführt, auf die Messung bei 1073 K folgt also zunächst eine Raumtemperaturmessung und dann jene bei 1173 K.



---

## Anhang B. zu Kap. 7: Oxidation von GaN zu $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---



**Abbildung B.1.: Oxidation von GaN mit  $^{111}\text{Cd}$ : Fit-Parameter.** Auswerteparameter der drei, an die Spektren des Oxidationsverlaufes aus Kap. 7.4.1 angepassten Hyperfeinwechselwirkungen. Dargestellt sind die Ergebnisse der schrittweisen Oxidation. Die Messungen fanden im Anschluss an je 5 min Oxidation bei Raumtemperatur statt.

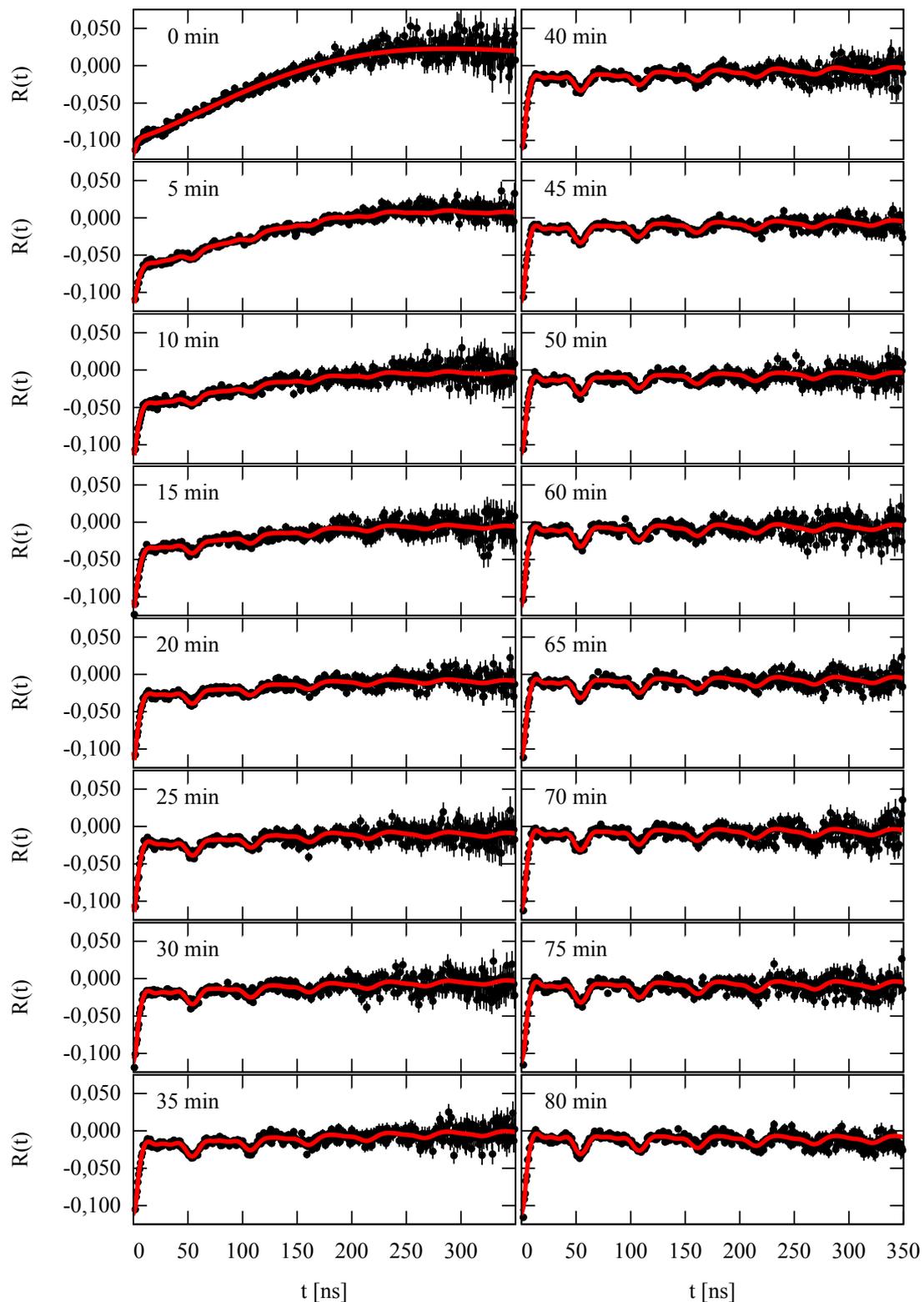
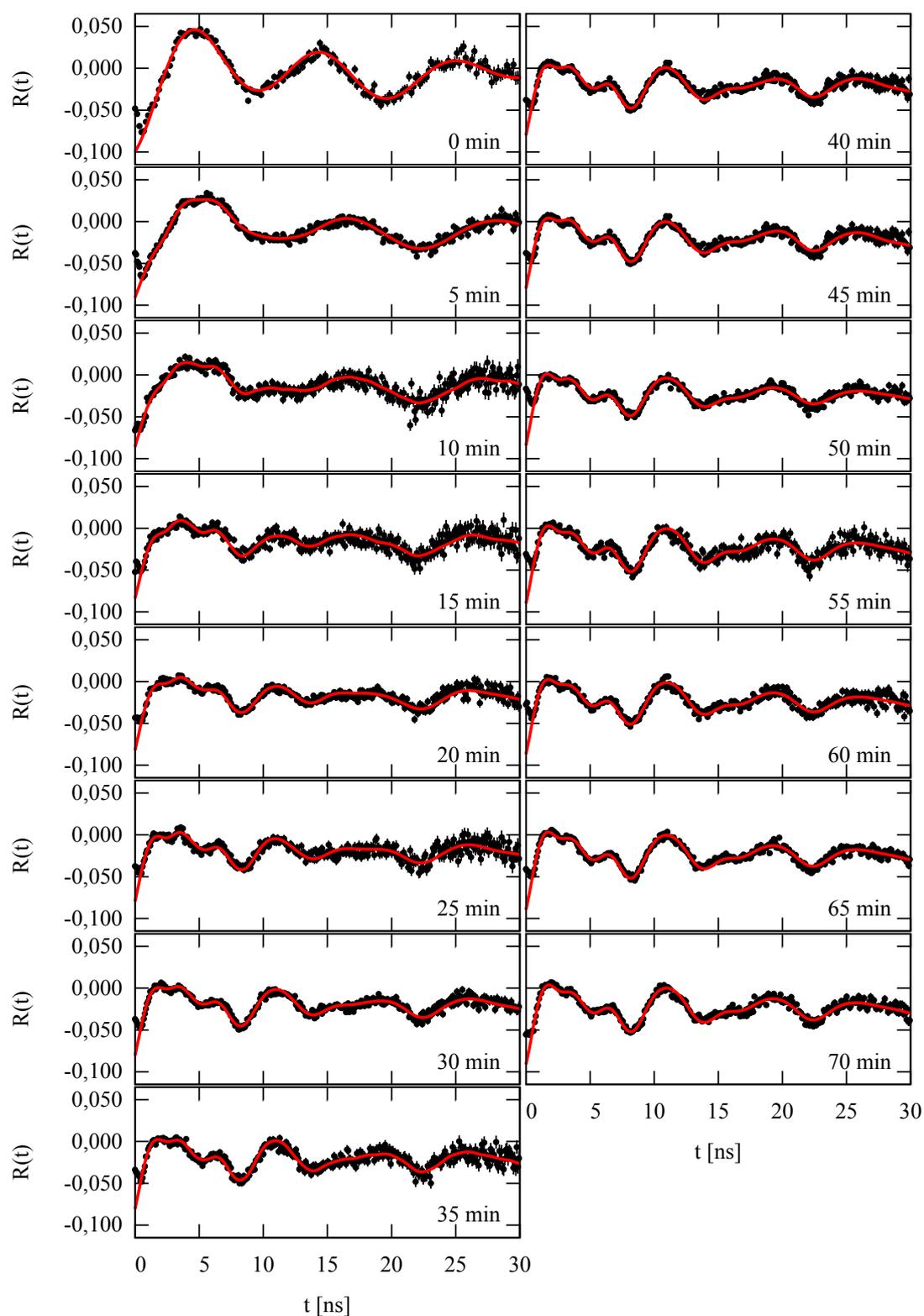


Abbildung B.2.: Oxidation von GaN mit  $^{111}\text{Cd}$ : PAC-Spektren. Oxidationsverhalten von GaN gemessen mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$ . Darstellung aller Spektren aus Kap. 7.4.1. Die größten Änderungen in den Spektren sind innerhalb der ersten Oxidationsschritte zu erkennen. Nach 30 min zeigen sich nur noch minimale Unterschiede.



**Abbildung B.3.: Oxidation von GaN mit  $^{181}\text{Ta}$ : PAC-Spektren.** Oxidationsverhalten von GaN gemessen mit der Sonde  $^{181}\text{Ta}$ . Darstellung aller Spektren aus Kap. 7.4.3. Die größten Änderungen in den Spektren sind innerhalb der ersten Oxidationsschritte zu erkennen. Nach 30 min zeigen sich nur noch minimale Unterschiede.

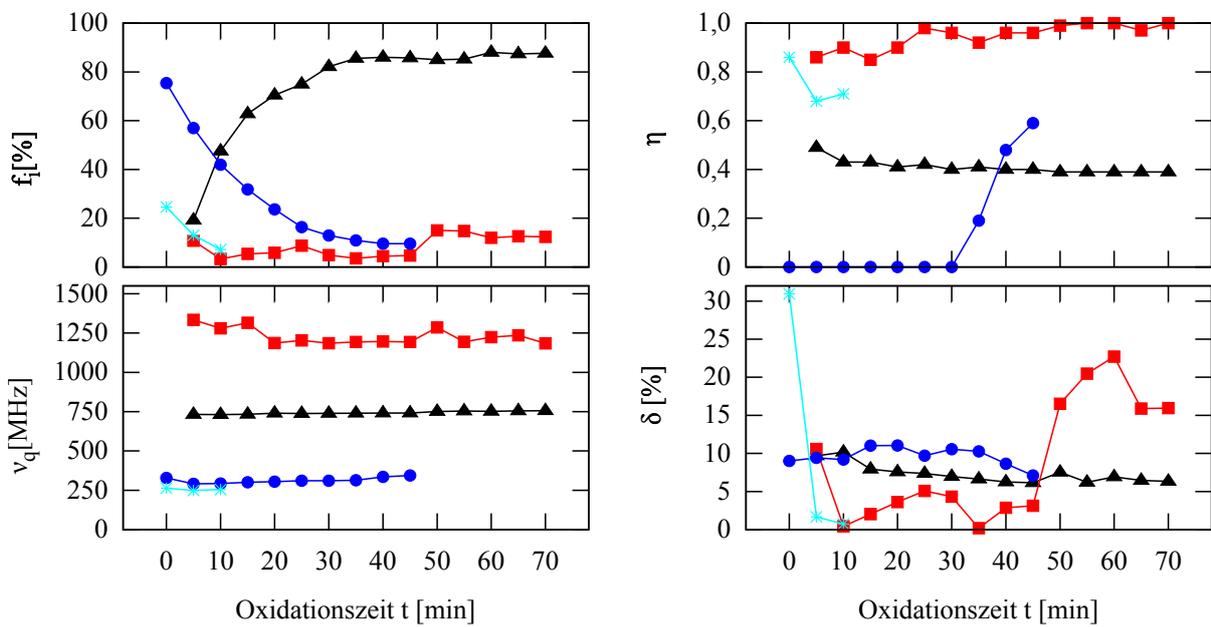
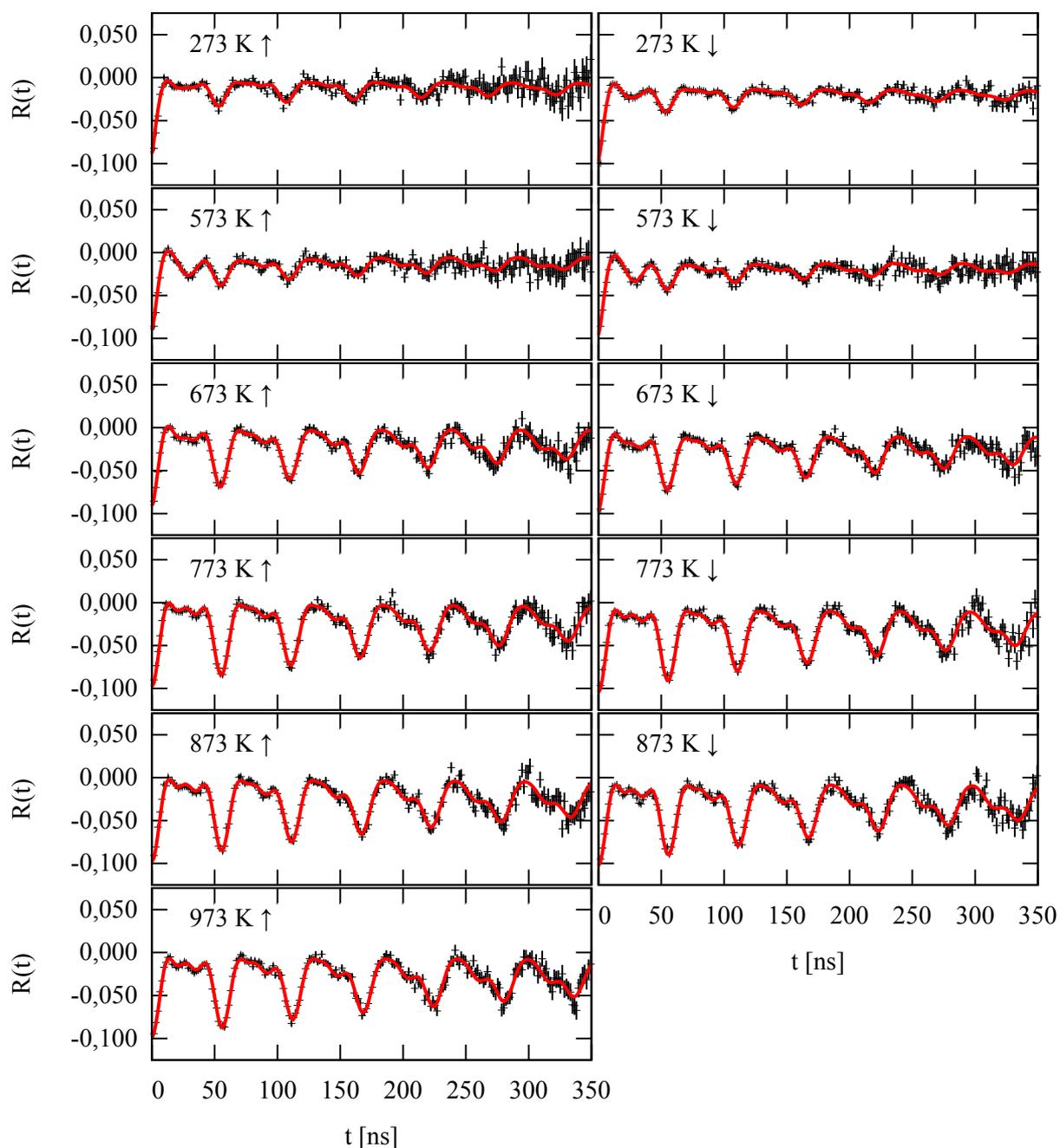
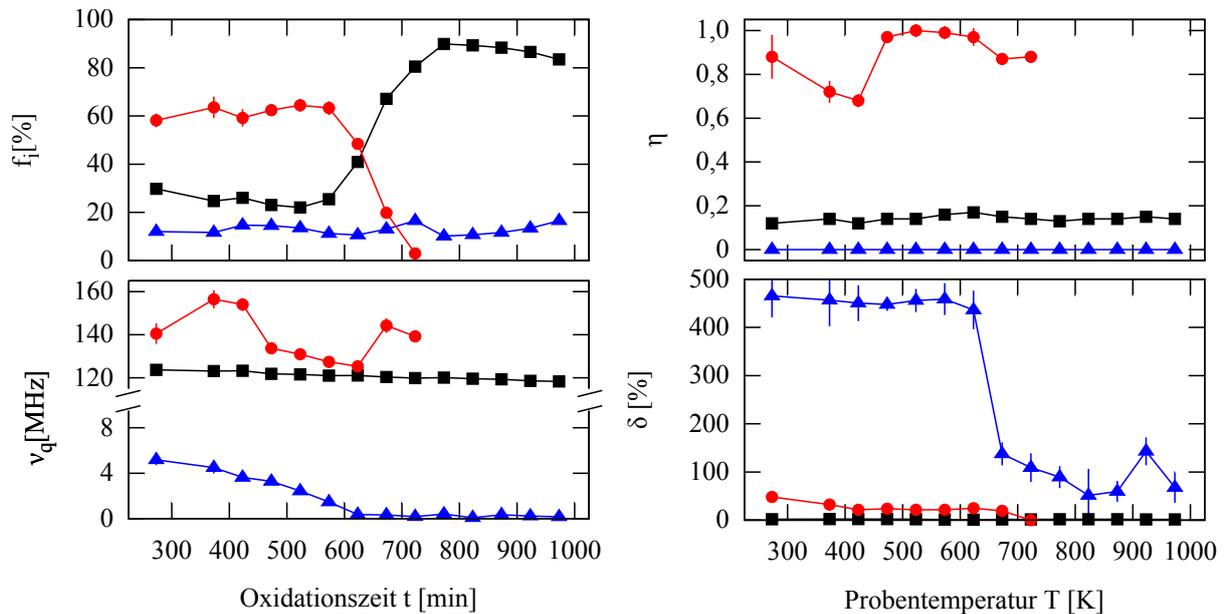


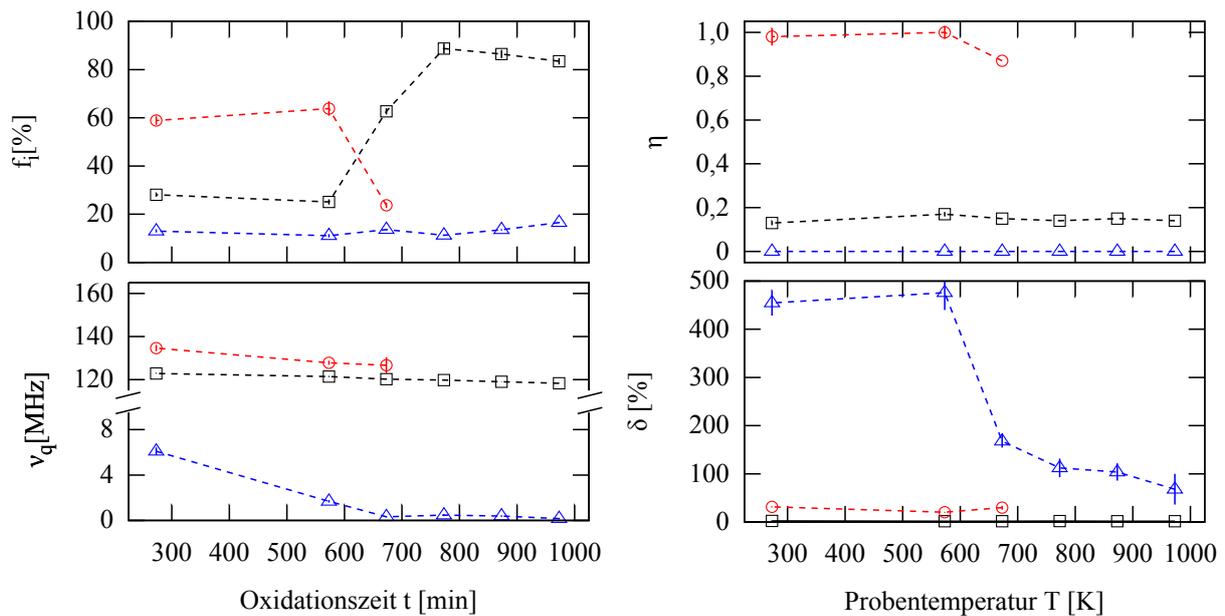
Abbildung B.4.: Oxidation von GaN mit  $^{181}\text{Ta}$ : Fit-Parameter. Auswerteparameter der Oxidation von GaN zu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemessen mit der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  aus Kap. 7.4.3.



**Abbildung B.5.:**  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen aus Kap.7.5.1 / PAC-Spektren . Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  aus Kap.7.5.1 . In der linken Spalte sind dabei die Spektren beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in der rechten Spalte die Spektren bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet.

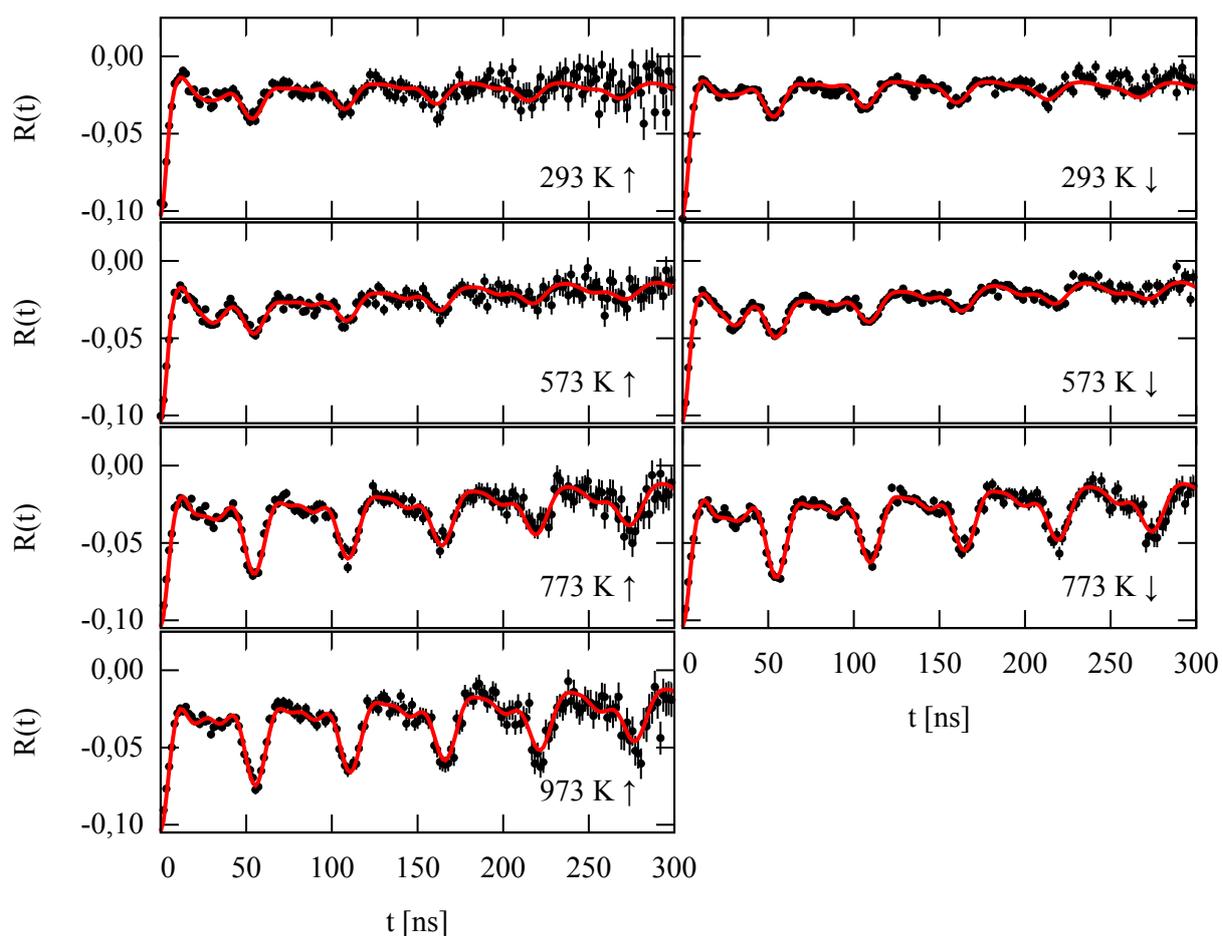


(a) aufsteigende Temperaturen

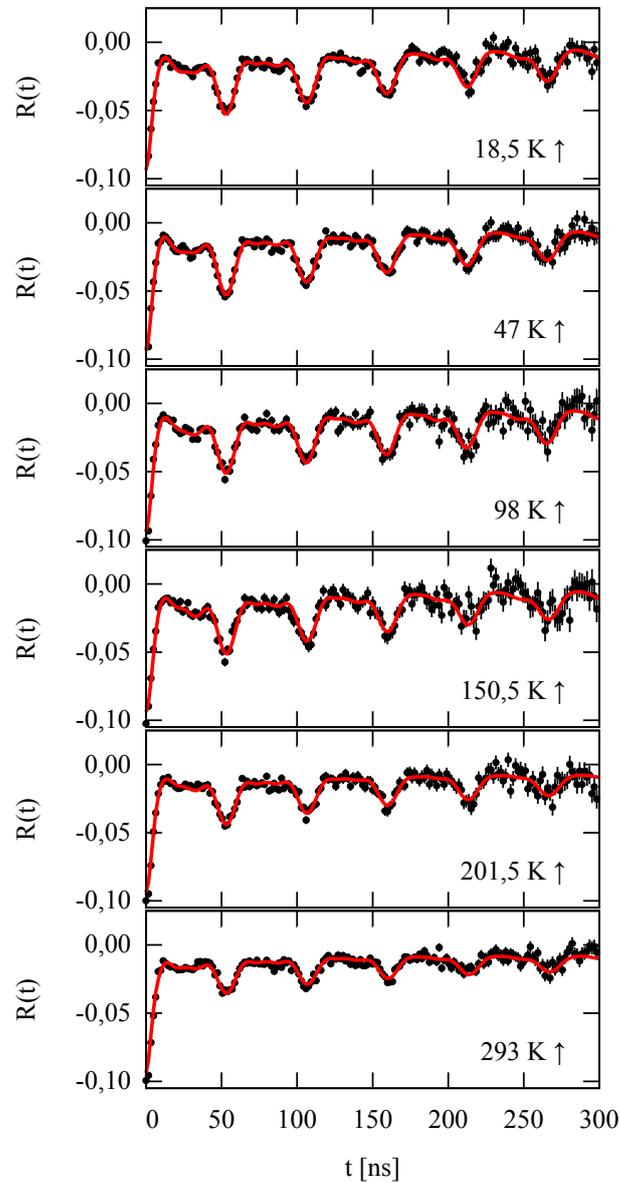


(b) absteigende Temperaturen

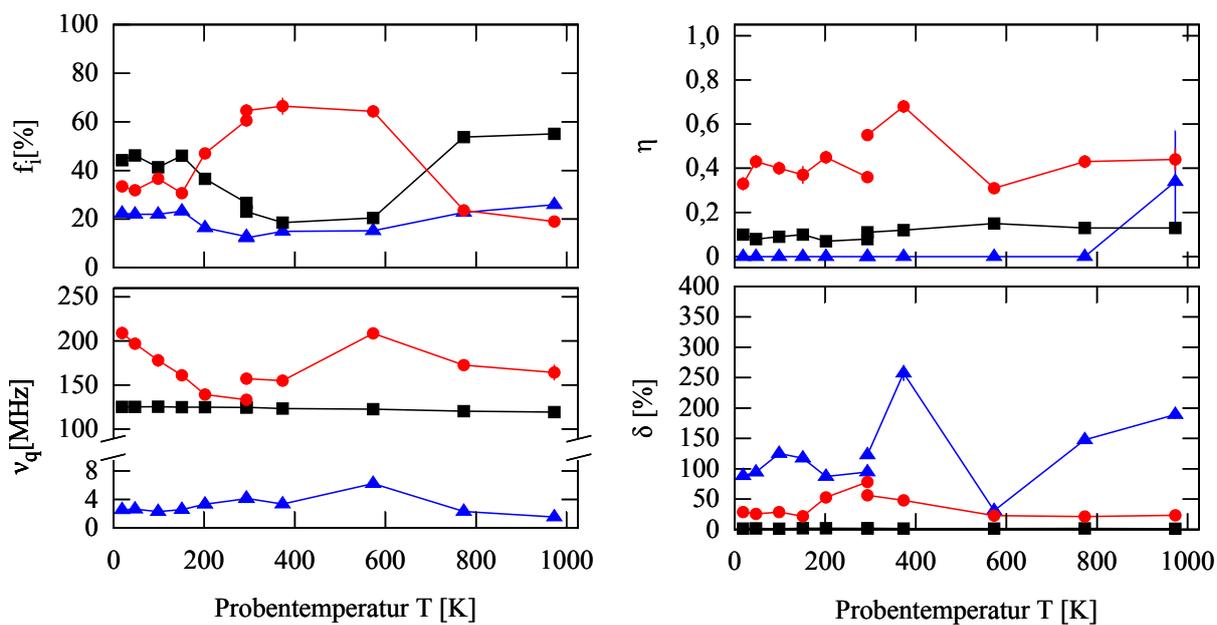
**Abbildung B.6.:  $^{111}\text{Cd}$  in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ofenmessungen aus Kap. 7.5.1 / Fit-Parameter.** Auswerteparameter zum Temperaturverhaltens bei Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  aus Kap. 7.5.1. In Abb. B.6(a) sind dabei die Parameter beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in Abb. B.6(b) die Parameter bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet. Die Verbindungslinien dienen dabei als Blickführung.



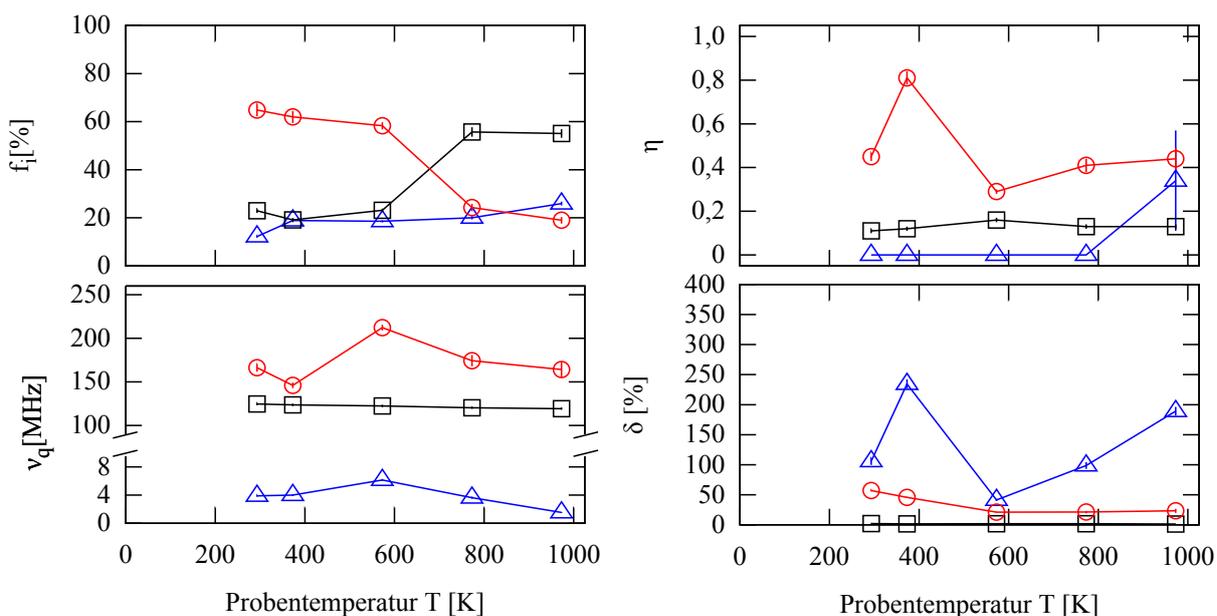
**Abbildung B.7.:**  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen aus Kap. 7.5.2 / PAC-Spektren. Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei tiefen Temperaturen aus Kap. 7.5.2. In der linken Spalte sind dabei die Spektren beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in der rechten Spalte die Spektren bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet.



**Abbildung B.8.:  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen aus Kap. 7.5.2 / PAC-Spektren.** Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei tiefen Temperaturen aus Kap. 7.5.2. In der linken Spalte sind dabei die Spektren beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in der rechten Spalte die Spektren bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet.

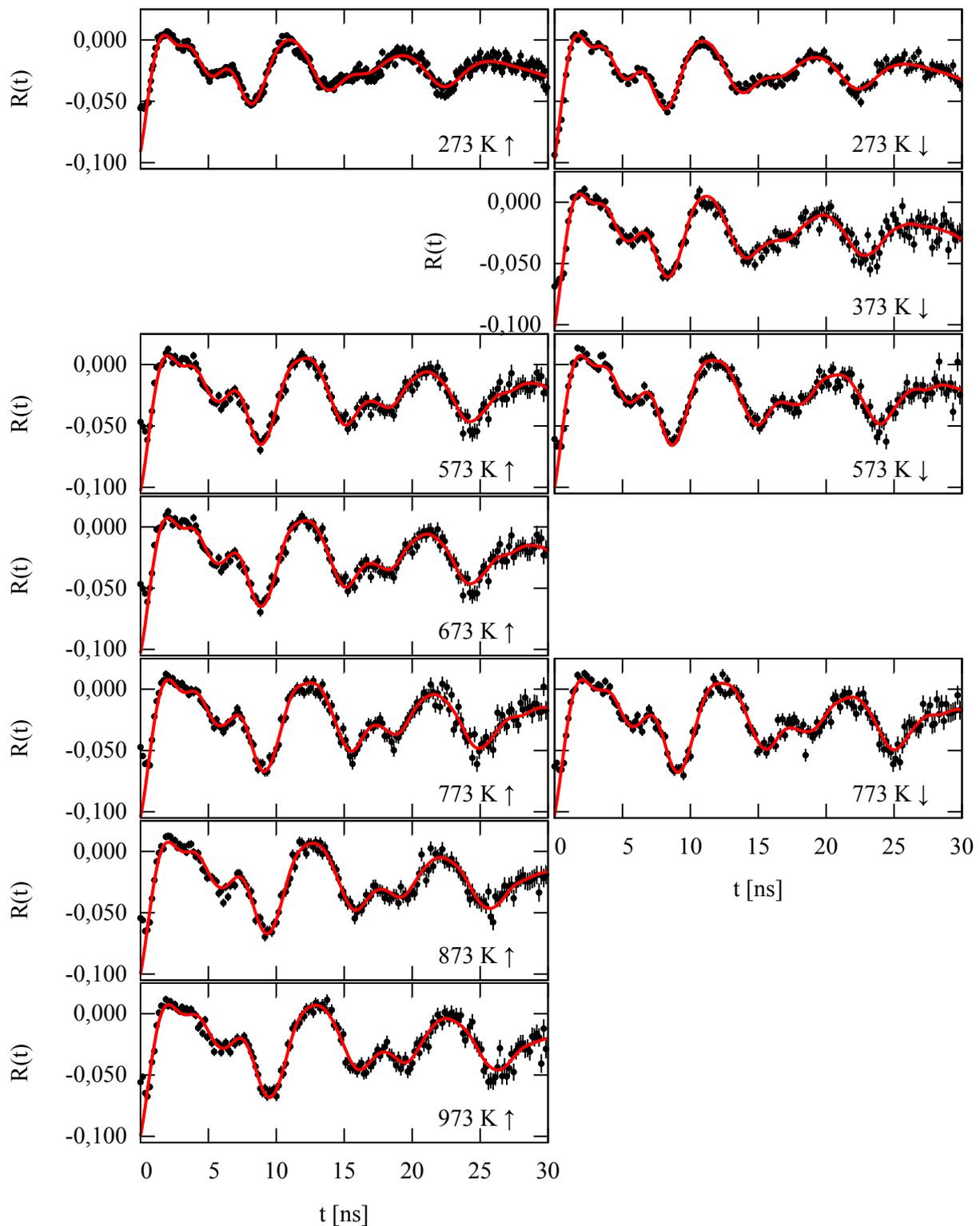


(a) aufsteigende Temperaturen

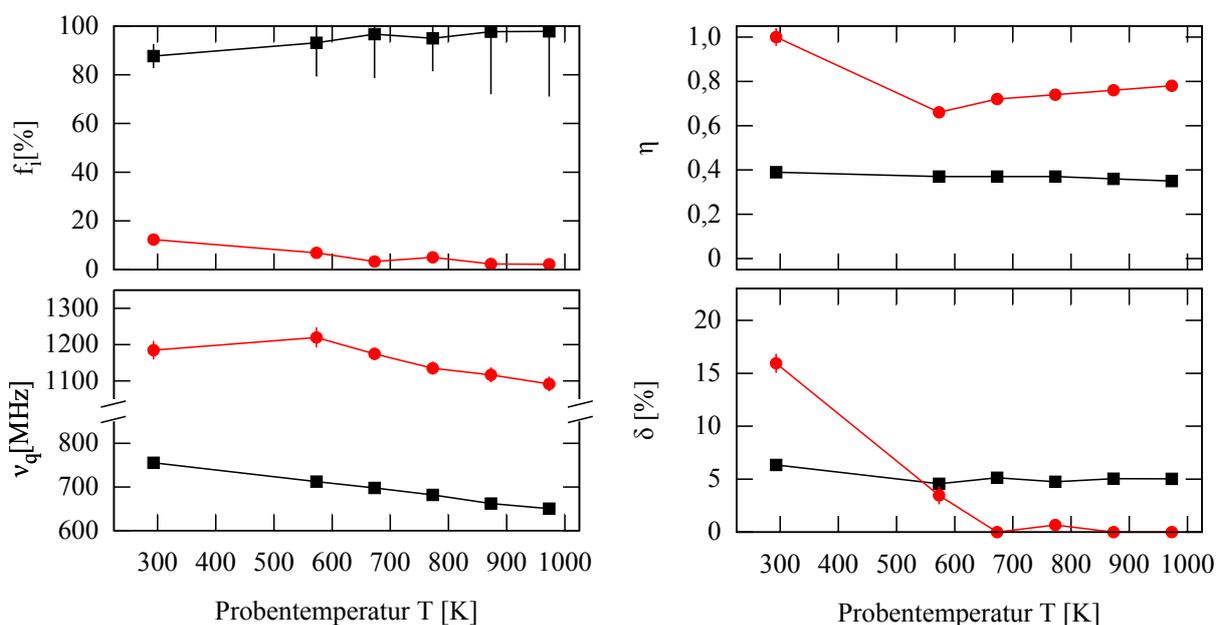


(b) absteigende Temperaturen

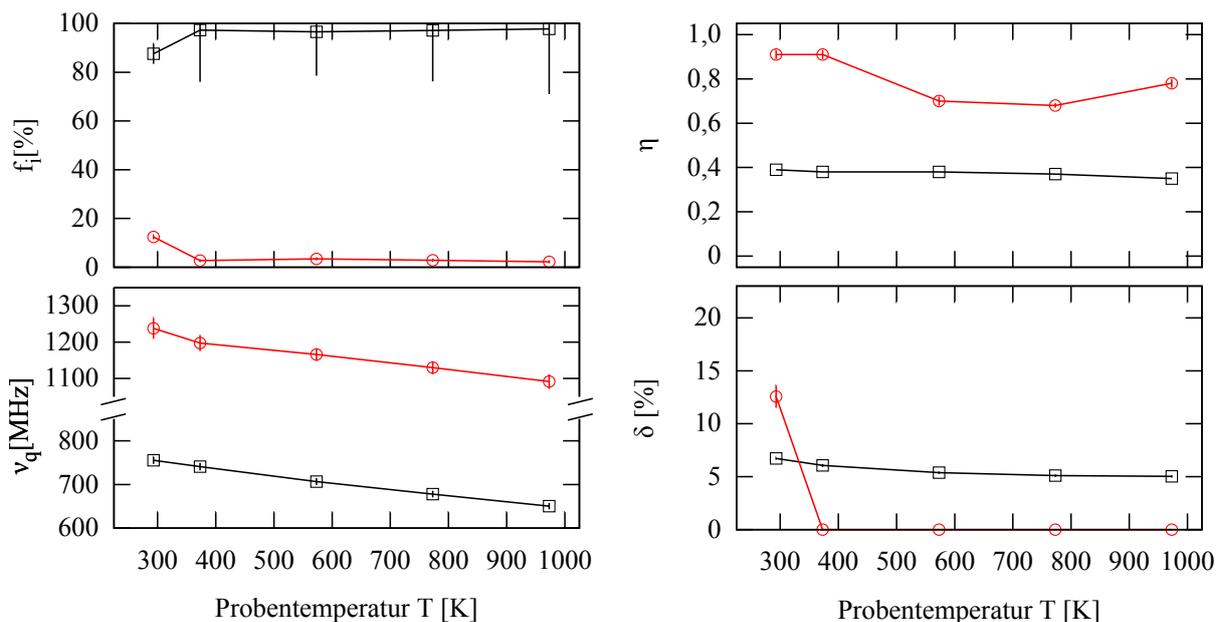
**Abbildung B.9.:**  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Kryostat- und Ofenmessungen aus Kap. 7.5.2 / Fit-Parameter. Auswerteparameter zum Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  im Temperaturbereich von 18,5 K bis 973 K. Die Messungen unterhalb und jene überhalb stellen je eine eigene Messreihe dar. In B.9(a) sind dabei die Parameter beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in B.9(b) die Parameter bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet. Die Verbindungslinien dienen dabei als Blickführung.



**Abbildung B.10.:**  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Temperaturverhalten bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  an der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  aus Kap. 7.5.3. In der linken Spalte sind dabei die Spektren beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in der rechten Spalte die Spektren bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet.



(a) aufsteigende Temperaturen



(b) absteigende Temperaturen

**Abbildung B.11.:  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter.** Auswerteparameter zum Temperaturverhaltens bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{181}\text{Ta}$  aus Kap. 7.5.3. In B.11(a) sind dabei die Parameter beim Anstieg der Temperatur beginnend bei Raumtemperatur und in B.11(b) die Parameter bei absteigender Temperatur endend bei Raumtemperatur gezeichnet. Die Verbindungslinien dienen dabei als Blickführung.

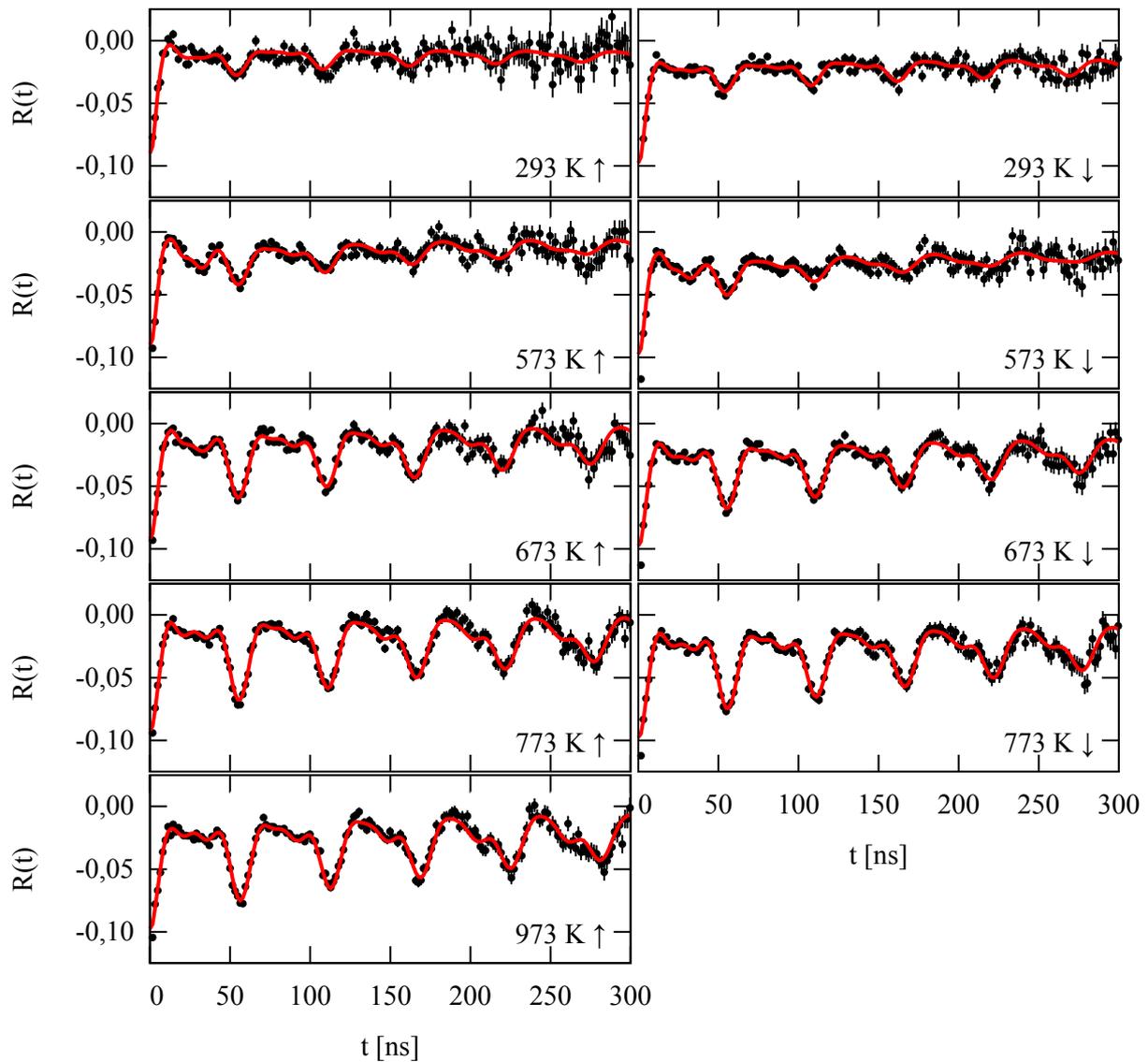


Abbildung B.12.:  $^{111}\text{Cd}$  und Si ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / PAC-Spektren. Hochtemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN mit einer Konzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aus Kap. 7.6: Spektren

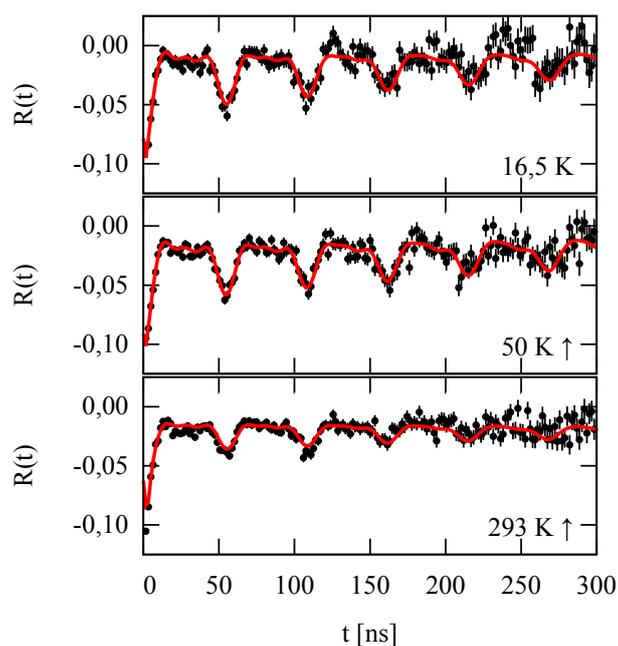


Abbildung B.13.:  $^{111}\text{Cd}$  und  $\text{Si}$  ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in  $\text{GaN}$ : Kryostatmessungen / PAC-Spektren. Tieftemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN mit einer Konzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aus Kap. 7.6: Spektren

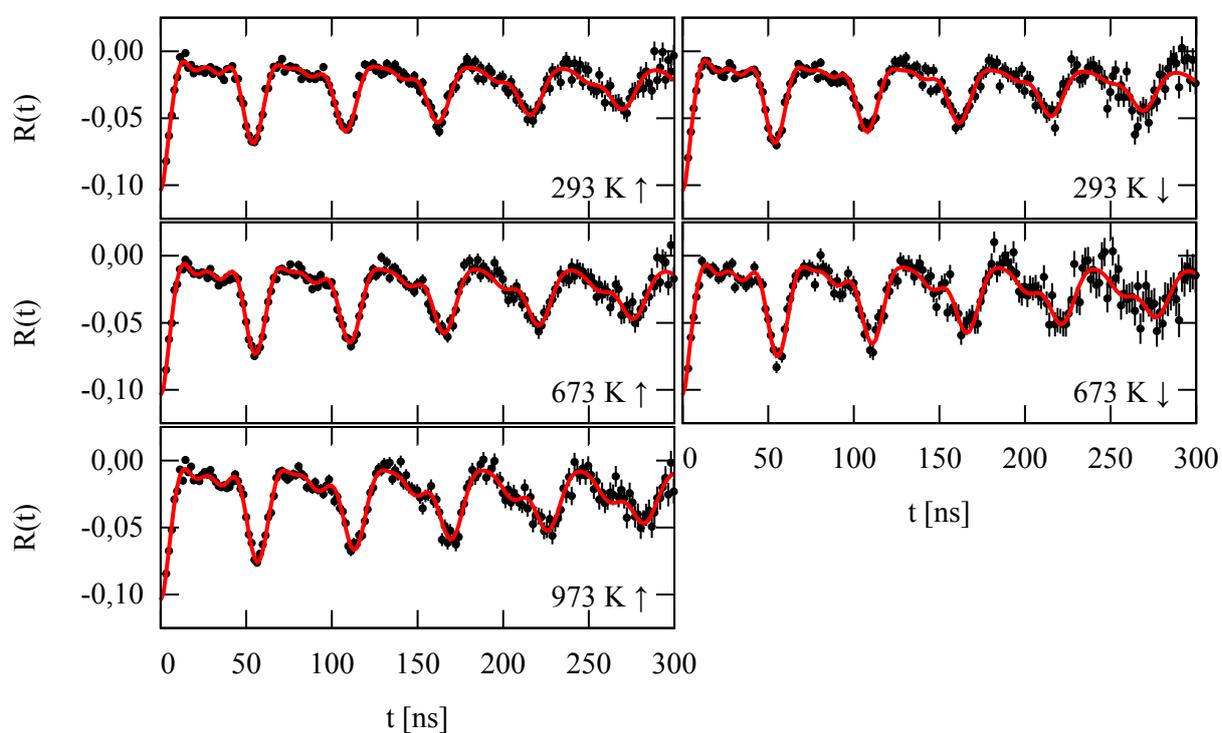


Abbildung B.14.:  $^{111}\text{Cd}$  und  $\text{Si}$  ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) in  $\text{GaN}$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Hochtemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN mit einer Konzentration von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aus Kap. 7.6: Spektren

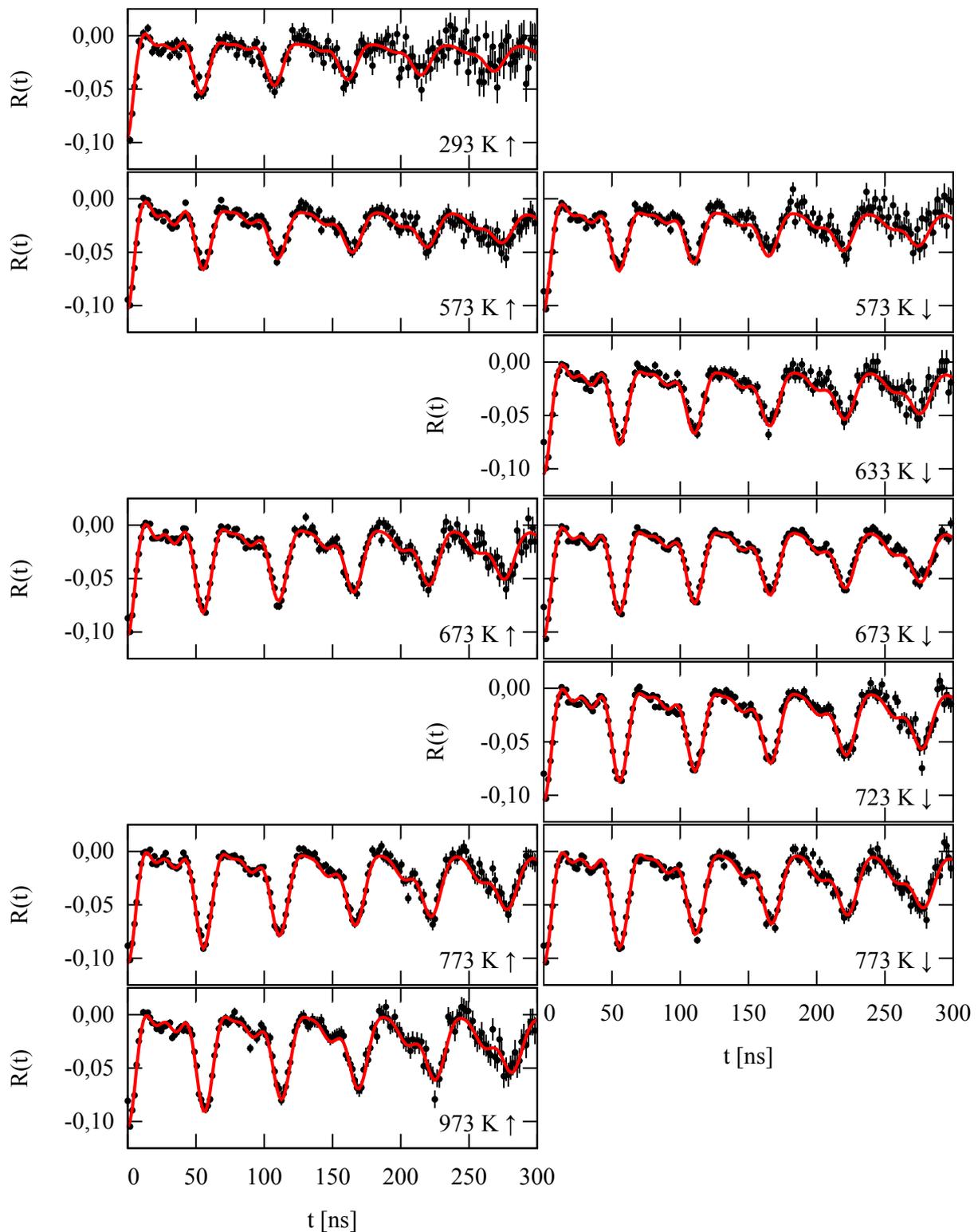


Abbildung B.15.:  $^{111}\text{Cd}$  und  $\text{Si}$  ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / PAC-Spektren. Hochtemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN mit einer Konzentration von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aus Kap. 7.6: Spektren

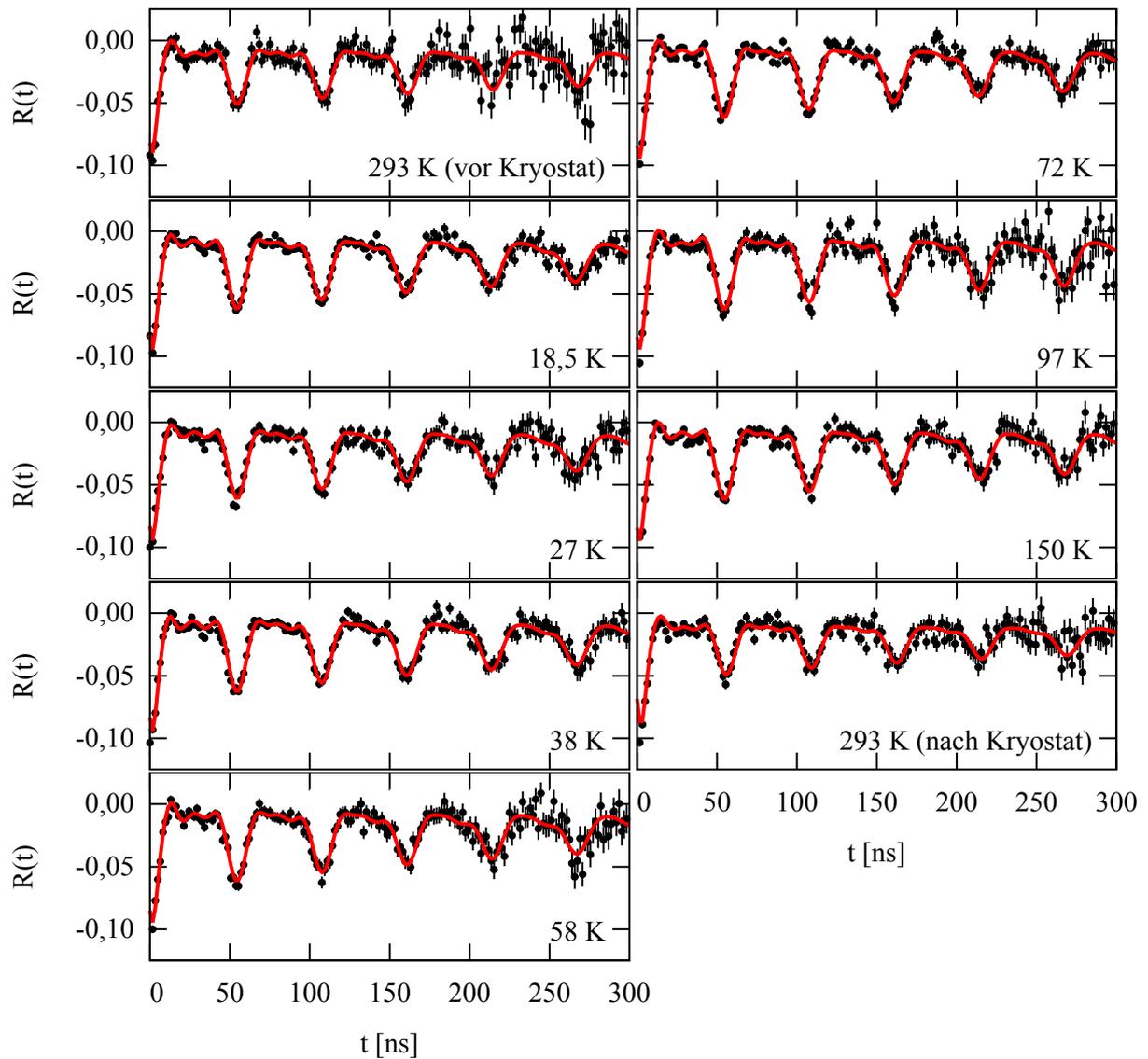
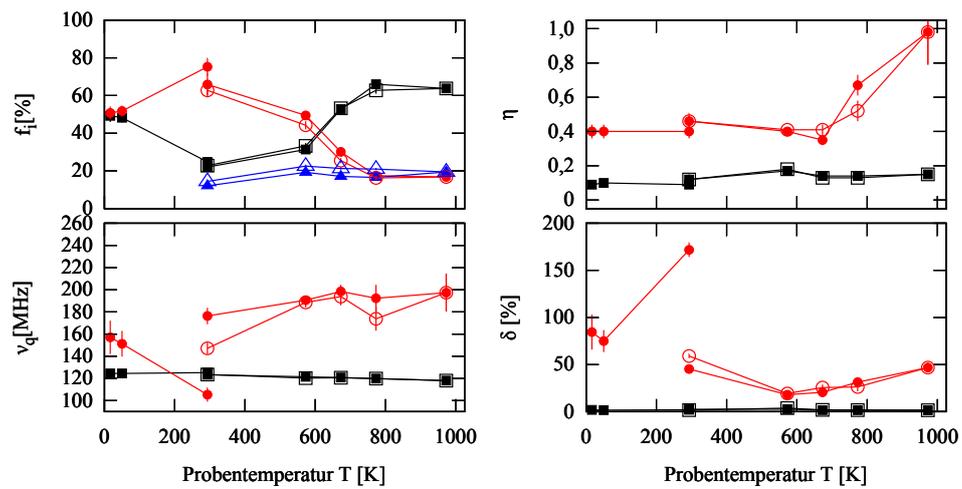
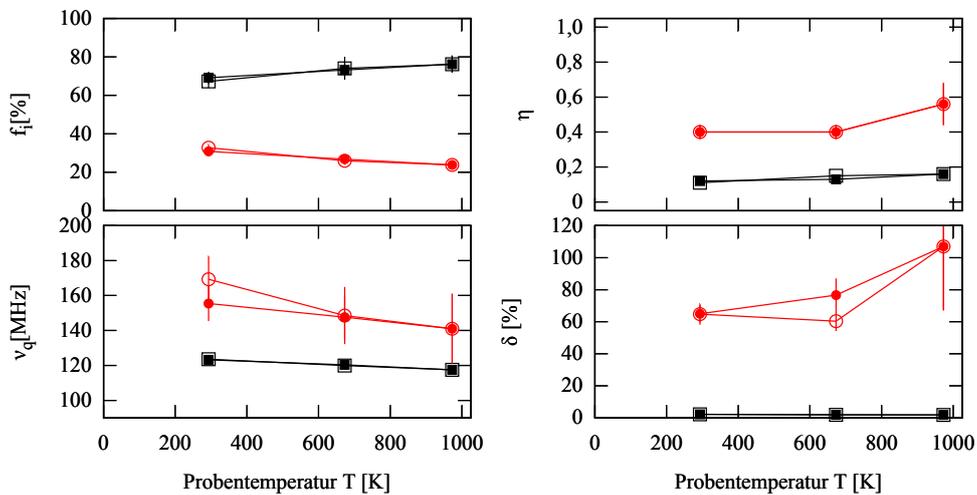


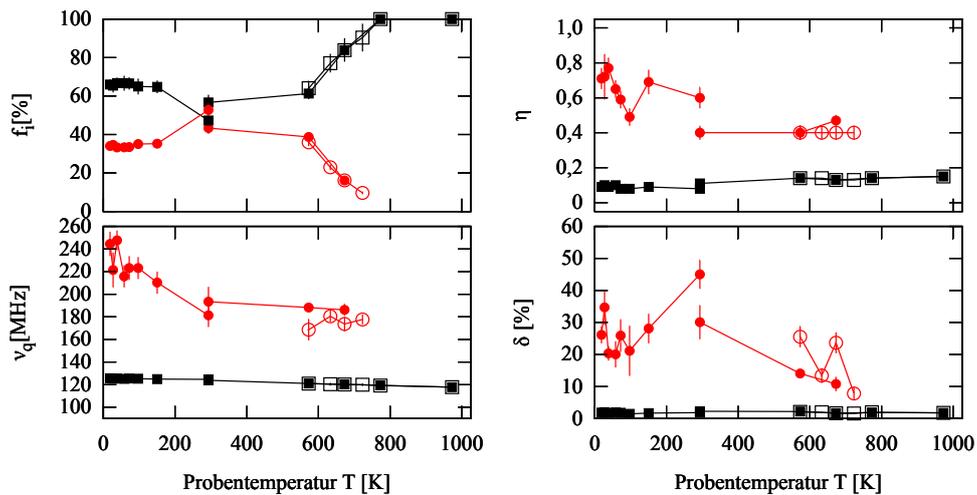
Abbildung B.16.:  $^{111}\text{Cd}$  und  $\text{Si}$  ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Kryostatmessungen / PAC-Spektren. Tieftemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN mit einer Konzentration von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aus Kap. 7.6: Spektren



(a) S117



(b) S117



(c) S117

Abbildung B.17.:  $^{111}\text{Cd}$  und Si ( $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / Fitparameter. Parameter der Auswertung zu den Hoch- und Tieftemperaturmessungen an Si-dotiertem oxidierten GaN aus Kap. 7.6.

---

**Anhang C. zu Kap. 8: Messungen an  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$**

---

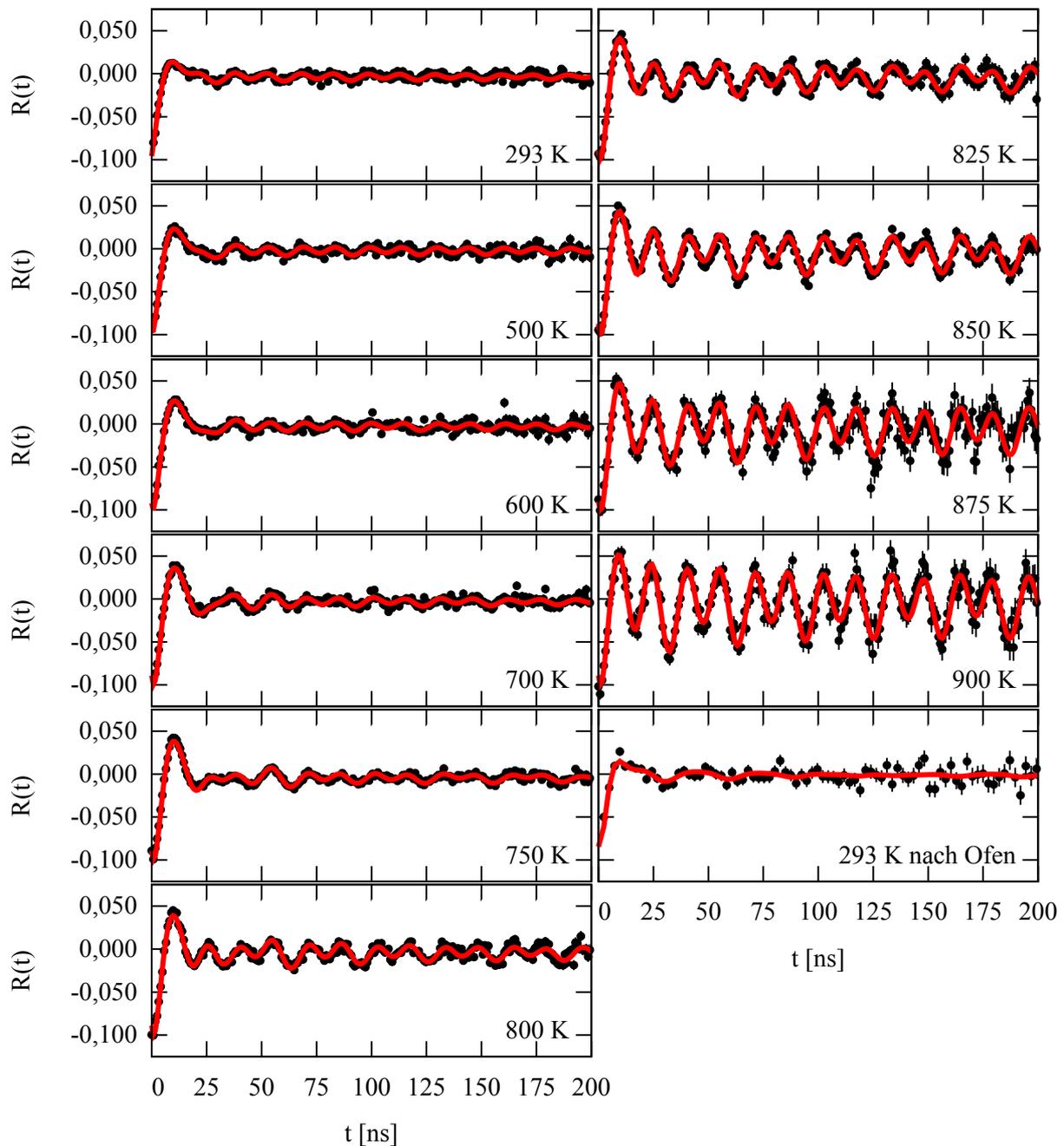


Abbildung C.1.:  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Temperaturabhängiges Verhalten einer nicht weiter dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  aus Kap. 8.4.3: alle PAC-Spektren.

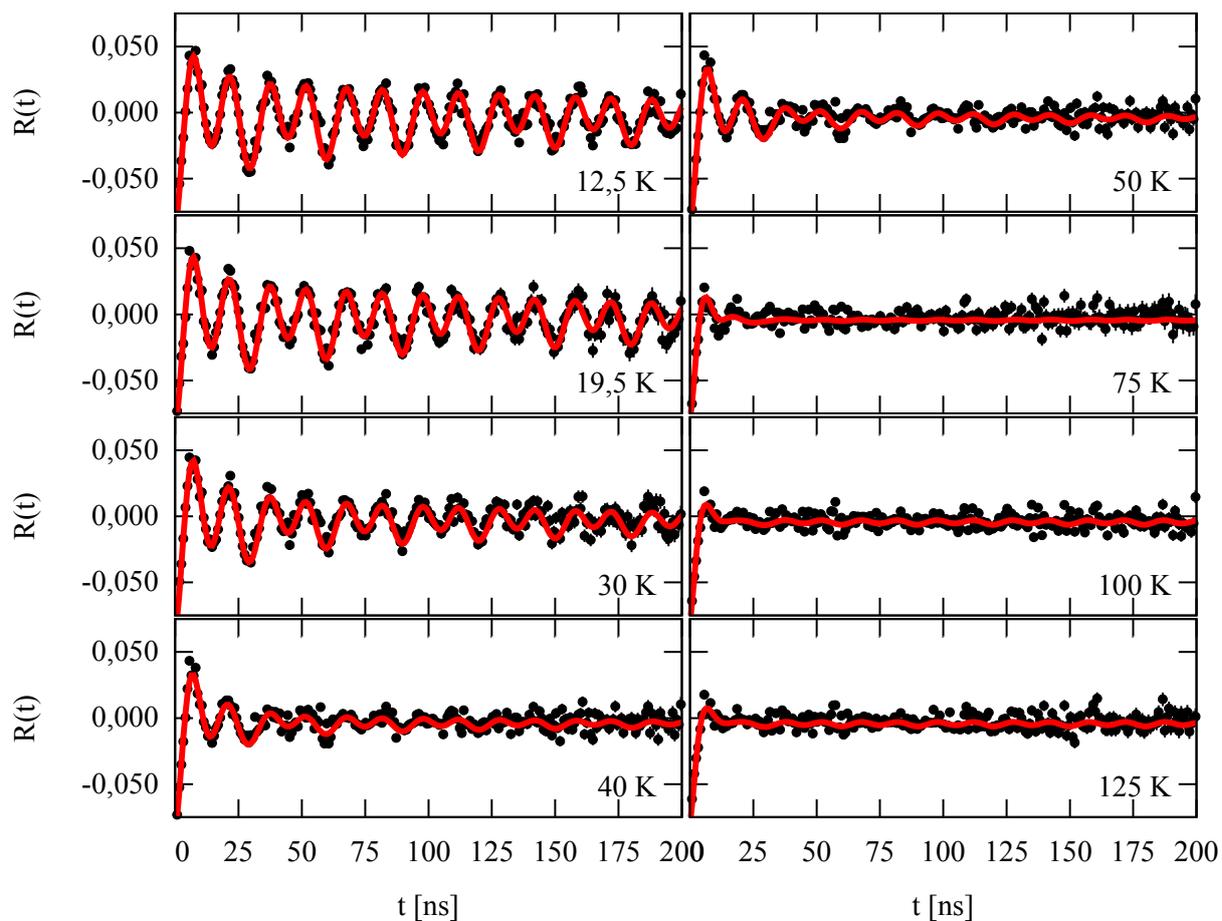
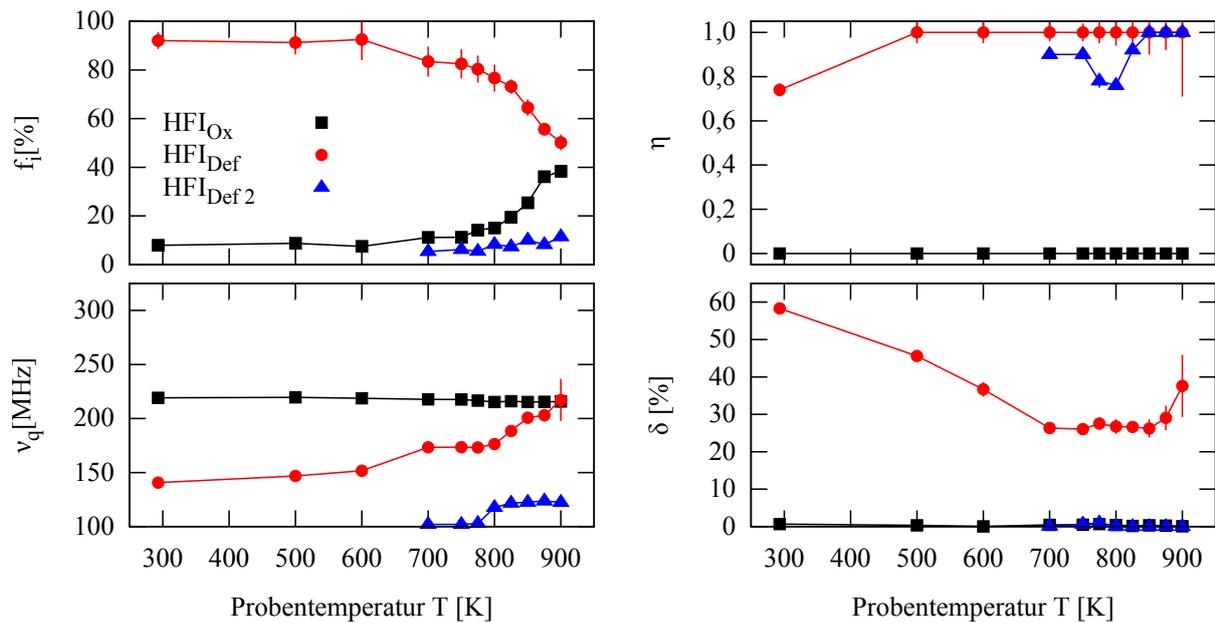
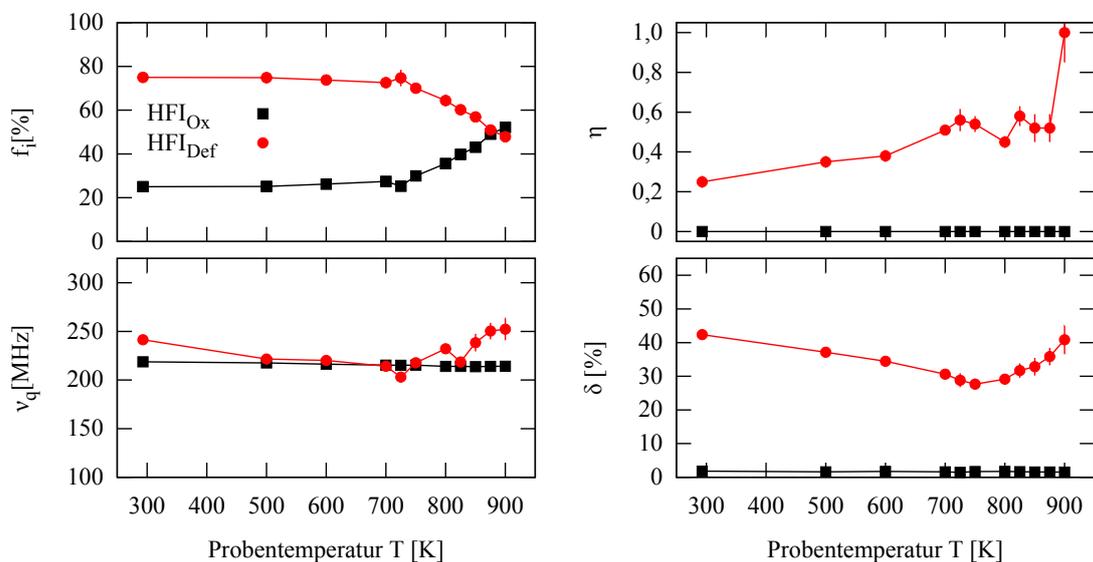


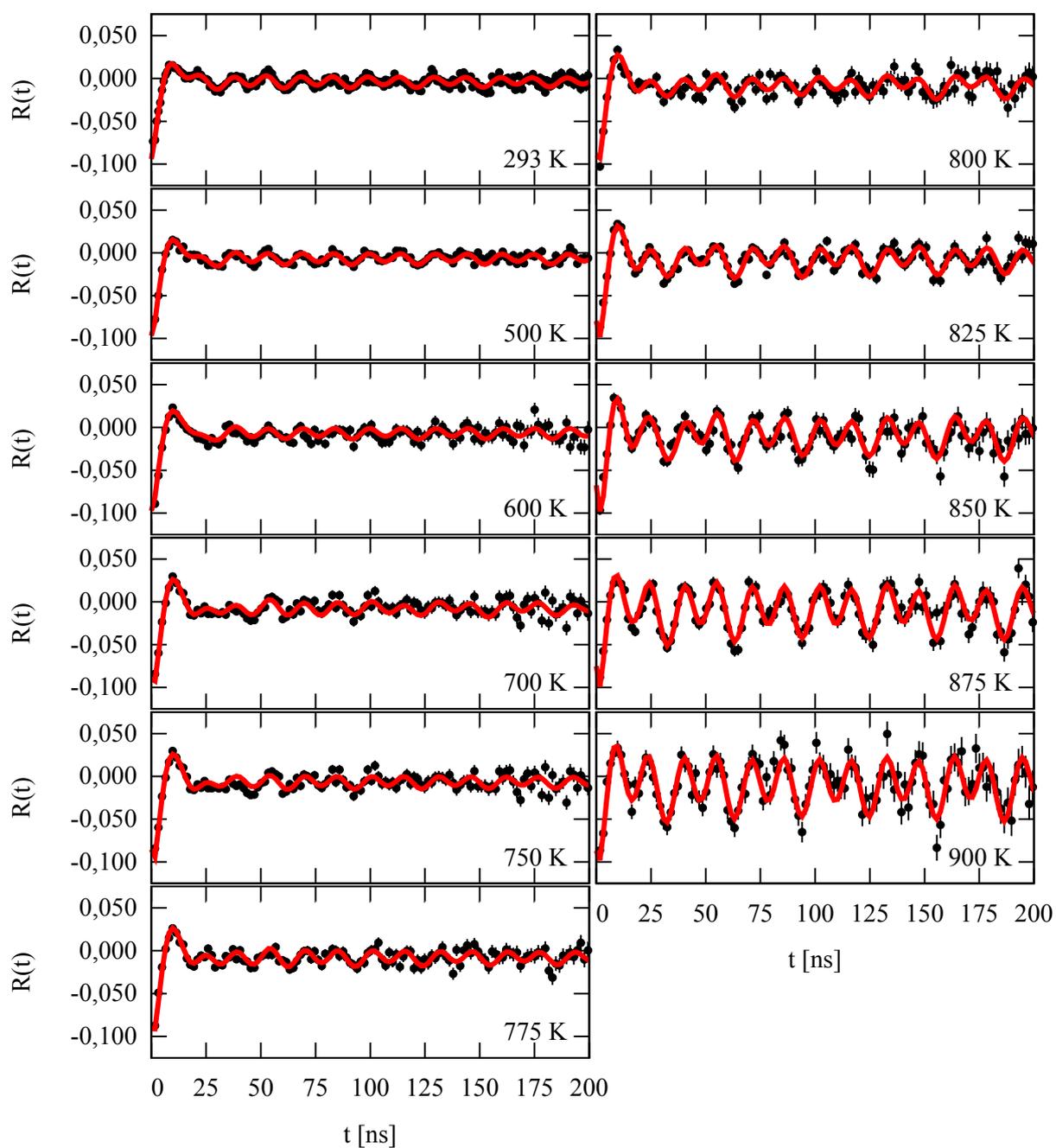
Abbildung C.2.:  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen / PAC-Spektren. Temperaturabhängiges Verhalten einer nicht weiter dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  zu tiefen Temperaturen: alle Spektren aus Kap. 8.4.4.



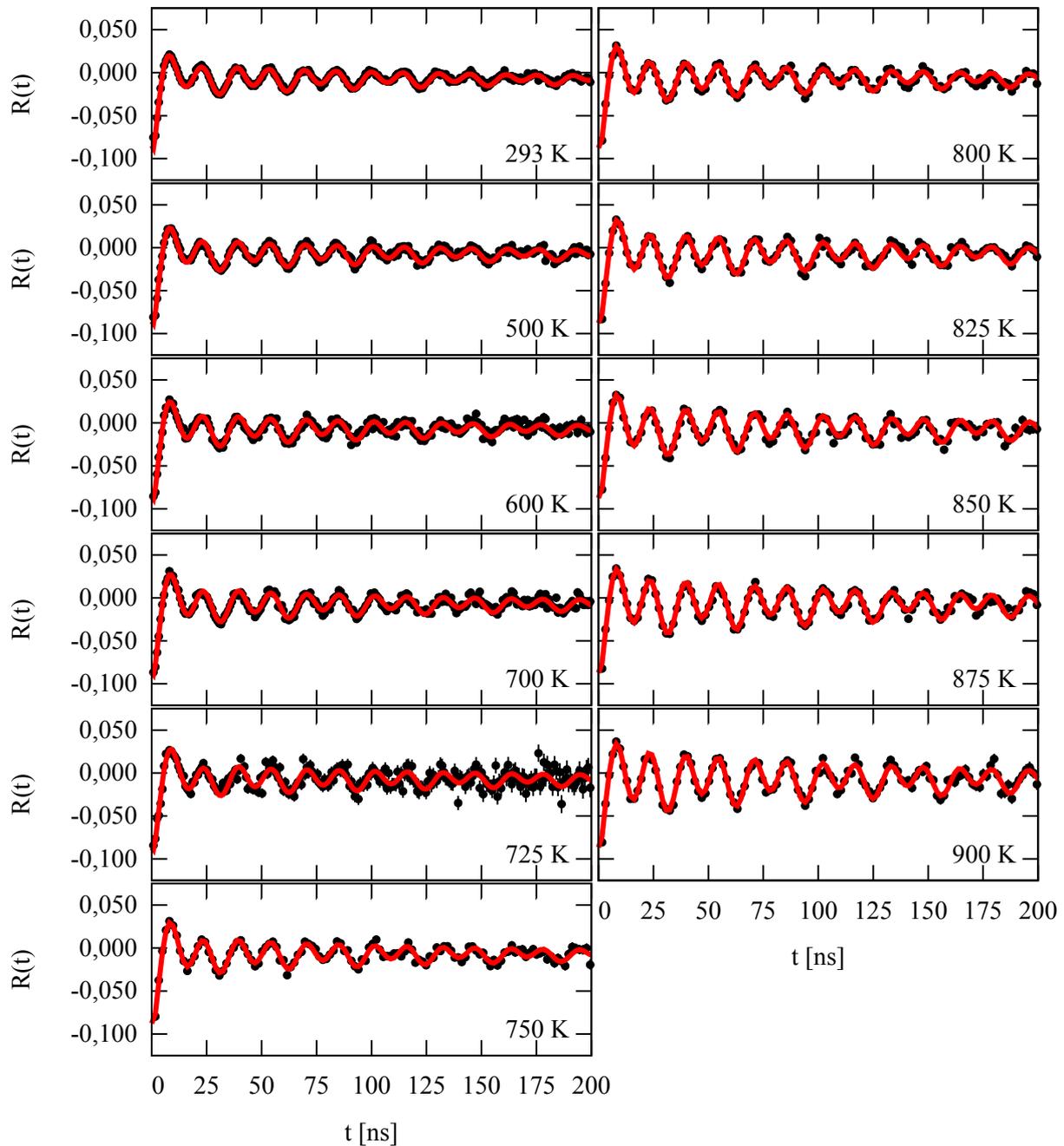
**Abbildung C.3.:  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom ( $10^{13}$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter.** Temperaturabhängiges Verhalten einer Chrom-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{13}/\text{cm}^2$  Chrom: Auswerteparameter aus Kap. 8.5.1



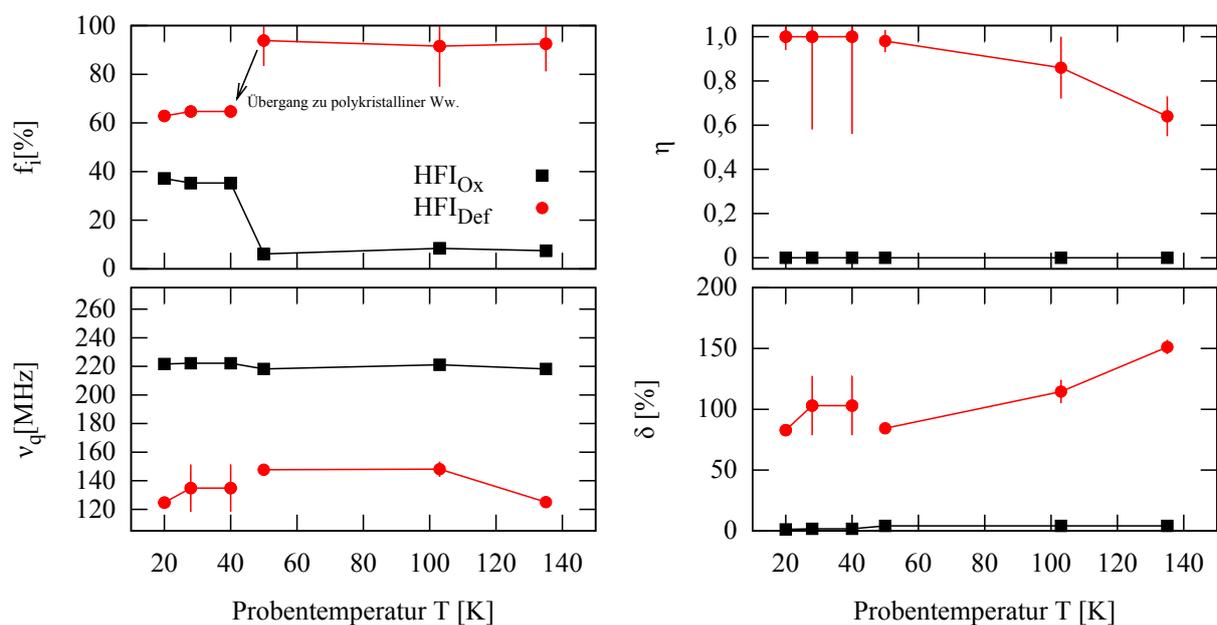
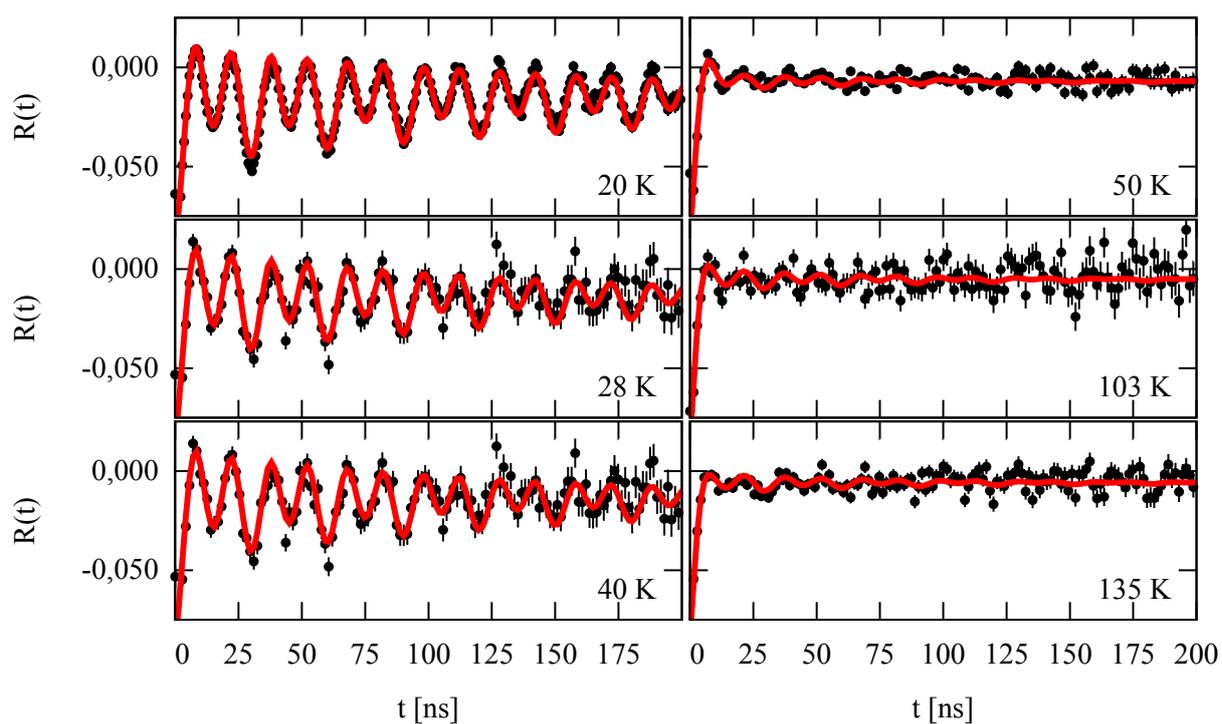
**Abbildung C.4.:  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom ( $10^{14}$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter.** Temperaturabhängiges Verhalten einer Chrom-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{14}/\text{cm}^2$  Chrom: Auswerteparameter aus Kap. 8.5.1



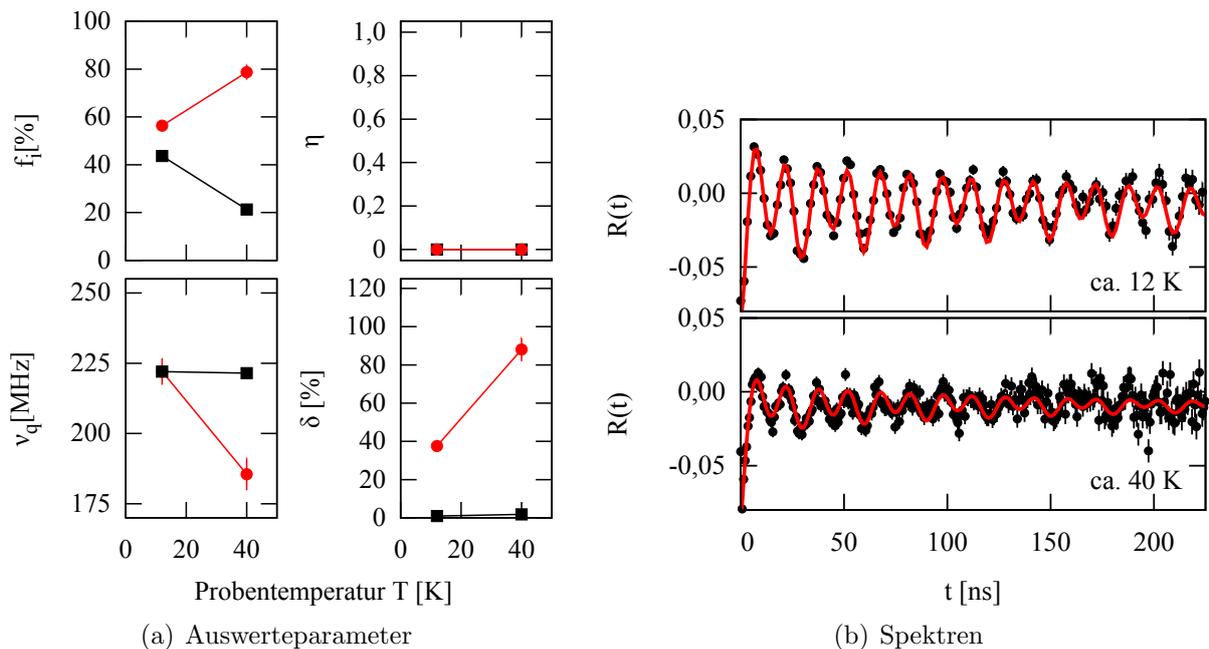
**Abbildung C.5.:  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom ( $10^{13}$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Offenmessungen / PAC-Spektren.** Temperaturabhängiges Verhalten einer Chrom-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{13}/\text{cm}^2$  Chrom aus Kap. 8.5.1: alle PAC-Spektren aus Kap. 8.5.1.



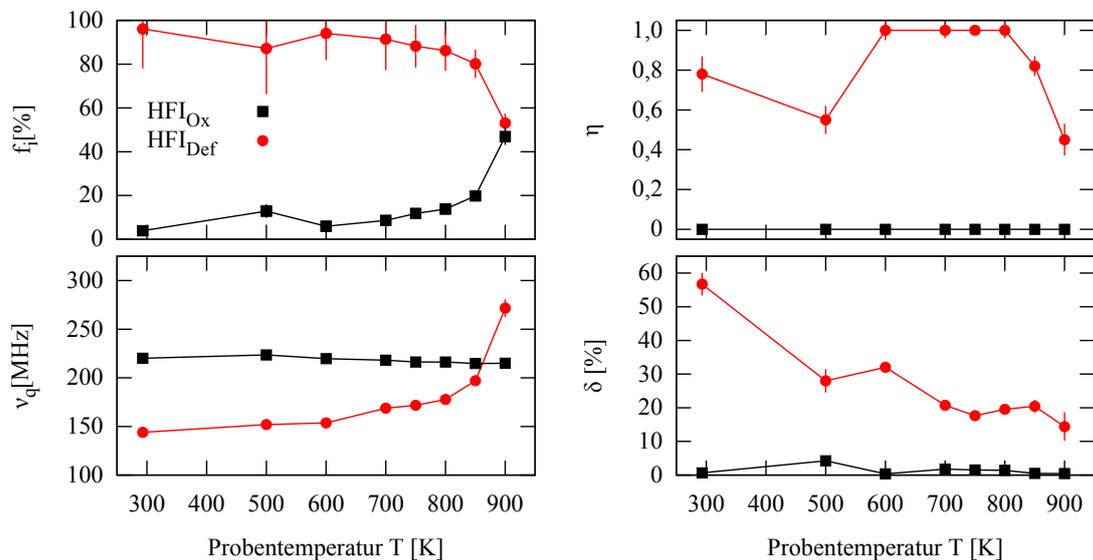
**Abbildung C.6.:**  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom ( $10^{14}$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Temperaturabhängiges Verhalten einer Chrom-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{14}/\text{cm}^2$  Chrom: alle PAC-Spektren aus Kap. 8.5.1.

(a)  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen / Fit-Parameter(b)  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen / PAC-Spektren

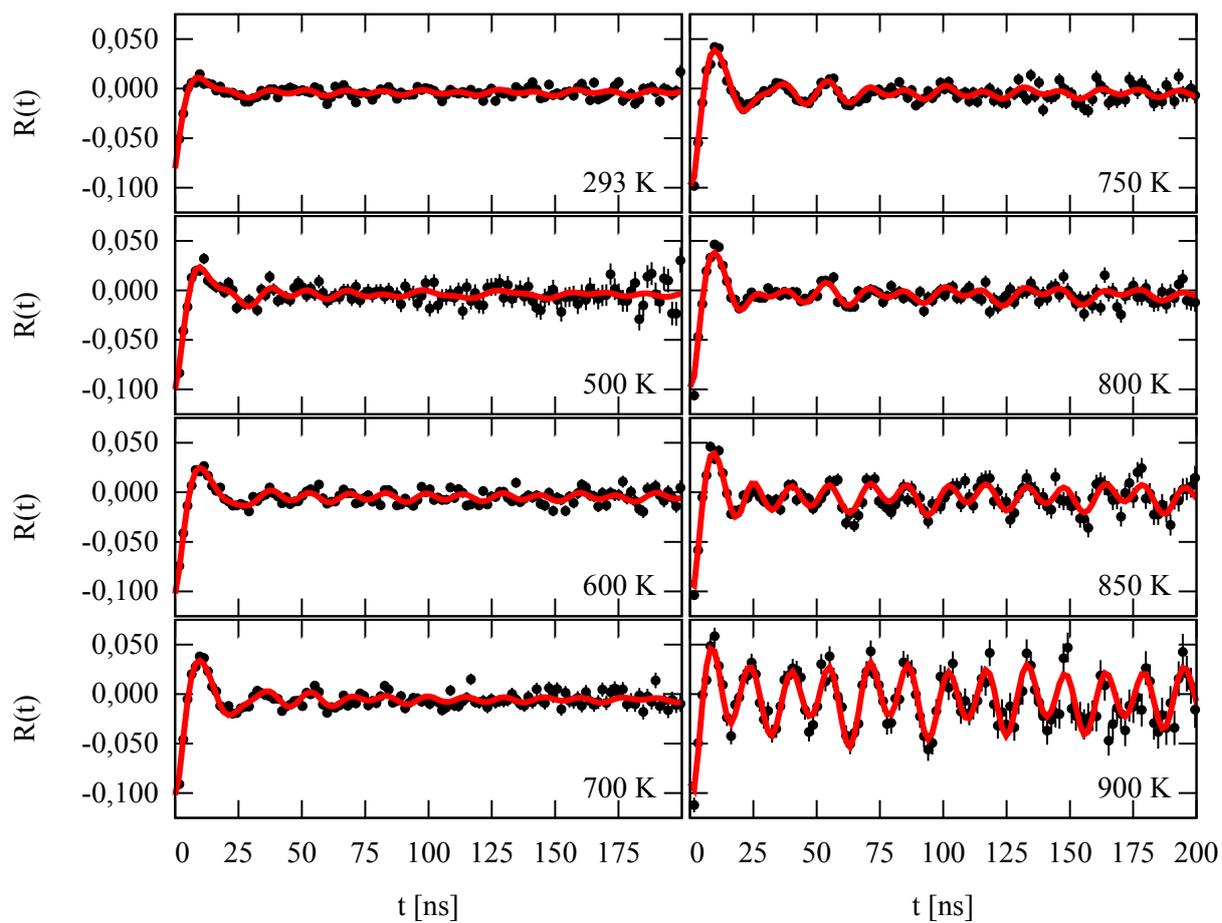
**Abbildung C.7.:**  $^{111}\text{Cd}$  und Chrom in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen. Temperaturabhängiges Verhalten einer chrom-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  zu tiefen Temperaturen: Auswerteparameter und alle Spektren zu Kap. 8.5.1



**Abbildung C.8.:**  $^{111}\text{Cd}$  und Magnesium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen. Temperaturabhängiges Verhalten einer Magnesium-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  zu tiefen Temperaturen aus Kap. 8.5.2: bei dieser Messreihe konnten aufgrund von Problemen mit der Temperaturregelung und einer insgesamt geringen Aktivität nur zwei Messungen zu tiefen Temperaturen durchgeführt werden.



**Abbildung C.9.:**  $^{111}\text{Cd}$  und Magnesium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter. Temperaturabhängiges Verhalten einer Magnesium-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{14}/\text{cm}^2$  Mg: Auswerteparameter aus Kap. 8.5.2



**Abbildung C.10.:**  $^{111}\text{Cd}$  und Magnesium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Temperaturabhängiges Verhalten einer Magnesium-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{14}/\text{cm}^2$  Mg: alle Spektren aus Kap. 8.5.2.

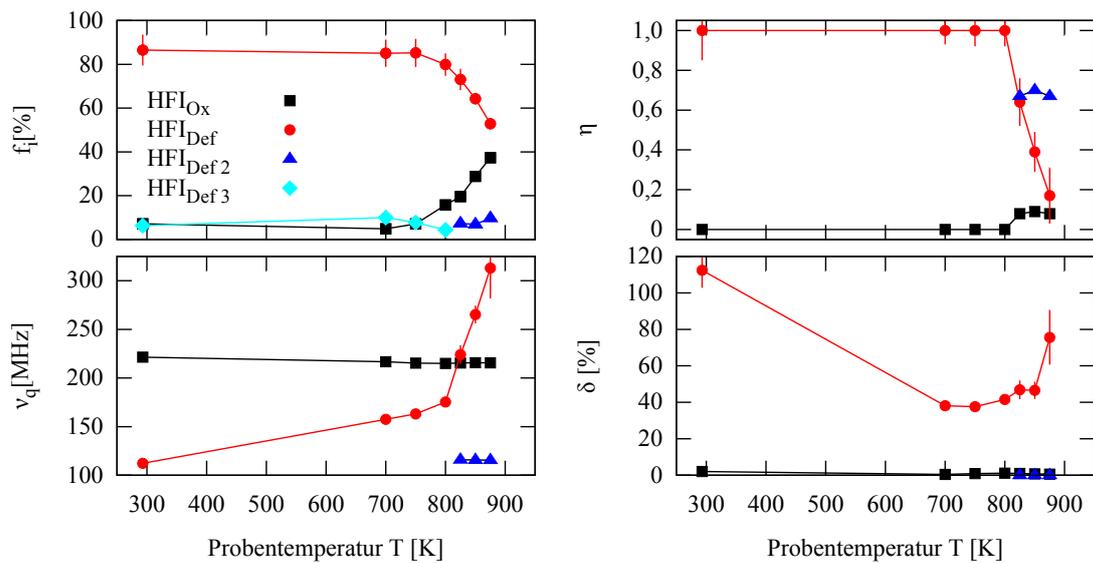


Abbildung C.11.:  $^{111}\text{Cd}$  und Phosphor in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter. Temperaturabhängiges Verhalten einer Phosphor-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{13}/\text{cm}^2$  P: Auswerteparameter aus Kap. 8.5.3

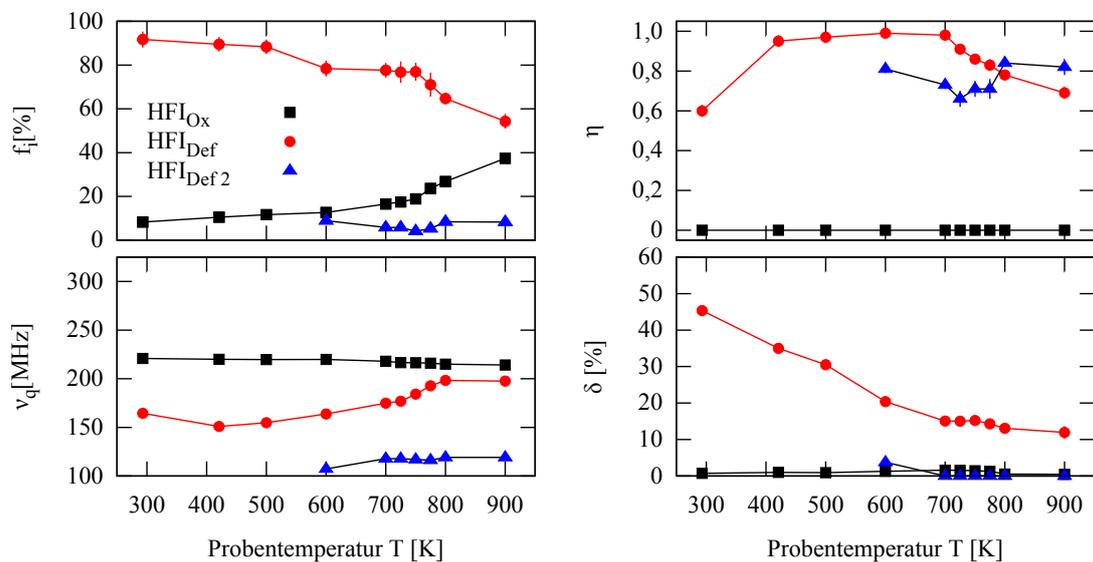
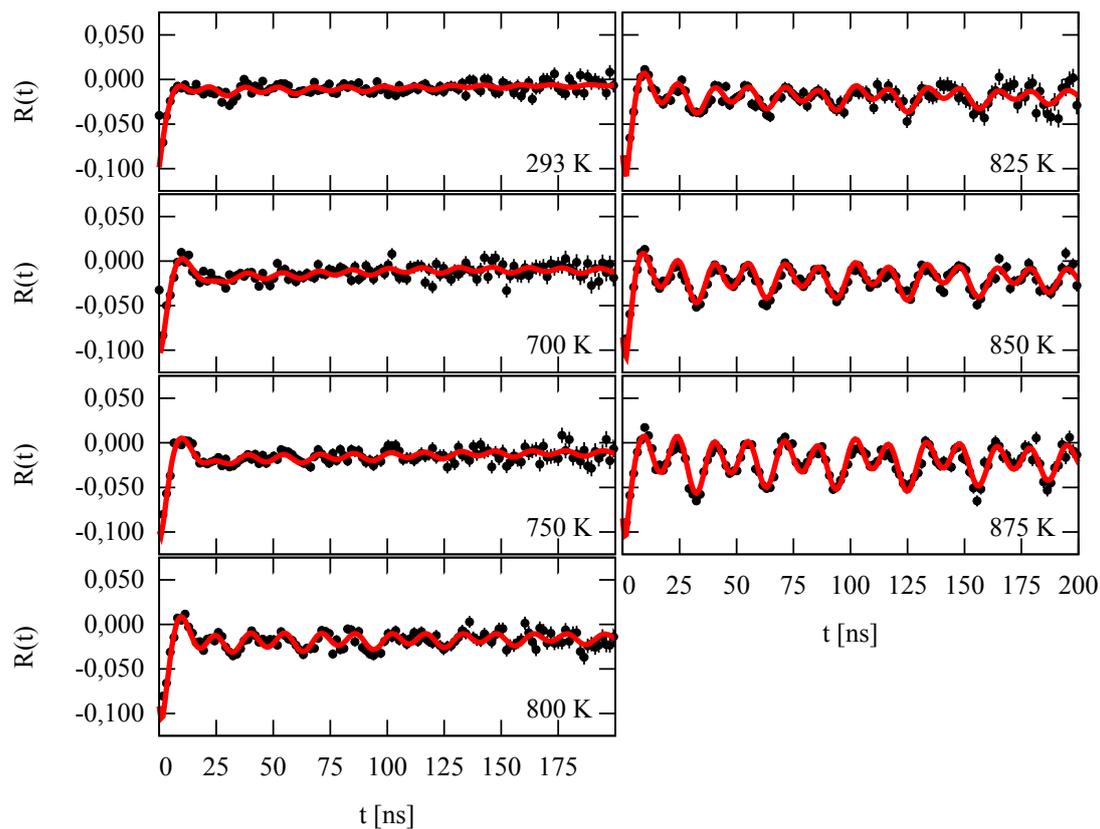


Abbildung C.12.:  $^{111}\text{Cd}$  und Silizium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter. Temperaturabhängiges Verhalten einer Silizium-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^x/\text{cm}^2$  Si: Auswerteparameter aus Kap. 8.5.4



**Abbildung C.13.:  $^{111}\text{Cd}$  und Phosphor in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren.** Temperaturabhängiges Verhalten einer Phosphor-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{13}/\text{cm}^2$  P: alle Spektren aus Kap. 8.5.3.

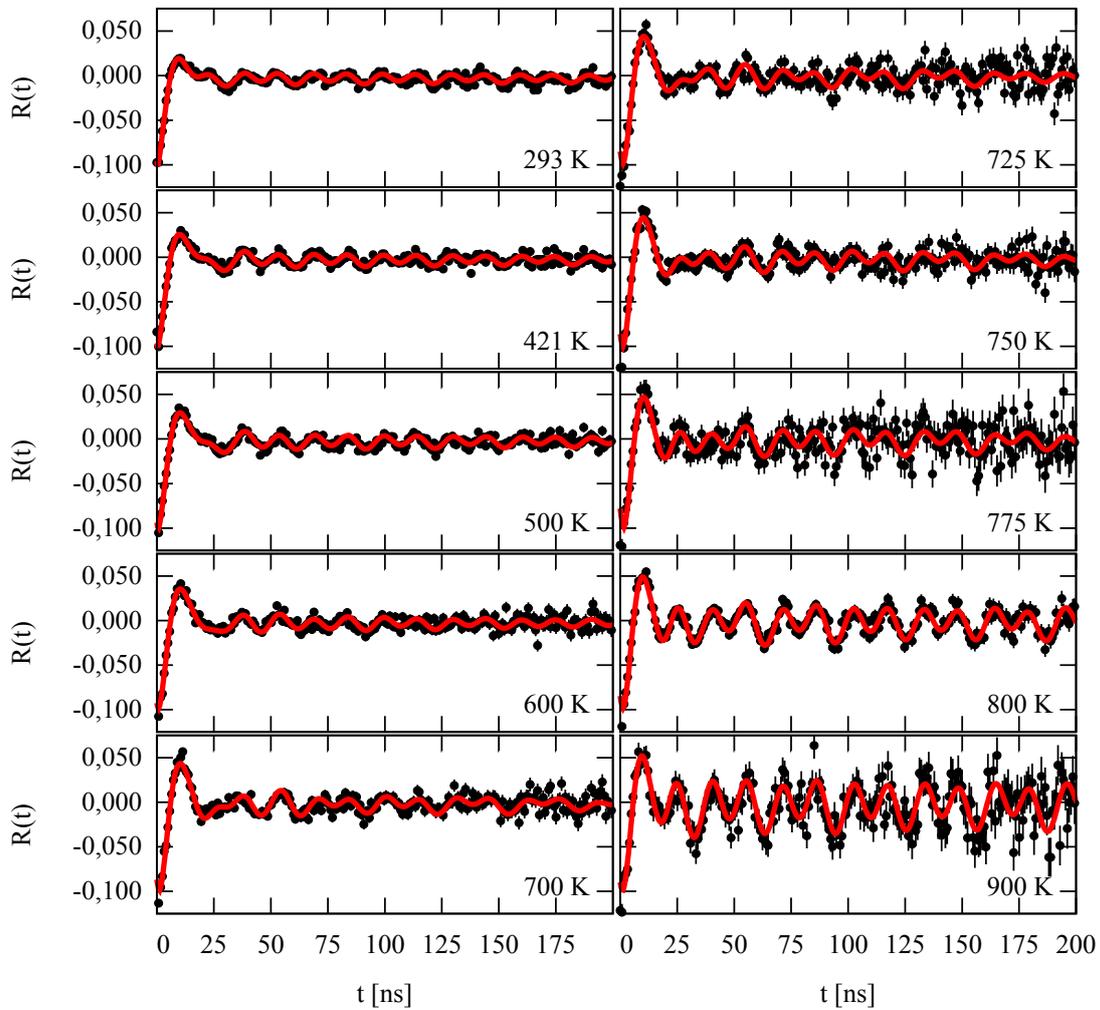


Abbildung C.14.:  $^{111}\text{Cd}$  und Silizium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren. Temperaturabhängiges Verhalten einer Silizium-dotierten Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  und einer Implantationskonzentration von  $10^{13}/\text{cm}^2$  Si: alle Spektren aus Kap. 8.5.4.

---

## Anhang D. Weitere in dieser Arbeit verwendete Hilfsmittel

---

Neben den angegebenen Arbeiten und Programmen wurde für die Erstellung der Abbildungen in dieser Arbeit auf folgende Hilfsmittel zurückgegriffen:

Fast alle Abbildungen dieser Arbeit sind mit der Open-Source-Vektorgrafikanwendung **Inkscape**<sup>1</sup> erstellt oder überarbeitet. Die meisten davon, so z.B. alle Darstellungen der  $R(t)$  und der Auswerteparameter, wurden ursprünglich durch die Freeware **Gnuplot**<sup>2</sup> generiert.

Abbildungen, welche Kristallstrukturen oder Kristallkoordinaten beinhalten, wurden mit Hilfe der Software **Mercury 3.0**<sup>3</sup> [Macr06] auf Grundlage der bereits bei jeder Abbildung angegebenen Quellen vorbereitet. Die Darstellung erfolgte dann mit dem Renderprogramm **POV-Ray**<sup>4</sup> nach teils starker Überarbeitung der ursprünglichen Ausgabe von **Mercury 3.0**. Die so erstellten Rastergrafiken wurden dann mit dem freien Bildbearbeitungsprogramm **Gimp**<sup>5</sup> und **Inkscape** bearbeitet. Folgende Abbildungen wurden so erstellt:

- **Kap. 6:** 6.1
- **Kap. 7:** 7.1, 7.2, 7.17, 7.31(b)
- **Kap. 8:** 8.1, 8.2, 8.15, 8.18

---

<sup>1</sup><http://inkscape.org>

<sup>2</sup><http://www.gnuplot.info>

<sup>3</sup><http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>

<sup>4</sup><http://www.povray.org/>

<sup>5</sup><http://www.gimp.org>



---

# Abbildungsverzeichnis

---

2.1.	Die Winkelverteilung $ X_{lm} ^2$ elektromagnetischer Strahlung . . . . .	6
2.2.	Zerfallsschema einer $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade . . . . .	6
2.3.	Definition des Koordinatensystems und der Emissionwinkel . . . . .	7
2.4.	Die Winkelkorrelation als zeitabhängige Größe . . . . .	9
2.5.	Modulation der Lebensdauerkurve und Störterm . . . . .	9
2.6.	Abhängigkeit der Energieaufspaltung und der Übergangsfrequenzen von $\eta$ . . . . .	13
2.7.	$A_{22}G_{22}(t)$ in polykristalliner und einkristalliner Umgebung . . . . .	14
2.8.	Richtungsabhängigkeit von $A_{22}G_{22}(t)$ in einkristalliner Umgebung . . . . .	14
2.9.	Abhängigkeit von $A_{22}G_{22}(t)$ von $\eta$ . . . . .	14
2.10.	Beiträge mehrerer Sondenumgebungen zum Störterm . . . . .	16
2.11.	Dämpfung der Störterme . . . . .	16
2.12.	Abfall der Amplitude in Abhängigkeit von $\delta$ . . . . .	17
2.13.	Winkelabhängigkeit der $s_{kn}$ einer einkristallinen Probe . . . . .	18
2.14.	$\eta$ -Abhängigkeit der $s_{kn}$ von ein- und polykristallinen Proben . . . . .	18
3.1.	Modell eines entlang den Raumrichtungen fluktuierenden EFG . . . . .	23
3.2.	Übergänge zwischen dynamischen EFGs verschiedener Orientierung . . . . .	25
3.3.	Modell eines dynamischen EFG verschiedener Stärke . . . . .	26
3.4.	Übergänge zwischen dynamischen EFGs verschiedener Stärken . . . . .	27
3.5.	Elektroneneinfang . . . . .	30
3.6.	Dynamische Wechselwirkungen im Modell von Lupascu . . . . .	32
3.7.	Simulation von $A_{22}G_{22}$ in Abhängigkeit der Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	34
3.8.	Statischer Anteil $a_n$ in Abhängigkeit von $\Gamma_r$ . . . . .	35
4.1.	Zerfallsschema von $^{181}\text{Hf}$ und $^{111}\text{In}$ (Ausschnitt) . . . . .	41
4.2.	Schematischer Aufbau der 4-Detektor-Anlagen . . . . .	43
4.3.	Schema des Bonner Isotopenseparator . . . . .	45
4.4.	Messaufbauten I . . . . .	46
4.5.	Messaufbauten II . . . . .	48
6.1.	Kristallstruktur von monoklinem $\text{HfO}_2$ . . . . .	59

6.2. Schematischer Ablauf des Kreisprozesses bei der Herstellung dünner Schichten mit der ALCVD-Methode . . . . .	61
6.3. Messungen an neutronenaktivierten 100 nm dicken HfO <sub>2</sub> -Filmen aus [Stef07]	62
6.4. Tiefenprofile der Ionenimplantation in HfO <sub>2</sub> . . . . .	63
6.5. Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde <sup>181</sup> Hf in 100 nm HfO <sub>2</sub>	65
6.6. Temperaturverhalten nach Implantation der Sonde <sup>111</sup> In in 100 nm HfO <sub>2</sub>	67
6.7. Ionenimplantation in 100 nm-Schichten: Vergleich mit Pulverprobe . . . . .	69
6.8. Ionenimplantation: Vergleich <sup>181</sup> Ta und <sup>111</sup> Cd . . . . .	70
6.9. Ionenimplantation <sup>111</sup> Cd: Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	73
6.10. Ausheilmessungen an dünnen HfO <sub>2</sub> -Schichten: PAC-Spektren . . . . .	77
6.11. Ausheilmessungen an dünnen HfO <sub>2</sub> -Schichten: Fitparameter . . . . .	78
6.12. Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: PAC-Spektren .	80
6.13. Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: Fit-Parameter . .	81
6.14. Temperaturabhängige Messungen an dünnen Schichten: Sondenanteile in defektfreier Gitterumgebung . . . . .	83
7.1. Kristallstruktur von GaN . . . . .	90
7.2. Kristallstruktur von $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	92
7.3. Schema zur thermischen Oxidation . . . . .	95
7.4. SRIM-Simulation zur Ionenimplantation in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	98
7.5. Annealing von GaN . . . . .	99
7.6. Einseitig geöffnetes Quarzschiffchen zur Oxidation von GaN an Raumluft	99
7.7. Temperaturverteilung im zur Oxidation verwendeten Rohrfen . . . . .	100
7.8. Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>111</sup> Cd: Spektren . . . . .	102
7.9. Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>111</sup> Cd: Sondenanteile . . . . .	102
7.10. Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>111</sup> Cd: Reproduzierbarkeit . . . . .	105
7.11. Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>181</sup> Ta: Spektren . . . . .	106
7.12. Oxidationsverhalten von GaN mit <sup>181</sup> Ta: Sondenanteile . . . . .	108
7.13. Oxidation von GaN: $V_{zz}/(1-\gamma_\infty)$ auf Ga <sub>II</sub> -Plätzen in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	113
7.14. Änderung des Abstands nächster Nachbarn $\Delta R_{nn}$ gegen den Atomradius $R_{\text{Atom}}$ von Fremdatomen . . . . .	114
7.15. Oxidation von GaN: Verlauf der Sondenanteile . . . . .	116
7.16. Oxidation von GaN: Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	117
7.17. Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die Lagen der nächsten Ga-Nachbarn	119
7.18. Temperaturverhalten bei Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Spektren . . . . .	122
7.19. Temperaturverhalten bei Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fit-Parameter $f_i$ und $\nu_q$ . . . . .	123
7.20. Temperaturverhalten bei Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit <sup>181</sup> Ta . . . . .	127
7.21. Temperaturverhalten bei Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : $\nu_{\text{Ox}}$ . . . . .	129
7.22. Zur thermischen Gitterexpansion von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	130
7.23. Temperaturabhängigkeit des normierten Sondenanteils $f_{\text{Ox}}$ . . . . .	133
7.24. Temperaturabhängigkeit des normierten Sondenanteils $f_{\text{Ox}}$ : $df/dT$ . . . . .	134

7.25. Temperaturverhalten von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	136
7.26. Temperaturabhängige Messungen an Si-dotiertem oxidiertem GaN: PAC-Spektren . . . . .	139
7.27. Si-dotiertes und oxidiertes GaN: $\nu_{qOx}(T)$ . . . . .	141
7.28. Si-dotiertes und oxidiertes GaN: Relative Änderung von $V_{zz}$ . . . . .	141
7.29. Si-dotiertes Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Normierter Sondenanteil $f_{Ox}^*$ . . . . .	142
7.30. Si-dotiertes und oxidiertes GaN: Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	145
7.31. Schema zum Übergang eines freien Valenzbandloches in den gebundenen Zustand eines STH . . . . .	147
8.1. Kristallstruktur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	154
8.2. Al-O-Bindungslängen in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	155
8.3. Annealing von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Einfluss des Annealings . . . . .	161
8.4. Probe-Detektorgeometrie bei der Orientierungsmessung . . . . .	164
8.5. Orientierungsmessung zur Bestimmung der EFG-Richtung . . . . .	164
8.6. <sup>111</sup> Cd in Saphir - PAC-Ofen: Spektren . . . . .	165
8.7. <sup>111</sup> Cd in Saphir - PAC-Ofen: Fit-Parameter . . . . .	165
8.8. <sup>111</sup> Cd in Saphir - Kryostat: Spektren . . . . .	168
8.9. <sup>111</sup> Cd in Saphir - Kryostat: Fit-Parameter . . . . .	168
8.10. Messung von <sup>111m</sup> Cd( <sup>111</sup> Cd) in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	169
8.11. Verlauf von $\nu_{qOx}$ aus [Penn03] . . . . .	172
8.12. <sup>111</sup> Cd in Saphir: Temperaturverlauf von $\nu_{qOx}$ . . . . .	173
8.13. <sup>111</sup> Cd in Saphir: Temperaturverlauf von $HFI_{Def1}$ und $\delta_{Def1}$ . . . . .	175
8.14. Verlauf von $\nu_{qDef1}$ aus [Penn03] . . . . .	175
8.15. Modell zum Defekt $HFI_{Def2}$ . . . . .	178
8.16. <sup>111</sup> Cd in Saphir: Temperaturverlauf von $f_{Ox}$ . . . . .	179
8.17. <sup>111</sup> Cd in Saphir: Temperaturverlauf von $\Gamma_r$ . . . . .	181
8.18. Berechnung des EFG mit dem PCM in Anwesenheit eines O <sup>-</sup> . . . . .	184
8.19. Annealing von dotiertem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Spektren . . . . .	185
8.20. <sup>111</sup> Cd in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: 750 K und 900 K/875 K . . . . .	186
8.21. <sup>111</sup> Cd in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Kryostat (Übersicht) . . . . .	187
8.22. Verschiebung von R(t) bei der Chrom-dotierten Probe im Kryostaten . . . . .	189
8.23. <sup>111</sup> Cd in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: $V_{zz}$ der Sonden in $\nu_{qOx}$ . . . . .	192
8.24. <sup>111</sup> Cd in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Sondenanteil $f_{Ox}^*$ . . . . .	193
8.25. <sup>111</sup> Cd in Saphir mit zusätzlichen Dotierungen: Übergangsrate $\Gamma_r$ . . . . .	195
8.26. Übersicht über $\Gamma_r$ . . . . .	196
8.27. Korrelation von $c_m$ und $E_A$ in den Anpassungen an $f_{Ox}^*$ und $\Gamma_r$ . . . . .	199
A.1. 100 nm HfO <sub>2</sub> : PAC-Spektren nach Implantation von <sup>181</sup> Ta und <sup>111</sup> Cd . . . . .	207
A.2. <sup>181</sup> Ta in 100 nm HfO <sub>2</sub> : PAC-Spektren (Ofen) . . . . .	208
A.3. <sup>111</sup> Cd in 100 nm HfO <sub>2</sub> : PAC-Spektren (Ofen) . . . . .	209

A.4.	$^{111}\text{Cd}$ in 100 nm $\text{HfO}_2$ : Fit-Parameter (Ofen) . . . . .	210
A.5.	2,6 nm $\text{HfO}_2$ : Annealing . . . . .	211
A.6.	4,9 nm $\text{HfO}_2$ : Annealing . . . . .	212
A.7.	10 nm $\text{HfO}_2$ : Annealing . . . . .	213
A.8.	17 nm $\text{HfO}_2$ : Annealing . . . . .	214
A.9.	2,6 nm $\text{HfO}_2$ : Ofenmessungen . . . . .	215
A.10.	4,9 nm und 10 nm $\text{HfO}_2$ : Ofenmessungen / Parameter . . . . .	216
A.11.	10 nm $\text{HfO}_2$ : Ofenmessungen / Spektren . . . . .	217
B.1.	Oxidation von GaN mit $^{111}\text{Cd}$ : Fit-Parameter . . . . .	219
B.2.	Oxidation von GaN mit $^{111}\text{Cd}$ : PAC-Spektren . . . . .	220
B.3.	Oxidation von GaN mit $^{181}\text{Ta}$ : PAC-Spektren . . . . .	221
B.4.	Oxidation von GaN mit $^{181}\text{Ta}$ : Fit-Parameter . . . . .	222
B.5.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen aus Kap. 7.5.1 / PAC-Spektren . . . . .	223
B.6.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen aus Kap. 7.5.1 / Fit-Parameter . . . . .	224
B.7.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen aus Kap. 7.5.2 / PAC-Spektren . . . . .	225
B.8.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen aus Kap. 7.5.2 / PAC-Spektren . . . . .	226
B.9.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Kryostat- und Ofenmessungen aus Kap. 7.5.2 / Fit-Parameter . . . . .	227
B.10.	$^{181}\text{Ta}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	228
B.11.	$^{181}\text{Ta}$ in $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	229
B.12.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	230
B.13.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Kryostatmessungen / PAC-Spektren . . . . .	231
B.14.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	231
B.15.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	232
B.16.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Kryostatmessungen / PAC-Spektren . . . . .	233
B.17.	$^{111}\text{Cd}$ und Si ( $(10^{17} - 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ ) in GaN: Ofenmessungen / Fitparameter . . . . .	234
C.1.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	236
C.2.	$^{111}\text{Cd}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen / PAC-Spektren . . . . .	237
C.3.	$^{111}\text{Cd}$ und Chrom ( $10^{13}$ ) in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	238
C.4.	$^{111}\text{Cd}$ und Chrom ( $10^{14}$ ) in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	238
C.5.	$^{111}\text{Cd}$ und Chrom ( $10^{13}$ ) in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	239
C.6.	$^{111}\text{Cd}$ und Chrom ( $10^{14}$ ) in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	240
C.7.	$^{111}\text{Cd}$ und Chrom in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen . . . . .	241
C.8.	$^{111}\text{Cd}$ und Magnesium in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Kryostatmessungen . . . . .	242
C.9.	$^{111}\text{Cd}$ und Magnesium in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	242
C.10.	$^{111}\text{Cd}$ und Magnesium in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	243
C.11.	$^{111}\text{Cd}$ und Phosphor in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	244
C.12.	$^{111}\text{Cd}$ und Silizium in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / Fit-Parameter . . . . .	244
C.13.	$^{111}\text{Cd}$ und Phosphor in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	245
C.14.	$^{111}\text{Cd}$ und Silizium in $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ofenmessungen / PAC-Spektren . . . . .	246

---

# Tabellenverzeichnis

---

6.1. Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften von monoklinem Hafniumdioxid . . . . .	59
6.2. Daten zur Ionenimplantation in HfO <sub>2</sub> . . . . .	63
6.3. $\nu_q$ in Abhängigkeit der Schichtdicken . . . . .	84
7.1. Einige Eigenschaften von GaN und Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	92
7.2. Zeitbereiche der Oxidation bei Messungen an der Sonde <sup>181</sup> Ta . . . . .	109
7.3. Übersicht über die Quadrupolwechselwirkungsparameter in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei Raumtemperatur . . . . .	112
7.4. Ionische EFG der nicht-äquivalenten Gitterplätze in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	113
7.5. Fitparameter einer $T^{3/2}$ - und einer linearen Abhängigkeit von $\nu_{Ox}(T)$ . . . . .	129
7.6. Anpassung an $f_{Ox}^*$ mit modifizierten Fermifunktionen (Gln. 7.8 und 7.9) . . . . .	133
7.7. Anpassung an $f_{Ox}^*$ mit Gaußschen Fehlerfunktionen . . . . .	133
7.8. Temperaturverhalten von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fitparameter der Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	137
7.9. Charakteristika der verwendeten Si-dotierten GaN Proben . . . . .	140
7.10. Fitparameter an $\nu_{q\ Ox}(T)$ . . . . .	141
7.11. Anpassung an die normierten Sondenanteile $f_{Ox}^*$ . . . . .	143
7.12. Anpassung an $f_{Ox}^*$ mit Gaußschen Fehlerfunktionen . . . . .	143
7.13. Temperaturverhalten von Si-dotiertem Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fitparameter der Relaxationsrate $\Gamma_r$ . . . . .	143
8.1. Einige Eigenschaften von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	154
8.2. Daten zur Ionenimplantation in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	160
8.3. Wechselwirkungen von <sup>111</sup> Cd und <sup>111m</sup> Cd( <sup>111</sup> Cd) in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Literaturübersicht und Vergleich . . . . .	171
8.4. Dotierungen: Verweis auf die Darstellungen der PAC-Spektren und der Fit-Parameter . . . . .	185
8.5. Auswertung der Temperaturverläufe bei dotiertem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	194
8.6. $\Gamma_r$ bei zusätzlicher Dotierung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	199



---

# Literaturverzeichnis

---

- [Aari99] **J. Aarik et al.:** *Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films.* Thin Solid Films 340, S. 110–116 (1999). DOI:10.1016/S0040-6090(98)01356-X. (Referenz auf Seite 60.)
- [Abra53] **A. Abragam und R. V. Pound:** *Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations.* Phys. Rev. 92, S. 943–962 (1953). DOI:10.1103/PHYSREV.92.943. (Referenz auf Seite 35.)
- [Acht93] **N. Achtziger und W. Witthuhn:** *Perturbed-angular-correlation spectroscopy of the fluctuating hyperfine interaction at Cd-donor pairs in silicon: An approach to electronic transitions at impurities in semiconductors.* Phys. Rev. B 47, S. 6990–7004 (1993). DOI:10.1103/PHYSREVB.47.6990. (Referenzen auf Seiten 26 und 27.)
- [Aep51] **H. Aeppli et al.:** *Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlation in Cd<sup>111</sup>.* Phys. Rev. 82, S. 550 (1951). DOI:10.1103/PHYSREV.82.550. (Referenz auf Seite 19.)
- [Afan04] **V. V. Afanas'ev und A. Stesmans:** *Stable trapping of electrons and holes in deposited insulating oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub>.* J. Appl. Phys. 95, S. 2518–2526 (2004). DOI:10.1063/1.1641521. (Referenz auf Seite 61.)
- [Ahma96] **J. Åhman, G. Svensson und J. Albertsson:** *A Reinvestigation of β-Gallium Oxide.* Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 52, S. 1336–1338 (1996). DOI:10.1107/S0108270195016404. (Referenzen auf Seiten 91, 92, 113, 119 und 147.)
- [Alon08] **R. E. Alonso et al.:** *Ab initio study of structural and electronic properties and hyperfine interactions at the Ta nucleus in Ta-doped monoclinic HfO<sub>2</sub>.* Phys. Rev. B 78, S. 165206 (2008). DOI:10.1103/PHYSREVB.78.165206. (Referenzen auf Seiten 68 und 71.)
- [Alve99] **E. Alves et al.:** *Annealing behavior and lattice site location of Hf implanted GaN.* Materials Science and Engineering: B 59, S. 207 – 210 (1999). DOI:10.1016/S0921-5107(98)00392-4. (Referenzen auf Seiten 109 und 110.)
- [Amba98] **O. Ambacher:** *Growth and applications of Group III-nitrides.* J. Phys. D: Appl. Phys. 31, S. 2653 (1998). DOI:10.1088/0022-3727/31/20/001. (Referenz auf Seite 94.)
- [Aram12] **J. A. Aramburu et al.:** *Internal electric fields and color shift in Cr<sup>3+</sup>-based gemstones.* Phys. Rev. B 85, S. 245118 (2012). DOI:10.1103/PHYSREVB.85.245118. (Referenz auf Seite 158.)
- [Aren80] **A. R. Arends et al.:** *Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments.* Hyperfine Interact. 8, S. 191–213 (1980). DOI:10.1007/BF01026869. (Referenz auf Seite 53.)

- [Aren10] **M. Arenz:** *Aufbau und Test eines Hochtemperaturmessofens für  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen.* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2010). (Referenzen auf Seiten 47 und 48.)
- [Arno09] **S. P. Arnold et al.:** *Design and performance of a simple, room-temperature  $Ga_2O_3$  nanowire gas sensor.* Appl. Phys. Lett. 95, 103102 (2009). DOI:10.1063/1.3223617. (Referenz auf Seite 93.)
- [Assm85] **M. Aßmann:** *Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell.* Staatsexamensarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn (1985). (Referenzen auf Seiten 56 und 113.)
- [Atki03] **K. Atkinson et al.:** *Accommodation of impurities in  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Cr_2O_3$  and  $\alpha-Fe_2O_3$ .* J. Eur. Ceram. Soc. 23, S. 3059–3070 (2003). DOI:10.1016/S0955-2219(03)00101-8. (Referenz auf Seite 178.)
- [Ayal94] **A. Ayala, R. Alonso und A. López-García:** *Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at  $^{181}Ta$  in  $HfO_2$ .* Phys. Rev. B 50, S. 3547–3552 (1994). DOI:10.1103/PHYSREVB.50.3547. (Referenzen auf Seiten 57 und 68.)
- [Balo77] **M. Balog et al.:** *Chemical Vapor Deposition and Characterization of  $HfO_2$  films from organo-Hafnium Compounds.* Thin Solid Films 41, S. 247–259 (1977). DOI:10.1016/0040-6090(77)90312-1. (Referenz auf Seite 59.)
- [Bart99] **J. Bartels et al.:** *Incorporation of the transition metal  $Hf$  into  $GaN$ .* Hyperfine Interact. 120-121, S. 397–402 (1999). 10.1023/A:1017080902893. (Referenzen auf Seiten 108, 109 und 111.)
- [Batu07] **A. S. Baturin et al.:** *Atomic force microscopy study of the degradation mechanism of ultrathin  $HfO_2$  layers on silicon during vacuum annealing.* J. Surf. Investig.-X-Ra. 1, S. 84–89 (2007). DOI:10.1134/S102745100701017X. (Referenz auf Seite 85.)
- [Baud87] **A. Baudry und P. Boyer:** *Approximation of the Blume's stochastic model by asymptotic models for PAC relaxation analysis.* Hyperfine Interact. 35, S. 803–806 (1987). DOI:10.1007/BF02394496. (Referenz auf Seite 23.)
- [Bave72] **U. Bäverstam et al.:** *After-effects in the decay of  $^{75}As$  and  $^{197m}Hg$ .* Nucl. Phys. A 186, S. 500 – 512 (1972). DOI:10.1016/0375-9474(72)90980-3. (Referenz auf Seite 35.)
- [Bier80] **J. P. Biersack und L. G. Haggmark:** *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets.* Nucl. Instrum. Meth. 174, S. 257–269 (1980). DOI:10.1016/0029-554X(80)90440-1. (Referenzen auf Seiten 45, 63 und 160.)
- [Bine99] **L. Binet et al.:** *Electron magnetic resonance and optical properties of  $Ga_{2-2x}In_{2x}O_3$  solid solutions.* J. Phys. Chem. Solids 60, S. 1755 – 1762 (1999). DOI:10.1016/S0022-3697(99)00021-9. (Referenzen auf Seiten 93, 120 und 132.)
- [Blac09] **J. Blachot:** *Nuclear Data Sheets for  $A = 111$ .* Nuclear Data Sheets 110, S. 1239 – 1407 (2009). DOI:10.1016/J.NDS.2009.04.002. (Referenzen auf Seiten 40, 41 und 167.)
- [Blan05] **M. A. Blanco et al.:** *Energetics and migration of point defects in  $Ga_2O_3$ .* Phys. Rev. B 72, S. 184103 (2005). DOI:10.1103/PHYSREVB.72.184103. (Referenzen auf Seiten 93, 111, 113, 114 und 149.)

- [Blum68] **M. Blume**: *Stochastic Theory of Line Shape: Generalization of the Kubo-Anderson Model*. Phys. Rev. 174, S. 351–358 (1968). DOI:10.1103/PHYSREV.174.351. (Referenzen auf Seiten 19, 20 und 21.)
- [Bohr07] **F. Bohra, B. Jiang und J.-M. Zuo**: *Textured crystallization of ultrathin hafnium oxide films on silicon substrate*. Appl. Phys. Lett. 90, 161917 (2007). DOI:10.1063/1.2724925. (Referenzen auf Seiten 60 und 85.)
- [Bouc60] **R. Bouchez und P. Depommier**: *Orbital electron capture by the nucleus*. Rep. Prog. Phys. 23, S. 395 (1960). DOI:10.1088/0034-4885/23/1/308. (Referenz auf Seite 29.)
- [Bren09] **J. Brendt et al.**: *An in situ XAS investigation of the kinetics of the ammonolysis of  $Ga_2O_3$  and the oxidation of GaN*. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, S. 3127–3137 (2009). DOI:10.1039/B901819K. (Referenzen auf Seiten 94, 95 und 96.)
- [Broy53] **C. D. Broyles, D. A. Thomas und S. K. Haynes**: *The Measurement and Interpretation of the K Auger Intensities of  $Sn^{113}$ ,  $Cs^{137}$ , and  $Au^{198}$* . Phys. Rev. 89, S. 715–724 (1953). DOI:10.1103/PHYSREV.89.715. (Referenz auf Seite 30.)
- [Butz73] **T. Butz**: *The electric field gradient at tantalum in yttrium*. Phys. Lett. A 46, S. 231 – 233 (1973). DOI:10.1016/0375-9601(73)90149-7. (Referenz auf Seite 55.)
- [Butz89] **T. Butz**: *Analytic perturbation functions for static interactions in Perturbed Angular Correlations of  $\gamma$ -Rays*. Hyperfine Interact. 52, S. 189–228 (1989). DOI:10.1007/BF02651311. (Referenzen auf Seiten 3 und 15.)
- [Cara88] **M. C. Caracoche et al.**: *Hyperfine interaction of  $ZrO_2$  - Tetragonal phase*. Hyperfine Interact. 39, S. 117–121 (1988). DOI:10.1007/BF02394445. (Referenz auf Seite 60.)
- [Casa05] **R. A. Casali und M. de los A. Caravaca**: *Theoretical study of hyperfine interactions at the Ta site in Hafnia polymorphs*. Solid State Commun. 134, S. 413 – 418 (2005). DOI:10.1016/J.SSC.2005.02.002. (Referenzen auf Seiten 68 und 71.)
- [Chai10] **C. Chain, R. Quille und A. Pasquevich**: *Ball milling induced solid-state reactions in the  $La_2O_3$ - $HfO_2$  ceramic system*. J. Alloys Compd. 495, S. 524 – 526 (2010). DOI:10.1016/J.JALLCOM.2009.10.130. (Referenz auf Seite 85.)
- [Cho06] **D.-Y. Cho et al.**: *Bond nature of oxygen-deficient  $HfO_2/Si(100)$  film*. Appl. Phys. Lett. 89, 253510 (2006). DOI:10.1063/1.2410214. (Referenz auf Seite 58.)
- [Choi11] **J. Choi, Y. Mao und J. Chang**: *Development of hafnium based high-k materials - A review*. Materials Science and Engineering: R: Reports 72, S. 97 – 136 (2011). DOI:10.1016/J.MSER.2010.12.001. (Referenzen auf Seiten 58 und 59.)
- [Cisn10] **M. C. Cisneros-Morales und C. R. Aita**: *The effect of nanocrystallite size in monoclinic  $HfO_2$  films on lattice expansion and near-edge optical absorption*. Appl. Phys. Lett. 96, 191904 (2010). DOI:10.1063/1.3428965. (Referenzen auf Seiten 78 und 84.)
- [Cojo10] **P. Cojocar**: *Aufbau und Test einer Regelung des Hochtemperaturmessofens für  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen*. Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2010). (Referenz auf Seite 48.)

- [Cox71] **R. Cox:** *Electron spin resonance studies of holes trapped at Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> and cation vacancies in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Solid State Commun. 9, S. 1989 – 1992 (1971). DOI:10.1016/0038-1098(71)90597-7. (Referenzen auf Seiten 157 und 159.)
- [Darr07] **G. Darriba et al.:** *Electric field gradients at <sup>181</sup>Ta sites in HfO<sub>x</sub>.* Physica B 389, S. 185–188 (2007). DOI:10.1016/J.PHYSB.2006.07.053. (Referenz auf Seite 74.)
- [Darr12] **G. N. Darriba et al.:** *Site localization of Cd impurities in sapphire.* Phys. Rev. B 86, S. 075203 (2012). DOI:10.1103/PHYSREVB.86.075203. (Referenzen auf Seiten 120, 155, 158, 162, 170, 171, 177, 180, 184 und 200.)
- [Datt81] **S. Dattagupta:** *Study of time-dependent hyperfine interactions by PAC, Mössbauer effect,  $\mu$ SR and NMR: A review of stochastic models.* Hyperfine Interact. 11, S. 77–126 (1981). DOI:10.1007/BF01026470. (Referenzen auf Seiten 10 und 19.)
- [Dele95] **C. Delerue et al.:** *Auger and Coulomb Charging Effects in Semiconductor Nanocrystallites.* Phys. Rev. Lett. 75, S. 2228–2231 (1995). DOI:10.1103/PHYSREVLETT.75.2228. (Referenz auf Seite 31.)
- [Devr01] **J. T. Devreese et al.:** *Theory of bound polarons in oxide compounds.* Phys. Rev. B 63, S. 184304 (2001). DOI:10.1103/PHYSREVB.63.184304. (Referenz auf Seite 157.)
- [Dres02] **M. Drescher et al.:** *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy.* Nature 419, S. 803–807 (2002). DOI:10.1038/NATURE01143. (Referenz auf Seite 30.)
- [Duru61] **J. Durup und R. L. Platzman:** *Role of the Auger effect in the displacement of atoms in solids by ionizing radiation.* Discuss. Faraday Soc. 31, S. 156–166 (1961). DOI:10.1039/DF9613100156. (Referenz auf Seite 30.)
- [Evan55] **R. D. Evans:** *The Atomic Nucleus.* 1. Aufl. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1955). (Referenz auf Seite 29.)
- [Even90] **W. E. Evenson et al.:** *PAC analysis of defect motion by Blume's stochastic model for  $I=5/2$  electric quadrupole interactions.* Hyperfine Interact. 62, S. 283–300 (1990). DOI:10.1007/BF02397709. (Referenzen auf Seiten 23, 24 und 25.)
- [Feio69] **F. D. Feiock und W. R. Johnson:** *Atomic Susceptibilities and Shielding Factors.* Phys. Rev. 187, S. 39–50 (1969). DOI:10.1103/PHYSREV.187.39. (Referenz auf Seite 55.)
- [Fisc08] **D. Fischer und A. Kersch:** *The effect of dopants on the dielectric constant of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> from first principles.* Appl. Phys. Lett. 92, 012908 (2008). DOI:10.1063/1.2828696. (Referenzen auf Seiten 60 und 85.)
- [Flei93] **M. Fleischer und H. Meixner:** *Electron mobility in single- and polycrystalline Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* J. Appl. Phys. 74, S. 300–305 (1993). DOI:10.1063/1.354107. (Referenz auf Seite 92.)
- [Fluc08] **C. Fluchter et al.:** *Evolution of chemical states within the HfO<sub>2</sub>/Si(1 0 0) interface upon annealing, prepared by direct electron beam evaporation.* Surf. Sci. 602, S. 2623–2627 (2008). DOI:10.1016/J.SUSC.2008.05.039. (Referenz auf Seite 86.)
- [Fork73] **M. Forker:** *The problematic of the derivation of the electric fieldgradient asymmetry parameter from TDPAC measurements or Mössbauer spectroscopy in imperfect crystal lattices.* Nucl. Instrum. Meth. 106, S. 121–126 (1973). DOI:10.1016/0029-554X(73)90054-2. (Referenzen auf Seiten 13 und 17.)

- [Fork93] **M. Forker et al.:** *A furnace for high temperature perturbed angular correlation measurements.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 327, S. 456–462 (1993). DOI:10.1016/0168-9002(93)90711-P. (Referenz auf Seite 47.)
- [Fork08] **M. Forker et al.:** *Structure, phase transformations, and defects of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles studied by <sup>181</sup>Ta and <sup>181</sup>Cd perturbed angular correlations, <sup>1</sup>H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction.* Phys. Rev. B 77, 054108 (2008). DOI:10.1103/PHYSREVB.77.054108. (Referenzen auf Seiten 57, 69, 70 und 71.)
- [Fost02] **A. S. Foster et al.:** *Vacancy and interstitial defects in hafnia.* Phys. Rev. B 65, S. 174117 (2002). DOI:10.1103/PHYSREVB.65.174117. (Referenzen auf Seiten 72 und 76.)
- [Frau51] **H. Frauenfelder:** *Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlation.* Phys. Rev. 82, S. 549–550 (1951). DOI:10.1103/PHYSREV.82.549.2. (Referenz auf Seite 19.)
- [Frau53] **H. Frauenfelder:** *Angular Correlation of Nuclear Radiation.* Annu. Rev. Nucl. Sci. 2, S. 129–162 (1953). DOI:10.1146/ANNUREV.NS.02.120153.001021. (Referenz auf Seite 29.)
- [Frau65] **H. Frauenfelder und R. M. Steffen:** *Angular Distribution of Nuclear Radiation.* In **K. Siegbahn**, Hrsg., *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Bd. 2, Kap. Angular Correlations, S. 997–1198 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965). (Referenzen auf Seiten 3, 7, 30 und 31.)
- [Fren90] **R. H. French:** *Electronic Band Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with Comparison to Alon and AlN.* J. Am. Ceram. Soc. 73, S. 477–489 (1990). DOI:10.1111/J.1151-2916.1990.TB06541.X. (Referenzen auf Seiten 154, 156 und 157.)
- [Frie00] **P. Friedsam:** *Anorganische nichtmetallische Festkörper ohne Translationssymmetrie untersucht mit der Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation.* Dissertation, Universität Bonn (2000). (Referenz auf Seite 150.)
- [Gell60] **S. Geller:** *Crystal Structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* The Journal of Chemical Physics 33, S. 676–684 (1960). DOI:10.1063/1.1731237. (Referenz auf Seite 91.)
- [Gerd69] **Gerdau et al.:** *Quadrupole Interaction of <sup>181</sup>Ta in Hf compounds.* Proc. R. Soc. London, Ser. A 311, S. 197–206 (1969). DOI:10.1098/RSPA.1969.0114. (Referenzen auf Seiten 12 und 13.)
- [Germ10] **V. Germic:** *Vorzeichenbestimmung des elektrischen Feldgradienten in Halbleitern mit Wurtzitstruktur.* Diplomarbeit, HISKP, Universität Bonn (2010). (Referenz auf Seite 110.)
- [Gonz06] **R. González et al.:** *Equilibrium and nonequilibrium distribution of aliovalent light-impurity ions in simple oxides.* Phys. Rev. B 74, S. 014102 (2006). DOI:10.1103/PHYSREVB.74.014102. (Referenz auf Seite 159.)
- [Govi06] **R. Govindaraj, C. S. Sundar und R. Kesavamoorthy:** *Atomic scale study of oxidation of hafnium: Formation of hafnium core and oxide shell.* J. Appl. Phys. 100, 084318 (2006). DOI:10.1063/1.2360148. (Referenzen auf Seiten 57 und 74.)
- [Grif08] **G. B. Griffin et al.:** *Auger recombination dynamics in clusters.* Chem. Phys. 350, S. 69 – 74 (2008). DOI:10.1016/J.CHEMPHYS.2007.12.005. (Referenz auf Seite 31.)

- [Grun00] **M. Gründel et al.:** *Influence of the temperature and the ionisation potential on the hyperfine interaction of  $^{111}\text{Cd}$  ions in gaseous radioactive indium-halides.* Hyperfine Interact. 128, S. 443–452 (2000). DOI:10.1023/A:1012620707630. 10.1023/A:1012620707630. (Referenz auf Seite 31.)
- [Guic08] **A. R. Guichard et al.:** *Temperature-dependent Auger recombination dynamics in luminescent silicon nanowires.* Phys. Rev. B 78, S. 235422 (2008). DOI:10.1103/PHYSREVB.78.235422. (Referenz auf Seite 31.)
- [Haak07] **M. Haaks, R. Valentini und R. Vianden:** *First test of LSO scintillators for Positron Lifetime Spectroscopy.* Phys. Status Solidi C 4, S. 4036–4039 (2007). DOI:10.1002/PSSC.200675869. (Referenz auf Seite 44.)
- [Haas73] **H. Haas und D. A. Shirley:** *Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed angular correlations.* J. Chem. Phys. 58, S. 3339–3355 (1973). DOI:10.1063/1.1679661. (Referenzen auf Seiten 30 und 86.)
- [Habe96] **S. Habenicht et al.:** *PAC-studies of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ : electronic defect relaxation following the  $^{111}\text{In}(EC)^{111}\text{Cd}$ -decay.* Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 101, S. 187–196 (1996). DOI:10.1007/s002570050199. (Referenzen auf Seiten 20, 31, 120, 146, 177 und 178.)
- [Habe99] **S. Habenicht et al.:** *Doping of sapphire single crystals with  $^{111}\text{In}$  and  $^{111}\text{Cd}$  detected by perturbed angular correlation.* Hyperfine Interact. 120-121, S. 445–448 (1999). DOI:10.1023/A:1017049523366. (Referenzen auf Seiten 20, 162, 170 und 171.)
- [Hajn99] **Z. Hajnal et al.:** *Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .* J. Appl. Phys. 86, S. 3792–3796 (1999). DOI:10.1063/1.371289. (Referenzen auf Seiten 93, 119 und 120.)
- [Hann85] **R. E. Hann, P. R. Suitch und J. L. Pentecost:** *Monoclinic Crystal Structures of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  Refined from X-Ray Powder Diffraction Data.* J. Am. Ceram. Soc. 68, S. C285 (1985). DOI:10.1111/J.1151-2916.1985.TB11534.X. (Referenzen auf Seiten 58 und 59.)
- [Harw78] **T. Harwig, F. Kellendonk und S. Slappendel:** *The ultraviolet luminescence of  $\beta$ -galliumsesquioxide.* J. Phys. Chem. Solids 39, S. 675 – 680 (1978). DOI:10.1016/0022-3697(78)90183-X. (Referenz auf Seite 144.)
- [He06] **H. He et al.:** *First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in its monoclinic and hexagonal phases.* Phys. Rev. B 74, S. 195123 (2006). DOI:10.1103/PHYSREVB.74.195123. (Referenz auf Seite 91.)
- [Hick08] **Hicks et al.:** *45nm Transistor Reliability.* Intel Technology Journal 12, S. 131–144 ([http://download.intel.com/technology/itj/2008/v12i2/6--reliability/6--45nm\\_Transistor\\_Reliability.pdf](http://download.intel.com/technology/itj/2008/v12i2/6--reliability/6--45nm_Transistor_Reliability.pdf): verfügbar am 09.02.2013, 10:10) (2008). (Referenz auf Seite 57.)
- [Hosk64] **R. H. Hoskins und B. H. Soffer:** *Observation of  $\text{Cr}^{4+}$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .* Phys. Rev. 133, S. A490–A493 (1964). DOI:10.1103/PHYSREV.133.A490. (Referenz auf Seite 159.)
- [Hu11] **C.-C. Hu, Y.-L. Lee und H. Teng:** *Influence of Indium Doping on the Activity of Gallium Oxynitride for Water Splitting under Visible Light Irradiation.* The Journal of Physical Chemistry C 115, S. 2805–2811 (2011). DOI:10.1021/JP1105983. (Referenz auf Seite 119.)

- [Inou94] **M. Inoue et al.:** *Thermal stability of phosphorus-modified alumina prepared by the glycothermal method.* J. Mater. Sci. Lett. 13, S. 787–789 (1994). DOI:10.1007/BF00271321. (Referenz auf Seite 159.)
- [Irms11] **K. Irmscher et al.:** *Electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method.* J. Appl. Phys. 110, 063720 (2011). DOI:10.1063/1.3642962. (Referenzen auf Seiten 93 und 137.)
- [Iway11] **K. Iwaya et al.:** *Atomically resolved silicon donor states of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Appl. Phys. Lett. 98, 142116 (2011). DOI:10.1063/1.3578195. (Referenzen auf Seiten 93 und 138.)
- [Jack02] **J. Jackson:** *Klassische Elektrodynamik.* 3., überarbeitete Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2002). (Referenz auf Seite 5.)
- [Karr11] **C. Karrasch:** *Kristallgitterschäden durch hohe elektrische Stromdichten im III-V-Halbleiter Galliumnitrid.* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2011). (Referenz auf Seite 110.)
- [Kauf79] **E. N. Kaufmann und R. J. Vianden:** *The electric field gradient in noncubic metals.* Rev. Mod. Phys. 51, S. 161–214 (1979). DOI:10.1103/REVMODPHYS.51.161. (Referenzen auf Seiten 55 und 128.)
- [Kepp81] **W. Keppner et al.:** *Temperature dependence of the electric field gradient at <sup>111</sup>Cd in Ga- and Bi-metal.* Hyperfine Interact. 9, S. 293–296 (1981). DOI:10.1007/BF01020934. (Referenz auf Seite 120.)
- [Kess11] **P. Kessler, K. Lorenz und R. Vianden:** *Implanted Impurities in Wide Band Gap Semiconductors.* Def. Diff. Forum 311, S. 167–179 (2011). DOI:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/DDF.311.167. (Referenzen auf Seiten 92, 98, 101, 110 und 111.)
- [Kest89] **J. Kesten:** *The electric field gradient of <sup>111</sup>Cd in an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal.* Hyperfine Interact. 52, S. 17–27 (1989). DOI:10.1007/BF02609560. 10.1007/BF02609560. (Referenzen auf Seiten 162, 170, 171 und 176.)
- [King98] **S. W. King et al.:** *Cleaning of AlN and GaN surfaces.* J. Appl. Phys. 84, S. 5248–5260 (1998). DOI:10.1063/1.368814. (Referenz auf Seite 98.)
- [Klaf80] **R. W. Klaffky et al.:** *Radiation-induced conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Experiment and theory.* Phys. Rev. B 21, S. 3610–3634 (1980). DOI:10.1103/PHYSREVB.21.3610. (Referenz auf Seite 159.)
- [Koch92] **H. Koch:** *Defekt-Frematom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium.* Dissertation, Universität Bonn (1992). (Referenzen auf Seiten 42 und 43.)
- [Kohn99] **W. Kohn:** *Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals.* Rev. Mod. Phys. 71, S. 1253–1266 (1999). DOI:10.1103/REVMODPHYS.71.1253. (Referenz auf Seite 56.)
- [Kole01] **D. Koleske et al.:** *GaN decomposition in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at MOVPE temperatures and pressures.* J. Cryst. Growth 223, S. 466 – 483 (2001). DOI:10.1016/S0022-0248(01)00617-0. (Referenz auf Seite 94.)

- [Kond08] **S. Kondo, K. Tateishi und N. Ishizawa:** *Structural Evolution of Corundum at High Temperatures*. Jpn. J. Appl. Phys. 47, S. 616–619 (2008). DOI:10.1143/JJAP.47.616. (Referenzen auf Seiten 155, 173 und 174.)
- [Kuem05] **H. J. Kümmerer und G. Denninger:** *The oxygen vacancy in  $Ga_2O_3$ : a double resonance investigation*. Magn. Reson. Chem. 43, S. 145–152 (2005). DOI:10.1002/MRC.1682. (Referenzen auf Seiten 93 und 120.)
- [Land87] **P. T. Landsberg:** *The band-band Auger effect in semiconductors*. Solid-State Electron. 30, S. 1107 – 1115 (1987). DOI:10.1016/0038-1101(87)90074-8. (Referenz auf Seite 31.)
- [Lee08] **C.-K. Lee et al.:** *First-principles study on doping and phase stability of  $HfO_2$* . Phys. Rev. B 78, 012102 (2008). DOI:10.1103/PHYSREVB.78.012102. (Referenzen auf Seiten 60 und 85.)
- [Lee78] **K. H. Lee und J. J. H. Crawford:** *Additive coloration of sapphire*. Appl. Phys. Lett. 33, S. 273–275 (1978). DOI:10.1063/1.90362. (Referenz auf Seite 155.)
- [Lil1] **F. M. Li et al.:** *High- $k$  ( $k = 30$ ) amorphous hafnium oxide films from high rate room temperature deposition*. Appl. Phys. Lett. 98, 252903 (2011). DOI:10.1063/1.3601487. (Referenz auf Seite 57.)
- [Lohs04] **A. Lohstroh et al.:** *Electronic Relaxation in Indium Oxide Films Studied with Perturbed Angular Correlations*. Hyperfine Interact. 159, S. 35–42 (2004). DOI:10.1007/s10751-005-9078-3. (Referenzen auf Seiten 20, 120, 177 und 178.)
- [Lope12] **I. n. López et al.:** *In-Doped Gallium Oxide Micro- and Nanostructures: Morphology, Structure, and Luminescence Properties*. The Journal of Physical Chemistry C 116, S. 3935–3943 (2012). DOI:10.1021/JP210233P. (Referenz auf Seite 93.)
- [Lore02] **K. Lorenz:** *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden*. Dissertation, Universität Bonn (2002). (Referenzen auf Seiten 54, 108, 110 und 111.)
- [Lore07] **K. Lorenz et al.:** *Temperature dependence of the electric field gradient in GaN measured with the PAC-probe  $^{181}Hf$* . Hyperfine Interact. 177, S. 89–95 (2007). DOI:10.1007/s10751-008-9708-7. (Referenz auf Seite 110.)
- [Lore67] **M. Lorenz, J. Woods und R. Gambino:** *Some electrical properties of the semiconductor  $\beta$ - $Ga_2O_3$* . J. Phys. Chem. Solids 28, S. 403 – 404 (1967). DOI:10.1016/0022-3697(67)90305-8. (Referenz auf Seite 93.)
- [Love12] **T. C. Lovejoy et al.:** *Band bending and surface defects in  $\beta$ - $Ga_2O_3$* . Appl. Phys. Lett. 100, 181602 (2012). DOI:10.1063/1.4711014. (Referenz auf Seite 93.)
- [Luch03] **M. Lucht et al.:** *Precise measurement of the lattice parameters of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  in the temperature range 4.5-250 K using the Mössbauer wavelength standard*. J. Appl. Crystallogr. 36, S. 1075–1081 (2003). DOI:10.1107/S0021889803011051. (Referenzen auf Seiten 153, 154, 155, 173 und 174.)
- [Lupa96] **D. Lupascu et al.:** *Relaxation of electronic defects in pure and doped  $La_2O_3$  observed by perturbed angular correlations*. Phys. Rev. B 54, S. 871–883 (1996). DOI:10.1103/PHYSREVB.54.871. (Referenzen auf Seiten 20, 31, 34, 146, 180 und 181.)

- [Lupa95] **D. C. Lupascu**: *Elektrische Feldgradienten in reinen und dotierten Seltenen-Erd-Sesquioxiden an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$* . Dissertation, Universität Göttingen (1995). (Referenzen auf Seiten 20, 31, 32, 137, 146 und 181.)
- [Luth98] **J. Luthin et al.**: *Electric-quadrupole interactions at  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  : A perturbed angular correlation study*. Phys. Rev. B 57, S. 15272–15281 (1998). DOI:10.1103/PHYSREVB.57.15272. (Referenzen auf Seiten 58, 69, 71, 73 und 146.)
- [Macr06] **C. F. Macrae et al.**: *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography 39, S. 453–457 (2006). DOI:10.1107/S002188980600731X. (Referenz auf Seite 247.)
- [Magi06] **J. Magill, G. Pfennig und J. Galy**: *Karlsruher Nuklidkarte - Karlsruhe Chart of the Nuclides - 7th edition*. 7. Aufl. (OPCE (Office des Publications Officielles des Communautés Européenne), 2006). (Referenzen auf Seiten 75 und 76.)
- [Mano02] **R. R. Manory et al.**: *Growth and structure control of  $\text{HfO}_{2-x}$  films with cubic and tetragonal structures obtained by ion beam assisted deposition*. J. Vac. Sci. Technol., A 20, S. 549–554 (2002). DOI:10.1116/1.1453453. (Referenz auf Seite 60.)
- [Mare66] **M. Marezio**: *Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths*. Acta Crystallogr. 20, S. 723–728 (1966). DOI:10.1107/S0365110X66001749. (Referenz auf Seite 178.)
- [Mart09] **M. Martin et al.**: *Thermodynamics, structure and kinetics in the system Ga-O-N*. Prog. Solid State Chem. 37, S. 132 – 152 (2009). DOI:10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2009.11.005. (Referenzen auf Seiten 94 und 95.)
- [Marx90] **G. Marx**: *Aufbau und Test einer Kurzzeit-Temper-Anlage*. Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (1990). (Referenz auf Seite 47.)
- [Mass87] **H. Z. Massoud und J. D. Plummer**: *Analytical relationship for the oxidation of silicon in dry oxygen in the thin-film regime*. J. Appl. Phys. 62, S. 3416–3423 (1987). DOI:10.1063/1.339305. (Referenz auf Seite 96.)
- [Mass85a] **H. Z. Massoud, J. D. Plummer und E. A. Irene**: *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime I. Experimental results*. J. Electrochem. Soc. 132, S. 2685–2693 (1985). DOI:10.1149/1.2113648. (Referenz auf Seite 96.)
- [Mass85b] **H. Z. Massoud, J. D. Plummer und E. A. Irene**: *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime II. Physical Mechanisms*. J. Electrochem. Soc. 132, S. 2693–2700 (1985). DOI:10.1149/1.2113649. (Referenz auf Seite 96.)
- [Maye84] **T. Mayer-Kuckuk**: *Kernphysik*. 4., neubearbeitete und erweiterte Aufl. (B. G. Teubner, Stuttgart, 1984). (Referenzen auf Seiten 5 und 75.)
- [Mich12] **M. Michling und D. Schmeißer**: *Resonant Photoemission at the  $\text{O}1s$  threshold to characterize  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals*. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 34, S. 012002 (2012). DOI:10.1088/1757-899X/34/1/012002. (Referenz auf Seite 91.)
- [Midg05] **S. Midgley**: *Measurements of the X-ray linear attenuation coefficient for low atomic number materials at energies 32-66 and 140 keV*. Radiat. Phys. Chem. 72, S. 525 – 535 (2005). DOI:10.1016/J.RADPHYSHEM.2004.02.001. (Referenz auf Seite 54.)

- [Mina05] **T. Minami**: *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. Semiconductor Science and Technology 20, S. S35–S44 (2005). (Referenz auf Seite 1.)
- [Modr06] **M. Modreanu et al.**: *Investigation of thermal annealing effects on microstructural and optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films*. Appl. Surf. Sci. 253, S. 328–334 (2006). DOI:10.1016/J.APSUSC.2006.06.005. (Referenz auf Seite 60.)
- [Moha11] **M. Mohamed et al.**: *The surface band structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Phys: Conf. Ser. 286, S. 012027 (2011). DOI:10.1088/1742-6596/286/1/012027. (Referenz auf Seite 91.)
- [Moel92] **A. Möller**: *Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage, Messungen an <sup>77</sup>Br in <GaAs>*. Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (1992). (Referenz auf Seite 47.)
- [Naga08] **L. Nagarajan et al.**: *A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide*. Nat. Mater. 7, S. 391–398 (2008). DOI:10.1038/NMAT2164. (Referenz auf Seite 97.)
- [Name66] **A. Namenson, H. E. Jackson und R. K. Smither**: *High-Energy  $\gamma$  Spectra Resulting from Neutron Capture in Hafnium Isotopes*. Phys. Rev. 146, S. 844–852 (1966). DOI:10.1103/PHYSREV.146.844. (Referenz auf Seite 76.)
- [Nede07] **R. Nédélec**: *Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode*. Dissertation, Universität Bonn (2007). (Referenzen auf Seiten 52 und 53.)
- [Nied09] **J. Niederhausen**: *Temperaturverhalten eines Indium-Defekt-Komplexes in Aluminiumnitrid*. Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2009). (Referenz auf Seite 48.)
- [Park11] **T. Park et al.**: *Relating PAC damping to EFG fluctuation rates through the PAC relaxation peak*. Hyperfine Interact. 199, S. 397–402 (2011). DOI:10.1007/s10751-011-0332-6. 10.1007/s10751-011-0332-6. (Referenz auf Seite 23.)
- [Pasq90] **A. Pasquevich**: *Preferential site occupation of indium in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Hyperfine Interact. 60, S. 791–794 (1990). DOI:10.1007/BF02399871. 10.1007/BF02399871. (Referenz auf Seite 111.)
- [Pasq11] **A. F. Pasquevich und M. Rentería**: *Impurity Centers in Oxides Investigated by  $\gamma - \gamma$  Perturbed Angular Correlation Spectroscopy and Ab Initio Calculations*. Def. Diff. Forum 311, S. 62 (2011). DOI:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/DDF.311.62. (Referenzen auf Seiten 120, 150 und 177.)
- [Pasq93] **A. F. Pasquevich et al.**: *Hyperfine interactions of <sup>111</sup>Cd in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B 48, S. 10052–10062 (1993). DOI:10.1103/PHYSREVB.48.10052. (Referenzen auf Seiten 93, 111, 112, 113, 117, 128, 131, 135, 146 und 148.)
- [Pati69] **R. N. Patil und E. C. Subbarao**: *Axial thermal expansion of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the range room temperature to 1400 °C*. J. Appl. Crystallogr. 2, S. 281–288 (1969). DOI:10.1107/S0021889869007217. (Referenz auf Seite 60.)
- [Pear55] **G. Pearson und W. Brattain**: *History of Semiconductor Research*. Proceedings of the IRE 43, S. 1794–1806 (1955). DOI:10.1109/JRPROC.1955.278042. (Referenz auf Seite 1.)

- [Penn03] **J. Penner:** *Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für  $^{111}\text{In}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Saphir).* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2003). (Referenzen auf Seiten 2, 146, 153, 156, 162, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 198, 203 und 251.)
- [Penn07] **J. Penner:** *Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN.* Dissertation, Universität Bonn (2007). (Referenz auf Seite 110.)
- [Penn04] **J. Penner und R. Vianden:** *Temperature Dependence of the Quadrupole Interaction for  $^{111}\text{In}$  in Sapphire.* Hyperfine Interact. 158, S. 389–394 (2004). DOI:10.1007/s10751-005-9064-9. (Referenzen auf Seiten 2, 20, 146, 153, 162, 170, 172, 180, 181, 183, 198 und 203.)
- [Peti11] **A. Petitmangin et al.:** *Metallic clusters in nonstoichiometric gallium oxide films.* J. Appl. Phys. 109, 013711 (2011). DOI:10.1063/1.3531536. (Referenz auf Seite 97.)
- [Quil10] **R. Quille und A. Pasquevich:** *PAC study of  $\text{HfO}_2$  nanofilms grown on Si substrates.* J. Alloys Compd. 495, S. 634 – 637 (2010). DOI:10.1016/J.JALLCOM.2009.05.149. 15th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. (Referenz auf Seite 58.)
- [Read99] **E. Readinger et al.:** *Wet thermal oxidation of GaN.* J. Electron. Mater. 28, S. 257–260 (1999). 10.1007/s11664-999-0024-z. (Referenzen auf Seiten 94, 95, 96 und 106.)
- [Ried94] **E. Riedel:** *Anorganische Chemie.* 3., verbesserte Aufl. (de Gruyter, Berlin, 1994). (Referenzen auf Seiten 154 und 155.)
- [Rita94] **M. Ritala et al.:** *Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy.* Thin Solid Films 250, S. 72–80 (1994). DOI:10.1016/0040-6090(94)90168-6. (Referenzen auf Seiten 59 und 60.)
- [Robe06] **J. Robertson:** *High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors.* Rep. Prog. Phys. 69, S. 327–396 (2006). DOI:10.1088/0034-4885/69/2/R02. (Referenzen auf Seiten 58, 59 und 61.)
- [Rusk01] **F. Ruske:** *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der  $\gamma - \gamma$  - Winkelkorrelationsmethode.* Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2001). (Referenz auf Seite 52.)
- [Scha97] **G. Schatz und A. Weidinger:** *Nukleare Festkörperphysik.* 3. durchgesehene Aufl. (B.G. Teubner Stuttgart, 1997). (Referenzen auf Seiten 3 und 10.)
- [Schi11] **O. F. Schirmer:** *Holes bound as small polarons to acceptor defects in oxide materials: why are their thermal ionization energies so high?* Journal of Physics: Condensed Matter 23, S. 334218 (2011). DOI:10.1088/0953-8984/23/33/334218. (Referenzen auf Seiten 148 und 157.)
- [Schm07] **J. Schmitz:** *PAC-Untersuchungen an Gruppe-III-Nitridhalbleitern mit der Sonde  $^{111}\text{In}$ .* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2007). (Referenz auf Seite 110.)
- [Schu93] **M. Schulz-Rojahn:** *Aufbau und Test eines PAC-Meßofens und TDPAC-Messungen am System  $^{111}\text{In}$  in  $\text{AgGaS}_2$ .* Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (1993). (Referenz auf Seite 47.)

- [Sevi08] **C. Sevik und C. Bulutay:** *Auger recombination and carrier multiplication in embedded silicon and germanium nanocrystals.* Phys. Rev. B 77, S. 125414 (2008). DOI:10.1103/PHYSREVB.77.125414. (Referenz auf Seite 31.)
- [Shan76] **R. D. Shannon:** *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 32, S. 751–767 (1976). DOI:10.1107/S0567739476001551. (Referenzen auf Seiten 114, 115, 158, 159 und 194.)
- [Shim08] **K. Shimamura et al.:** *Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals.* Appl. Phys. Lett. 92, 201914 (2008). DOI:10.1063/1.2910768. (Referenzen auf Seiten 93, 138 und 144.)
- [Shit97] **J. Shitu und A. F. Pasquevich:** *Electric quadrupole interactions at nuclei in monocrySTALLINE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* J. Phys.: Condens. Matter 9, S. 6313–6322 (1997). DOI:10.1088/0953-8984/9/29/016. (Referenzen auf Seiten 91, 111, 112, 130, 131 und 132.)
- [Sim013] **R. Simon, R. Vianden und K. Köhler:** *Implantation Studies on Silicon-Doped GaN.* J. Electron. Mater. 42, S. 21–25 (2013). DOI:10.1007/s11664-012-2278-0. (Referenzen auf Seiten 138 und 140.)
- [Sim011] **R. E. Simon:** *Implantation studies on silicon doped group-III nitride semiconductors.* Masterarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2011). (Referenzen auf Seiten 94 und 110.)
- [Smit65] **D. K. Smith und W. Newkirk:** *The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its relation to the polymorphism of ZrO<sub>2</sub>.* Acta Crystallogr. 18, S. 983–991 (1965). DOI:10.1107/S0365110X65002402. (Referenz auf Seite 58.)
- [Smit02] **R. L. Smith et al.:** *Inhibition of Sintering and Surface Area Loss in Phosphorus-Doped Corundum Derived from Diaspore.* J. Am. Ceram. Soc. 85, S. 2325–2330 (2002). DOI:10.1111/J.1151-2916.2002.TB00455.X. (Referenz auf Seite 159.)
- [Stef75] **R. M. Steffen und K. Alder:** *Angular distribution and correlation of gamma rays.* In **W. Hamilton**, Hrsg., *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, Kap. 12, S. 505–582 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975). (Referenzen auf Seiten 8 und 15.)
- [Stef75b] **R. M. Steffen und K. Alder:** *Extranuclear Perturbations of Angular Distributions and Correlations.* In **W. Hamilton**, Hrsg., *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, Kap. 13, S. 583–643 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975). (Referenz auf Seite 10.)
- [Stef07] **M. Steffens:** *Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO<sub>2</sub>.* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2007). (Referenzen auf Seiten 48, 58, 61, 62, 63, 64, 69, 76, 77, 81, 82 und 250.)
- [Stef10] **M. Steffens et al.:** *Temperature dependence of the hyperfine fields of <sup>111</sup>In in sapphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals.* Hyperfine Interact. 197, S. 167–171 (2010). DOI:10.1007/s10751-010-0190-7. (Referenzen auf Seiten 153, 172 und 173.)
- [Stes03] **A. Stesmans und V. V. Afanas'ev:** *Si dangling-bond-type defects at the interface of (100)Si with ultrathin HfO<sub>2</sub>.* Appl. Phys. Lett. 82, S. 4074–4076 (2003). DOI:10.1063/1.1579564. (Referenz auf Seite 61.)

- [Tang03] **C. Tang, Y. Bando und Z. Liu:** *Thermal oxidation of gallium nitride nanowires.* Appl. Phys. Lett. 83, S. 3177–3179 (2003). DOI:10.1063/1.1618943. (Referenzen auf Seiten 94 und 96.)
- [Tard08] **M. Tardío et al.:** *Electrical conductivity in undoped  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals implanted with Mg ions.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 266, S. 2932 – 2935 (2008). DOI:10.1016/J.NIMB.2008.03.142. (Referenz auf Seite 159.)
- [Tard01] **M. M. Tardío et al.:** *Enhancement of electrical conductivity in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals doped with magnesium.* J. Appl. Phys. 90, S. 3942–3951 (2001). DOI:10.1063/1.1402669. (Referenz auf Seite 159.)
- [Tayl10] **M. A. Taylor et al.:** *Coexistence of different charge states in Ta-doped monoclinic  $\text{HfO}_2$  : Theoretical and experimental approaches.* Phys. Rev. B 82, S. 165203 (2010). DOI:10.1103/PHYSREVB.82.165203. (Referenz auf Seite 71.)
- [Tete05] **D. Tetelbaum et al.:** *Ion beam synthesis of Si nanocrystals in silicon dioxide and sapphire matrices - the photoluminescence study.* Vacuum 78, S. 519 – 524 (2005). DOI:10.1016/J.VACUUM.2005.01.078. (Referenz auf Seite 159.)
- [Teuf62] **G. Teufer:** *The crystal structure of tetragonal  $\text{ZrO}_2$ .* Acta Crystallogr. 15, S. 1187 (1962). DOI:10.1107/S0365110X62003114. (Referenz auf Seite 60.)
- [Thom87] **P. Thompson, D. E. Cox und J. B. Hastings:** *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .* J. Appl. Crystallogr. 20, S. 79–83 (1987). DOI:10.1107/S0021889887087090. (Referenzen auf Seiten 154, 155, 178, 183 und 184.)
- [Triy06] **D. H. Triyoso:** *Factors Influencing Characteristics of Hafnium Based High-K Dielectrics.* ECS Trans. 3, S. 463–477 (2006). DOI:10.1149/1.2355735. (Referenz auf Seite 58.)
- [Tsir85] **V. G. Tsirelson et al.:** *Ruby structure peculiarities derived from X-ray diffraction data localization of chromium atoms and electron deformation density.* Phys. Status Solidi A 87, S. 425–433 (1985). DOI:10.1002/PSSA.2210870204. (Referenz auf Seite 158.)
- [Vale05] **R. Valentini:** *LSO Szintillationskristalle für PAC Applikationen.* Diplomarbeit, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2005). (Referenz auf Seite 44.)
- [Vale11] **R. Valentini:** *Winkelkorrelationsuntersuchungen an Seltenen Erden in Halbleiter mit großer Bandlücke.* Dissertation, Universität Bonn (2011). (Referenzen auf Seiten 43, 44 und 45.)
- [Vale10] **R. Valentini und R. Vianden:** *PAC studies with LSO scintillation crystals.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 623, S. 1002–1008 (2010). DOI:10.1016/J.NIMA.2010.07.084. (Referenz auf Seite 110.)
- [Varl10] **J. B. Varley et al.:** *Oxygen vacancies and donor impurities in  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .* Appl. Phys. Lett. 97, 142106 (2010). DOI:10.1063/1.3499306. (Referenz auf Seite 93.)
- [Varl12] **J. B. Varley et al.:** *Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides.* Phys. Rev. B 85, S. 081109 (2012). DOI:10.1103/PHYSREVB.85.081109. (Referenzen auf Seiten 147, 148, 149, 151, 157, 179, 180, 200 und 205.)
- [Vian87] **R. Vianden:** *Electric field gradients in metals.* Hyperfine Interact. 35, S. 1077–1118 (1987). DOI:10.1007/BF02394554. (Referenz auf Seite 120.)

- [Vill08b] **E. G. Villora et al.:** *Electrical conductivity and carrier concentration control in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Si doping.* Appl. Phys. Lett. 92, 202120 (2008). DOI:10.1063/1.2919728. (Referenzen auf Seiten 93, 138 und 144.)
- [Vill08] **E. G. Villora et al.:** *Electrical conductivity and lattice expansion of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> below room temperature.* Appl. Phys. Lett. 92, 202118 (2008). DOI:10.1063/1.2910770. (Referenzen auf Seiten 130, 131, 137 und 138.)
- [Wain08] **D. Wainstein et al.:** *Experimental and theoretical investigations of electronic and atomic structure of Si-nanocrystals formed in sapphire by ion implantation.* J. Phys: Conf. Ser. 100, S. 072014 (2008). DOI:10.1088/1742-6596/100/7/072014. (Referenz auf Seite 159.)
- [Wang83] **H. A. Wang et al.:** *Point defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mg studied by electrical conductivity, optical absorption, and ESR.* Phys. Rev. B 27, S. 3821–3841 (1983). DOI:10.1103/PHYSREVB.27.3821. (Referenzen auf Seiten 157 und 159.)
- [Wang93] **R. Wang et al.:** *Oxygen-vacancy complexes in cerium oxide studied by <sup>111</sup>In time-differential perturbed-angular-correlation spectroscopy.* Phys. Rev. B 47, S. 638–651 (1993). DOI:10.1103/PHYSREVB.47.638. (Referenz auf Seite 36.)
- [Wegn85] **D. Wegner:** *Calculated perturbed angular correlations for <sup>111</sup>In doped cubic single crystals.* Hyperfine Interact. 23, S. 179 (1985). DOI:10.1007/BF02058076. (Referenz auf Seite 12.)
- [Weng11] **W. Weng et al.:** *A  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solar-Blind Photodetector Prepared by Furnace Oxidization of GaN Thin Film.* Sensors Journal, IEEE 11, S. 999–1003 (2011). DOI:10.1109/JSEN.2010.2062176. (Referenzen auf Seiten 89, 91, 92, 94, 96 und 98.)
- [Wett61] **F. W. de Wette:** *Electric Field Gradients in Point-Ion and Uniform-Background Lattices.* Phys. Rev. 123, S. 103–112 (1961). DOI:10.1103/PHYSREV.123.103. (Referenz auf Seite 56.)
- [Wett65] **F. W. de Wette und G. E. Schacher:** *Electric Field Gradients in Point-Ion and Uniform-Background Lattices. II.* Phys. Rev. 137, S. A92–A94 (1965). DOI:10.1103/PHYSREV.137.A92. (Referenz auf Seite 56.)
- [Wich83] **T. Wichert:** *Hyperfine interactions - A tool for the study of lattice defects.* Hyperfine Interact. 15, S. 335–355 (1983). DOI:10.1007/BF02159768. (Referenz auf Seite 5.)
- [Wilk01] **G. Wilk, R. Wallace und J. Anthony:** *High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations.* J. Appl. Phys. 89, S. 5243–5275 (2001). DOI:10.1063/1.1361065. (Referenz auf Seite 58.)
- [Will92] **F. G. Will, H. G. DeLorenzi und K. H. Janora:** *Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina.* J. Am. Ceram. Soc. 75, S. 295–304 (1992). DOI:10.1111/J.1151-2916.1992.TB08179.X. (Referenzen auf Seiten 137 und 156.)
- [Will92b] **F. G. Will, H. G. DeLorenzi und K. H. Janora:** *Effect of Crystal Orientation on Conductivity and Electron Mobility in Single-Crystal Alumina.* J. Am. Ceram. Soc. 75, S. 2790–2794 (1992). DOI:10.1111/J.1151-2916.1992.TB05506.X. (Referenzen auf Seiten 137 und 156.)
- [Will92c] **F. G. Will und K. H. Janora:** *Minimization of Parasitic Currents in High-Temperature Conductivity Measurements on High-Resistivity Insulators.* Journal of the American Ceramic Society 75, S. 2795–2802 (1992). DOI:10.1111/J.1151-2916.1992.TB05507.X. (Referenz auf Seite 156.)

- [Wink76] **H. Winkler**:  $\gamma\gamma$  Angular correlations perturbed by randomly reorienting hyperfine fields. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 276, S. 225–232 (1976). DOI:10.1007/BF01412100. (Referenz auf Seite 19.)
- [Wink73] **H. Winkler und E. Gerdau**:  $\gamma\gamma$ -angular correlations perturbed by stochastic fluctuating fields. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 262, S. 363–376 (1973). DOI:10.1007/BF01394538. (Referenzen auf Seiten 19, 20 und 21.)
- [Wolt98] **S. Wolter et al.**: Kinetic Study of the Oxidation of Gallium Nitride in Dry Air. J. Electrochem. Soc. 145, S. 629–632 (1998). DOI:10.1149/1.1838314. (Referenzen auf Seiten 94, 95 und 96.)
- [Wu05] **S. Wu**: Nuclear Data Sheets for  $A = 181$ . Nuclear Data Sheets 106, S. 367 – 600 (2005). DOI:10.1016/J.NDS.2005.11.001. (Referenz auf Seite 41.)
- [Xu01] **X. Xu et al.**: The oxidation of GaN epilayers in dry oxygen. In Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001. Proceedings. 6th International Conference on, Bd. 2, S. 1205 – 1208 vol.2 (2001). DOI:10.1109/ICSICT.2001.982116. (Referenzen auf Seiten 94 und 96.)
- [Xu93] **Y.-N. Xu und W. Y. Ching**: Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. Phys. Rev. B 48, S. 4335–4351 (1993). DOI:10.1103/PHYSREVB.48.4335. (Referenzen auf Seiten 90 und 92.)
- [Yama03] **M. Yamaga et al.**: Donor structure and electric transport mechanism in  $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ . Phys. Rev. B 68, S. 155207 (2003). DOI:10.1103/PHYSREVB.68.155207. (Referenzen auf Seiten 91, 130, 131 und 137.)
- [Yang11] **F. Yang et al.**: Structural and Photoluminescence Properties of  $\text{Ga}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  Films Prepared on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) by MOCVD. In Photonics and Optoelectronics (SOPO), 2011 Symposium on, S. 1 –5 (2011). DOI:10.1109/SOPO.2011.5780490. (Referenzen auf Seiten 119 und 120.)
- [Youn09] **R. M. Young et al.**: Charge carrier dynamics in semiconducting mercury cluster anions. Phys. Scr. 80, S. 048102 (2009). DOI:10.1088/0031-8949/80/04/048102. (Referenz auf Seite 31.)
- [Zhen07] **J. X. Zheng et al.**: First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia. Phys. Rev. B 75, 104112 (2007). DOI:10.1103/PHYSREVB.75.104112. (Referenz auf Seite 76.)
- [Zhua05] **D. Zhuang und J. Edgar**: Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. Materials Science and Engineering: R: Reports 48, S. 1 – 46 (2005). DOI:10.1016/J.MSER.2004.11.002. (Referenz auf Seite 98.)

**Anmerkung zum Literaturverzeichnis:** Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit (18.04.2013) sind die meisten referenzierten Diplom- und Masterarbeiten aus der AG Vianden, Universität Bonn auf der Webseite der AG Vianden (<http://tdpac.hiskp.uni-bonn.de>) elektronisch erhältlich.



---

## Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

---

**M. Steffens, J. Penner, H. Kamleh und R. Vianden:**

Temperature dependence of the hyperfine fields of  $^{111}\text{In}$  in sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) single crystals, *Hyperfine Interactions* 197, S. 167-171 (2010)



---

# Danksagung

---

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden, der mir die Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte und mir dabei immer mit Rat und Hinweisen zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Alberto Pasquevich und Frau Dr. Yamil Chain (UNLP, La Plata, Argentinien) danke ich ganz herzlich für die gemeinsame Arbeit und die mir während den Aufenthalten in La Plata entgegengebrachte Gastfreundschaft.

Den Arbeitsgruppen Vianden und Maier danke ich für das wunderbare Miteinander all die Jahre am Institut. Dieser Dank gälte weit mehr Personen, als hier namentlich genannt werden könnten, weshalb sich hier jedes ehemalige oder aktive Gruppenmitglied gleichermaßen angesprochen fühlen sollte.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Bonner Isotopenseparators. Ohne den Arbeitseinsatz von Herrn Priv. Doz. Dr. Eversheim und besonders Cornelia Noll, Siegfried Hinderlich und Albert Dahl bei den Implantationen der Sondenkerne hätten fast alle Messungen in dieser Arbeit nicht gelingen können.

Dank gilt auch den vielen Helfern in den Sekretariaten und Werkstätten und allen anderen Mitarbeitern des HISKP, deren Unterstützung ich in Anspruch nehmen durfte.

Frau Prof. Dr. Thoma und Herrn Prof. Dr. Brinkmann, sowie den Mitarbeitern in der Organisation des Nebenfächlerpraktikums danke ich für die gute gemeinsame Arbeit in oft nicht angenehmen Zeiten.

Dank geht auch an Marius Arenz, Patrick Keßler, Jakob Penner und besonders Daniel Meißner für das sorgfältige Aufspüren größerer und kleinerer Fehler in dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung während der Aufenthalte in La Plata, Argentinien danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der Universität

Bonn und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Bewilligung eines PROMOS-Stipendiums.

Zuletzt gilt mein Dank noch meiner Familie und meinen Freunden, die mir durch ihre unablässige Unterstützung und Motivation das Unterfangen der Promotion möglich machten.