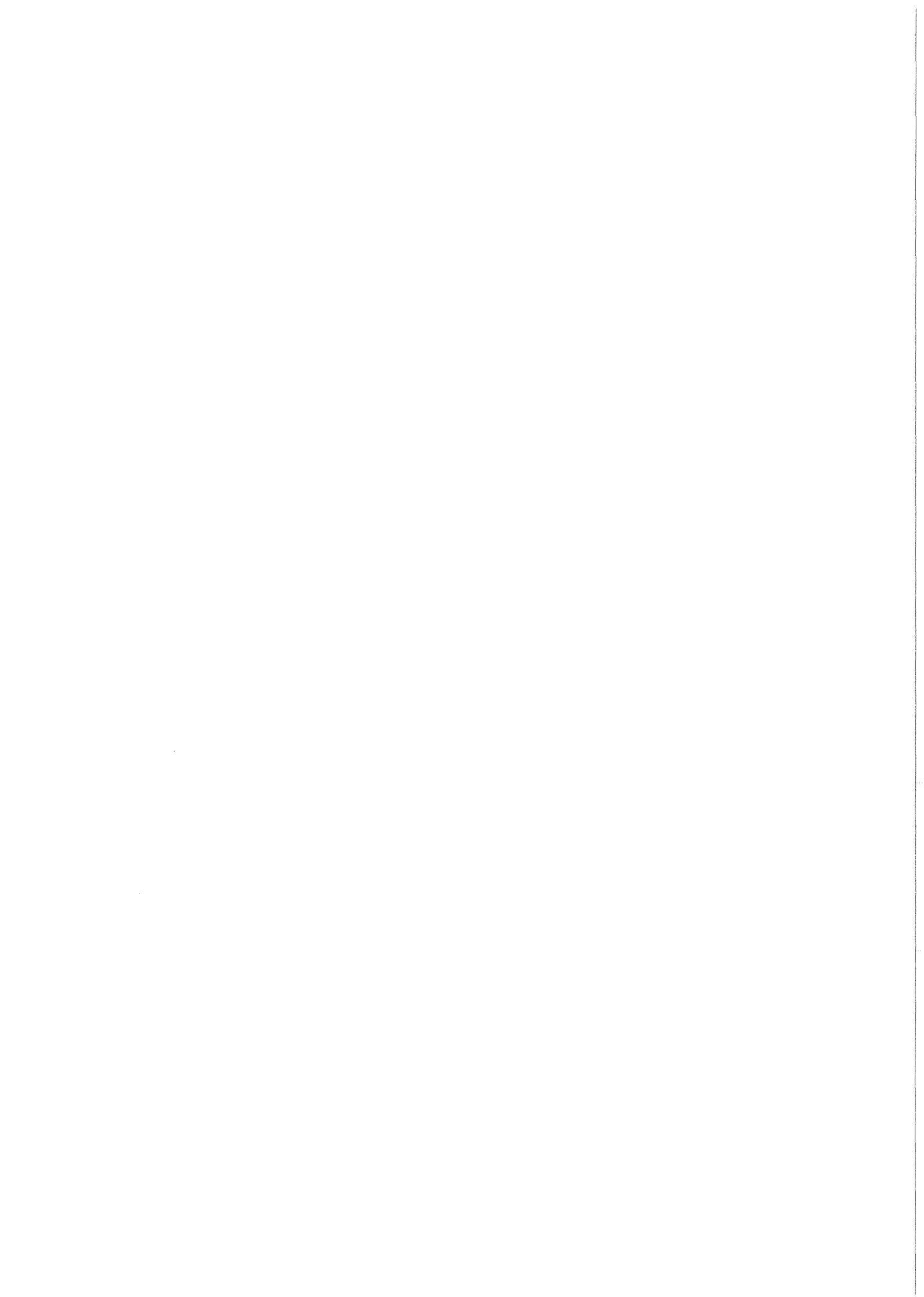


KfK 3579
August 1983

Untersuchungen zur Bestimmung elektrischer Feldgradienten in dotierten Diamanteinkristallen

J. H. Raudies
Institut für Genetik und für Toxikologie von Spaltstoffen

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Genetik und für Toxikologie
von Spaltstoffen

KfK 3579

Untersuchungen zur Bestimmung elektrischer Feldgradienten
in dotierten Diamanteinkristallen

J. H. Raudies

von der Fakultät für Physik der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Untersuchungen zur Bestimmung elektrischer Feldgradienten in dotierten Diamanteinkristallen

Zusammenfassung

Mit der Methode der zeitlich differentiellen Beobachtung gestörter $\chi - \chi$ Winkelkorrelationen (TDPAC) wurden elektrische Feldgradienten in dotierten Diamanteinkristallen untersucht. Die Implantationen der Sondenkerne ^{111}In und ^{181}Hf fanden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 600°C statt.

Mit ^{111}In konnte erstmals nachgewiesen werden, daß die elektrischen Feldgradienten bei vergleichsweise niedrigen Implantationsdosen vorzugsweise entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen orientiert sind. Dies läßt den Schluß zu, daß sich die Sondenkerne in einer diamantähnlichen Umgebung befinden.

Um die Amorphisierung des Wirtsgitters zu vermeiden, kommt der Implantationstemperatur die entscheidende Bedeutung zu. Es wird gezeigt, daß auch höhere Dosen implantiert werden können, ohne den Diamanten irreversibel zu schädigen.

Aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Überlegungen, die auf einem vereinfachten theoretischen Modell beruhen, werden als Gleichgewichtsplätze der Sondenatome notwendigerweise verzernte tetraedrische Zwischengitterplätze favorisiert.

Abstract

Investigations to determine electric field gradients in doped diamond single crystals

The Time Differential Perturbed Angular Correlation Technique (TDPAC) was employed to study the electric field gradients in doped diamond single crystals. The implantations of the probe atoms were carried out at room temperature and at 600° C.

For the first time it could be proofed with ^{111}In that the electric field gradients after comparatively low dose implantations are preferentially orientated along the $\langle 111 \rangle$ -crystal axis. This offers the conclusion, that the probe atoms are situated in diamond-like surroundings.

The implantation temperature is essential to prevent the amorphisation of the host lattice. It will be shown, that even higher doses can be implanted without damaging the diamond lattice irreversible.

From the comparison of the experimental results with considerations that are based on a simplified theoretical model, necessarily distorted tetrahedral interstices are favorisated as equilibrium places of the probe atoms.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I.	EINFÜHRUNG	1
II.	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON DIAMANTEN	4
III.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	13
III.1.	Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung	13
III.2.	Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten	19
III.21.	Ungestörte $\chi - \chi$ Winkelkorrelation	20
III.22.	Gestörte $\chi - \chi$ Winkelkorrelation	22
III.221.	Einkristalline Wirtsmatrix	26
III.222.	Polykristalline Wirtsmatrix	29
III.223.	Zeitabhängige Störungen (Relaxation)	29
III.224.	Symmetrisch äquivalente Gitterplätze	32
III.3.	Frequenzverbreiterung	32
IV.	PROBENPRÄPARATION	34
IV.1.	Auswahl der Sondenkerne	34
IV.2.	Erzeugungsreaktionen	39
IV.3.	Implantation	41
IV.31.	Grundlagen der Implantationstechnik	41
IV.32.	Implantation der Sondenkerne in die Wirtsmatrix	43
IV.33.	Annealing und Reinigung der Oberfläche	48
V.	MESSELEKTRONIK	53
V.1.	Endliche Zeitauflösung der Apparatur	57
VI.	DATENREDUKTION UND -AUSWERTUNG	59
VI.1.	Effektive Korrelationskoeffizienten der Sondenkerne	59
VI.2.	Das $R(t)$ - Verhältnis	63
VI.3.	Modellfunktion für $R(t)$, Anpassungsfunktion	66
VI.4.	Bestimmung der effektiven Anisotropiekoeffizienten	68
VII.	MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER ZEITSPEKTREN	71
VII.1.	Implantationen mit dem Sondenkern ^{111}In	74
VII.11.	Bestimmung der Vorzugsrichtung des EFG(1)	79
VII.12.	Richtungsbestimmung des EFG(2)	88

VII.13.	Bestimmung der EFG in verschiedenen Diamanttypen	95
VII.14.	^{111}In -Implantationen hoher Dosen	102
VII.2.	Implantationen des Sondenkerns ^{181}Hf	107
VII.21.	Einfluß der Annealingdauer	115
VII.3.	Elektronen-Channeling	118
VII.4.	Bestimmung der Sondenkernelplätze	120
VIII.	DISKUSSION	124
IX.	ANHANG	136
X.	LITERATURVERZEICHNIS	147

I. Einführung

Diamanten sind nicht nur als Schmuckstein begehrt. Die besonderen, teilweise extremen physikalischen Eigenschaften von Diamanten lassen die Diamantforschung als sehr interessantes Gebiet der Festkörperphysik erscheinen.

In seiner reinsten Form ist der Diamant ein Isolator mit außergewöhnlich großem Bandabstand E_g . Wie bei den isostrukturellen Elementen Ge und Si, die seit einigen Jahren in der Elektrotechnik eine entscheidende Rolle spielen, kann die elektrische Leitfähigkeit von Diamanten durch Dotierung mit Fremdatomen entscheidend verändert werden. Die Eigenschaften erlauben dann den Einsatz als Halbleiterelement unter extremen Umgebungsbedingungen. Die einzig gangbare Möglichkeit, Diamanten gezielt zu dotieren, ist bisher die Ionenimplantation.

Die unter thermodynamischen Normalbedingungen stabile Phase des Kohlenstoffs ist allerdings nicht die des Diamanten, sondern die des Graphits. So kann insbesondere bei Überschreiten einer dosisabhängigen Amorphisierungsschwelle [RoBr79, RoLa81] die Implantation schwerer Ionen in die Diamantstruktur zu einem nicht reversiblen Phasenübergang führen [Vav75, ClMi71]. Die Strahlenschäden erzeugen im Diamanten lokal dem Glas ähnliche, amorphe Phasen. Bei sehr hohen Dosen wächst die zerstörte Zone vom Maximum der Strahlenschädenverteilung bis zur Oberfläche des Kristalls [SaSa82]. Selbst anschließendes Tempern kann dann den Kristall in seiner Gesamtheit nicht mehr in die Diamantphase überführen.

Messungen des elektrischen Widerstandes dotierter Diamanten ergaben bisher keine eindeutige Auskunft darüber, ob die veränderte Leitfähigkeit auf die Strahlenschädenkonzentration oder auf die elektrisch aktiven Dopanden zurückzuführen ist. Zur endgültigen Klärung dieser Frage benötigt man daher Meßverfahren, die empfindlich auf die Umgebung der Fremdatome sind und somit auf die gitterplatzmäßige Lage der Dopanden schließen lassen.

Für die Mehrzahl solcher Untersuchungen wurde bisher die Methode nach Mößbauer verwandt. In der vorliegenden Arbeit wird das alternative Verfahren der zeitdifferentiellen Beobachtung gestörter $\gamma - \gamma$ Winkelkorrelationen (TDPAC) vorgestellt. Meßgröße ist im Falle der Abwesenheit magnetischer Einflüsse das Produkt aus Kernquadrupolmoment des implantierten Fremdatoms und dem damit wechselwirkenden elektrischen Feldgradienten (EFG) des Wirtsgitters.

Obwohl in kubisch strukturierten Festkörpern auf substitutionellen Gitterplätzen keine elektrischen Feldgradienten zu erwarten sind, erniedrigen Strahlenschäden oder durch die Größe des Implantats induzierte Gitterverzerrungen die Symmetrie und führen so zu elektrischen Feldgradienten.

Werden radioaktive Fremdatome, die über eine $\gamma - \gamma$ Kaskade zerfallen, in den Kristall implantiert, so kann aus der Winkelverteilung der emittierten Quanten auf elektrische Feldgradienten am Ort der Sondenkerne und damit auf elektronische Details in deren Umgebung geschlossen werden. Der Vorteil dieser Meßmethode liegt in der vergleichsweise geringen benötigten Konzentration der zu implantierenden Sondenkerne. Wird die Amorphisierungsschwelle nicht überschritten, können die erzeugten Strahlenschäden durch geeignete Temperaturbehandlung der Diamanten wieder weitgehend ausgeheilt werden.

Es zeigte sich, daß der Implantationstemperatur die wesentliche Bedeutung zukommt: Die Amorphisierungsschwelle ist offenbar nicht nur dosisabhängig, sondern wird entscheidend von der Implantationstemperatur bestimmt. Die Implantation der Sondenkerne ^{111}In und ^{181}Hf , die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, kann oberhalb 600°C auch mit vergleichsweise hohen Dosen durchgeführt werden, ohne die Amorphisierungsschwelle zu überschreiten.

Das Ziel dieser Untersuchungen liegt in der Messung der elektrischen Feldgradienten in Diamanteinkristallen. Daraus kann auf die gitterplatzmäßigen Lage der Dopanden geschlossen werden.

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der Diamanten eingehend erläutert. Eine auf optischen Messungen beruhende grobe Klassifikation in verschiedene Diamanttypen ist mit aufgeführt. In einem weiteren Kapitel werden die Grundlagen der angewandten Meßmethode vorgestellt.

Der experimentelle Teil umfaßt neben Überlegungen zur Auswahl der Sondenkerne und deren Erzeugung auch Bemerkungen zur Implantationstechnik. Insbesondere wird die Bedeutung der thermischen Behandlung der Diamanten während und nach der Implantation aufgezeigt. Anschließend wird die Nachweiselektronik vorgestellt. Dabei wird auf eine wesentliche Beschränkung zur Anwendung dieser Meßmethode verwiesen, die im experimentell erreichbaren Zeitaufklärungsvermögen begründet ist.

Aus den aufgenommenen Spektren wird das sogenannte $R(t)$ -Verhältnis gebildet, das alle wesentlichen Informationen der Quadrupolwechselwirkung enthält. Diese Größe, wie auch die Modellfunktion, die an die Spektren angepaßt wurde, wird in Kapitel VI vorgestellt.

Aus den Messungen konnten für jeden Sondenkern zwei EFG extrahiert werden. Mit ^{111}In wurde erstmals eine Vorzugsrichtung der EFG nachgewiesen. Mit Hilfe eines vereinfachten theoretischen Modells wurde versucht, die Gitteranteile der EFG abzuschätzen. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Überlegungen favorisiert notwendigerweise verzernte tetraedrische Zwischengitterplätze als Gleichgewichtsplätze der Sondenatome. Über die energetische Lage der Dopanden sollten Leitfähigkeitsmessungen Auskunft geben können.

II. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON DIAMANTEN

In der Natur kristallisiert Kohlenstoff in elementarer Form in zwei monotropen Modifikationen: hexagonal als Graphit und in einer kubischen Form als Diamant (Polymorphie).

Diese verschiedenen Kristallstrukturen bedingen ein unterschiedliches physikalisches Verhalten.

- Graphit besitzt ein stark anisotropes Schichtgitter (siehe Abbildung 1). Innerhalb einer Schicht ist er ein Halbmetall mit sehr hoher Beweglichkeit der Ladungsträger.
- Der Diamant steht dagegen auf der Grenze zwischen Halbleiter und Isolator. In seiner reinsten Form ist bei einem Bandabstand von 5,4 eV eine thermische Eigenleitung nicht möglich [Mad70].

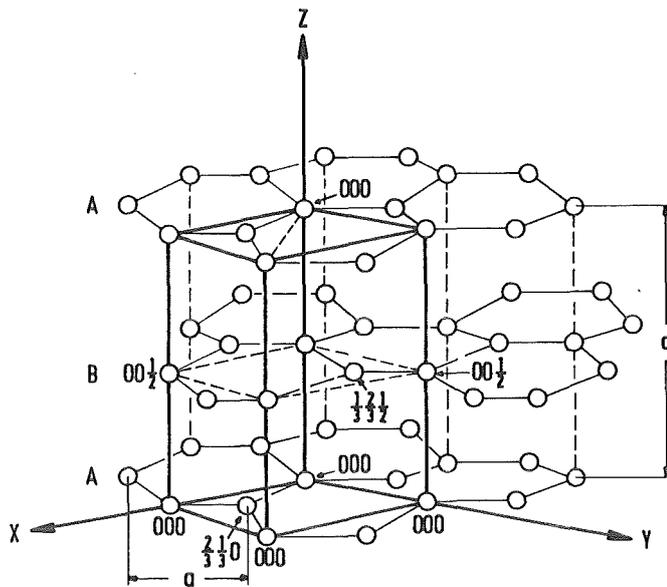


Abbildung 1: Ideale Kristallstruktur von Graphit mit hexagonaler Einheitszelle, Kristallachsen und Koordinaten für die vier verschiedenen Gitterplätze. Nach [Rey68].

Die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs ist nicht die des Diamanten, sondern die des Graphits. Die Diamantbildung ist nur unter extremen Bedingungen möglich. Das Zustandsdiagramm in Abbildung 2 zeigt die Stabilität der

verschiedenen Phasen des Kohlenstoffs in bestimmten Temperatur- und Druckbereichen. Daraus kann im wesentlichen entnommen werden, daß die Kohlenstoffatome nur durch sehr hohen Druck in die dichtere Packung des Diamantgitters übergehen. Mit Hilfe eines Katalysators kann der Übergang Graphit → Diamant, die Diamantsynthese, jedoch wesentlich erleichtert werden [BuSt73].

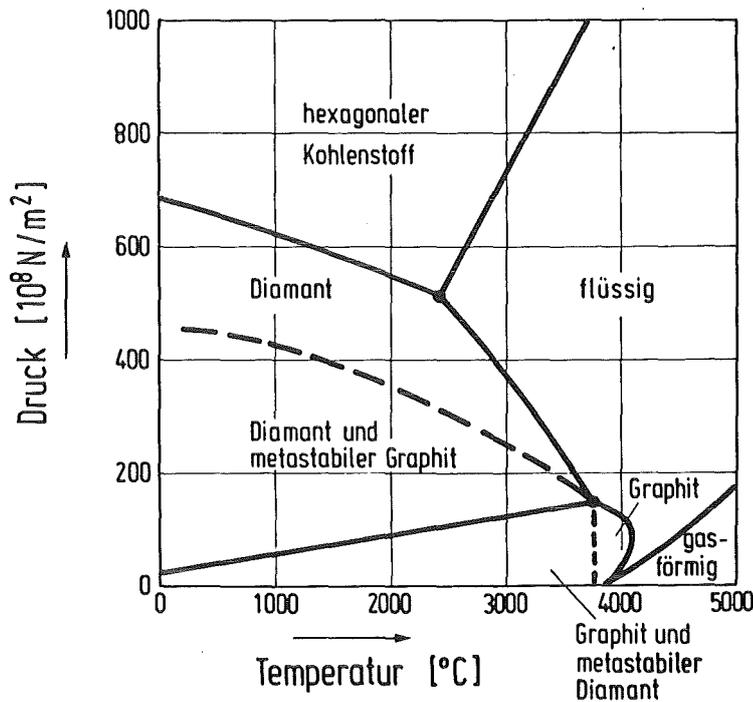


Abbildung 2: Zustandsdiagramm für Kohlenstoff. Nach [BuSt73].

In der spezifischen Struktur des Graphitgitters sind die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome wabenförmig in ebenen Sechseringen angeordnet. Die senkrecht zu den Ebenen vorhandenen p-Orbitale bilden durch Überlappung je eine delokalisierte $p\pi-p\pi$ -Bindung. Jedes Kohlenstoffatom in einer (0001)-Ebene besitzt somit drei nächste Nachbarn, deren Abstände $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ zwischen der einer Einfachbindung ($a_0 = 1,54 \text{ \AA}$) und einer Doppelbindung ($a_0 = 1,33 \text{ \AA}$) liegen. Die durch den geringen Doppelbindungscharakter von nur ca. 30 % hervorgerufene, vergleichsweise hohe Elektronendichte in den Schichten erklärt die elektrische Leitfähigkeit und schwarze Farbe des Graphits. Sehr viel schwächer sind hingegen die bindenden Kräfte zwischen den Schichten, die nur durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden.

Der außerordentlich große Schichtabstand von 3,35 Å verdeutlicht den unterschiedlichen Bindungscharakter und verursacht das anisotrope Verhalten des Graphits.

Die metastabile Phase des Kohlenstoffes, der Diamant, ist der Prototyp eines kovalent gebundenen Festkörpers. Die dreidimensional homodesmische Struktur beruht auf der homöopolaren Bindung der Kohlenstoffatome. Das Diamantgitter (Strukturbericht Symbol A4 [Wea72]) besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Bravais-Gittern (fcc), die gegeneinander um ein Viertel der Translationsperiode versetzt sind. Die entsprechenden Basen sind daher 0 und $a/4 (x+y+z)$. Die Koordinationszahl ist 4.

Die konventionelle Elementarzelle ist in Abbildung 3a wiedergegeben. Zur Unterscheidung sind die Plätze eines der beiden Bravais-Gitter nicht schattiert. Die eingezeichneten Bindungen verdeutlichen, daß jedes Kohlenstoffatom von 4 nächsten Nachbarn umgeben ist. Sie gehören zum jeweils anderen Untergitter und bilden ein reguläres Tetraeder, dessen Aufbau durch die sp^3 -Hybridisierung der gerichteten kovalenten Bindung bedingt ist. Zur besseren Übersicht sind die 12 übernächsten Nachbarn in Abbildung 3a nicht mehr eingezeichnet.

Entsprechend einer C-C Einfachbindung läßt sich aus dem Abstand der nächsten Nachbarn der kovalente Radius des Kohlenstoffatoms zu $r = 0,77 \text{ \AA}$ bestimmen. Der Valenzwinkel der tetraedrischen Anordnung entspricht mit $\alpha = 109,47^\circ$ dem Winkel zwischen den Raumdiagonalen eines Würfels [AsMe76].

Im Diamant beträgt die Bindungsenergie zwischen zwei Kohlenstoffatomen, bezogen auf die freien neutralen Atome, 7,58 eV. Die Bindung ist im starken Maße gerichtet und mit der Bindungsstärke in Ionenkristallen vergleichbar.

In Abbildung 3b sind die Atome in der Einheitszelle auf eine Würfelfläche projiziert, wobei die Höhe der Atome über dieser Fläche in Einheiten der Gitterkonstanten angegeben ist. Die

wichtigsten Gitterparameter der beiden allotropen Strukturen des Kohlenstoffs für Normalbedingungen sind in Tabelle A1 (siehe Anhang A) gegenübergestellt.

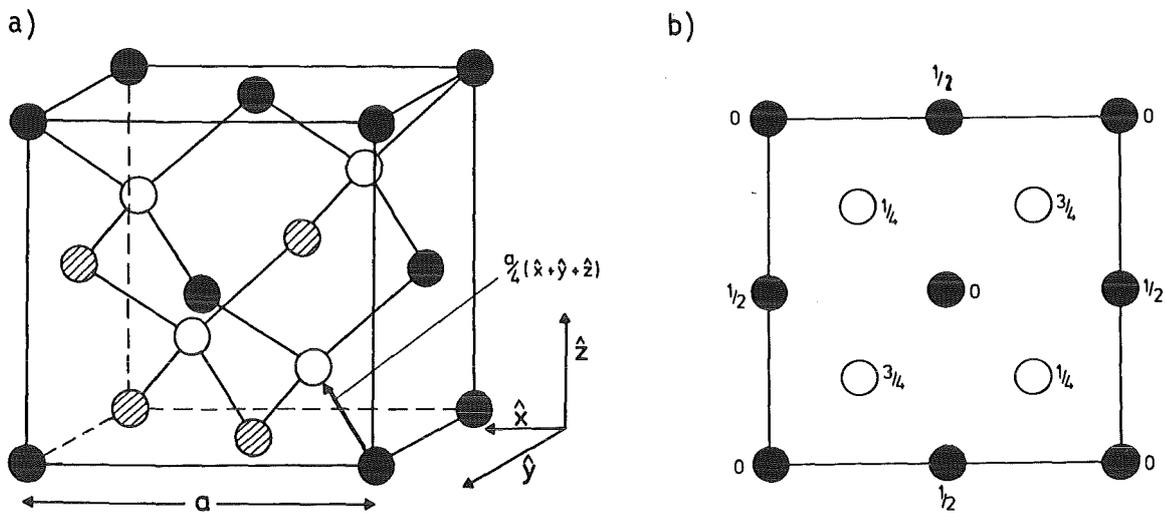


Abbildung 3: Die Kristallstruktur des Diamanten mit eingezeichneter tetraedrischer Bindung (a), sowie ihre Projektion auf eine Ebene (b).
Nach [AsMe76].

Eine hexagonale Modifikation des Diamanten mit den Gitterkonstanten $a = 2,25 \text{ \AA}$ und $c = 4,12 \text{ \AA}$ kristallisiert bei extrem hohem Druck. Die Bindungslängen der tetraedrischen kovalenten Bindung bleiben nahezu konstant. In Meteoriten wurden beispielsweise Diamanten gefunden, die bis zu 30 % hexagonal strukturiert sind [Kit80].

Eine für jeden Strukturtyp charakteristische Größe ist die Packungsdichte p . Der Vergleich mit den drei kubischen Bravais-Gittern (p : fcc = 0,74; bcc = 0,68; sc = 0,52) zeigt, daß der maximale Raumanteil, der von harten Kugeln ausgefüllt werden kann, im Diamantgitter nur 0,34 oder 46 % der dichtesten kubischen Kugelpackung beträgt. Das Diamantgitter ist also verhältnismäßig offen und bietet genügend Raum für die Dotierung mit Fremdatomen.

Eine weitere wesentliche Eigenart der Diamantstruktur wird sichtbar, wenn man den Elementarwürfel nicht, wie in Abbildung 3a gezeigt, in $\langle 100 \rangle$ -, sondern horizontal in $\langle 111 \rangle$ -Richtung betrachtet. Es zeigt

sich, daß die Kohlenstoffatome dann gewinkelte Sechseringe bilden, die parallel zu (111)-Ebenen liegen. Die häufigste Wachstumsform der Naturdiamanten ist darauf zurückzuführen.

Die dem Kohlenstoff homologen Elemente Si, Ge und α -Sn kristallisieren im gleichen Gittertyp (Isotypie), jedoch nehmen elektrische Leitfähigkeit und Metallcharakter mit steigender Ordnungszahl zu. Während der Diamant in seiner reinsten Form (Typ IIa) aufgrund des großen Bandabstandes als typischer Nichtleiter gilt, ist α -Sn bereits ein Halbmetall, d.h. ein Halbleiter mit verschwindendem Bandabstand E_g .

Neben der chemischen Bindung bestimmt die Festigkeit der Bindungen der Valenzelektronen die energetische Lage und Reihenfolge der Teilbänder und damit die Halbleitereigenschaften. Die bekannteste Eigenschaft des Diamanten, der er auch seinen Namen verdankt, ist seine außerordentliche Härte (adamantinos = hart, siehe Tabelle A1). Sie beruht auf der Festigkeit der kovalenten Bindungen, die eng mit dem Bindungsabstand verknüpft ist. Diese Festigkeit der Bindungen ist Grundlage für weitere extreme physikalische Eigenschaften, die Diamanten auszeichnen. Bei den oben angeführten isostrukturellen Elementen nehmen die Bindungsabstände mit steigender Ordnungszahl zu. Die Bindungsenergie wird kleiner und damit die Härte der Kristalle.

Da die Elemente Si, Ge und α -Sn als Halbleiter von zentraler Bedeutung sind, sind in Tabelle A2 die Diamanteigenschaften denen der isotypischen Elemente gegenübergestellt.

Aus der naiven Betrachtung der Diamantstruktur folgt, daß für einzubringende Sondenatome prinzipiell zwei interstitielle Gitterplätze zur Verfügung stehen:

- Die nicht besetzten tetraedrischen Gitterplätze. Diese Plätze haben 4 nächste Nachbarn in einer Entfernung von 0,433 a und 6 übernächste Nachbarn in einem Abstand von 0,500 a.
- Im Mittelpunkt der C-Sechseringe ein Gitterplatz mit hexagonaler

Umgebung, deren 6 nächste Nachbarn sich in einer Entfernung von 0,415 a befinden. Der Abstand zu den 8 übernächsten Nachbarn beträgt dann 0,649 a [Wei62].

Pro Elementarzelle stehen somit 8 tetraedrische und 16 hexagonale Zwischengitterplätze zur Verfügung. Einzelheiten über die Wechselwirkung eines interstitiellen Fremdatoms mit dem Wirtsgitter eines Valenzkristalles sind in einer Arbeit von Weiser [Wei62] ausführlich beschrieben.

Folgt man der dort erläuterten Diffusionstheorie für Gleichgewichtsplätze interstitieller Fremdatome im Diamantgitter, so kann unter Vernachlässigung höherer Wechselwirkungsterme nachstehende Aussage gewonnen werden: Die Wechselwirkungsenergie eines ionisierten Fremdatoms auf einem Zwischengitterplatz wird durch zwei Komponenten beschrieben:

- Durch ein anziehendes Potential zwischen dem Ion und den von ihm erzeugten Dipolen (elektrostatische Polarisationsenergie).
- Durch ein Abstoßungspotential, das durch die Überlappung nicht gebundener Elektronen erzeugt wird.

Wichtigste Folgerung ist, daß das Abstoßungspotential für ein sehr kleines Ion ebenfalls klein ist und unter Berücksichtigung auch der übernächsten Nachbarn der hexagonale Gitterplatz der Gleichgewichtsplatz ist. Umgekehrt dominiert für ein sehr großes Ion die Abstoßungsenergie über die Polarisationsenergie, so daß der tetraedrische Gitterplatz bevorzugt eingenommen wird. Für Ionen mittlerer Größe kann die Aktivierungsenergie für die Diffusion verschwinden, so daß beide Gitterplätze Gleichgewichtsplätze sind.

Die Gültigkeit der bisherigen Aussagen ist beschränkt auf Diamanten mit idealer A4-Gitterstruktur, bei der sich ausschließlich Kohlenstoffatome auf regulären Gitterplätzen befinden. Häufig müssen Naturdiamanten und im besonderen Maße synthetische Diamanten aufgrund ihrer Einschlüsse, Defekte und gelösten Fremdatome, im folgenden Impurities genannt, gesondert betrachtet werden.

Als Einschlüsse kommen, neben einer Anzahl von Mineralien, insbesondere Graphit bzw. amorpher Kohlenstoff in Betracht. Durch das Stufenwachstum der Diamanten entsteht so eine komplizierte, an Defekten reiche Struktur. Je nach Art und Menge können solche Einschlüsse Farbänderungen hervorrufen, die von gelb über grünlich-braun bis dunkelbraun reichen und zudem die physikalischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Eine umfassende Betrachtung über die Morphologie, gitterplatzmäßige Lage, Quantität und Analyse von Einschlüssen in Diamanten ist beispielsweise in [HaGu79] zu finden.

Bezüglich der Defekte und gelösten Impurities werden Diamanten konventionell in vier Typen eingeteilt. Diese Klassifizierung beruht im wesentlichen auf optischen Eigenschaften und kann durch weitere Subunterteilungen fortgeführt werden [Cla65]. Als erste Konsequenz ergibt sich, daß Diamanten desselben Typs in physikalischen Eigenschaften deutliche Unterschiede zeigen können, so daß jeder Diamant als "Individuum" bezeichnet werden muß. Dies erschwert vergleichende Messungen an verschiedenen Spezies und führt teilweise zu unterschiedlichen Ergebnissen und Interpretationen.

Durch optische Absorptionsmessungen konnten bisher 54 vornehmlich leichte Elemente in Diamanten nachgewiesen werden [Sel82]. Elektronenspinresonanz- (ESR) und Gitterkanalführungsmessungen (Channeling) ergaben Aufschluß über die gitterplatzmäßige Lage der Impurities. Insbesondere wurde festgestellt, daß vor allem Stickstoff und Bor (in früheren Messungen oft als Aluminium identifiziert) in Naturdiamanten gelöst sind. Bedingt durch die Diamantsynthese ist in künstlichen Diamanten im wesentlichen Eisen und Nickel zu finden [BuSt73].

Im wissenschaftlich-technischen Bereich werden Diamanten in vier Typen unterteilt:

- Diamanttyp Ia

Die meisten Naturdiamanten müssen diesem Typ zugeordnet werden. Neben vielen Impurities wurde Stickstoff bis zu einer Konzentration von 0,1 % nachgewiesen, der sich in kleinen Anhäufungen (Clustern) über den Kristall verteilt. Jüngste ESR-Messungen ergaben, daß sich nur 2 % der Stickstoffatome auf substitutionellen Gitterplätzen befinden [Sel82].

- Diamanttyp Ib

Während die meisten synthetischen Diamanten dieses Typs sind, ist er als Naturdiamant nur sehr selten zu finden. Die gelbliche Färbung dieses Diamanttyps ist auf die Stickstoffatome zurückzuführen, die sich in Konzentrationen bis zu 500 ppm auf substitutionellen Gitterplätzen über den Kristall verstreut befinden [ClMi71].

- Diamanttyp IIa

Die Stickstoffkonzentration liegt unterhalb der Nachweisgrenze, so daß IIa-Diamanten als vollkommen stickstofffrei gelten. Die nur als Naturdiamanten vorkommenden farblosen Kristalle zeichnen sich durch besonders extreme optische und thermische Eigenschaften aus.

Nahezu alle in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden an Diamanten dieses Typs durchgeführt.*

- Diamanttyp IIb

Naturdiamanten dieses Typs sind in der Natur extrem selten. Die gewöhnlich blaue Färbung ist auf den relativ hohen Anteil von Bor zurückzuführen (ca. 0,25 ppm). Da die Stickstoffkonzentration wesentlich geringer ist, werden einige Bor-Akzeptoren nicht kompensiert, so daß sich die Bandstruktur verändert und Diamanten dieses Typs als p-Halbleiter Verwendung finden [Sel77, Amm80].

*)Die von Prof. Dr. Sellschop (University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa) freundlicherweise zur Verfügung gestellten Daten beinhalten auch Messungen an Ia-Diamanttypen. Sie sind in der vorliegenden Arbeit als solche gekennzeichnet.

Diese grobe Klassifizierung gestattet bei einigen Diamanten keine eindeutige Zuordnung, so daß sie gleichzeitig mehreren Typen zugerechnet werden können.

Abschließend kann festgestellt werden, daß Diamanten aufgrund ihrer teilweise extremen physikalischen Eigenschaften wie thermische Leitfähigkeit, Härte, Kompressionsmodul [MaBe79], und Spaltfestigkeit eine Sonderstellung als Festkörper einnehmen. Diamanten besitzen einen sehr geringen Reibungskoeffizienten, sind hervorragende Isolatoren (außer I Ib) und chemisch besonders träge. Sie werden unter Normalbedingungen durch keine Säure angegriffen, sofern man von Säuren absieht, die bei hohen Temperaturen oxidierend wirken. Dennoch sind Diamanten nicht vollkommen unzerstörbar. Sie können in bestimmten Richtungen leicht gespalten werden und gehen in Gegenwart von Luft ab etwa 900 K in Graphit über. Dieser Übergang kann in einer Edelgasatmosphäre auf über 1800 K hinausgeschoben werden. Umgekehrt ist durch Anwendung hoher Drucke und Temperaturen seit 1955 die Diamantsynthese in beschränktem Maße möglich.

Durch Ionenimplantationen können sich in Diamanten graphitisierte Lagen ausbilden, die in Abhängigkeit von der Dosis bis an die Oberfläche wachsen können [RoBr79]. Mit der Methode nach Mößbauer wurden solche, die Implantation begleitenden Phänome untersucht, ohne bisher zu einem abschließenden Urteil über Lage und Nahordnung der Implantate zu gelangen. Mit der im folgenden vorgestellten Methode der zeitdifferenziellen Beobachtung gestörter $\alpha - \alpha$ Winkelkorrelationen wird deshalb versucht, Aussagen über implantationsinduzierte Strahlenschäden zu erhalten. Aus der Beobachtung des Ausheilvermögens der Schäden und der Bestimmung der elektrischen Feldgradienten sind Rückschlüsse auf die gitterplatzmäßige Lage der Implantate möglich.

III. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

III.1. Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung

In diesem Kapitel werden in verkürzter Form aus dem Hamiltonoperator, der die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle allgemein beschreibt, die Energieeigenwerte unter den für den Rahmen dieser Arbeit gültigen Randbedingungen abgeleitet. Daraus wird anschließend die Meßgröße, die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q , extrahiert. Ausführlichere Darstellungen sind in der Literatur zu finden [FrSt66, MaSc62, SaBö64, Luc69, DaHa58, Kop56].

Im statischen Fall wird die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen der Ladungsverteilung eines Atomkerns und dem elektrostatischen Potential V seiner Umgebung (eigene Elektronenhülle, elektrostatisches Potential des Wirtsgitters; bei Metallen auch die Leitungselektronen) durch den Hamiltonoperator

$$H_E = \sum_{n,s} \frac{e_n \cdot e_s}{|\vec{r}_n - \vec{r}_s|} \quad (\text{III.1-1})$$

beschrieben. Die mit n indizierten Größen beschreiben dabei die Ladungsträger im Kern, während sich der Index s auf die Sondenkernelngebung bezieht (siehe Abbildung 4). Die Entwicklung von $1/|\vec{r}_n - \vec{r}_s|$ für $(r_n > r_s)$ nach Kugelflächenfunktionen und Anwendung ihres Additionstheorems überführt den Hamiltonoperator in ein Produkt zweier voneinander unabhängiger Anteile, die jeweils eine der beiden Ladungsverteilungen charakterisieren [Edm57].

$$H = 4 \pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q T_q^{(k)} V_q^{(k)} \quad (\text{III.1-2})$$

$T_q^{(k)}$ ist der Tensoroperator der Kernmultipolmomente der Stufe k und $V_q^{(k)}$ der entsprechende Tensoroperator des elektrostatischen Feldes:

$$T_q^{(k)} = \sum_n e_n r_n^k Y_k^q(\theta_n, \phi_n)$$

(III.1-3)

$$V_q^{(k)} = \sum_s e_s \frac{1}{r_s^{(k+1)}} Y_k^q(\theta_s, \phi_s)$$

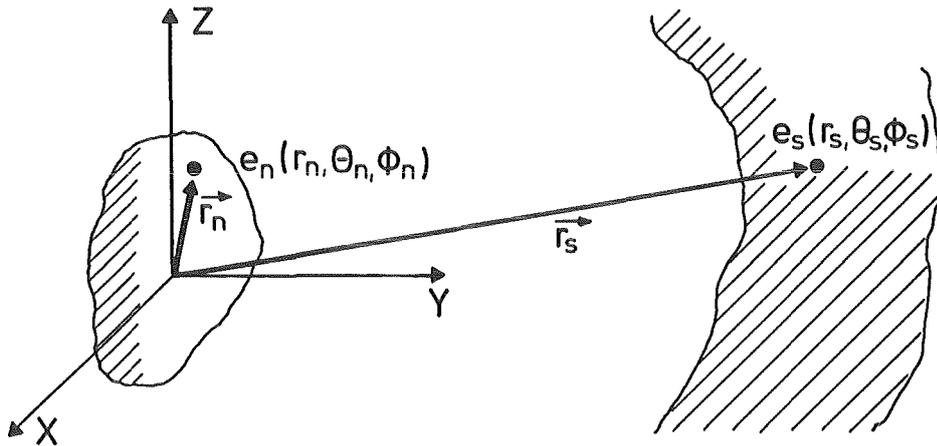


Abbildung 4: Ladungsverteilungen des Kerns $e_n(\vec{r}_n)$ und der Umgebung $e_s(\vec{r}_s)$ zur Berechnung der statischen elektrischen Quadrupolwechselwirkung.

Aufgrund der Paritätserhaltung in der elektromagnetischen Wechselwirkung verschwinden alle ungeraden Terme in k . Der Coulombterm ($k=0$), der lediglich eine Verschiebung der Energieniveaus (Isomerieverschiebung) bewirkt, wird im folgenden nicht weiter betrachtet, da er dem in dieser Arbeit angewandten Meßverfahren nicht zugänglich ist. Die höheren elektrischen Multipolmomente sind vernachlässigbar klein. Daher ist für Untersuchungen elektrischer Feldgradienten nur noch der Fall $k = 2$, d.h. die Quadrupolwechselwirkung relevant. Der Hamiltonoperator in Gleichung (III.1-2) reduziert sich somit auf:

$$H_Q = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q T_q^{(2)} V_q^{(2)} \quad \text{(III.1-4)}$$

Das Kernquadrupolmoment wird durch den Tensor zweiter Stufe $T_q^{(2)}$ mit den in Gleichung (III.1-3) angegebenen Komponenten

beschrieben. Die Komponenten des Feldgradientenoperators $V_q^{(2)}$

$$V_{ij} = \frac{\delta^2 V}{\delta_i \delta_j} \quad (\text{III.1-5})$$

lassen sich prinzipiell in jedem beliebig gewählten Koordinatensystem angeben. Die Darstellung im Hauptachsensystem hat jedoch vor allem den Vorteil, daß dadurch alle gemischten Ableitungen verschwinden und der Hamiltonoperator H_Q diagonal ist [MaSc63].

Ausgedrückt in kartesischen Koordinaten ergeben sich im Hauptachsensystem die Feldgradientenkomponenten:

$$V_0^{(2)} = 1/4 \sqrt{5/6\pi} \cdot V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0 \quad (\text{III.1-5a})$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = 1/4 \sqrt{5/6\pi} \cdot (V_{xx} - V_{yy})$$

Abweichungen des elektrischen Feldgradienten von der Axialsymmetrie werden üblicherweise durch den Asymmetrieparameter η angegeben:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{III.1-6})$$

Mit der Bedingung

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{III.1-7})$$

wird unter der Vereinbarung

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (\text{III.1-7a})$$

der Wertebereich von η auf das Intervall

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (\text{III.1-7b})$$

beschränkt.

Der elektrische Feldgradient, im folgenden kurz EFG genannt, ist somit durch die beiden Parameter η und V_{zz} bis auf das Vorzeichen von V_{zz} vollständig beschrieben.

Für einen rotationssymmetrischen EFG ist $V_{xx} = V_{yy}$, d.h. $\eta=0$ und der Tensoroperator $T_q^{(2)}$ ist gemäß Gleichung (III.1-5a) allein durch V_{zz} bestimmt. Für den Hamiltonoperator gilt dann:

$$H_Q = \sqrt{\pi/5} T^{(2)} V_{zz} \quad (\text{III.1-8})$$

Im Gegensatz zum Coulombfeld der Kernumgebung lassen sich die höheren elektromagnetischen Momente eines Kerns ($k > 0$) nicht als klassische Größen behandeln. Beschreibt man den Zustand eines Kerns durch die Drehimpulsquantenzahl I und die zugehörigen magnetischen Quantenzahlen m , so erhält man unter der Voraussetzung, daß die Quantisierungsachse in die z -Achse des Hauptachsensystems gelegt wird, für die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators H_Q :

$$\begin{aligned} E_m &= \langle I m | H_Q | I m \rangle \\ &= \sqrt{\pi/5} V_{zz} \langle I m | T^{(2)} | I m \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.1-9})$$

Das elektrische Quadrupolmoment ist definiert durch:

$$eQ = 4 \sqrt{\pi/5} \langle I, m=I | T^{(2)} | I, m=I \rangle \quad (\text{III.1-10})$$

Q hat die Dimension einer Fläche und stellt ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie dar [Kop56, BlWe59].

Durch die Anwendung des Wigner-Eckart Theorems lassen sich die Matrixelemente des Tensoroperators $T^{(2)}$ in ein Produkt voneinander unabhängiger Terme aufspalten. Dabei enthält der erste Term, ein $3j$ -Symbol, die gesamte geometrische Information und der zweite Term, das reduzierte Matrixelement, die Physik der betrachteten Wechselwirkung. Für das elektrische Quadrupolmoment, das nur für $I \geq 1$ auftritt, gilt [FrSt66]:

$$eQ = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ m=-I & 0 & m=+I \end{pmatrix} \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (\text{III.1-11})$$

Durch Verknüpfung der Gleichungen (III.1-9) und (III.1-11) erhält man für die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators nach Auflösen der 3j-Symbole:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I+1)} eQV_{zz} \quad (\text{III.1-12})$$

Die Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und der Ladungsverteilung seiner Umgebung führt demnach zur Aufhebung der Entartung und damit zu einer Hyperfeinaufspaltung der Energieniveaus. Für die in den folgenden Betrachtungen relevante Energiedifferenz zweier Unterzustände gilt somit:

$$\Delta E = E_m - E_{m'} = 3 \cdot (m^2 - m'^2) \cdot \hbar\omega_Q$$

mit

$$(\text{III.1-13})$$

$$\omega_Q = eQV_{zz}/4I(I-1)\hbar$$

Es ist sinnvoll, der kleinsten nichtverschwindenden Energiedifferenz eine Grundfrequenz ω_0 zuzuordnen:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 3 \omega_Q \text{ für ganzzahligen Kernspin} \\ \omega_0 &= 6 \omega_Q \text{ für halbzahligen Kernspin} \end{aligned} \quad (\text{III.1-14})$$

Die Energieaufspaltung durch die statische Quadrupolwechselwirkung ist nicht äquidistant. Numerische Berechnungen der Aufspaltung findet man in [Coh54].

Die experimentelle Bestimmung elektrischer Feldgradienten erfolgt über die Messung der spinunabhängigen Quadrupolkopplungskonstanten ν_Q .

Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sondenkerne ist im betrachteten Zwischenniveau $I = 5/2$. Für diesen Fall gilt:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} = \frac{10}{3\pi} \omega_0$$

(III.1-15)

III.2. Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten

In den letzten Jahren erwies sich neben einer Reihe anderer Meßmethoden zur Bestimmung elektrischer Feldgradienten insbesondere die zeitdifferentielle Beobachtung gestörter γ - γ Winkelkorrelationen (TDPAC) als erfolgreich. Bei Kenntnis der Kerneigenschaften können mit dieser Methode Aussagen über die Stärke und Symmetrie der Störfelder gewonnen werden. Die theoretischen Grundlagen, bereits 1940 entwickelt [Ham40], sind in der Literatur ausführlich dargestellt [Ald52, AbPo53, BiRo53, FrSt65, StA175] und werden daher nur in ihren wesentlichen Grundzügen aufgezeigt.

Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Teilchens oder Quants aus einem radioaktiven Kern hängt grundsätzlich vom Winkel zwischen Kernspinachse und Richtung der Emission ab. Da die Kernspins in einer Quelle im allgemeinen willkürlich angeordnet sind, ist die Strahlung isotrop im Raum. Gelingt es, den Kernspins eine Vorzugsrichtung zu geben, so ist die Strahlung nicht länger isotrop und die auftretende Winkelverteilung ergibt sich aus den Drehimpulsquantenzahlen I der beteiligten Kernniveaus, den Multipolaritäten L der emittierten Strahlung und der Vorzugsrichtung des Kernspins.

Da bei γ -Übergängen Drehimpulse und Paritäten Erhaltungsgrößen sind, führt dies zu einer Beschränkung der Multipolordnung L des emittierten Quants. Es gilt die Auswahlregel (Schwarz'sche Dreiecksungleichung):

$$|I_1 - I_2| \leq L \leq I_1 + I_2 \quad (\text{III.2-1})$$

Die Mehrzahl angeregter Kerne zerfällt über γ - γ Kaskaden in den Grundzustand. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, durch Nachweis des ersten γ -Quants in einer bestimmten Richtung \vec{z} aus der gesamten Menge der aktiven Kerne genau diejenigen auszuwählen, deren Kernspins bezüglich \vec{z} orientiert sind. Wird das zweite γ -Quant in Koinzidenz mit dem ersten nachgewiesen, so zeigt sich eine Richtungskorrelation zwischen den beiden γ -Quanten.

Durch die beschriebene Orientierung sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die magnetischen Unterzustände der Kernspins nicht alle gleich groß. Jeder Übergang zwischen Komponenten $m_b \rightarrow m_c$ der magnetischen Unterzustände erfüllt eine für die Multipolordnung charakteristische Winkelverteilung $F_L^M(\vartheta)$. ϑ beschreibt den Winkel zwischen der Quantisierungsachse (z-Achse) und der Richtung des emittierten Quants. Die Summe über alle $F_L^M(\vartheta)$ ergibt die Richtungsverteilung.

$$F_L(\vartheta) = \sum F_L^M(\vartheta) P(m_b) G(m_b m_c)$$

mit

(III.2-2)

$$M = m_b - m_c$$

Zur Bestimmung der Richtungsverteilung $F_L(\vartheta)$ benötigt man neben den Funktionen $F_L^M(\vartheta)$ und den relativen Besetzungen $P(m_b)$ jedes Unterzustandes im Zwischenniveau auch die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten $G(m_b m_c)$ für jeden Übergang $m_b \rightarrow m_c$. Im Falle einer gleichmäßigen Besetzung aller m-Unterzustände ist die Strahlung wieder isotrop [Coh67].

III.21. Ungestörte γ - γ Winkelkorrelation

Unter der Voraussetzung, daß die Besetzungsdichte $P(m_b)$ zeitlich konstant ist und das erste Quant in einer festen Richtung $\vec{z} = \vec{k}_1$ nachgewiesen wird, ist die Richtungskorrelation $F_L(\vartheta)$ identisch mit der Winkelkorrelation $W(\theta)$, mit θ als Winkel zwischen den beiden γ -Quanten der betrachteten Kaskade. Die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung des zweiten γ -Quants in Richtung \vec{k}_2 hängt somit von der Richtung \vec{k}_1 ab, und wird im allgemeinen wie folgt parametrisiert:

$$W(\theta) \equiv W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{k_1, N_1} \sum_{k_2, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{-1/2} \cdot Y_{k_1}^{* N_1}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)$$

(III.21-1)

In den Kugelfunktionen Y_k^N ist die Winkelabhängigkeit enthalten, während die Korrelationskoeffizienten A_k durch die Spinfolge und Multipolaritäten der einzelnen Übergänge bestimmt sind. Für reine Richtungskorrelationsexperimente (keine Polarisationskorrelation) hängt die Korrelation nur noch vom Winkel θ zwischen den Emissionsrichtungen ab und Gleichung (III.21-1) reduziert sich auf

$$\begin{aligned}
 W(\theta) &= \sum_{k=0}^{k_{\max}} A_k(1) \cdot A_k(2) \cdot P_k(\cos\theta) \\
 &= \sum_{k=0}^{k_{\max}} A_{kk} \cdot P_k(\cos\theta)
 \end{aligned}
 \tag{III.21-2}$$

mit

$$k_{\max} \leq \min(2I, 2L_1, 2L_2)$$

Aufgrund der Paritätserhaltung der elektromagnetischen Wechselwirkung erfolgt die Summation nur über gerade Werte in k . $P_k(\cos\theta)$ sind die Legendre-Polynome, und die Korrelationskoeffizienten lassen sich bei reinen Übergängen wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}
 A_k(1) &= F_k(L_1 L_1 I_i I) \\
 A_k(2) &= F_k(L_2 L_2 I_f I)
 \end{aligned}
 \tag{III.21-3}$$

$I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ ist die Spinfolge der betrachteten Kaskade mit den Multipolaritäten L .

Oft besteht ein Übergang (oder beide) aus Multipolmischungen L und L' , wobei L' in der Regel beschränkt ist auf

$$L' = L + 1, \quad (\text{III.21-4})$$

da Übergänge höherer Multipolordnung stark reduziert sind. Das Mischungsverhältnis für den ersten Übergang ist dabei definiert als

$$\delta_1^* = \frac{\sqrt{\text{Intensität der Strahlung } L_1'}}{\text{Intensität der Strahlung } L_1} = \frac{\langle I_i | L_1' | I \rangle}{\langle I_i | L_1 | I \rangle} \quad (\text{III.21-5})$$

Die Korrelationskoeffizienten lassen sich dann in folgender Weise formulieren:

$$A_k(1) = \frac{F_k(L_1 L_1' I_i I) + 2\delta_1^* F_k(L_1 L_1' I_i I) + \delta_1^{*2} F_k(L_1' L_1' I_i I)}{1 + \delta_1^{*2}} \quad (\text{III.21-6})$$

Entsprechendes gilt für den zweiten Übergang. Analog zu Gleichung (III.21-3) gilt auch hier die Beschränkung:

$$0 \leq k_{\max} \leq \min(2I, 2L_1', 2L_2') \quad (\text{III.21-7})$$

Die F-Koeffizienten liegen in verschiedenen Arbeiten tabellarisch vor [BiRo53, RoBr67, ApSc68, FrSt65] und gestatten auf einfache Weise die Bestimmung der ungestörten Winkelkorrelation. Da k in der Regel auf $k \leq 4$ beschränkt ist, reduziert sich Gleichung (III.21-3) auf:

$$W(\theta) = 1 + A_2(1)A_2(2)P_2(\cos\theta) + A_4(1)A_4(2)P_4(\cos\theta) \quad (\text{III.21-8})$$

Als Anisotropie A definiert man:

$$A = \frac{W(180^\circ) - W(90^\circ)}{W(90^\circ)} \quad (\text{III.21-9})$$

III.22. Gestörte γ - γ Winkelkorrelation

Die Wechselwirkung außernuklearer Felder mit einem Sondenkern im Zustand $|I_m\rangle$ ruft während der mittleren Lebensdauer τ_n des Zwischenniveaus der γ - γ Kaskade Übergänge zwischen den

magnetischen Unterzuständen hervor, so daß das zweite α -Quant von einem Zustand veränderter Besetzungsdichte stammt.

Quantenmechanisch läßt sich die Veränderung der Besetzungsdichte durch einen Zeitentwicklungsoperator $\lambda(t)$ beschreiben, der die zeitabhängige Schrödingergleichung erfüllt:

$$\delta/\delta t \lambda(t) = - i/\hbar \cdot H \cdot \lambda(t) \quad (\text{III.22-1})$$

Die Lösung, dieser als Neumann-Gleichung bekannten Beziehung ist für zeitunabhängige Wechselwirkung besonders einfach:

$$\lambda(t) = e^{-i/\hbar \cdot H \cdot t} \lambda(0) \quad (\text{III.22-2})$$

Es ergibt sich ein der ungestörten Winkelkorrelation analoger Ausdruck, der für $t=0$ in Gleichung (III.21-1) übergeht (zur Definition der Winkel θ und ϕ siehe Abbildung 5):

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 N_1} \sum_{k_2 N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{-1/2} \cdot$$

(III.22-3)

$$\cdot G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{k_1}^{* N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)$$

Die gesamte Information über die Wechselwirkung ist im zeitabhängigen Störfaktor $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ enthalten, der sich im statischen Fall wie folgt ausdrücken läßt:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{\substack{m_a, m'_a \\ m_b, m'_b \\ n, n'}} (-1)^{2I+m_a+m_b} \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \cdot$$

$$\cdot \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* \cdot \quad (\text{III.22-4})$$

$$\cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix}$$

$|n\rangle$ sind die Eigenzustände und E_n die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators H .

Die Umbesetzungen der Unterzustände sind periodisch und die Störung kann in einem halbklassischen Bild durch eine Präzession der Kernspinachse um die Symmetrieachse des Störfeldes beschrieben werden.

Im allgemeinen legt man bei axialsymmetrischen Störfeldern ($\eta=0$) die Quantisierungsachse parallel zur Symmetrieachse des Feldes. Die Wechselwirkungsmatrix ist dann in den $|Im\rangle$ -Zuständen diagonal (siehe Abschnitt III.1.).

Für den Fall der Quadrupolwechselwirkung gilt:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot e^{-\frac{1}{\hbar} (E_m - E_{m'}) t} \quad (\text{III.22-5})$$

Liegt zusätzlich die Emissionsrichtung eines der beiden γ -Quanten parallel zur Symmetrieachse des Feldes, so ergibt sich die besonders interessante Möglichkeit, ungestörte Korrelationen zu messen. Sei z.B. $\theta_1=0$ (siehe Abbildung 5), erhält man:

$$Y_{k_1}^N(0, \phi_1) = \delta_{N,0} \left(\frac{2k_1 + 1}{4\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{III.22-6})$$

und wegen $N = m - m'$ gibt es nur Terme mit $m = m'$. Somit ist auch $E_m = E_{m'}$ und aufgrund der Orthogonalitätsbeziehung der 3j-Symbole gilt:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \delta_{k_1 k_2} \quad (\text{III.22-7})$$

Sofern keine Polarisationskorrelationen beobachtet werden, kann der Störfaktor (III.22-5) durch die in Gleichung (III.1-14) definierte Grundfrequenz ausgedrückt werden [A1A153].

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_n S_{nN}^{k_1 k_2} \cdot \cos(n\omega_0 t) \quad (\text{III.22-8})$$

mit

$$S_{nN}^{k_1 k_2} = \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix}$$

Die gestrichene Summation hat dabei folgende Bedeutung

$$n = m^2 - m'^2 \quad \text{für ganzzahlige } I \quad (\text{III.22-9})$$

$$n = 1/2(m^2 - m'^2) \quad \text{für halbzahlige } I$$

Die numerischen Werte der Störfaktoren lassen sich bei Kenntnis der Kerneigenschaften berechnen und sind in vielen Arbeiten tabellarisch dargestellt [A1A153, FrSt65, StA175].

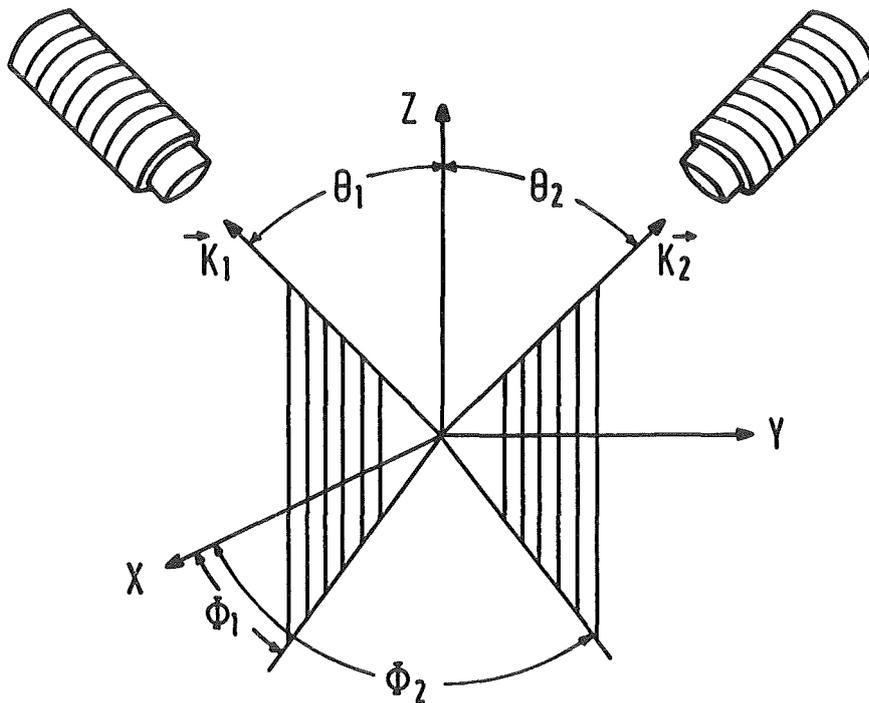


Abbildung 5: Definition der Winkel θ_i und ϕ_i

Es ist evident, daß die Störung von der Stärke der Wechselwirkung und der Wechselwirkungszeit, also der mittleren Lebensdauer τ_n des Zwischenzustandes, abhängt. Die Quadrupolfrequenz ω_Q

beschreibt die Stärke der Störung und ist proportional zum Quadrupolmoment Q und zum elektrischen Feldgradienten V_{zz} . Der Anwendungsbereich der beschriebenen Methode läßt sich somit durch ein Kriterium angeben, dem eine ausreichende Umbesetzung der m -Unterzustände zugrunde liegt [Ste55]:

$$\omega_Q \tau_n > 0,01 \quad (\text{III.22-10})$$

Mit typischen Werten für das Quadrupolmoment ($Q \approx 1$ barn) und mittleren Lebensdauern ($\tau_n \approx 10^{-9}$ s) läßt sich der minimal meßbare EFG abschätzen: $V_{zz} \geq 10^{14}$ V/cm². Feldgradienten dieser Größenordnung können nicht extern erzeugt werden, sind jedoch oftmals inhärent in Festkörpern vorhanden, wobei dem kristallographischem Aufbau entscheidende Bedeutung zukommt.

III.221. Einkristalline Wirtsmatrix

Bei Einkristallen ist der Störfaktor abhängig von der Orientierung der Symmetrieachse des EFG relativ zur Richtung der Zähler. In Gleichung (III.22-3) müssen daher die Winkel ϑ und ϕ , die die Richtung der Symmetrieachse bezüglich der Zählerebene beschreiben, eingeführt werden (siehe Abbildung 6):

$$W(\theta, t) \rightarrow W(\vartheta, \phi, \theta, t) \quad (\text{III.221-1})$$

Dabei ist θ der feste Winkel zwischen den Nachweisdetektoren. ϑ und ϕ beschreiben die Richtung der Symmetrieachse in Polarkoordinaten relativ zur Zählerebene.

Unter Verwendung der Gleichung [A1A153]

$$W(\vartheta, \phi, \theta) = \sum_{k_1 k_2 \mu} A_{k_1 k_2} G_{\mu}^{k_1 k_2} N_{\mu}^{k_1 k_2} P_{\mu}^{k_1}(\cos \vartheta \cos \phi) \cdot P_{\mu}^{k_2}(\cos \vartheta \cos(\theta - \psi)) \cos \mu \psi \quad (\text{III.221-2})$$

mit

$$\Psi = \text{Winkel } (\vec{c}\vec{k}_1)(\vec{c}\vec{k}_2)$$

$N_{\mu}^{k_1 k_2}$ = Normalisierungsfaktor der Legendre-Polynome

P_{μ}^k = zugeordnete Legendrepolynome [LaLi65]

kann die Winkelkorrelation für jede spezielle Orientierung des Einkristalls berechnet werden.

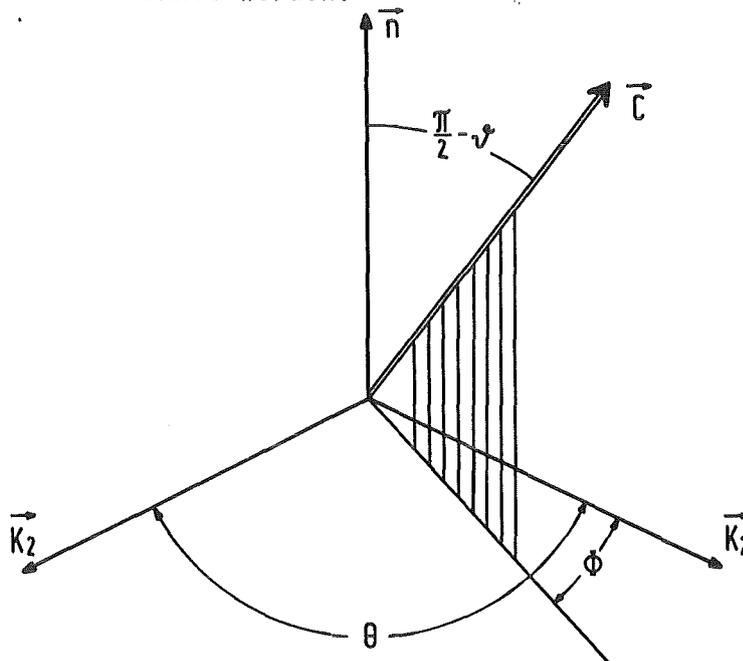


Abbildung 6: Allgemeine Anordnung für einen axialsymmetrischen EFG in \vec{c} -Richtung. \vec{k}_1 und \vec{k}_2 sind die Richtungen des ersten, bzw. zweiten γ -Quants, \vec{n} ist die Normale auf der Ebene, die durch \vec{k}_1 und \vec{k}_2 definiert ist. Nach [A1A153].

Die Berechnung von (III.221-2) ist relativ aufwendig. Sie ist in [A1A153] für die Spezialfälle $\theta = \pi$ und $\theta = \pi/2$ durchgeführt.

In den hier beschriebenen Experimenten wird ein axialsymmetrischer EFG erwartet. Der Kernspin im betrachteten Zwischenniveau beträgt für beide verwendeten Sondenkerne $I = 5/2$. Die Korrelationsfunktion wird für diesem Fall zweckmäßigerweise wie folgt formuliert [ApRa81]:

$$W(\vartheta, \phi, \theta, t) = 1 + a_0 + \sum_{n=1}^3 a_n(\vartheta, \phi, \theta) \cos(n\omega_0 t) \quad (\text{III.221-3})$$

Die Polarkoordinaten beschreiben die Richtung der Symmetrieachse des EFG zur Zählerebene.

Aus der Modulationsfrequenz ω_0 kann die spinunabhängige Quadrupolkopplungskonstante ν_Q (III.1-15) extrahiert werden.

Die Entwicklungskoeffizienten $a_n(\vartheta, \phi, \theta)$ hängen von den effektiven Anisotropiekoeffizienten A_{22}^{eff} und $(A_{24}^{\text{eff}} + A_{42}^{\text{eff}})$ ab. A_{44}^{eff} ist in den hier vorliegenden Fällen klein und kann somit vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der theoretischen Störfunktion $G(\vartheta, \phi, t)$ für den Einkristall kann die Größe $R(\vartheta, \phi, t)$ gebildet werden (siehe Abschnitt VI.2.):

$$R(\vartheta, \varphi, t) = 2 \frac{W(\vartheta, \varphi, \pi) - W(\vartheta, \varphi, \frac{\pi}{2})}{W(\vartheta, \varphi, \pi) + 2W(\vartheta, \varphi, \frac{\pi}{2})} \approx A_{22}^{\text{eff}} \cdot G(\vartheta, \varphi, t) \quad (\text{III.221-4})$$

Mit

$$G(\vartheta, \varphi, t) = \sum_{n=0}^3 s_n(\vartheta, \varphi) \cos n\omega_0 t \quad (\text{III.221-5})$$

lassen sich die Fourierkoeffizienten $s_n(\vartheta, \phi)$ näherungsweise wie folgt ausdrücken:

$$s_n(\vartheta, \varphi) \approx \frac{2 |a_n(\vartheta, \varphi, \pi) - a_n(\vartheta, \varphi, \frac{\pi}{2})|}{A_{22}^{\text{eff}} |3 + a_0(\vartheta, \varphi, \pi) + 2a_0(\vartheta, \varphi, \frac{\pi}{2})|} \quad (\text{III.221-6})$$

Die Fourierkoeffizienten $s_n(\vartheta, \phi)$ ermöglichen die Parametrisierung der experimentell bestimmten Größe $R(\vartheta, \phi, t)$. Es ist jedoch zu beachten, daß bei Vorliegen mehrerer äquivalenter Symmetrieachsen die Koeffizienten $s_n(\vartheta, \phi)$ durch Mittelung über alle möglichen $s_n(\vartheta, \phi)$ berechnet werden müssen.

III.222. Polykristalline Wirtsmatrix

Bezüglich einer willkürlich gewählten Quantisierungsachse bestehen polykristalline Quellen aus einer Anzahl statistisch orientierter Mikrokristalle. Die Winkelkorrelation erhält man durch Mittelung über die Richtungen der Symmetrieachsen der einzelnen Kristallfelder. Sie hängt daher nur noch vom Winkel θ zwischen den Emissionsrichtungen ab. Die Störung äußert sich in einer Abschwächung der Korrelation; der Störfaktor wird in diesem Fall als Abschwächungsfaktor bezeichnet:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{nk} \cdot \cos(n\omega_0 t)$$

mit

(III.222-1)

$$s_{nk} = \sum_{m,m'} \left(\begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & -m+m' \end{matrix} \right)^2$$

Unabhängig von der Stärke der statischen Wechselwirkung liegt für einen bestimmten Teil der Mikrokristalle das Feld in Richtung der Quantisierungsachse, so daß die Korrelation ungestört bleibt. Daher kann die Korrelation nur auf einen sogenannten "hard-core"-Wert abgeschwächt werden.

$$\overline{G_{kk}(\infty)}_{\text{lim}} = 1/(2k + 1)$$

(III.222-2)

III.223. Zeitabhängige Störungen (Relaxation)

Zeitabhängige Störungen können die Korrelation vollkommen auslöschen [AbPo53], d.h. es existiert keine Quantisierungsachse, für die die Besetzung der magnetischen Unterzustände konstant ist. Zeitabhängige statistisch fluktuierende Felder treten insbesondere in Flüssigkeiten auf, da sich der EFG am Ort des Sondenkerns aufgrund der Brownschen Bewegung willkürlich mit der Zeit ändert. Als Maß für die Geschwindigkeit der Änderung des EFG gilt die Korrelationszeit τ_c [Bod62].

Unter der Bedingung

$$\tau_c \ll \tau_n \quad (\text{III.223-1})$$

gilt für den Störfaktor

$$G_{kk}(t) = e^{-\lambda_k \cdot t} \quad (\text{III.223-2})$$

mit

$$\lambda_k = \frac{3}{80} \frac{k(k+1) [4I(I+1) - k(k+1) - 1]}{I^2(2I-1)^2 \hbar^2} (eQ)^2 \langle V_{zz}^2 \rangle_{av} \cdot \tau_c \quad (\text{III.223-3})$$

$$= \frac{3}{5} k(k+1) [4I(I+1) - k(k+1) - 1] \langle \omega_Q^2 \rangle_{av} \tau_c$$

wobei

- Q = elektrisches Quadrupolmoment
- $\langle V_{zz}^2 \rangle_{av}$ = mittleres Quadrat des EFG
- $\langle \omega_Q^2 \rangle_{av}$ = mittleres Quadrat der Quadrupolfrequenz.

Die Korrelationszeit τ_c ergibt sich aus der Diffusionsgleichung und kann für nicht zu große, kugelsymmetrische Moleküle folgendermaßen formuliert werden:

$$\tau_c = 4\pi/3kT \cdot a^3 \cdot \eta \quad (\text{III.223-4})$$

mit

- k = Boltzmann-Konstante
- T = Temperatur
- a = Molekylradius
- η = Viskosität.

Bei bekannter Viskosität η einer Lösung kann man die Korrelationszeit bestimmen und eine mittlere Quadrupolfrequenz ermitteln [The82]. Der Einfluß statischer und zeitlich fluktuierender Störfelder auf Winkel- und Polarisationskorrelationen wurde z. B. von [Nie75] untersucht.

Im Gegensatz zu polykristallinen Quellen existiert im Falle der Relaxation kein "hard-core"-Wert.

Für sehr kleine Korrelationszeiten $\tau_c \ll \tau_n$ folgt insbesondere aus Gleichung (III.223-1)

$$G_{kk}(t) = e^{-\lambda_k t} \approx 1 \quad (\text{III.223-5})$$

und man erhält die ungestörte Winkelkorrelation (III.21-2) (siehe Abbildung 7).

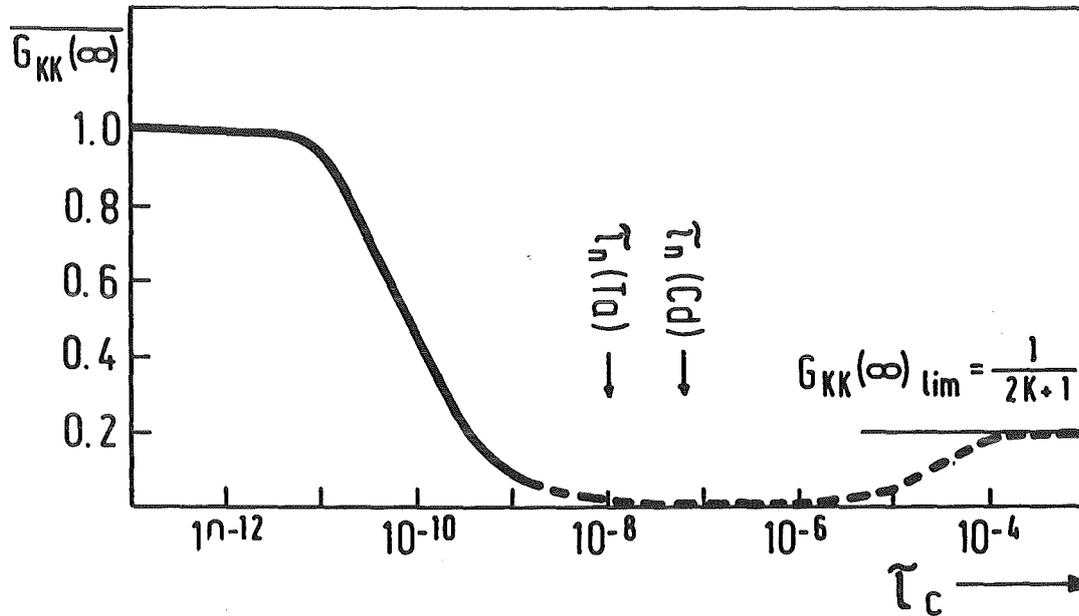


Abbildung 7: Integraler Störfaktor $\overline{G_{kk}(\infty)}$ in flüssigen Proben als Funktion der Korrelationszeit τ_c |FrSt65|.

Wie in Abschnitt VI.4 gezeigt wird, lassen sich die experimentellen Korrelationskoeffizienten A_{kk}^{exp} durch Einbringen der Sondenkerne in eine stark verdünnte niedermolekulare Lösung bestimmen.

III.224. Symmetrisch äquivalente Gitterplätze

Oftmals gibt es pro Elementarzelle eines Kristalls eine endliche Anzahl symmetrisch äquivalenter Gitterplätze, die zu einer vorgegebenen Quantisierungsachse unterschiedlich orientiert sind. Die Berechnung der Korrelationsfunktion erfordert neben der Kenntnis der Winkel zwischen Laborsystem und Quantisierungsachse auch Kenntnisse über die Symmetrioperationen, die einen Gitterplatz in einen symmetrisch äquivalenten überführen. Die resultierende Korrelationsfunktion ergibt sich durch Mittelung über alle symmetrisch äquivalenten Gitterplätze [Hei81].

$$W_{sk}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \quad (\text{III.224-1})$$

Wie später gezeigt wird, ist die Korrelationsfunktion sehr empfindlich auf die Orientierung des Kristalls zum Laborsystem.

III.3. Frequenzverbreiterung

In der bisherigen Darstellung wurde angenommen, daß sich jeder Sondenkern in einer einheitlich definierten Umgebung befindet. Dies stellt eine Idealisierung dar; reale Kristalle besitzen im allgemeinen Unregelmäßigkeiten (Versetzungen, Schraubenlinien, Korngrenzen, Störstellen), so daß der EFG lokal leicht variiert. Die thermischen Bewegungen der Gitterbausteine erzeugen ebenfalls eine Verbreiterung des EFG, so daß man als Meßgröße keine scharfe Frequenz erhält. Dieser Effekt tritt besonders deutlich auf, wenn die Sondenkerne in den Kristallverband implantiert werden. Die erzeugten Störstellen bewirken eine Verteilung elektrischer Feldgradienten.

Es ergibt sich eine Verteilung $P(\omega_0)$ der Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen, die in erster Näherung als gaußförmig angenommen werden kann [MaBo63]:

$$P(\omega_0) d\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(\omega_0' - \omega_0)^2}{2\sigma^2}} d\omega_0' \quad (\text{III.3-1})$$

wobei ω_0 das Maximum und σ die Breite der Verteilung angibt.

Als relative Breite wird der Parameter $\delta = \sigma / \omega_0$ definiert und man erhält für den gewichteten Störfaktor gemäß Gleichung (III.22-8)

$$G_{k_1 k_2}^{NN} = \frac{\int_0^{\infty} G_{k_1 k_2}^{NN}(t, \omega'_0) P(\omega'_0) d\omega'_0}{\int_0^{\infty} P(\omega'_0) d\omega'_0} \quad (III.3-2)$$

$$= \sum_n s_{nN}^{k_1 k_2} e^{-\frac{1}{2} (n\delta\omega_0 t)^2} \cdot \cos(n\omega_0 t)$$

Die Frequenzverbreiterung δ äußert sich in einer exponentiellen Dämpfung der einzelnen Komponenten der Störfunktion. Aus der Untersuchung dieser Verteilungsfunktion kann auf den Störungsgrad der Sondenkernelngebung geschlossen werden und es eröffnet sich die Möglichkeit, Reorganisationsprozesse der Kristallstruktur zu beobachten.

IV. PROBENPRÄPARATION

IV.1. Auswahl der Sondenkerne

Zur zeitdifferentiellen Beobachtung gestörter γ - γ Winkelkorrelationen muß der verwendete Sondenkern grundsätzlich folgende Bedingungen erfüllen:

- Existenz eines angeregten Kernniveaus, das über eine γ - γ Kaskade zerfällt, deren Zwischenniveau einen Drehimpuls $I \geq 1$ aufweist, damit eine Anisotropie der Winkelverteilung erwartet werden kann.
- Die Spinfolge der beteiligten Kernniveaus soll eine starke Abweichung der Winkelkorrelation von einer isotropen Verteilung bedingen.
- Das Kernquadrupolmoment des Zwischenzustandes sowie die Multipolaritäten der γ -Übergänge müssen hinreichend genau bekannt sein, wobei die γ -Übergänge nicht zu starke Beimischungen anderer Kaskaden enthalten sollten.
- Die Lebensdauer τ_n des Zwischenniveaus muß dem Kriterium (III.22-10) genügen.
- Die Halbwertszeit des Mutterkerns soll in der Größenordnung typischer Meßzeiten, d.h. Tage bis Wochen liegen.

In besonders günstiger Weise werden die vorgenannten Bedingungen von den Nukliden $^{181}_{73}\text{Ta}$ und $^{111}_{48}\text{Cd}$ erfüllt, deren Zerfallsschemata in Abbildung 8 gezeigt sind. Sie gehören daher zu den klassischen Kernen für Winkelkorrelationsmessungen. Die zur weiteren Behandlung wichtigen Kerneigenschaften der Sondenkerne sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

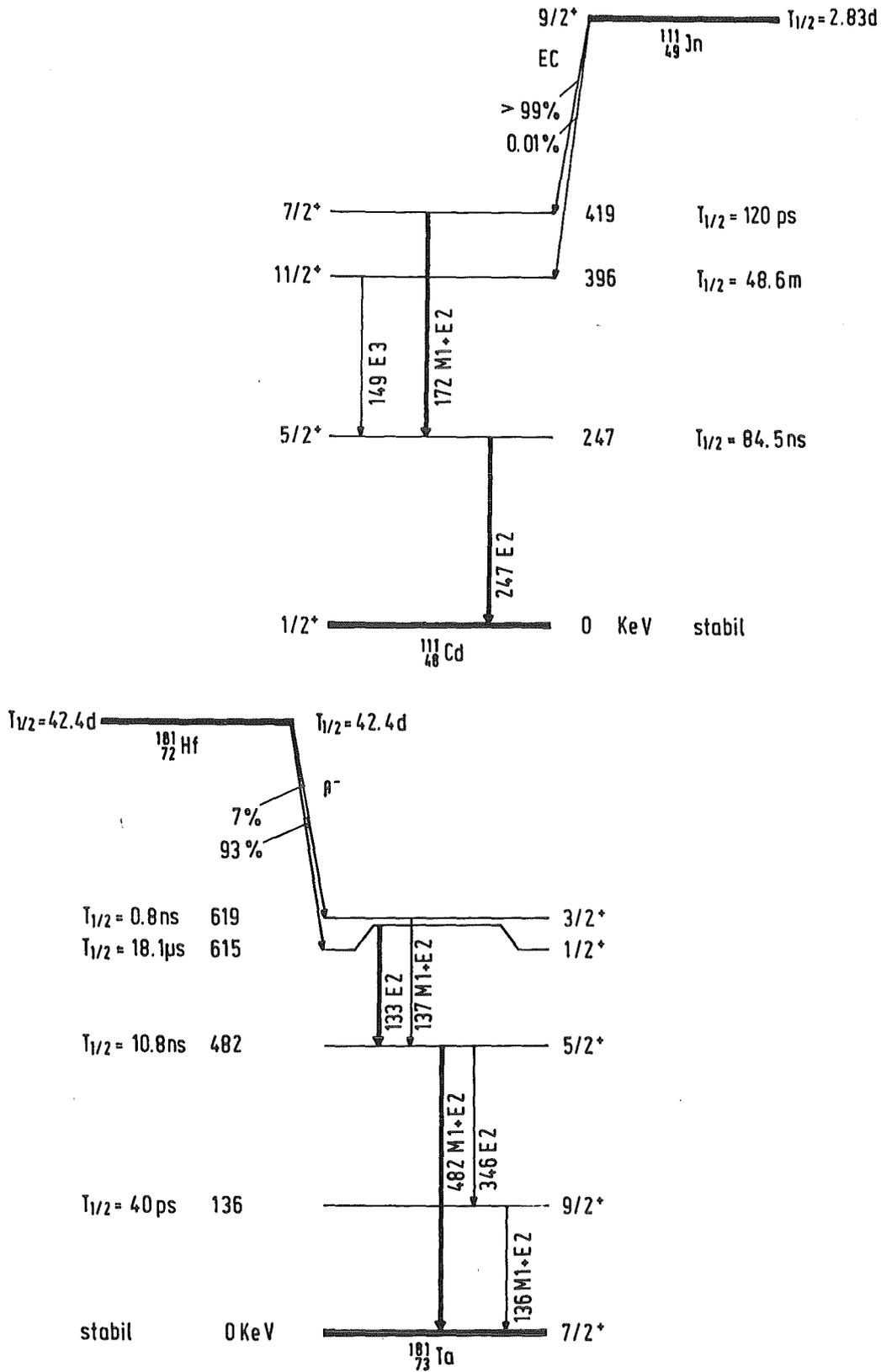


Abbildung 8: Vereinfachte Zerfallsschemata der Mutterkerne ^{111}In (oben) und ^{181}Hf (unten). Nach |LeSh78|.

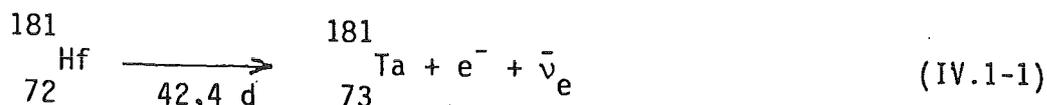
	$^{111}_{48}\text{Cd}$	Ref	$^{181}_{73}\text{Ta}$	Ref.
(Mutterkern) τ_N ns	4,08 d	RaKi 71	61,2 d	El1 73 LoZm 73
(Zwischenniveau) τ_n ns	121,9	RaKi 71	15,6	El1 73 LoZm 73
Spinfolge $J_i \rightarrow J \rightarrow J_f$	$\frac{7^+}{2} \rightarrow \frac{5^+}{2} \rightarrow \frac{1^+}{2}$	Lesh 78	$\frac{1^+}{2} \rightarrow \frac{5^+}{2} \rightarrow \frac{7^+}{2}$	Lesh 78
Kernquadrupol- moment Q barn	0.77 (12)	RaRa 73	2,51 (15)	NeBo 73 SoCa 65
Sternheimer- faktor γ_∞	-29.3	FeJo 69	-61.0	JaSa 81
Mischungsver- hältnis δ^*	0.146	RaKi 71	2,408	AvTv 71
Atomradius Å	1.66	GuHe 71	1,58	GuHe 71

Tabelle 1: Kerndaten der verwendeten Sondenkerne. Die Sternheimerfaktoren γ_∞ wurden für die freien Ionen Cd^{2+} und Ta^{5+} berechnet, wobei der Wert für $^{181}\text{Ta}^{5+}$ durch lineare Interpolation zwischen $^{181}\text{Hf}^{4+}$ und $^{181}\text{W}^{6+}$ gewonnen wurde.*

Im Einzelnen sind für die Eignungsbeurteilung der Sondenkerne noch folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

*) Es ist bisher nicht eindeutig geklärt, ob diese Sternheimerfaktoren auch für neutrale Atome in Festkörpern verwendet werden können, jedoch wird üblicherweise so verfahren [FoFe74].

- Das angeregte Niveau des Tantalisotops ^{181}Ta wird zu 93 % über einen β^- -Zerfall des Mutterkerns ^{181}Hf bevölkert:



- Demgegenüber treten beim Elektroneneinfangsprozeß (EC) des ^{111}In -Mutterkerns Veränderungen in den inneren Elektronenschalen auf:



- Reorganisationsprozesse der inneren Elektronenschalen können am Sondenkernort einen zeitabhängigen EFG hervorrufen, der Ursache für sogenannte "Aftereffekte" ist und ein Auslöchen des Korrelationsmusters bewirken kann [Thu71].

Durch die vergleichsweise langen mittleren Lebensdauern der Mutterkerne verbleibt genügend Zeit, die Sondenkerne in die zu untersuchende Matrix einzubauen. Darüber hinaus können die Proben weiteren Behandlungen zugeführt werden, um beispielsweise die Reorganisation des Kristallgitters oder Defektmigration zu studieren.

In Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe der Universität Erlangen-Nürnberg wurde der Einfluß von "Aftereffekten" am Isolator CdCl_2 untersucht [BaBö82]. Abbildung 9 zeigt zwei Zeitspektren mit dem Mutterkern ^{111}In (oben) und dem isomeren 48 min Niveau $^{111\text{m}}\text{Cd}$ (unten). Die Winkelkorrelation ist im ersten Fall nach wenigen Nanosekunden auf den "hard-core"-Wert gedämpft. Im Gegensatz zu ^{111}In zerfällt $^{111\text{m}}\text{Cd}$ ohne Ladungsänderung des Kerns in den Grundzustand (siehe Abbildung 8). Eine Reorganisation der inneren Elektronenhülle findet nicht statt; das Zeitspektrum weist keine durch "Aftereffekte" hervorgerufene Dämpfung auf.

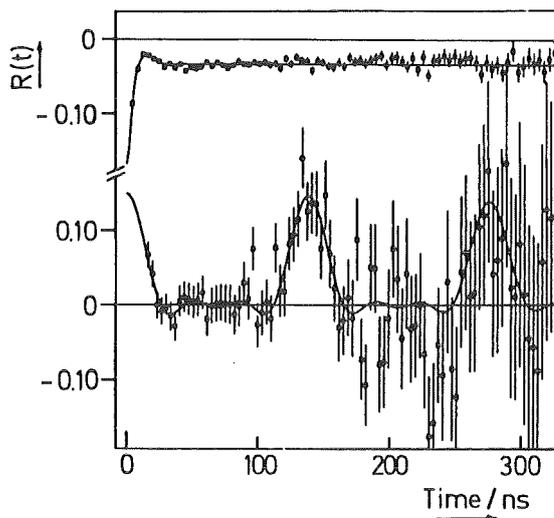


Abbildung 9: Zeitspektren von CdCl_2 (wasserfrei) bei Raumtemperatur [BaBö82].

Im übrigen bieten beide Kaskaden der Sondenkerne ^{111}In und ^{181}Hf nahezu ideale Voraussetzungen, so daß sie zu den Standardkernen für TDPAC-Untersuchungen zählen:

- Die Zwischenniveaus der Tochterkerne besitzen für TDPAC-Messungen geeignete Halbwertszeiten.
- Die theoretische Behandlung der Winkelkorrelationsfunktion $W(\theta, t)$ ist vergleichsweise einfach, da durch Kenntnis der Mischungsterme δ^* die Korrelationskoeffizienten genau bestimmt werden können (siehe Abschnitt III.21.).
- Die Intensitäten der γ -Strahlungen sind hoch und ihre Energien sind mit NaJ(Tl)-Zählern gut zu trennen.
- Die Erzeugung der Mutterkerne ist relativ problemlos.

IV.2. Erzeugungsreaktionen

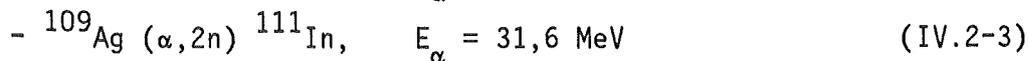
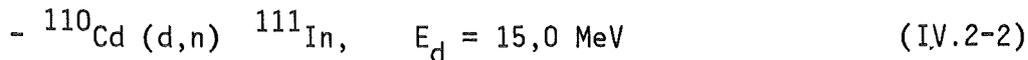
- a) Ausgehend vom Hafniumisotop ^{180}Hf , das zu 35 % in natürlichem Hafnium enthalten ist, erfolgte die Erzeugung des Mutterisotops ^{181}Hf am Forschungsreaktor der Kernforschungsanlage Jülich über die Neutroneneinfangsreaktion:



Für alle notwendigen Voruntersuchungen konnte das Mutterisotop noch vom Forschungsreaktor FR II des Kernforschungszentrum Karlsruhe bezogen werden. Einzelheiten der Voruntersuchungen sind in [Hei81] beschrieben.

Bestrahlt wurde HfO_2 . Aufgrund des vorgegebenen Neutronenflusses von ca. $10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}^{-1}$ und des hohen Absorptionsquerschnittes für thermische Neutronen konnten die Bestrahlungszeiten bei großer Ausbeute relativ kurz gehalten werden (einige Minuten). Es entstehen bei dieser Reaktion keine benachbarten längerlebigen Aktivitäten, die bei der nachfolgenden Massenseparation zu unvollständigen Abreicherungen führen könnten.

- b) Die Wirkungsquerschnitte zur Erzeugung des Isotops ^{111}In favorisieren zwei verschiedene Kernreaktionen [LaMü68]:



Auf 97,2 % angereicherte ^{110}Cd -Folien wurden für die erste Reaktion verwendet.

Da das Ausgangsisotop ^{109}Ag bereits zu 48,2 % in natürlichem Silber enthalten ist, konnte für die zweite Reaktion von natürlichem Silber ausgegangen werden.

Die Ausgangsfolien ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) wurden jeweils in eine Kupferhalterung eingebaut und in einem wassergekühlten Targetüberbau im internen Strahl des Karlsruher Isochronzyklotrons bestrahlt. Durch die gute Wärmeableitung konnte der Strahlstrom mit 10 bis 20 μA relativ hoch gewählt werden, was bei einer Bestrahlung von ca. 70 μAh mit 50 bis 100 μCi eine ausreichend große Ausbeute ergab.

IV.3. Implantation

IV.31. Grundlagen der Implantationstechnik

Grundsätzlich ist das Einbringen der Sondenkerne in die Diamantmatrix nicht durch die herkömmlichen Techniken wie Diffusion oder Dotierung während des Kristallwachstums (Epitaxie) möglich. Diffusionsexperimente mit ^{57}Co als Sondenkern zeigten auf, daß die Diffusionsrate zu klein ist, um Quellen brauchbarer Stärke zu erhalten [DaSp64].

Die synthetische Herstellung von Diamanten erfordert dagegen absolute Kontrolle über die hohen Drücke und Temperaturen während der Wachstumsperiode und stellt außerordentlich hohe Ansprüche an den Experimentator [BuSt73]. Geringste Abweichungen dieser Hauptparameter verursachen wesentliche Veränderungen der Kristallmorphologie. Da die genauen experimentellen Parameter nicht veröffentlicht sind, ist die Epitaxie ohne langwierige Voruntersuchungen und sehr großen experimentellen Aufwand nicht durchführbar.

Als einzige Möglichkeit, Fremdatome in das Diamantwirtsgitter einzubringen, verbleibt die Ionenimplantation. Der Gebrauch dieser Technik erfordert jedoch das Verständnis der begleitenden Phänomene während des Abbremsprozesses, d.h. der strahleninduzierten Gitterschäden sowie des nachfolgenden Ausheilens der Strahlenschäden mittels einer Annealingprozedur (Anlassen) [BrTa80].

Im Gegensatz zur Diffusion und Epitaxie bietet die Ionenimplantation jedoch wesentliche Vorteile. Zur Vervollständigung dieser grundlegenden Betrachtungen sind nachstehend die wichtigsten aufgeführt [RyRu78]:

- Schnelligkeit, Homogenität und Reproduzierbarkeit
- Exakte Kontrolle der Zahl der implantierten Ionen durch Stromintegration
- Durch die Massenseparation werden nur geringe Anforderungen an die

Reinheit der Dotierstoffe gestellt (vergl. jedoch Abschnitt IV.32.)

- keine hohen Prozeßtemperaturen während der Implantation
- Mehrfachimplantationen und somit frei wählbare Dotierungsprofile sind möglich. Als Maß für die Konzentration von Strahlenschäden wird im allgemeinen die Anzahl der erzeugten Leerstellen angegeben.

Ein entscheidender Nachteil der Ionenimplantation ist Gegenstand dieser Untersuchungen:

- Nach typischen Abbremszeiten von 1 ps [DeLe65] kommen die Dotierungsatome jedoch zum großen Teil nicht auf regulären Gitterplätzen zur Ruhe. Die Abbremsung erfolgt in der Regel durch Kernstöße mit den Gitteratomen, die von ihren Plätzen versetzt werden und weitere Stoßkaskaden erzeugen. Um den Implantationspfad der einzelnen Ionen entstehen somit nichtkristalline Gebiete. Bei genügend hoher Implantationsdosis können die einzelnen Regionen überlappen und zur Ausbildung amorpher Zonen führen. Entlang niedrig indizierter Richtungen und Ebenen können Ionen im Diamantgitter tiefer in den Kristall eindringen. In solchen Kanälen gibt es keine Kernstöße; die Abbremsung erfolgt im wesentlichen nur elektronisch und die Reichweite ist proportional der Geschwindigkeit der Ionen. Durch Erhöhung der Implantations-temperatur kann eine Erhöhung dieses Channeling-Effektes und damit der Reichweite, sowie auch eine Verminderung der Strahlenschäden erreicht werden [RyRu78].

Durch geeignete Temperaturbehandlung nach der Implantation kann das Kristallgitter im allgemeinen wieder restauriert werden. Allerdings weisen die isolierten, nichtkristallinen Gebiete und die amorphisierten Lagen jeweils ein gänzlich anderes Annealingverhalten auf. So sind insbesondere zur Rekristallisation amorpher Gebiete höhere Annealingtemperaturen erforderlich [MaEr70]. Grundsätzlich können jedoch die strahlengeschädigten Zonen bei Temperaturen ausgeheilt werden, die unterhalb der Diffusionstemperatur für den Dopanden liegen.

Die Implantation schwerer Ionen in Diamanten kann einen nicht reversiblen Phasenübergang des Diamanten in Graphit oder eine

dem Glas analoge, amorphe Substanz hervorrufen [Vav75, C1Mi71]. Dabei überlappen sich bei höheren Dosen und Implantationsenergien die isolierten, nichtkristallinen Gebiete, so daß sich die graphitisierte, bzw. amorphe Schicht bis hin zur Oberfläche ausdehnen kann [RoBr79].

Brosious et al. [BrCo74] konnten durch Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) eine Abhängigkeit der Strahlenschädenkonzentration (defect spin concentration) von der Massenzahl der implantierten Ionen und deren Dosen nachweisen. Während Annealing unter Hochvakuumbedingungen bereits im Temperaturbereich zwischen 400°C und 800°C zu einer deutlichen Verminderung der Strahlenschädenkonzentration führte, konnten bei 1400°C ca. 95 % der Strahlenschäden ausgeheilt werden.

Das Annealingverhalten war nahezu unabhängig vom implantierten Ionentyp und legt die Vermutung nahe, daß bei höheren Implantationstemperaturen die strahleninduzierten Gitterschäden bereits während der Implantation ausgeheilt werden können. Tatsächlich zeigten nachfolgende ESR-Messungen eine deutliche Verringerung der Amorphisierung bei Implantationstemperaturen oberhalb 600°C [LeBr78]. Obwohl die beschriebenen Experimente mit leichten Dopanden (B, C, N) durchgeführt wurden, wird auch für die Implantation relativ schwerer Nuklide eine analoge Tendenz erwartet. Zudem sollten auch Implantationen mit höheren Dosen möglich sein, ohne nichtreversible Phasenübergänge im Diamanten zu erzeugen.

IV.32. Implantation der Sondenkerne in die Wirtsmatrix

Bei den zu implantierenden Diamantproben handelte es sich um den seltenen Diamanttyp der Klassifikation IIa, der insbesondere stickstofffrei ist (vergl. dazu Kapitel II). Sie wurden von der Fa. Ademant mbH, Düsseldorf, bezogen und dort nach dem Poliervorgang einer speziellen Reinigungsprozedur unterworfen, die der Elimination von Metallen und oxidierten Materials von der Oberfläche diene. Da die Reinigungsprozedur beispielsweise in [DaCh71] beschrieben ist, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Die Größe der Diamantplättchen betrug

$5,0 \times 5,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Eine ebenfalls von der Fa. Ademant zur Verfügung gestellte Röntgenstrukturanalyse für jeden einzelnen Diamanten ergab Aufschluß über die Orientierung der großen Fläche. Mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ$ konnte sie als (100)-Ebene identifiziert werden.

Die Implantation der ^{111}In Sondenkerne wurde am elektromagnetischen Massenseparator des Instituts für Angewandte Kernphysik im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. In einem Vakuum von $p \leq 10^{-6}$ Torr und mit einer Beschleunigungsspannung von 65 kV wurden die einfach ionisierten Dopanden in den Kristall eingeschossen. Die Kristalle waren dabei so orientiert, daß die Einschubrichtung mit einer maximalen Abweichung von 5° senkrecht auf einer (100)-Ebene stand (random implantation). Aus der Implantationsenergie kann die projizierte Reichweite R_p und die Standardabweichung (range straggling) ΔR_p mit Hilfe der LSS-Theorie berechnet werden [MaEr70]. Unter der Annahme einer gaußförmigen Reichweiteverteilung erhält man für $R_p \approx 205 \text{ \AA}$ und für $\Delta R_p \approx 45 \text{ \AA}$.

Während der Implantation lieferte Stromintegration eine Abschätzung über die Gesamtzahl der implantierten Ionen. Sie betrug unter Berücksichtigung der Sekundärelektronen bei allen ^{111}In Implantationen $3(1) \cdot 10^{13}$ Ionen/cm², was einer vergleichsweise niedrigen Dosis entsprach [BrTa80, SaSa82] (vergl. Abschnitt IV.4.). Aus der LSS-Theorie konnte die mittlere Konzentration zu $\langle x \rangle \approx 0,008 \%$ abgeschätzt werden.

Wesentlich für die Reinheit der Proben ist die Abreicherung benachbarter Isotope und insbesondere die Abreicherung von Nukliden benachbarter Massenzahl an der Targetposition im Massenseparator. Berücksichtigt man das charakteristische Sättigungsdampfdruckverhalten der Ausgangsmaterialien In und Cd, bzw. In und Ag (siehe Abbildung 10) und legt man zudem eine Abreicherung benachbarter Nuklide von 1/1000 für eine Massendifferenz von $\Delta A = 1$ zugrunde [HaFe80], so erweist sich die in Abschnitt IV.2. beschriebene Reaktion (IV.2-3) zur Erzeugung der Sondenkerne als die Günstigere.

Im Gegensatz zur Separation der ^{111}In -Atome vom Cd-Ausgangsmaterial traten bei der Separation von Ag schmalere und nicht so intensive Ag-Linien auf, da metallisches Ag bei gleicher Temperatur einen niedrigeren Dampfdruck als In besitzt. Die In-Linie war somit leicht vom benachbarten Ag-Untergrund zu trennen, was zur Erzeugung reinerer und definierterer Proben führte.

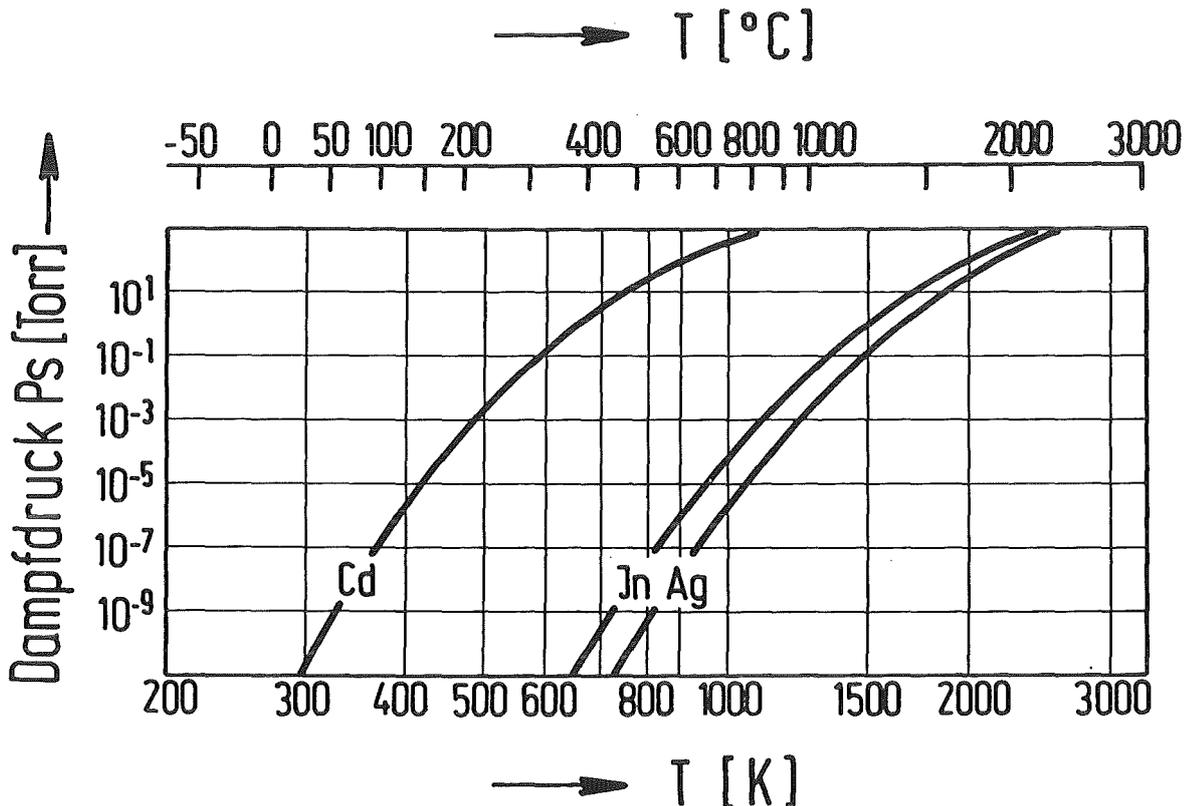


Abbildung 10: Sättigungsdampfdruck p_s von Cd, In und Ag als Funktion der Temperatur T . Nach [v.Ard64].

Die Transmission des Massenseparators beträgt ca. 3 %. Nach einer Implantationsdauer von annähernd 1/2 h konnten die für TDPAC-Messungen adäquaten Probenstärken von etwa 10 μCi erstellt werden.

Um den Einfluß der Implantationstemperatur auf die Anzahl der erzeugten Gitterschäden zu überprüfen, wurden neben Implantationen bei Raumtemperatur auch Implantationen bei 600^o C durchgeführt. Dazu wurde über die Targethalterung ein isoliert aufgehängter Ofen aus V2A-Stahl geschoben, der über eine Wolframdrahtwicklung

aufgeheizt wurde. Mit einem Chromel Thermoelement, dessen Meßstelle direkten thermischen Kontakt mit dem jeweiligen Diamanten hatte, konnte die Implantationstemperatur bestimmt werden (siehe Abbildung 11). Die Abweichungen vom Temperatursollwert lagen innerhalb 5 %.

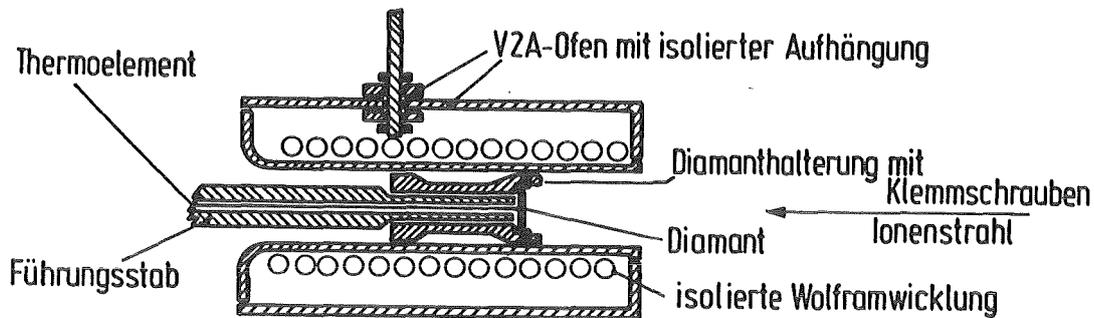


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Implantationsanordnung im Karlsruher Massenseparator.

In Abschnitt IV.1. wurde der Einfluß sogenannter "Aftereffekte" nach dem Elektroneneinfangsprozeß des ^{111}In -Mutterkerns beschrieben. Es zeigte sich, daß "Aftereffekte" insbesondere in Isolatoren mit großem Bandabstand zu beobachten sind. Während in Metallen die Reorganisation der inneren Elektronenhülle in Zeiten stattfindet ($t \approx 10^{-12}$ s) [BoBa82], die sehr klein gegen die mittleren Lebensdauer im Zwischenniveau der $\alpha - \alpha$ Kaskade sind, liegt in Isolatoren aufgrund fehlender Leitungselektronen die Relaxationszeit in der Größenordnung der experimentell zugänglichen Zeiten [ShHa72].

Im Gegensatz zu ^{111}In zerfällt ^{181}Hf über einen β^- - Zerfall in das angeregte Niveau ^{181}Ta (siehe Abbildung 8). Eine drastische Reorganisation der inneren Elektronenhülle findet nicht statt. Es eröffnet sich somit die Möglichkeit, durch Implantation des Sondenkerns ^{181}Hf und Vergleich dieser Meßdaten mit denen der ^{111}In -Implantationen, mögliche "Aftereffekte" im Diamanten ($E_g = 5,4$ eV) zu untersuchen.

Weiterhin bietet ^{181}Hf als β^- - Emitter den Vorteil, Elektronen-Channeling (Gitterkanalführungsmessungen) zu beobachten, um daraus auf die Gleichgewichtsplätze (residence sites) der Sondenatome schließen zu können (siehe Kapitel VII).

Am elektromagnetischen Massenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn wurden die ^{181}Hf -Ionen in drei Diamanten vom Typ IIa implantiert. Die Implantationsbedingungen waren mit den ^{111}In -Implantationen vergleichbar [Fre82]. Im Anhang B sind die wesentlichen Implantationsparameter für die In- und Hf-Implantationen zusammengefaßt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden auch Messungen vorgestellt, die mit einer, der in Kapitel V beschriebenen ähnlichen Nachweiselektronik an der University of the Witwatersrand, South Africa, durchgeführt wurden. Dort wurden die Meßdaten auf Magnetband oder Lochstreifen geschrieben und dem Autor zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

Die Implantationen der ^{111}In -Sondenkerne fanden am dortigen 300 keV-Massenseparator statt. Als Targets fanden Diamanteinkristalle der Klassifikation Ia und IIa, sowie auch polykristalline Proben Verwendung. Die Implantationen wurden bei Raumtemperatur oder bei ca. 700°C durchgeführt. Um neben den Einflüssen der Implantationstemperatur und des Reinheitsgrades der Diamanten auch Erkenntnisse über die Dosisabhängigkeit zu gewinnen, wurde in die Diamanten im Dosisbereich von ca. 10^{13} bis 10^{18} Ionen/cm² implantiert [App81].

IV.4. Annealing und Reinigen der Oberfläche

Grundsätzlich ist bei der thermischen Behandlung von Diamanten ein Sauerstoffpartialdruck von $p_o \leq 10^{-6}$ Torr erforderlich, um eine Graphitisierung der Diamantoberfläche zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen ist erst ab ca. 1800° C ein Phasenübergang Diamant \rightarrow Graphit beobachtbar. In Gegenwart von Sauerstoff kann die Diamantoberfläche schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 1000° C) oxidieren (vergl. Kapitel II). Die Oxide an der Oberfläche dissoziieren und es entsteht Kohlenstoff in der Nichtdiamantphase [C1Mi71].

Zur Restaurierung des Kristallgitters wurden die implantierten Diamantproben in eine Annealing-Apparatur eingebaut. Das Vakuum in dem V2A-Rezipienten wurde durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt. Alle Teile im Rezipienten sind für Ausheiztemperaturen von einigen 100° C ausgelegt. Zum Ausheizen wurde der Rezipient mit Heizbändern umwickelt und zur Reduzierung von Wärmeabstrahlung mit Aluminiumfolie bedeckt. Die Ausheiztemperatur wurde mit einem Chromel Thermoelement bestimmt. Sie betrug ca. 400° C. Vor Einbringen der Diamanten in die Vakuumapparatur wurde der Rezipient ca. 24 h ausgeheizt, nach Einbau nochmals etwa 4 h. Mit einer N_2 -Kühlfalle konnte somit ein Gesamtdruck von $p \approx 10^{-9}$ Torr erreicht werden.

Im Zentrum des Rezipienten befindet sich ein Quarzglasrohr, das in einem V2A-Topf vertikal gelagert ist. Zwischen zwei Metallplatten konnte der Topf und somit das Quarzglasrohr genau zentriert und befestigt werden (siehe Abbildung 12).

Zur Verhinderung der direkten Wärmeübertragung durch Wärmeleitung ist der Wolframtiegel, in dem die Probe eingebaut wurde, in eine Halterung aus Degussit eingebaut, die wiederum auf einer Verengung des Quarzglasrohres aufsitzt. Um ein gutes Vakuum an der Probenposition zu erreichen, sind alle Elemente mit Bohrungen versehen.

Bevor der Diamant in die Annealingapparatur eingebracht wurde, mußte die gesamte Apparatur entgast werden, da beispielsweise Wolfram eine hohe Löslichkeit von Stickstoff aufweist. Unter Hochvakuumbedingungen

und bei Temperaturen, die beim späteren Annealing bei weitem nicht mehr notwendig waren (ca. 2000°C), wurde der Wolframtiegel mehrfach ausgeglüht. Der Tiegel wurde durch die wassergekühlte Sekundärspule eines 200 kHz-Hochfrequenzgenerators (maximale Leistung 10 kW) induktiv aufgeheizt. Die UHV-dichte HF-Durchführung ist in koaxialer Bauweise ausgeführt.

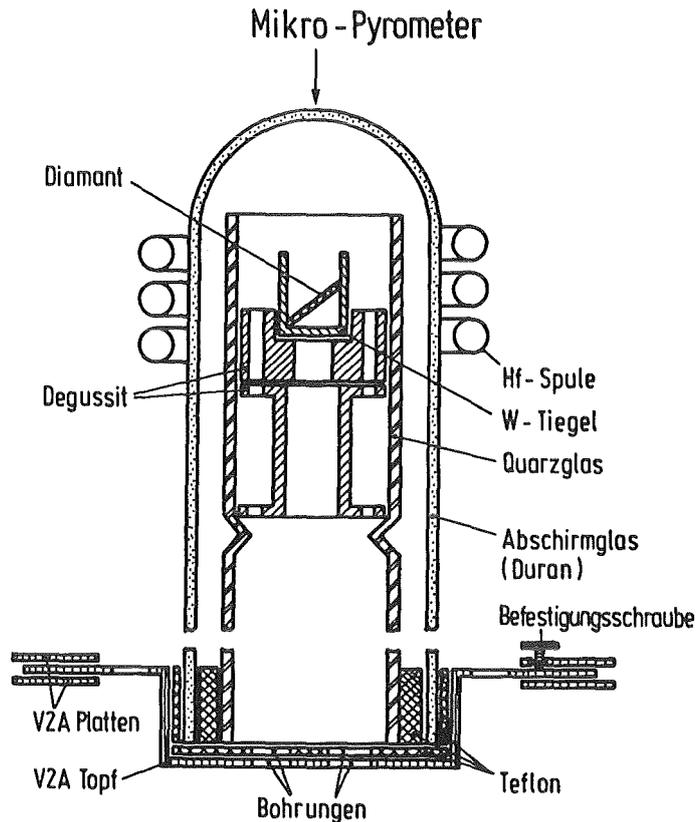


Abbildung 12: Prinzipieller Aufbau der Annealingapparatur

Berylliumschaugläser in verschiedenen Positionen am Rezipienten gestatteten die Temperaturbestimmung des Wolframtiegels mit Hilfe eines Mikro-Pyrometers. Unter Berücksichtigung des optischen Absorptionsvermögens der Berylliumfenster, der dem Pyrometer vorgesetzten Linsen und eines Prismas konnte die Temperatur des Tiegels und damit die des Diamanten auf $\pm 30^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden. Dabei wurden auch durch die Hochfrequenzankopplung bedingte Temperaturschwankungen berücksichtigt. Um eine Verschmutzung der

Berylliumfenster durch Adsorbate zu vermeiden, ist über den Quarzglasaufbau ein oben geschlossenes Duranglasrohr gesetzt. Das Duranglasrohr wurde nach jedem Annealingvorgang im Säurebad gereinigt. Die Annealingdauer betrug in der Regel eine halbe Stunde.

In Abbildung 13 sind die Annealingverluste der implantierten ^{111}In -Sondenkerne in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur aufgetragen. Daraus ist insbesondere zu entnehmen, daß bei einer Temperatur von ca. 1800°C nahezu alle implantierten Sondenkerne aus der Diamantmatrix diffundieren.

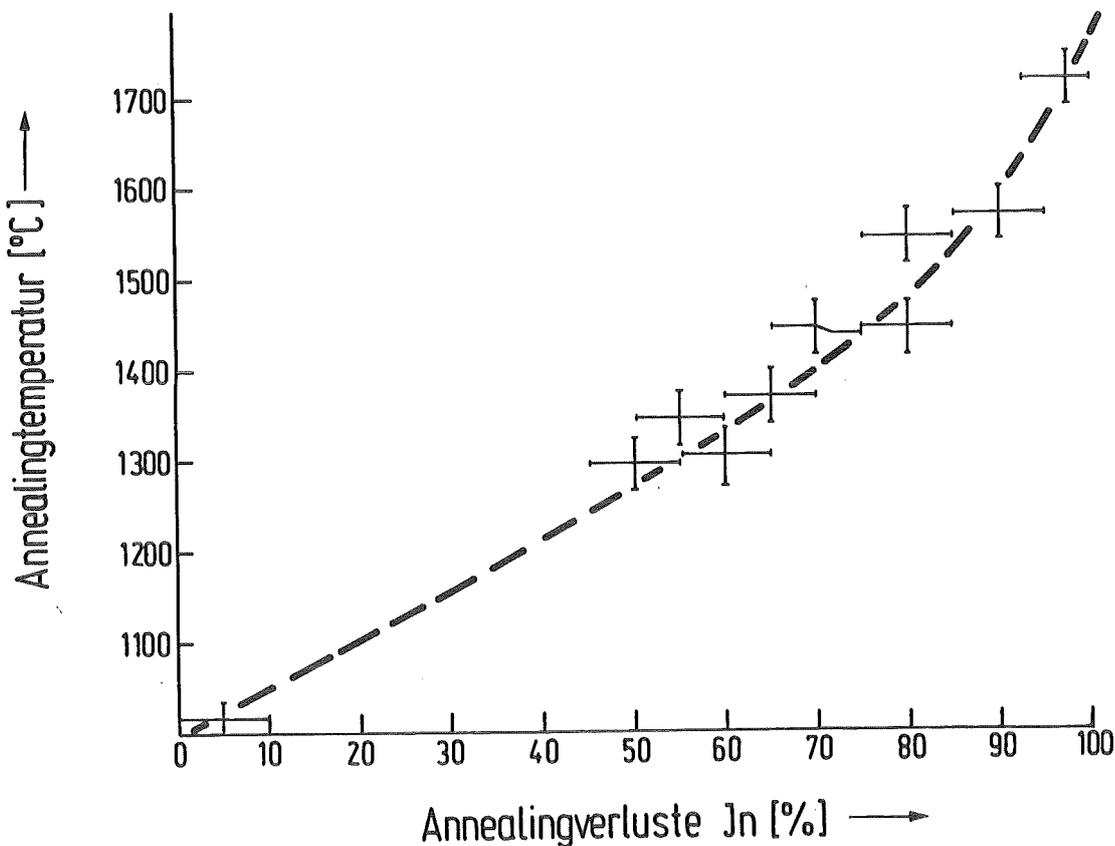


Abbildung 13: Annealingverluste der ^{111}In -Sondenkerne in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur. Es wurde bei 600°C implantiert. Die eingezeichnete Kurve soll nur den qualitativen Verlauf der Temperaturabhängigkeit aufzeigen.

Der qualitative Verlauf der Kurve in Abbildung 13 hängt wesentlich von der Implantationstemperatur ab. Nach Implantationen bei

Raumtemperatur findet eine fast vollständige Ausdiffusion der Sondenkerne bereits bei 1150° C statt. Dies ist auf die Vielzahl der erzeugten Gitterschäden und der damit verbundenen begünstigten Diffusion bei hohen Annealingtemperaturen zurückzuführen (radiation enhanced diffusion). Bei hinreichend hoher Implantationstemperatur werden offenbar die strahleninduzierten Defekte sehr schnell ausgeheilt, was zu einer merklich reduzierten Diffusionsrate führt.

In Abhängigkeit von der Implantationsdosis unterscheiden Braunstein et al. [BrTa80] nach der Implantation mit schweren Sondenkernen (Sb) drei Annealingstufen:

- Bei niederen Dosen ($< 0.9 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm²) ist die Anzahl der Strahlenschäden ungefähr proportional zur Dosis. Sie können fast vollständig ausgeheilt werden (isolierte Defekte).
- Im mittleren Dosisbereich ($0.9 \cdot 10^{14}$ bis $2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm²) heilen die Defekte nicht mehr in der Diamantstruktur aus, sondern möglicherweise in dünnen graphitisierten Lagen (nicht isolierte Defekte).
- Bei hohen Dosen ($> 2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm²) kann die Implantationszone nicht mehr ausgeheilt werden. Die zerstörte Lage kann bis zur Oberfläche in die Graphitphase übergehen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß aufgrund des großen Dichteunterschiedes zwischen Diamant und amorphen Kohlenstoff, bzw. Graphit (vergl. Kapitel II) eine Ausweitung der lokalen amorphen Gebiete in der α -C Phase unterdrückt wird [KaBe80].

Die Beschaffenheit der gesamten implantierten Zone und damit auch der Oberfläche ist für PAC Messungen von ausschlaggebender Bedeutung. Obwohl die Mehrzahl der Implantationen im niederen und mittleren Dosisbereich durchgeführt wurde, ist ein lokaler Phasenübergang der Diamantmatrix auch bei höheren Implantationstemperaturen nicht vollkommen auszuschließen. Daher wurde nach dem Annealingvorgang (teilweise auch direkt nach der Implantation) ein chemisches Verfahren angewandt, mögliche amorphe (graphitisierte) Schichten von der Oberfläche zu entfernen, ohne den Diamanten selbst anzugreifen [BrTa80]. Die implantierten Proben wurden dazu in einer kochenden Lösung, bestehend aus 4 Volumenanteilen H₂SO₄, 3 Teilen HNO₃ und 3 Teilen HClO₄ jeweils eine

halbe Stunde behandelt. Während eine leicht dunkle Verfärbung der Diamanten durch die Reinigungsprozedur vollständig verschwand, konnte in der Regel jedoch nur ein Aktivitätsverlust unter 3 % festgestellt werden. Dies gilt sowohl für die Indium- als auch für die Hafniumimplantationen. Daraus kann gefolgert werden, daß durch die Implantation keine ausgeprägte graphitisierte oder amorphe Zone erzeugt wurde.

V. MESSELEKTRONIK

Zur Aufnahme der Spinrotationsspektren wurde eine Standard-Vierzählerapparatur aufgebaut. Die vier Nachweisdetektoren sind in einer Ebene in Winkeln von jeweils 90° angeordnet, um die maximale Anisotropie der γ -Strahlung auszunützen (siehe Abbildung 14). Der Abstand der Zähler zum Probenmittelpunkt konnte mit einer Genauigkeit von ± 1 mm eingestellt werden. Als typische Distanz Probenmittelpunkt - Zählerstirnfläche wurde 50 mm gewählt.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der Möglichkeit, unterschiedliche Detektoreffektivitäten zu eliminieren und das Zählratenverhältnis $R(t)$ (siehe Kapitel VI) zu bilden. Zudem werden geometrische Einflüsse auf die Zählraten weitgehend vermieden, so daß keine besondere Sorgfalt auf die Probenzentrierung gelegt werden mußte.

Für alle Messungen mit ^{111}In oder ^{111m}Cd als Mutteraktivität fanden als Nachweisdetektoren $2'' \times 2''$ NaJ(Tl)-Kristalle Verwendung, die mit Silikonöl optisch an Photovervielfacher (Valvo XP 2020) angepaßt sind. Zur Kompensation des magnetischen Erdfeldes waren alle Photovervielfacher mit μ -Metall abgeschirmt.

Mit eigens für die Photovervielfacher hergestellten schnellen Spannungsteilern und der unten beschriebenen NIM-Elektronik konnte eine Zeitauflösung von 3,5 ns, gemessen für die Energien der betrachteten γ - γ Kaskade, erreicht werden. Messungen mit ^{181}Ta erfordern aufgrund der kürzeren mittleren Lebensdauer des Zwischenniveaus ein besonders gutes Zeitauflösungsvermögen der Apparatur (vergl. Abschnitt V.1.).

Um dies zu erreichen, wurden die Startzähler mit Plastik-Szintillatoren (Nuclear Enterprises, NE 142, 45 mm \emptyset und 50 mm tief, verspiegelt) ausgerüstet. Eine Erhöhung des Wirkungsquerschnittes für den Photoeffekt konnte durch Verwendung von Szintillatoren erreicht werden, die mit 5 % Blei dotiert waren.

Die Anodensignale dieser Startzähler zeichnen sich durch eine besonders kurze Anstiegszeit aus (1,5 ns). Mit den verbliebenen

Stopzählern konnte das Zeitauflösungsvermögen für die Kaskade im ^{181}Ta auf 1,8 ns verbessert werden.*

Das in den Szintillatoren ausgelöste Licht wird auf der Kathode der Photomultiplerröhre gesammelt und der Sekundärelektronenstrom über 12 Dynoden verstärkt. Das die Zeitinformaton beinhaltende Signal (t) wird an der Anode abgegriffen, während an der vierten Dynode ein der γ -Energie proportionaler Impuls $p(E)$ anliegt. In Hauptverstärkern geeignet geformt, werden die energieproportionalen Impulse Einkanaldiskriminatoren zugeleitet, die die gewünschten γ -Energien ausblenden. Entsprechend den Zählerkombinationen werden die positiven Ausgangsnormsignale (500 ns) der Einkanaldiskriminatoren langsamen Koinzidenzstufen zugeführt und auf Zugehörigkeit zur gleichen Kaskade überprüft.

Die schnellen Anodensignale müssen nach den Constant-Fraction-Triggern (CFT) entsprechend der längeren Laufzeit der energieproportionalen Signale verzögert werden. Dies wurde mit Verzögerungskabeln erreicht, da eine elektronische Verzögerung Zeitschwankungen (time-jitter) mit sich bringt. Im nachfolgenden Zeit-Impulshöhenwandler (TPC) wird die Zeit zwischen Start- und Stopimpuls der γ - γ Kaskade gemessen. Die Verwendung nur eines TPC vereinfacht die Behandlung der aufgenommenen Zeitspektren, da allen Spektren die gleiche Zeiteichung zugrunde liegt. Allerdings muß eine Überlastung des TPC und damit eine zu hohe Totzeit durch hohe Zählraten vermieden werden. Die Ausgangssignale der Koinzidenzstufen werden einer weiteren Koinzidenzstufe zugeführt. Sie ist als logische Oder-Funktion geschaltet und steuert den TPC über einen Gateeingang. Die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen wurde über eine weitere schnell-langsam Koinzidenz zwischen Koinzidenzausgangssignalen und Stopsignalen reduziert.

*) Einzelheiten über die Verwendung von Plastiksintillatoren für Winkelkorrelationsmessungen sind in [KoKo70] und [KoMa80] beschrieben.

Das Zeitfenster des TPC muß mit der mittleren Lebensdauer im Zwischenniveau der Sondenkerne korreliert sein. Für ^{111}Cd erwies sich eine Zeitfensterbreite von 200 ns als günstig. Aufgrund der kürzeren Halbwertszeit wurde für ^{181}Ta ein Zeitfenster von 100 ns gewählt.

Das zeitproportionale Ausgangssignal des TPC enthält bisher noch keine Information über die Kombination der Start-Stop Ereignisse. Die Zuordnung erfolgt in einer Routing-Einheit durch die Ausgangssignale der Koinzidenzstufen. Entsprechend der Zählerkombination werden die Ausgangssignale über einen Analog-zu-Digital Konverter (ADC) in die vier Bereiche des Vielkanalanalysators (MCA) eingelesen (siehe Abbildung 14).

Die im Vielkanalanalysator gespeicherten Daten können jederzeit über eine Datenleitung unmittelbar einer PDP 11/34-Rechenanlage übertragen und dort der anschließenden Auswertung zugänglich gemacht werden.

Die Symbole und Abkürzungen in Abbildung 14 haben folgende Bedeutung:

E Dynodensignal (energieproportional)
t Anodensignal (zeitgetreu)
<< Verstärker (Spectroscopy Amplifier)
S C langsame Koinzidenzstufe
Req = 1 logisches Oder
C F T Constant Fraction Diskriminator
F S C Fast Slow Koinzidenzeinheit
M C A Vielkanalanalysator
O R logische Oder-Einheit
T P C Zeit-Impulshöhenwandler
T S C A Einkanaldiskriminator
Stretch Impulsverlängerer und Verzögerungseinheit

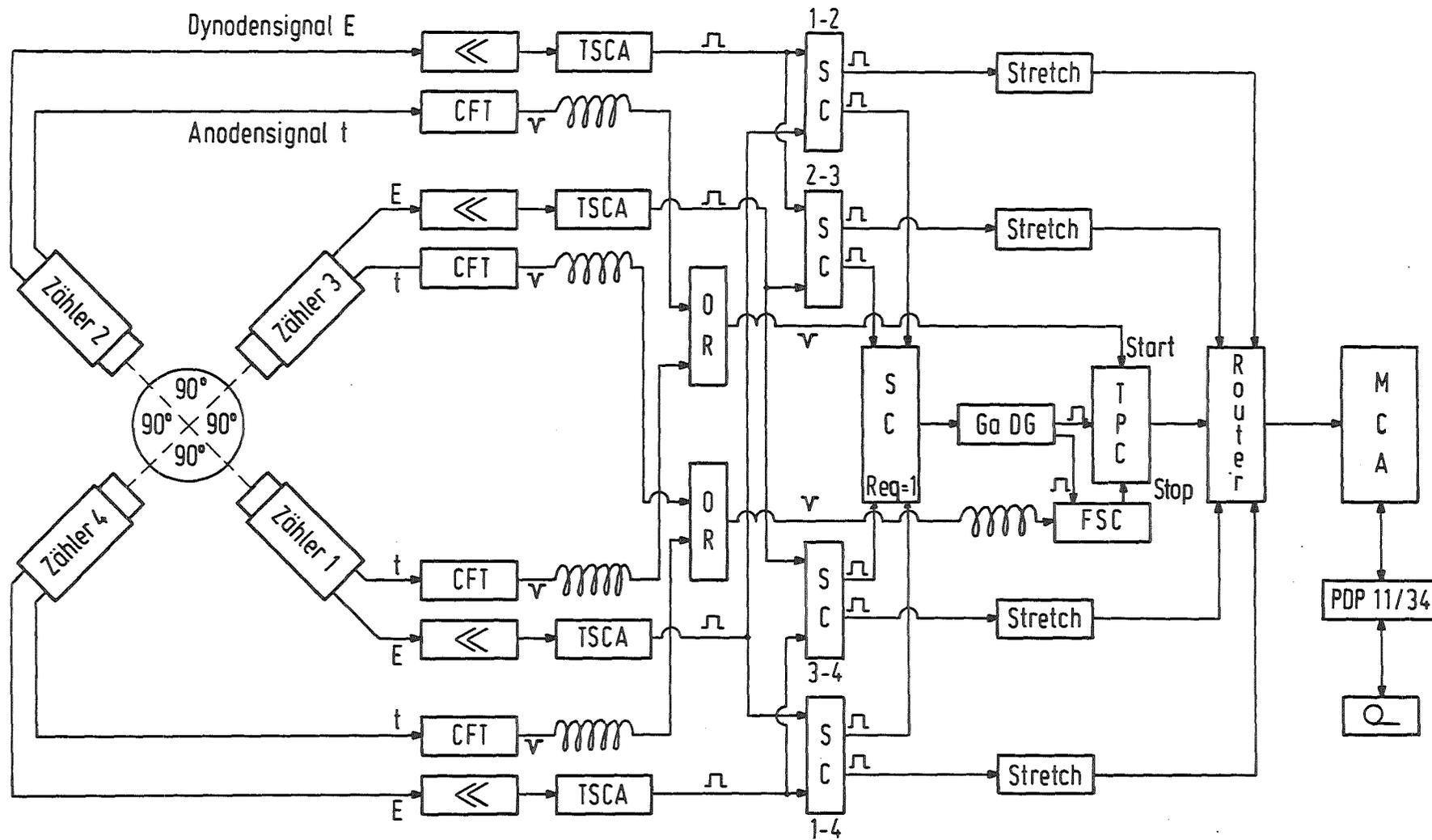


Abbildung 14: Blockschaltbild der Elektronik

V.1. Endliche Zeitauflösung der Apparatur

Die bisherigen Betrachtungen setzen eine experimentell nicht erreichbare Genauigkeit bei der Zeitdifferenzbestimmung beim Nachweis der beiden γ -Quanten der Kaskade voraus. Da die Zeitbestimmung statistischen Schwankungen unterworfen ist, weist die Nachweisapparatur ein endliches Zeitauflösungsvermögen auf. Wie bei der Behandlung der Frequenzverbreiterung können die statistischen Schwankungen als normalverteilt angesehen werden [BeBe69]:

$$P(t-t') = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} e^{-(t-t')^2/2\sigma^2} \quad (V.1-1)$$

wobei der Parameter σ die Streuung der Zeitbestimmung angibt.

Sind die beobachteten Frequenzen ω_n der Störfunktion (III.22-8) klein gegen $1/\sigma$, hat die Zeitauflösung keine Einfluß auf die Störfunktion. Für Frequenzen in der Größenordnung $1/\sigma$ erhält man die neue Störfunktion aus der Faltung der Störfunktion mit der Zeitauflöskurve (V.1-1).

$$\begin{aligned} \langle G_{nN}^{k_1 k_2} \rangle_\sigma &= \frac{\int_0^\infty P(t-t') e^{-\lambda t'} G_{nN}^{k_1 k_2}(t') \cdot dt'}{\int_0^\infty P(t-t') e^{-\lambda t'} dt'} \\ &= \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{nN}^{k_1 k_2} e^{-\frac{1}{2} \omega_n^2 \sigma^2} \cdot \cos(\omega_n(t-\lambda\sigma^2)) \end{aligned} \quad (V.1-2)$$

mit λ als Zerfallskonstante.

Aus Gleichung (V.1-2) folgt eine wesentliche Beschränkung der TDPAC-Methode: Das Zeitauflösungsvermögen muß klein gegen die mittlere Lebensdauer des Zwischenniveaus sein. Dann ist der Phasenfaktor $\omega_n \lambda \sigma^2$ vernachlässigbar, Gleichung (V.1-2) reduziert sich auf:

$$\langle G_{nN}^{k_1 k_2} \rangle_{\sigma_0} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{nN}^{k_1 k_2} e^{-\frac{1}{2} \omega_n^2 \sigma_0^2 / 8 \ln 2} \cdot \cos \omega_n t \quad (\text{V.1-3})$$

wobei $\sigma_0 = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ die Halbwertsbreite der Zeitauflösungskurve (FWHM) ist.

Wichtigste Folgerung ist, daß für hohe Wechselwirkungsfrequenzen eine gute Zeitauflösung der Apparatur unverzichtbar ist, d.h. daß bei Anwendung der TDPAC - Methode die Bedingungen

$$\begin{aligned} & \sigma < \tau_n \\ \text{und} & \\ & 1/\sigma_0 \geq v_Q \end{aligned} \quad (\text{V.1-4})$$

erfüllt sein müssen. Mit der beschriebenen Elektronik konnten Zeitauflösungen von 3,5 bzw. 1,8 ns erreicht werden. Damit konnten die Bedingungen (V.1-4) für die hier verwendeten Sondenkerne eingehalten werden.

Darüberhinaus werden bei axialsymmetrischem EFG die Amplituden der harmonischen Frequenzen deutlich reduziert. Eine zusätzlich auftretende Frequenzverbreiterung δ verstärkt diesen Effekt und führt zu einem weiteren Informationsverlust. Damit verringert sich die Aussagekraft solcher Messungen erheblich.

VI. DATENREDUKTION UND -AUSWERTUNG

VI.1. Effektive Korrelationskoeffizienten der Sondenkerne

Bei Kenntnis der Multipolaritäten der γ -Übergänge, deren Mischungsverhältnissen δ^* und der Spinfolge der γ - γ Kaskade können die Korrelationskoeffizienten gemäß Gleichung (III.21-6) berechnet werden. Für die beiden verwendeten Sondenkerne sind die Korrelationskoeffizienten unter Berücksichtigung der aus Tabelle 1 und den Zerfallsschemata entnommenen Werten im Anhang C zusammengestellt.

Der Gültigkeitsbereich der Korrelationsfunktion $W(\theta, t)$ (siehe Gleichung III.21-8) beschränkt sich jedoch bisher auf die Annahmen punktförmiger Quellen und punktförmiger Nachweisdetektoren. Die Korrelationskoeffizienten müssen daher auf die geometrische Anordnung korrigiert werden, um die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen vergleichen zu können.

In allen durchgeführten Messungen war die effektive Implantationszone klein gegen den Abstand Quelle - Nachweisdetektoren, so daß keine Korrektur bezüglich der Quellenausdehnung notwendig war. Der endliche Raumwinkelbereich $d\Omega$, den die Nachweiszähler überdecken, bewirkt jedoch eine Mittelung der Winkelkorrelation in diesem Bereich.

Diese Mittelung resultiert in einer Verringerung der Korrelationskoeffizienten. Sie hängt weiterhin von der Ordnung der Koeffizienten ab. Je höher der Grad des Legendrepolynoms, desto stärker wird der zugeordnete Koeffizient gedämpft. Für die im Experiment verwendeten zylinderförmigen Szintillatoren wird die Korrektur durch Einführung eines geometrischen Faktors erreicht. Sind die Effektivitäten $\varepsilon_j(E, \alpha)$ der Nachweiszähler unabhängig vom Einfallswinkel α der Strahlung, wird als effektiver Korrelationskoeffizient das Produkt |FrSt66|

$$A_k^{eff} = A_k \cdot Q_k \quad (VI.1-1)$$

bezeichnet, wobei die Geometriefaktoren durch

$$Q_2 = 1/2 \cos \alpha_0 (1 + \cos \alpha_0)$$
$$Q_4 = 1/8 \cos \alpha_0 (1 + \cos \alpha_0)(7 \cos^2 \alpha_0 - 3)$$

bestimmt sind [Yat66, Avi75].

Dabei ist

$$\alpha_0 = \arctan (r/h) \quad (VI.1-1a)$$

mit

r = Radius des Szintillators

h = Entfernung Szintillator - Quelle.

Wie in Kapitel IV.3 beschrieben, wurden alle Messungen mit ^{111}In als Mutterisotop mit 4 gleichen NaJ(Tl)-Szintillationszählern durchgeführt, die jeweils im Abstand von $h = 5 \text{ cm}$ um die Quelle angeordnet waren. Die im Anhang C aufgeführten Korrelationskoeffizienten reduzieren sich nach Gleichung (VI.1-1).

Sie sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

$A_{22}^{eff} = -0,1275$
$A_{24}^{eff} = -0,0942$
$A_{42}^{eff} = -0,0006$
$A_{44}^{eff} = -0,0004$

Tabelle 2: Raumwinkelkorrigierte Anisotropiekoeffizienten für die $\gamma - \gamma$ Kaskade in ^{111}Cd .

Da A_{44}^{eff} kleiner ist als die experimentell erreichbare

Genauigkeit, werden im folgenden nur noch der Term A_{22}^{eff} und die Summe der gemischten Terme betrachtet.

Weitere Korrekturen, insbesondere die der Winkelabhängigkeit der Effektivität der Szintillatoren, sowie Streuung der γ -Quanten sind von höherer Ordnung und bei der verwendeten Zählgeometrie und der Größe der Nachweisdetektoren vernachlässigbar.

Im Gegensatz zum ^{111}Cd sind die Korrekturen der Korrelationskoeffizienten im Falle des ^{181}Ta etwas aufwendiger. Wie aus dem Zerfallsschemata zu entnehmen ist, wird das Zwischenniveau der γ - γ Kaskade zu 7 % durch einen Übergang gespeist, der mit 137 KeV energetisch nicht vom Startimpuls mit $E_\gamma = 133 \text{ KeV}$ zu trennen ist. Der Korrelationskoeffizient der überlagerten Kaskade mit der Spinfolge ($3/2^+ \rightarrow 5/2^+ \rightarrow 7/2^+$) beträgt bei Beschränkung auf $k = 2$ |E1173|

$$A_{22} = -0,17,$$

d.h. man erhält einen resultierenden Korrelationskoeffizienten von

$$\begin{aligned} A_{22}^{res} &= 0,93(-0,295) + 0,07(-0,17) \\ &= 0,286. \end{aligned} \quad (\text{VI.1-2})$$

Die geometrische Korrektur der Korrelationskoeffizienten kann anschließend analog zur Kaskade in ^{111}Cd durchgeführt werden (siehe Tabelle 3).

Eine weitere, entscheidende Korrektur muß jedoch aufgrund der verwendeten Plastiksintillatoren als Startzähler angebracht werden. Der niederenergetische Übergang der γ - γ Kaskade im ^{181}Ta erfolgt teilweise strahlungslos (innere Konversion).

Der Konversionskoeffizient beträgt |HaSe68|

$$\alpha_k(133, E2) = 0,497 \quad (\text{VI.1-3})$$

Die nachfolgende Konversionsröntgenstrahlung ($E_\gamma = 57 \text{ keV}$) weist keine Winkelabhängigkeit auf [AvTr71] und ist aufgrund des unzureichenden Energieauflösungsvermögens der Plasiksziintillatoren nicht eindeutig von der γ -Energie in der betrachteten Kaskade zu trennen. Die gemessene Anisotropie der Winkelkorrelation hängt somit sehr empfindlich von der Einstellung der unteren Einkanal diskriminatorschwellen ab (vergl. Kapitel V).

Die Überlagerung der isotropen Strahlung mit der Korrelation der betrachteten Kaskade bewirkt eine deutlich Verringerung der Anisotropiekoeffizienten. In Tabelle 3 sind neben den raumwinkelkorrigierten auch die zusätzlich auf Konversion korrigierten Anisotropiekoeffizienten zusammengefaßt.

A_{kk}	Raumwinkel korrigiert	zusätzlich auf Konversion korrigiert
A_{22}	-0,2171	-0,1186
A_{24}	-0,0285	-0,0156
A_{42}	-0,1766	-0,0965
A_{44}	-0,0231	-0,0126

Tabelle 3: Korrigierte Korrelationskoeffizienten für ^{181}Ta .

VI.2 Das R(t)-Verhältnis

Im Vielkanal werden entsprechend der Zählerkombination die vier Koinzidenzzählraten $N_{ij}(t)$ gespeichert, die als Funktion der Zeit t den Zerfall des Zwischenniveaus mit der mittleren Lebensdauer τ_n wiedergeben:

$$N_{ij}(t) = N_0 e^{-t/\tau_n} + U_0 \quad (\text{VI.2-1})$$

mit

(i,j) = Zählerkombination

U_0 = Zufällige Koinzidenzzählraten, die zu einem zeitlich konstanten Untergrund führen

Den Zerfallskurven ist die zeitlich gestörte Winkelkorrelationsfunktion überlagert. Für Winkelkorrelationsmessungen an Einkristallen hängt sie vom Winkel θ , den die Zählern einschließen, und von der Richtung des axialsymmetrischen EFG bezüglich der Zählerebene ab. Die Richtung des EFG zur Zählerebene wird dabei durch die Winkel ϑ und ϕ angegeben.

$$N_{ij}(t) = N_0 e^{-t/\tau_n} \cdot W(\vartheta, \phi, \theta, t) + U_0 \quad (\text{VI.2-2})$$

Durch geeignete Verknüpfung der Rohdaten kann die Störfunktion $G_{k_1 k_2}^{nN}(t)$ extrahiert werden.

Neben der zeitlich gestörten Winkelkorrelationsfunktion gehen zunächst noch eine Vielzahl zeitunabhängiger Faktoren in die Zählrate $N_{ij}(t)$ ein, die die experimentellen Gegebenheiten beschreiben:

$$N_{ij}(t) = \epsilon_i \epsilon_j \Omega_i \Omega_j p_i p_j N_0 e^{-t/\tau_n} \cdot W(\vartheta, \phi, \theta, t) + U_0(i,j) \quad (\text{VI.2-3})$$

mit

$\epsilon_{i,j}$ = Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zähler i , bzw. j

$\Omega_{i,j}$ = Raumwinkel, der von den Zählern überdeckt wird

$p_{i,j}$ = Verzweigungsverhältnis der Emission der Start-, bzw.

Stopquanten

N_0 = Ausgangsaktivität

$U_0(i,j)$ = Untergrund durch zufällige Koinzidenzen

Durch Wahl der festen Winkel Π und $\Pi/2$ zwischen den Nachweisdetektoren wird die Behandlung der Rohdaten wesentlich vereinfacht [ArHo80]. Aufgrund der Strahlungscharakteristik werden bei diesen speziellen Winkeln maximale Amplituden der Modulationsspektren erwartet.

Wie aus dem Blockschaltbild der Elektronik (Abbildung 14) ersichtlich ist, wurden die Detektoren 1 und 3 als Start- und die Detektoren 2 und 4 als Stopzähler verwendet, so daß sich folgende Kombinationsmöglichkeiten ergaben:

$$N_{12} \text{ und } N_{34} : \theta = 180^\circ \quad (\text{VI.2-4})$$

$$N_{14} \text{ und } N_{32} : \theta = 90^\circ$$

Für jede einzelne Koinzidenzzählrate wird im ersten Schritt der Untergrund zufälliger Koinzidenzen bestimmt und abgezogen:

$$N_{ij}(t) \rightarrow N_{ij}(t) - U_0(i,j) \quad (\text{VI.2-5})$$

Aus den so bereinigten Spektren kann anschließend das geometrische Mittel zweier Spektren mit gleichem Winkel θ gebildet werden:

$$N(180^\circ, t) = \sqrt{N_{12}(t) N_{34}(t)} \quad (\text{VI.2-6})$$

$$N(90^\circ, t) = \sqrt{N_{14}(t) N_{32}(t)}$$

Als Größe $R(t)$ wird bei einer 4-Zählerapparatur im allgemeinen das Zählratenverhältnis

$$R(t) = .2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad (\text{VI.2-7})$$

bezeichnet.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Größe $R(t)$

in erster Näherung von den Ansprechwahrscheinlichkeiten ε_{ij} und den Verzweigungsverhältnissen p_{ij} unabhängig ist.

Unter Vernachlässigung Terme höherer Ordnung der effektiven Korrelationskoeffizienten kann aus Gleichung (VI.2-7) die Störfunktion bestimmt werden:

$$R(t) = 2 \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \approx A_{22}^{\text{eff}} \cdot G_{22}(t) \quad (\text{VI.2-8})$$

Mit Hilfe eines "least-squares-fit"-Programms kann die theoretische Störfunktion an das Modulationsspektrum (VI.2-8) angepaßt werden. Daraus können dann Erkenntnisse über die Grundfrequenz, ihre mögliche Verbreiterung und den Anteil der Kerne, die sich auf einheitlichen Gitterplätzen befinden, erhalten werden. Dies setzt jedoch die genaue Kenntnis der Störfunktion voraus (vergl. Abschnitt III.221.).

VI.3. Modellfunktion für R(t), Anpassungsfunktion

Mit der in Gleichung (III.221-5) angegebenen Störfunktion läßt sich unter Berücksichtigung der apparativ vorgegebenen Zeitauflösung σ und der Frequenzverbreiterung δ eine Modellfunktion $R_m(\vartheta, \phi, t)$ konstruieren, die an die experimentell ermittelten Daten $R(\vartheta, \phi, t)$ angepaßt wird. Frequenzverbreiterung und Zeitauflösung überlagern sich multiplikativ, sofern der Phasenfaktor $\omega\lambda\sigma^2$ in (V.1-2) vernachlässigbar klein ist. Sondenkerne, die sich auf zwei verschiedenen Gitterplätzen befinden, werden durch die Anteil f_1 und $f_2 = (1 - f_1)$ erfaßt:

$$R_m(\vartheta, \varphi, t) = A_{22}^{\text{exp}} \cdot \left[f_1 \left(\sum_{n=0}^3 S_{n_{\alpha, \beta}}(\vartheta, \varphi) e^{-\frac{1}{2} (\delta_1 n \omega_{0,1} (t-t_0))^2} \cdot e^{-\frac{1}{2} (\sigma_0 n \omega_{0,1})^2 / 8 \ln 2} \cdot \cos(n \omega_{0,1} (t-t_0)) \right) + f_2 \left(\sum_{n=0}^3 S_{n_{\alpha, \beta}}(\vartheta, \varphi) e^{-\frac{1}{2} (\delta_2 n \omega_{0,2} (t-t_0))^2} \cdot e^{-\frac{1}{2} (\sigma_0 n \omega_{0,2})^2 / 8 \ln 2} \cdot \cos(n \omega_{0,2} (t-t_0)) \right) \right] + R_0 \quad (\text{VI.3-1})$$

Die Modellfunktion (VI.3-1) ist für statische, axialsymmetrische Quadrupolwechselwirkung gültig, kann jedoch auch auf nicht-axialsymmetrische EFG ausgedehnt werden [Hei81, The82].

Neben den Frequenzen $\omega_{0,1,2}$, den Frequenzverteilungen $\delta_{1,2}$, und den relativen Anteilen f_1, f_2 für die beiden Sondenkernplätze können als zusätzliche Parameter folgende Größen bestimmt werden.

- A_{22}^{exp} = experimenteller Anisotropiekoeffizient
- t_0 = Zeitnullpunktverschiebung
- σ_0 = Halbwertsbreite des apparativen Zeitauflösungsvermögens

R_0 = konstanter Anteil im $R(\vartheta, \phi, t)$ -Verhältnis, der sich in einer Verschiebung des Spektrums ausdrückt.

Die Parameter R_0 und t_0 berücksichtigen Ungenauigkeiten der Datenreduktion, die bei der Bestimmung des konstanten Untergrundes und der Zeitnullpunkte hervorgerufen werden können. Darüberhinaus kann R_0 jedoch auch noch eine physikalische Bedeutung haben: Sondenkerne, die sich auf hochsymmetrischen (kubischen) Gitterplätzen befinden, erfahren im allgemeinen keine Störung, sofern Verzerrungen des Kristallgitters und Fehlstellen im Wirtsgitter in der Nahordnung ausgeschlossen sind. Dieser Anteil der Kerne wird durch den Parameter R_0 miterfaßt. Andererseits ist R_0 empfindlich auf den Anteil der Kerne, die eine Anzahl verschiedener Gitterplätze besetzen und somit ein breites Feldgradientenspektrum erfahren, und die in der Modulationsfunktion nicht mehr berücksichtigt werden können. Unterliegen diese Gitterplätze einer vorherrschenden Symmetrie, so äußert sich dies in einer Orientierungsabhängigkeit des R_0 -Terms. Die Interpretation des Vorzeichens hängt vom Vorzeichen der Anisotropiekoeffizienten ab. Da für beide verwendeten Sondenkerne die Anisotropiekoeffizienten negativ sind, deuten negative Werte für R_0 auf einen endlichen Anteil ungestörter Kerne hin. Für $R_0 = 0$ sehen alle Kerne einen statischen EFG, der durch die Modellfunktion beschrieben wird.

Die Modellfunktion $R_m(\vartheta, \phi, t)$ ist in ein Auswerteprogramm eingebaut [Thi80]. Nach Bestimmung des Zeitnullpunktes und des Untergrundes für jedes einzelne Koinzidenzspektrum wird das $R(\vartheta, \phi, t)$ -Verhältnis gebildet. Eine Fourieranalyse der Zählratenverhältnisse gibt Anhalte für die Startwerte der Anpassungsroutine. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können die Parameter der Modellfunktion an die experimentell ermittelten Daten angepaßt werden. Das Programm ist an einer PDP 11/34-Rechenanlage interaktiv bedienbar. Über einen Schnelldrucker (LA 120) können die berechneten Werte ausgegeben werden, während die graphische Ausgabe über ein Bildschirmterminal (Tektronix 4010) und einen Plotter (Benson 1202) erfolgt.

VI.4. Bestimmung der effektiven Anisotropiekoeffizienten

Zur Anpassung der Modellfunktion an die experimentellen Daten ist die Kenntnis der effektiven Anisotropiekoeffizienten notwendig. Sie lassen sich grundsätzlich nach zwei Möglichkeiten bestimmen:

- kubische Umgebung

Die Symmetrie des Gitterplatzes, in dem der Sondenkern eingebracht wird, schränkt die Freiheitsgrade des EFG ein [Bod 62, Hei81].

Für ein hochsymmetrisches Kristallsystem (kubisches System) wird eine isotrope Feldverteilung erwartet, d.h. unabhängig von der Richtung der Hauptachsen verschwindet der elektrische Feldgradient [Ste56]. Wegen $V_{zz} = 0$ erfolgt keine Aufspaltung der Unterzustände, d.h. die Winkelkorrelation ist ungestört; $G_{kk}(t) = 1$.

- Relaxation

In einer niedermolekularen flüssigen Lösung kann die Störung vollkommen ausgelöscht werden. Für kleine Werte von τ_c läßt sich die ungestörte Winkelkorrelation bestimmen (vergl. Kapitel III).

Die effektiven Anisotropiekoeffizienten der gewählten Zählergeometrie für die Kaskade in ^{181}Ta lassen sich geeignet durch Lösung von Hafnium in konzentrierter Flußsäure (HF) bestimmen [The82, McG53, Wil76]. Dazu wurde am Forschungsreaktor FR 2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe Hafniumtetrachlorid (HfCl_4) bestrahlt, in 2 molarer Salzsäure gelöst, getrocknet und in konzentrierter HF (38 %) aufgenommen. Es bilden sich $[\text{HfF}_6]^{2-}$ -Ionen, in denen das Hafnium-Kation von den Fluoridatomen oktaedrisch umgeben ist [CoWi72].

Unter Vernachlässigung des Terms A_{44} (Interferenzterme treten in Lösungen nicht auf) lieferte die Anpassung folgende Werte:

$$A_{22}^{\text{exp}}(\text{Ta}) = - (11,864 \pm 0,028) \%, \quad G_{22} = 1 \quad (\text{VI.4-1})$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem berechneten, auf Konversion korrigierten Korrelationskoeffizienten in Tabelle 3 überein.

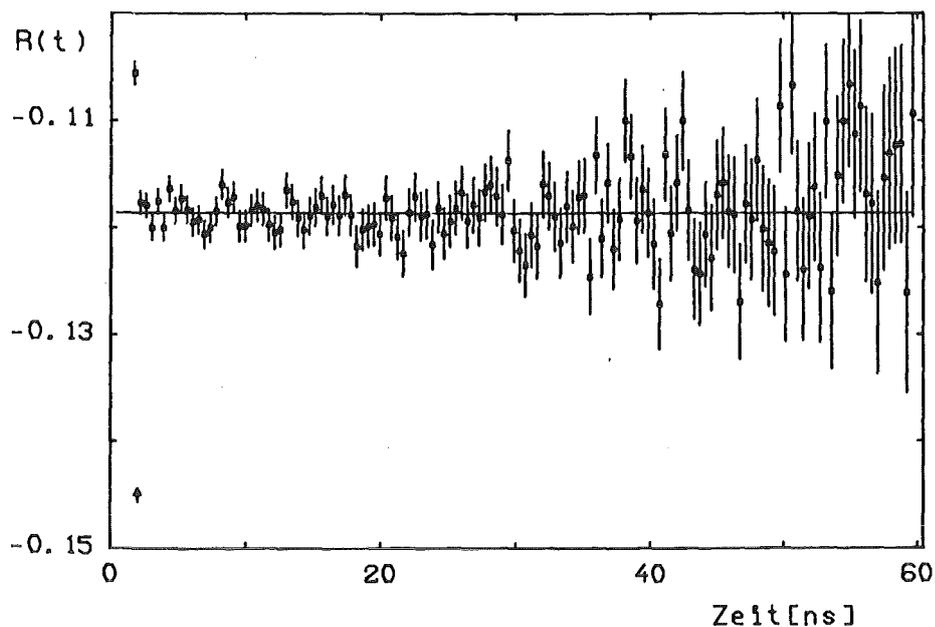


Abbildung 15: $R(t)$ -Spektrum für $[\text{HfF}_6]^{2-}$ in konzentrierter Lösung.

Zur Bestimmung der effektiven Anisotropiekoeffizienten für die Kaskade in ^{111}Cd wurde eine InCl_3 -Lösung von der Firma Amersham und Buchler bezogen und vermessen.

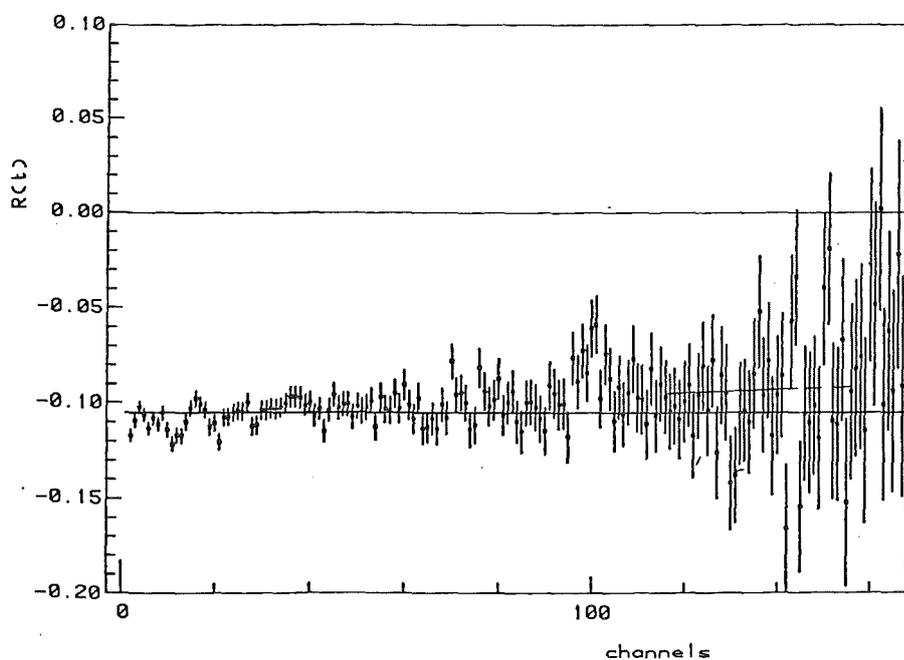


Abbildung 16: $R(t)$ -Spektrum für die InCl_3 -Lösung

Der gemessene Anisotropiekoeffizient A_{22}^{exp} stimmt ebenfalls mit dem berechneten und raumwinkelkorrigierten überein (vergl. Tabelle 2):

$$A_{22}^{\text{exp}}(\text{In}) \approx - 10,6 \%, \quad G_{22} = 1 \quad (\text{VI.4-2})$$

Die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretischen Berechnungen ist ein wichtiger Hinweis für die Güte der Nachweiselektronik.

VII. MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER ZEITSPEKTREN

In der vorliegenden Arbeit waren die wesentlichen Bestimmungsgrößen die Beträge der elektrischen Feldgradienten und ihrer Vorzugsrichtungen in der Wirtsmatrix

In Abschnitt III.223 wurde die Störfunktion $G(\vartheta, \phi, \theta, t)$ eingeführt, die über die Fourierkoeffizienten $s_n(\vartheta, \phi)$ die Richtung der Symmetrieachse des EFG zu den Richtungen der Nachweisdetektoren beinhaltet. Die Fourierkoeffizienten hängen von der Orientierung des Einkristalls bezüglich der Nachweisdetektoren ab. Da alle Außenflächen der untersuchten Einkristalle (100)-Ebenen entsprechen, kann die Orientierung der Diamanten durch zwei Winkel α und β relativ zu den Detektorrichtungen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 beschrieben werden [ApRa81].

Unter der Annahme, daß die Symmetrieachse des EFG mit einer Symmetrierichtung des Kristalls zusammenfällt, lassen sich die Fourierkoeffizienten berechnen. Liegen im Kristall mehrere äquivalente Symmetrieachsen vor, erhält man die Koeffizienten $s_n^{\alpha, \beta}$ durch Mittelung über alle möglichen $s_n^{\alpha, \beta}(\vartheta, \phi)$. Das zur Berechnung der Koeffizienten benutzte Rechenprogramm berücksichtigt dabei neben der endlichen Anzahl symmetrisch äquivalenter Symmetrierichtungen im Kristall gemäß Gleichung (III.224-1) auch die endlichen Öffnungswinkel der Nachweisdetektoren [Thi80]. Die Fourierkoeffizienten $s_n^{\alpha, \beta}$ sind für die Kristallrichtungen $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ für beide verwendeten Sondenkerne im Anhang D zusammengefaßt.

Jeder implantierte Kristall wurde, wie in Abbildung 17 gezeigt, bei vier verschiedenen Orientierungen untersucht, wobei im folgenden die in Tabelle 4 vereinbarte Bezeichnungsweise gilt:

Orientierung	Winkel
A	$\alpha = 0^\circ, \beta = 0^\circ$
B	$\alpha = 45^\circ, \beta = 0^\circ$
C	$\alpha = 0^\circ, \beta = 45^\circ$
D	$\alpha = 45^\circ, \beta = 45^\circ$

Tabelle 4: Vereinfachte Nomenklatur der vier verschiedenen Diamantorientierungen (α, β) relativ zu den Detektorrichtungen.

Zur Aufnahme der Spinrotationsspektren wurden die Diamanten in eine Plastikhalterung eingebaut und zwischen den Nachweisdetektoren zentriert. Die Genauigkeit der Orientierung bezüglich der Detektorrichtungen betrug $\pm 2^\circ$, relativ zur Zählerebene $\pm 1/2^\circ$. Jedem Spektrum liegt eine Meßzeit von 1 bis 2 Tagen zugrunde.

Zur Auswertung der Spinrotationsspektren wird gemäß Gleichung (III.221-4) das Zählratenverhältnis $R(t)$ der untergrundbereinigten Spektren gebildet. Die Anpassung der Modellfunktion (VI.3-1) an die experimentellen Daten erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares-fit) [Bra81]. Die durchgezogene Linie in den Rotationsspektren stellt das jeweilige Anpassungsergebnis dar. Zur besseren Übersicht sind jeweils zwei Kanäle zusammengefaßt. Die Fehlerbalken entsprechen den statistischen Fehlern.

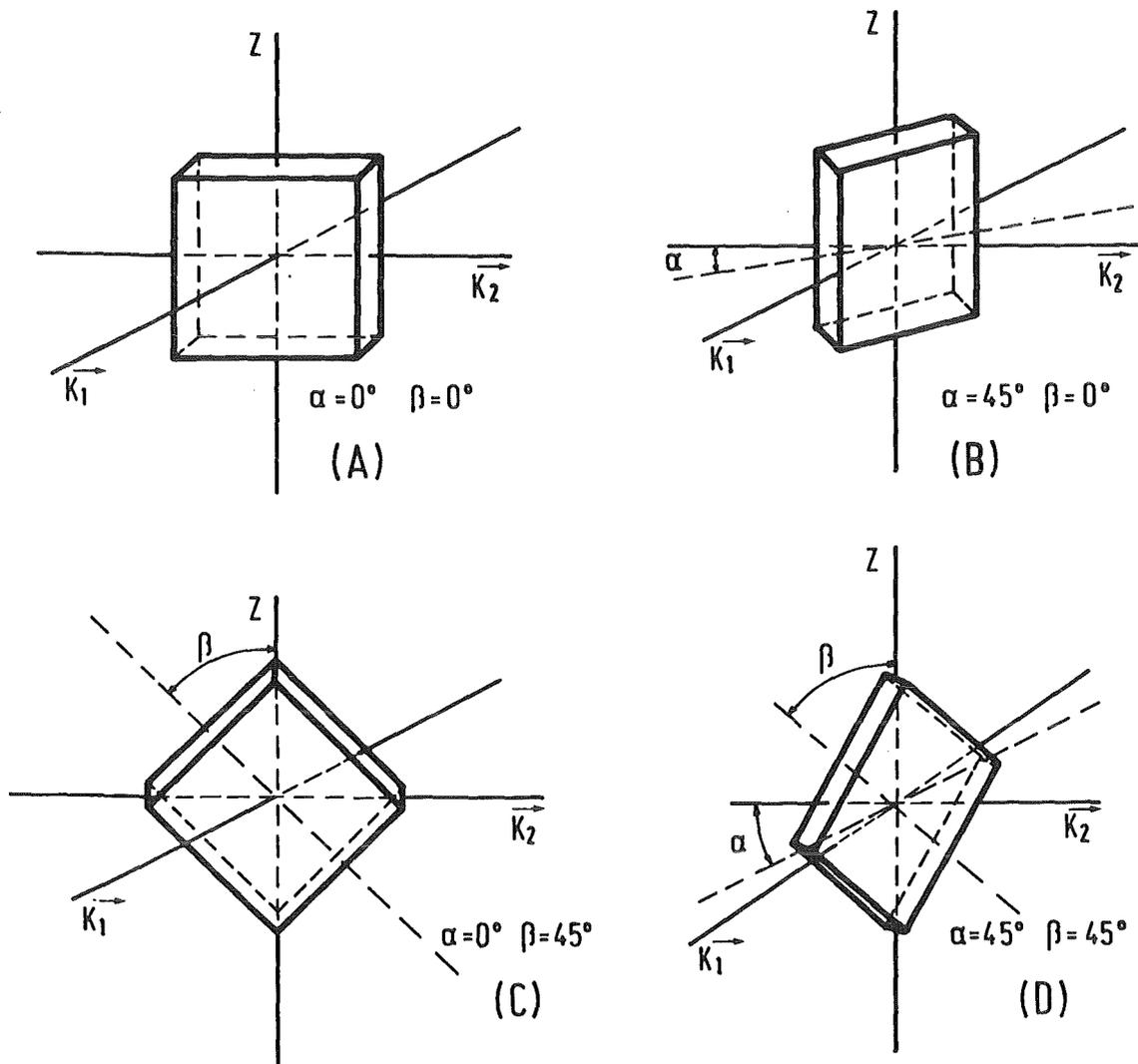


Abbildung 17: Die vier verschiedenen Meßanordnungen der Diamanten bezüglich der Detektorrichtungen.

VII.1. Implantationen mit dem Sondenkern ^{111}In

In Abbildung 18 ist das Spinrotationsspektrum eines bei Raumtemperatur implantierten und nicht thermisch behandelten Diamanten gezeigt. Es weist das für Raumtemperaturimplantationen typische Verhalten auf:

- Ein sehr schneller Verlust der Anisotropie innerhalb der ersten 5 ns auf einen konstanten Wert, der für die jeweilige Orientierung des Kristalls charakteristisch ist.
- Für Zeiten $t > 5$ ns läßt sich kein spezifischer EFG ermitteln.

Die Beurteilung des Spinrotationsspektrums führt zu dem Schluß, daß sich nahezu alle Sondenkerne in einer stark gestörten Umgebung befinden. Die Winkelkorrelation wird bereits nach wenigen Nanosekunden auf einen "hard-core" Wert gedämpft, der durch den orientierungsabhängigen Fourierkoeffizienten s_{20} beschrieben wird. Auch aus der Fourieranalyse des Spektrums in den Grenzen von 20 bis 400 ns läßt sich kein definierter EFG bestimmen.

Durch anschließendes Annealing der Probe ($T \approx 600^\circ \text{C}$), konnte keine Restaurierung des Kristallgitters erreicht werden. Das Spinrotationsspektrum der angelassenen Probe weist keine signifikante Änderung im Vergleich zu den nicht angelassenen auf.

Anhand dieses Verhaltens kann gefolgert werden, daß durch die Implantation bei Raumtemperatur nicht reversible Gitterschäden erzeugt werden, die auch durch nachfolgende Temperung nicht mehr ausgeheilt werden können.

Bis zu Implantationstemperaturen von 400°C treten keine wesentlichen Änderungen der Spinrotationsspektren auf. Nach Implantation bei 600°C beobachtet man bereits ohne thermische Nachbehandlung der Diamanten eine teilweise Restaurierung des Kristallgitters (siehe Abbildung 19). Alle Spinrotationsspektren zeigen dann im wesentlichen einen gleichartigen Verlauf:

- wiederum ein schneller Verlust der Anisotropie innerhalb der

ersten 5 ns

- periodische Modulationen geringer Amplitude, die auf die Wechselwirkung der Sondenkerne mit definiertem EFG zurückzuführen sind.

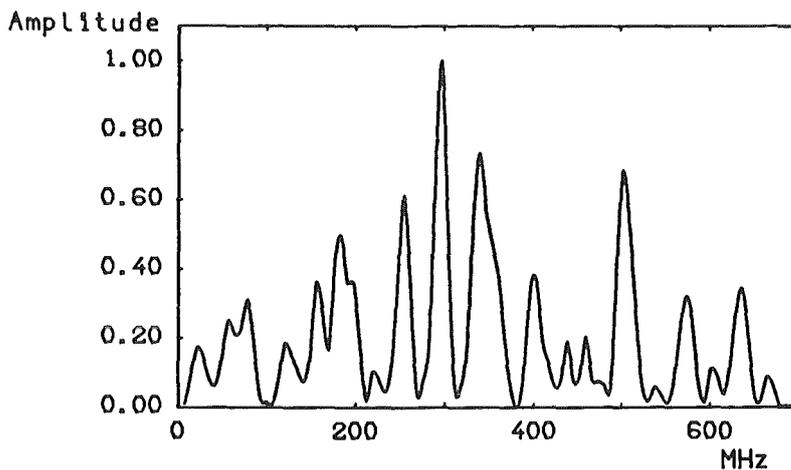
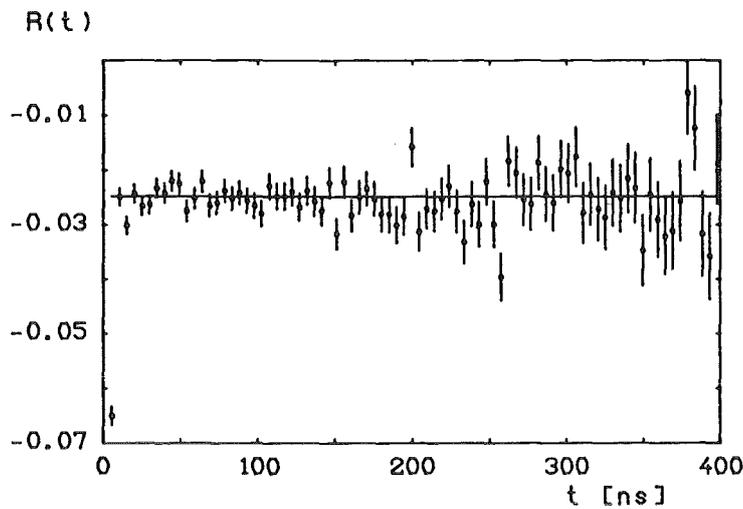


Abbildung 18: Spinrotationsspektrum (oben) und Fourieranalyse (unten) eines bei Raumtemperatur implantierten und nicht angelassenen Diamanten. Orientierung des Diamanten: B.

Die Mehrzahl der Sondenkerne verbleibt offenbar in einer stark gestörten Umgebung. Die Stärke der Wechselwirkung erfüllt offenbar nicht das Kriterium (V.1-4). Es kann daher keine Entscheidung getroffen werden, ob ein oder mehrere EFG die starke Störung erzeugen. Somit entfällt für diesen Anteil der Sondenkerne zunächst eine Aussage über deren gitterplatzmäßige Lage bzw. deren Sondenkernumgebung.

Der Fourieranalyse des Spektrums in Abbildung 19 sind näherungsweise zwei Wechselwirkungsfrequenzen zu entnehmen:

$$\begin{aligned} \nu_{Q_1} &\approx 100 \text{ MHz} \\ \nu_{Q_2} &\approx 230 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Bei der Beurteilung des Fourierspektrums ist jedoch darauf zu achten, daß das Maximum bei ca. 40 MHz aus der Steigung im $R(t)$ -Spektrum herrührt, die im wesentlichen durch Ungenauigkeiten in der Untergrundsbestimmung der aufgenommenen Zeit-Impulshöhen (TPC)-Spekren bedingt sind.

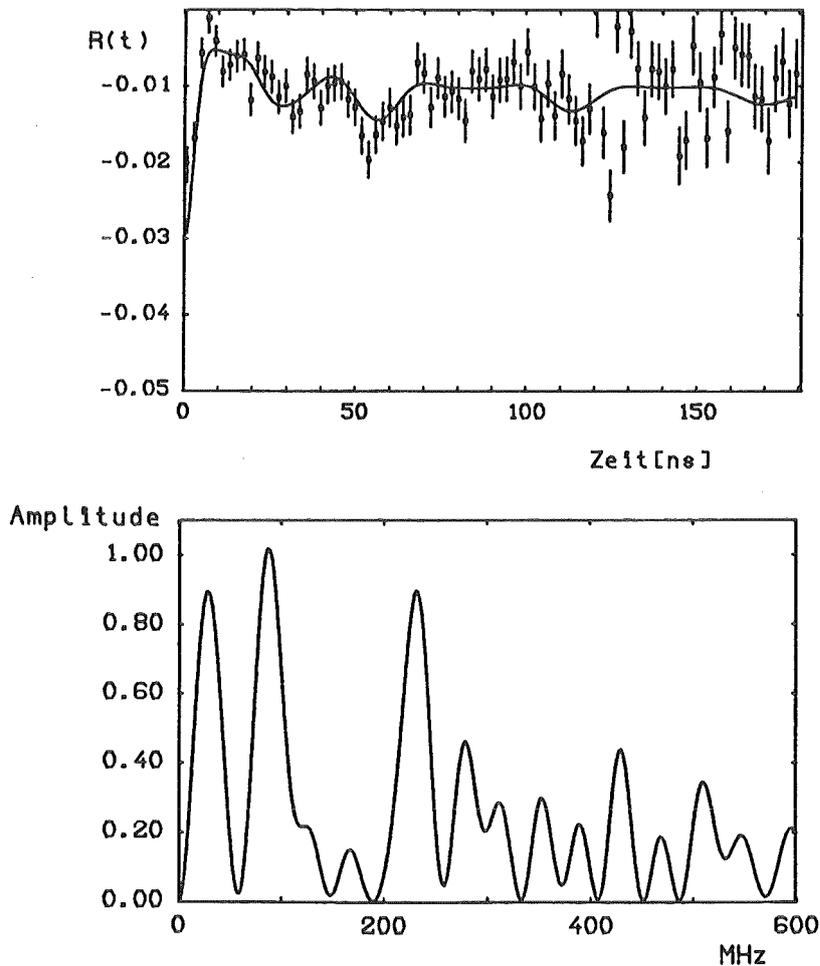


Abbildung 19: Spektrum eines bei 600⁰ C implantierten und nicht

angelassenen Diamanten (oben) und dessen Fourieranalyse (unten). Meßorientierung des Diamanten: A.

Ein Vergleich der Spinrotationsspektren in Abbildung 18 und 19 zeigt, daß sich Hochtemperaturimplantationen auf die Restaurierung des Kristallgitters günstiger auswirken als Implantationen bei Raumtemperatur (vergl. Kapitel IV) mit nachfolgendem Tempern bei der gleichen Temperatur.

Die Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten ν_{Q_1} und ν_{Q_2} erfolgt, wie beschrieben, unter der Annahme, daß die Symmetrieachse des EFG mit einer Symmetrierichtung des Kristalls zusammenfällt. Bei der Auswertung des in Abbildung 19 gezeigten Spektrums muß jedoch berücksichtigt werden, daß aufgrund der hohen Aktivität der Probe der Öffnungswinkel der Nachweisdetektoren kleiner gewählt wurde, als bei den später vorgestellten Messungen. Der effektive Korrelationskoeffizient A_{22}^{eff} beträgt durch den großen Abstand Probe - Zählerstirnfläche $A_{22}^{eff} = 16,0 \%$.

Das Auftreten zweier verschiedener Wechselwirkungsfrequenzen deutet auf zwei verschiedene Sondenkernumgebungen hin. Die aus der Anpassung bestimmten Kopplungskonstanten und deren absoluten Anteile f_1 und f_2 sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

ν_{Q_1} MHz	ν_{Q_2} MHz	δ_1 %	δ_2 %	f_1 %	f_2 %
116,8 ± 3,0	215,3 ± 14,1	4,8 ± 3,5	22,6 ± 9,0	2,8 ± 1,5	12,6 ± 3,1

Tabelle 5: Anpassungsparameter für das in Abbildung 19 gezeigte Spinrotationsspektrum in den Anpassungsgrenzen 5 - 180 ns.

Aus Tabelle 5 lassen sich folgende Aussagen gewinnen, die, wie noch gezeigt werden wird, prinzipiell auch für die Spektren angelassener Proben zutreffen:

- Die beiden Quadrupolkopplungskonstanten unterscheiden sich neben ihren Beträgen auch wesentlich in ihren Frequenzverbreiterungen.
- Während die niedrigere Frequenz auf einen scharf ausgeprägten EFG zurückzuführen ist ($\delta_1 \approx 0$), weist die höhere Frequenz eine endliche Frequenzverbreiterung auf ($\delta_2 \approx 20\%$).
- Da sich die Frequenzverbreiterung δ in einer Dämpfung des Korrelationsmusters äußert, ist ν_{Q_2} bereits nach kurzen Beobachtungszeiten auf den hard-core Wert gedämpft.

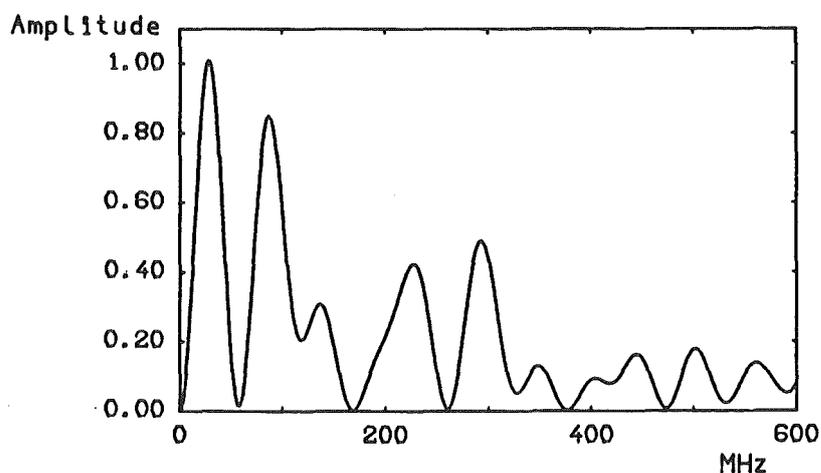
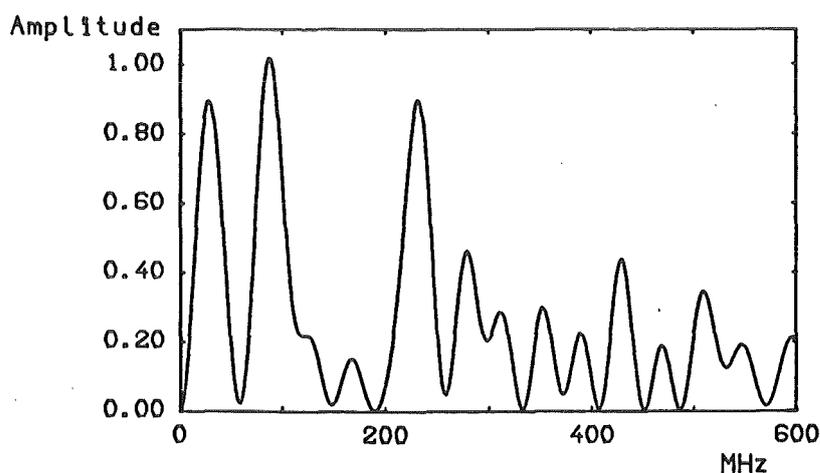


Abbildung 20: Fourieranalysen des Spinrotationsspektrums aus
Abbildung 20 innerhalb der Anpassungsgrenzen 2 - 180 ns
(oben) und 30 - 180 ns (unten).

Durch geeignete Wahl der Anpassungsgrenzen läßt sich, wie in
Abbildung 20 gezeigt, die mit ν_{Q_1} verbundene nahezu
ungedämpfte Korrelation gesondert untersuchen.

VII.11. Bestimmung der Vorzugsrichtung des EFG(1)

Zur Bestimmung der Orientierung der elektrischen Feldgradienten wurden die Diamanten nach den Implantationen ($T = 600 \pm 20^\circ \text{ C}$) bei folgenden Temperaturen annealed:

Meßreihe 1: $T = 1230 \pm 30^\circ \text{ C}$

Meßreihe 2: $T = 1350 \pm 30^\circ \text{ C}$.

Es sei bereits hier vorweggenommen, daß die abweichenden Annealingtemperaturen zwischen den beiden Meßreihen keine signifikante Änderungen in den Spinrotationsspektren nach sich ziehen.

Zur Entfernung möglicher graphitisierter oder amorpher Schichten von der Oberfläche der Diamanten wurden die Kristalle nach dem Annealingvorgang gemäß der in Abschnitt IV.4. beschriebenen Verfahren gereinigt. Sie führte nur zu einem geringfügigen Verlust der Gesamtaktivität der Proben ($< 3 \%$). Es liegt so die Vermutung nahe, daß nur ein geringer Teil der implantierten Sondenatome in einer amorphen oder graphitisierten Oberflächenschicht zur Ruhe gekommen ist. Im übrigen läßt sich kein Unterschied zwischen gereinigten und nicht gereinigten Diamanten im Spinrotationsspektrum feststellen.

Um die Übereinstimmung der theoretischen Funktion mit den Meßdaten zu prüfen, wurden folgende Kriterien angewandt:

- Beste Anpassung (kleinster Güteparameter χ^2)
- Die Größe f_1 , die den absoluten Anteil der Sondenkerne auf Gitterplätzen mit einheitlichem EFG beschreibt, darf nicht von der Wahl der angenommenen Symmetrierichtung des EFG abhängen (kleinster relativer Standardfehler).

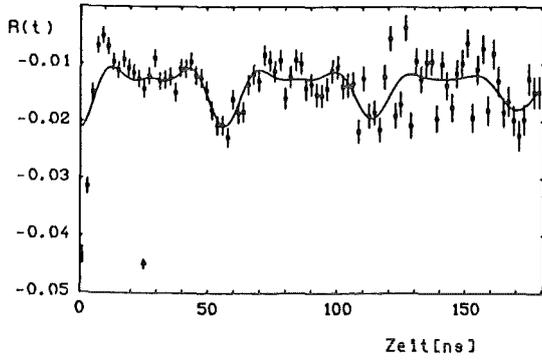
Im Anhang D sind die Anpassungsparameter der Modulationsspektren für die vier verschiedenen Orientierungen der Diamanten aufgelistet (Anpassungen in den Grenzen 25 - 180 ns). Bei Mehrfachmessungen wurde der gewichtete Mittelwert verwendet. Die Anpassungen erfolgten unter der Annahme eines axialsymmetrischen EFG, d. h. $\eta = 0$. Tabelle 6 stellt die aus dem Anhang D entnommenen Werte zusammenfassend dar. Man kann

daraus entnehmen, daß eine eindeutige Favorisierung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung als Symmetrieachse des axialsymmetrischen EFG vorliegt.

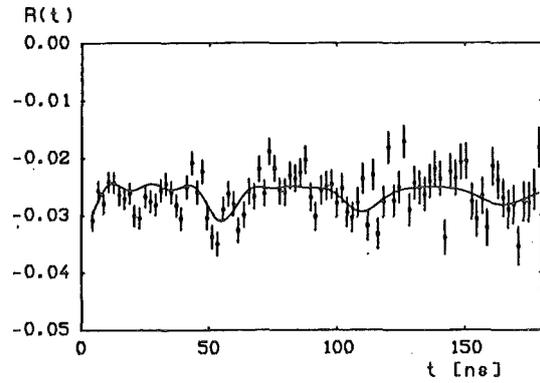
Angenommene Symmetrierichtung des EFG	Meßgrößen (Mittelwert für 4 Orientierungen)	Meßreihe 1	Meßreihe 2
$\langle 111 \rangle$	f_1 (%)	$5,1 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,4$
	χ^2	1,41	2,17
$\langle 110 \rangle$	f_1 (%)	$4,4 \pm 1,3$	$5,5 \pm 1,0$
	χ^2	1,52	2,39
$\langle 100 \rangle$	f_1 (%)	$3,4 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,5$
	χ^2	1,62	2,69
	$\nu_{Q_1} \langle 111 \rangle$	$118,2 \pm 0,3$	$117,6 \pm 0,6$

Tabelle 6: Absoluter Anteil f_1 der Sondenkerne, deren Quadrupolmomente mit einem einheitlichem EFG wechselwirken. Die Güteparameter χ^2 der Anpassungen für die angenommenen Symmetrierichtungen des EFG im Kristall sind mit aufgeführt.

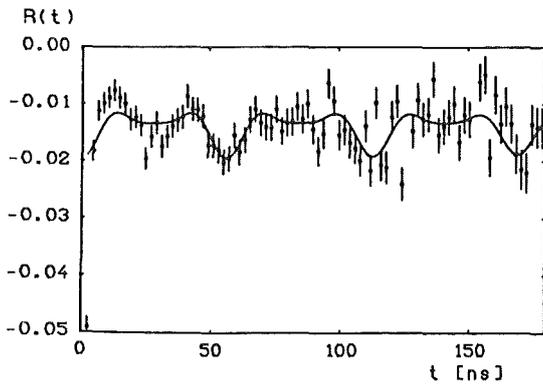
Abbildung 21 zeigt typische Spinrotationsspektren, die unter verschiedenen Orientierungen des Kristalls aufgenommen wurden. Sie sind der zweiten Meßreihe entnommen. Angepaßt wurden die verschiedenen Modulationsfunktionen, die einem axialsymmetrischen EFG in Richtung der $\langle 111 \rangle$ -Achsen entsprechen. Die entsprechenden Fourieranalysen der experimentellen Daten (RT) sind in Abbildung 22 und die der angepaßten Werte (FT) in Abbildung 23 wiedergegeben.



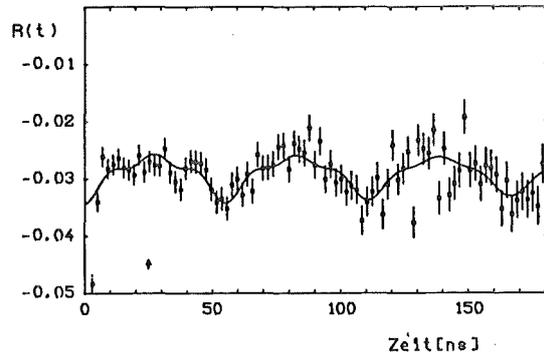
A



B

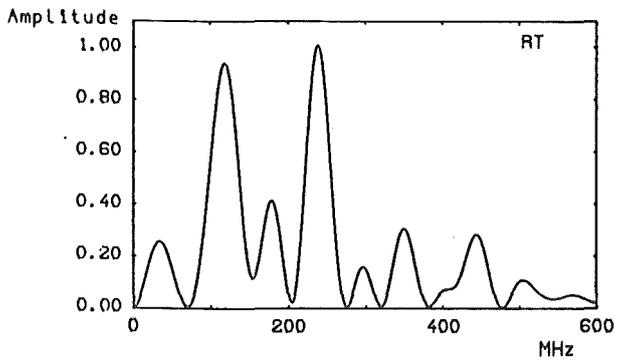


C

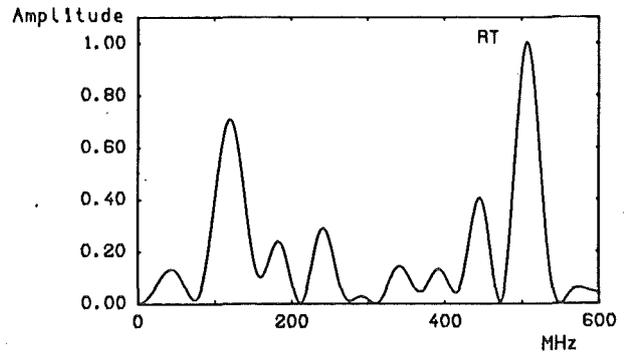


D

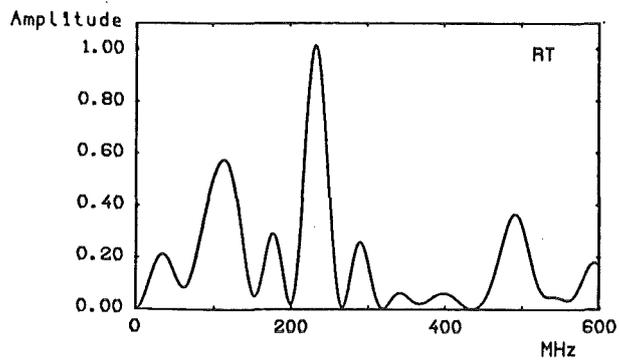
Abbildung 21: $R(t)$ -Verhältnis für die vier verschiedenen Orientierungen der Diamanten bezüglich der Detektorachsen. Die Anpassungen erfolgten unter der Annahme, daß der axialsymmetrische EFG entlang den $\langle 111 \rangle$ - Kristallachsen orientiert ist.



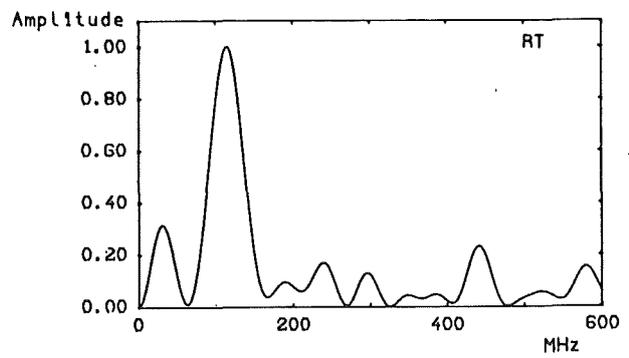
A



B

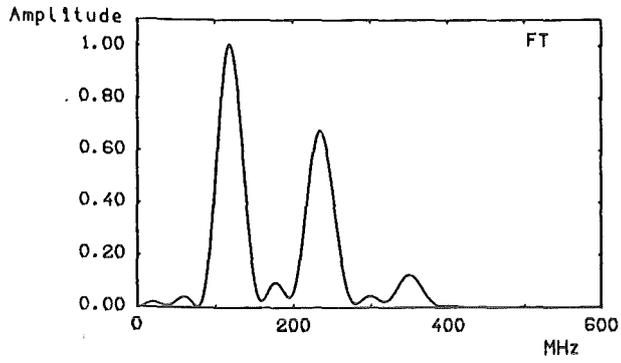


C

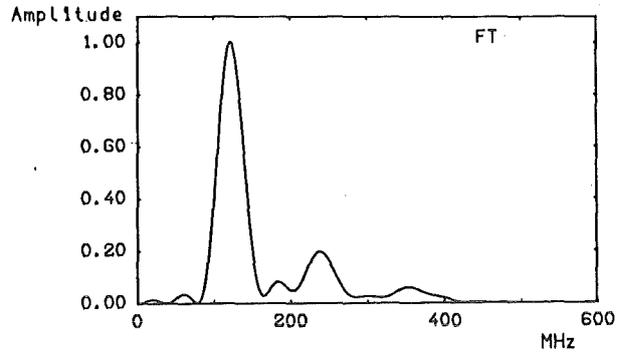


D

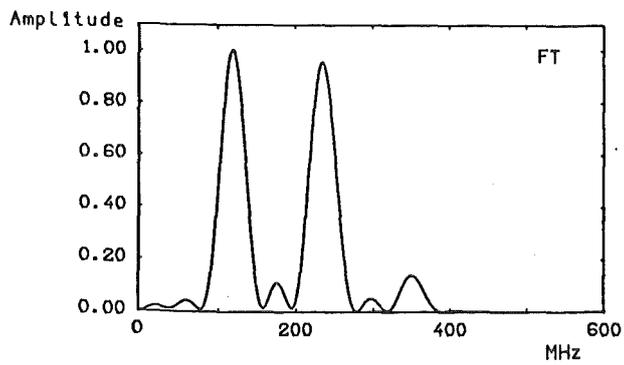
Abbildung 22: Fourieranalysen der experimentellen Daten (RT) in Abbildung 21.



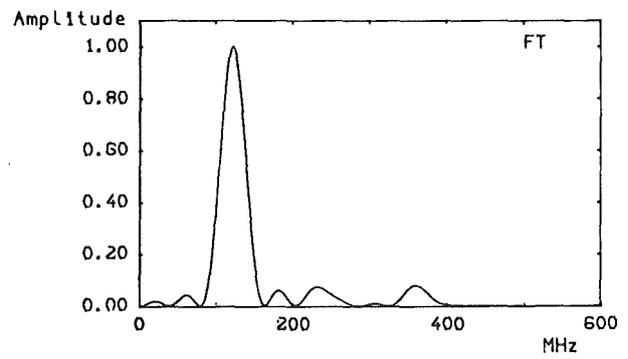
A



B



C



D

Abbildung 23: Fourieranalysen der angepaßten Werte (FT) in Abbildung 21.

Der Vergleich der Fourieranalysen in den Abbildungen 22 und 23 läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Modellfunktion die experimentellen Daten in erster Näherung beschreibt.

Um die zentrale Bedeutung der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im Diamanteinkristall aufzuzeigen, sind in Abbildung 24 anhand eines Spektrums verschiedene Anpassungen der Modellfunktion an die experimentellen Daten dargestellt. Zugrunde liegt jeweils die Annahme, daß die Richtung der Symmetrieachse des EFG parallel zu den Kristallachsen $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, bzw. $\langle 100 \rangle$ liegt.

Die Güteparameter χ^2 der Anpassungen favorisieren eindeutig die $\langle 111 \rangle$ -Richtung als Symmetrieachse des EFG. Sie betragen für die einzelnen Anpassungen: 1,50 ($\langle 111 \rangle$), 2,49 ($\langle 110 \rangle$) und 1,73 ($\langle 100 \rangle$).

Die experimentell ermittelten Korrelationskoeffizienten A_{22}^{exp} beschreiben den Anteil der Sondenkerne f_1 , die einem einheitlichen meßbaren EFG ausgesetzt sind. Aus Tabelle 6 ist weiterhin zu entnehmen, daß unabhängig von der Orientierung des Kristalls nur ca. 5 % der Sondenkerne einen definierten Gitterplatz einnehmen, wobei deren Winkelkorrelation durch den EFG(1) mit $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsrichtung als Symmetrieachse gestört ist. Befänden sich die restlichen Sondenkerne auf regulären Gitterplätzen mit kubischer Symmetrie, so wäre deren Winkelkorrelation ungestört, sofern Verzerrungen des Gitters durch die Größe des Implantats und Fehlstellen in der Nahordnung ausgeschlossen sind. Unter diesen vereinfachten Bedingungen würde man aus der Anpassung den richtungsunabhängigen Wert $R_0/A_{22}^{\text{eff}} \approx 95\%$ erwarten. In Wirklichkeit mißt man jedoch Werte, die sehr viel kleiner sind und zudem von der Orientierung des Kristalls stark abhängen.

Auch nach Anwendung der Annealingprozedur befindet sich offenbar der überwiegende Teil der Sondenkerne in einer stark gestörten Umgebung. Dies führt zu einer starken Reduktion des R_0 -Terms. Die endliche Zeitauflösung der Nachweisapparatur läßt die Bestimmung dieser Kopplungskonstanten nicht zu. Es ist anzumerken, daß dieser Anteil ebenfalls orientierungsabhängigkeit ist.

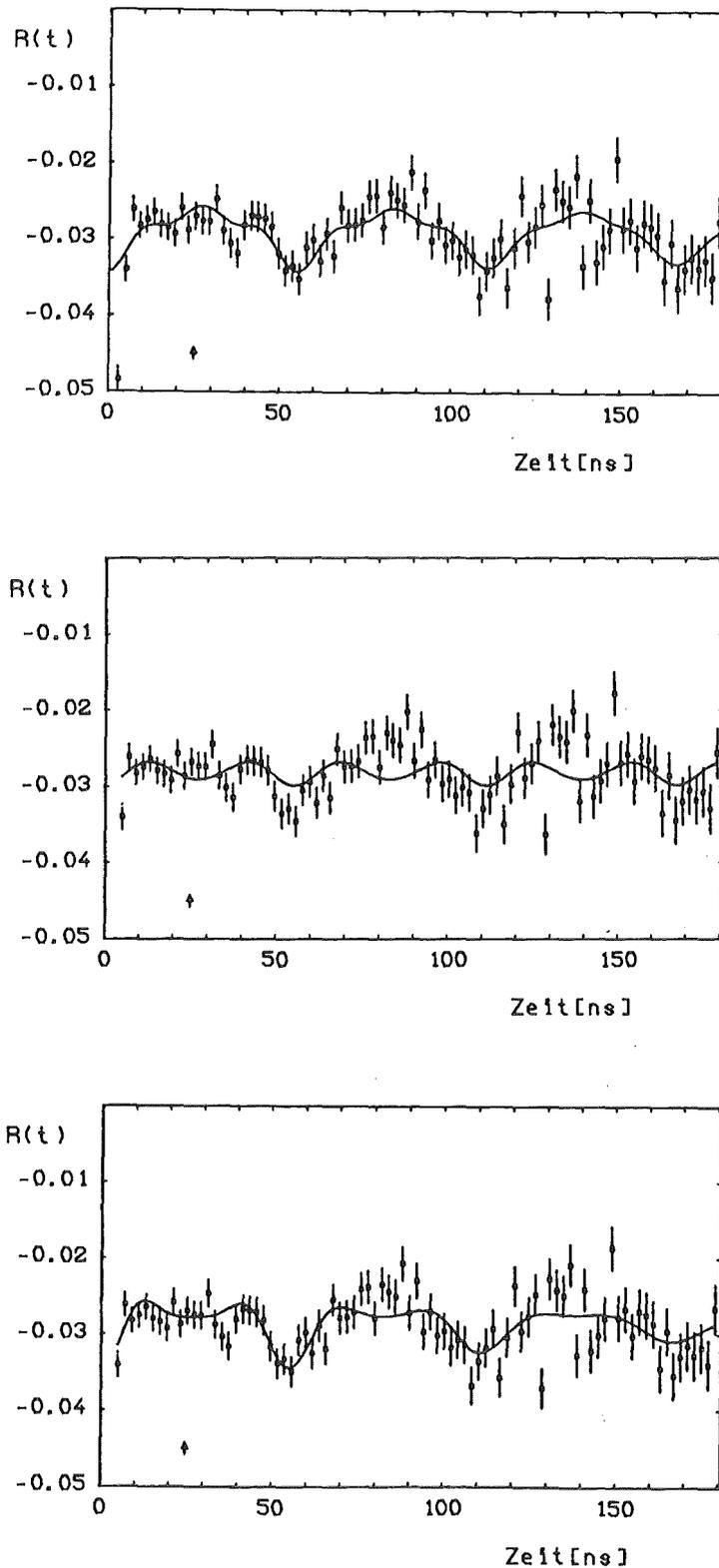


Abbildung 24: $R(t)$ -Verhältnis für eine spezielle Orientierung des Diamanten (D). Die angenommene Symmetrierichtung des EFG liegt entlang der Kristallachsen $\langle 111 \rangle$ (oben), $\langle 110 \rangle$ (Mitte) und $\langle 100 \rangle$ (unten). Die Güteparameter sind $\chi^2 = 1,50$ ($\langle 111 \rangle$), $2,49$ ($\langle 110 \rangle$) und $1,73$ ($\langle 100 \rangle$).

In Tabelle 7 sind die experimentell bestimmten Werte R_o/A_{22}^{eff} für die verschiedenen Orientierungen des Kristalls zusammengestellt. Die theoretisch berechneten hard-core Werte $s_{20}^{\alpha,\beta}$, aus dem Anhang D entnommen, sind mit aufgeführt.

Kristallorientierung	$s_{20}^{\alpha,\beta}$ für EFG-Symmetrieachsen			R_o/A_{22}^{eff} (Mittelwert gewichtet)
	<111>	<110>	<100>	
A	0.000	0.125	0.495	0.097 ± 0.006
B	0.334	0.333	0.000	0.204 ± 0.003
C	0.000	0.205	0.500	0.125 ± 0.006
D	0.329	0.275	0.000	0.223 ± 0.004

Tabelle 7: Berechnete hard-core Werte für die verschiedenen Symmetrieachsen des EFG im Kristall im Vergleich mit den experimentellen Werten R_o/A_{22}^{eff} .

Der Vergleich der theoretischen mit den experimentellen hard-core Werten legt die Vermutung nahe, daß die experimentellen Werte als Mischung verschiedener EFG-Richtungen entlang der Kristallachsen beschrieben werden können. Unter Verwendung des Ansatzes:

$$R_o/A_{22}^{eff} = a_1 s_o^{<111>} + a_2 s_o^{<110>} + a_3 s_o^{<100>}$$

wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Anteile a_n berechnet |Thi80|:

$$a_1 = 71 \% \pm 36 \%$$

$$a_2 = 6 \% \pm 35 \%$$

$$a_3 = 23 \% \pm 9 \%$$

Obwohl die relativen Anteile a_n mit einem sehr großen Fehler behaftet sind, läßt sich wiederum die Bedeutung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung für die implantierten Sondenkerne im Diamanteinkristall erkennen. Das ist insofern nicht überraschend, da das Diamantgitter in dieser Richtung besonders offen ist.

VII.12. Richtungsbestimmung des EFG(2)

Die gleichzeitige Anpassung zweier Wechselwirkungsfrequenzen ω_{Q_1} und ω_{Q_2} führt innerhalb der bisherigen Grenzen für die Diamantorientierungen B und D zu keiner und für die Orientierungen A und C nur zu einer geringfügigen Verbesserung des Güteparameters χ^2 . Durch Verschiebung der unteren Anpassungsgrenze zu kleineren Beobachtungszeiten wird diese Tendenz deutlicher. Abbildung 25 zeigt die Anpassungen zweier Wechselwirkungsfrequenzen an die Spinrotationsspektren innerhalb der erweiterten Anpassungsgrenzen 5 bis 180 ns. Sie sind der ersten Meßreihe entnommen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Anpassungen beider Meßreihen innerhalb der neuen Grenzen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Es wurde wieder die Annahme zugrundegelegt, daß die elektrischen Feldgradienten axialsymmetrisch sind und ihre Symmetrieachse entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtungen zeigen. Der Güteparameter für die Anpassungen einer Wechselwirkungsfrequenz innerhalb der gleichen Grenzen ist ebenfalls in Tabelle 8 aufgenommen.

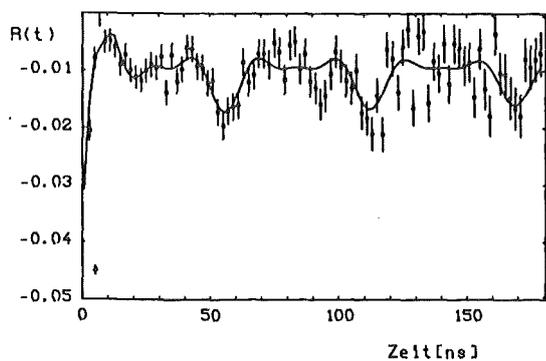
Kristall-orient.	ν_{Q_1} MHz	δ_1 %	f_1 %	ν_{Q_2} MHz	δ_2 %	f_2 %	R_0/A_{22}^{eff}	χ_2^2	χ_1^2
A	118,0 ±0,9	1,8 ±1,6	5,7 ±1,3	302,4 ±32,2	28,1 ±10,5	22,6 ±3,7	0,082 ±0,005	1,47	1,92
B	117,8 ±1,5	3,6 ±2,6	5,1 ±3,1	241,7 ±16,4	8,0 ±7,7	4,9 ±3,1	0,169 ±0,014	1,41	1,41

C	119,0 ±1,4	5,7 ±1,4	7,5 ±1,8	230,5 ± 7,7	17,4 ± 3,2	17,0 ±2,9	0,135 ±0,005	1,36	1,98
D	119,7 ±2,0	3,1 ±2,7	5,3 ±1,9	210,9 ±13,3	15,8 ±6,7	7,4 ±2,2	0,200 ±0,010	1,45	1,59
A	117,5 ±1,1	3,5 ±1,4	6,2 ±3,4	248,5 ±18,6	41,7 ± 9,4	43,9 ±15,4	0,112 ±0,005	2,34	3,35
B	119,1 ±2,0	4,3 ±2,2	7,2 ±4,5	268,4 ±36,0	17,4 ±12,8	7,5 ±3,1	0,174 ±0,020	1,98	1,97
C	116,9 ±1,0	1,6 ±2,2	5,0 ±1,7	215,2 ±17,9	26,7 ± 8,2	15,4 ±1,9	0,122 ±0,006	2,05	2,35
D	119,6 ±1,2	2,4 ±1,8	6,4 ±1,8	245,2 ±14,4	3,2 ±7,4	1,1 ±1,0	0,203 ±0,006	1,41	1,48

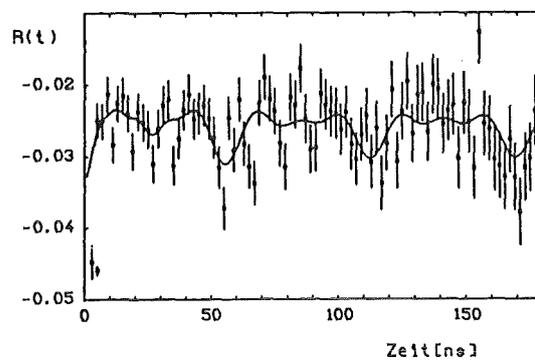
Tabelle 8: Anpassungsparameter der Meßreihe 1 (oben) und 2 (unten) für die verschiedenen Diamantorientierungen A - D. Mit aufgeführt sind die normierten Fehlerquadratsummen für die Anpassungen mit 2 Wechselwirkungsfrequenzen x_2^2 , bzw. 1 Wechselwirkungsfrequenz x_1^2 innerhalb der gleichen Grenzen von 5 bis 180 ns.

Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß auch die Anpassungen innerhalb der erweiterten Grenzen nur für die Diamantorientierungen A und C zu einer signifikanten Verbesserung der normierten Fehlerquadratsummen x^2 führen. Bemerkenswert ist auch, daß die absoluten Anteile f_2 stark von der Wahl der unteren Anpassungsgrenze anhängen. Die

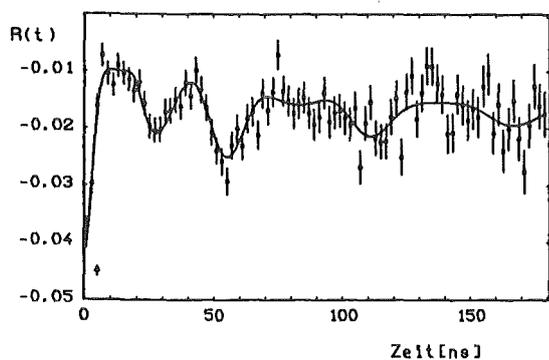
auffallend hohe Frequenzverbreiterung δ_2 der zweiten
Wechselwirkungsfrequenz ω_{Q_2} gestattet zudem keine gesonderte
Richtungsbestimmung des EFG(2).



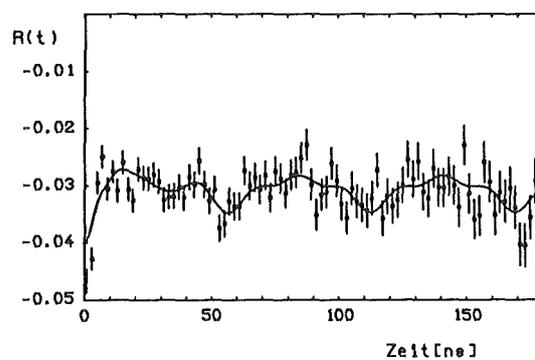
A



B



C



D

Abbildung 25: In implantiert in Diamant: Anpassungen zweier Wechselwirkungsfrequenzen in den Grenzen 5 bis 180 ns für die vier verschiedenen Diamantorientierungen.

Grundsätzlich ist wegen des vergleichsweise großen hard-core Wertes für die Orientierungen B und D eine geringere Modulationsamplitude im Spinrotationsspektrum zu erwarten, als für die beiden anderen Orientierungen. Dies allein kann jedoch nicht die zusätzliche Modulation des $R(t)$ -Spektrums bei den Orientierungen A und C erklären. Vielmehr erscheint die Deutung sinnvoll, daß die Symmetrieachse des EFG(2) bei den Diamantorientierungen B und D in Richtung der Nachweisdetektoren zeigt. Wie in Kapitel III gezeigt, erscheint die Winkelkorrelation dann als ungestört, wenn die Symmetrieachse des EFG parallel zu der Richtung eines der Nachweisdetektoren liegt.

Betrachtet man zunächst nur die Sondenkerne, deren Quadrupolmomente mit dem EFG(1) wechselwirken, so können die experimentellen hard-core Werte als Mischung verschiedener EFG(1)-Richtungen beschrieben werden. Die Berechnung lieferte näherungsweise das Resultat, daß der EFG(1) zu etwa 75 % entlang der $\langle 111 \rangle$ - und zu etwa 25 % entlang der $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen liegt. Aus den theoretischen hard-core Werten (vergl. Tabelle 7) folgt weiter, daß für die Diamantorientierungen A und C eine Störung in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen zu 100 %, in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen jedoch nur zu etwa 50 % nachweisbar ist. Demgegenüber erscheinen für die Orientierungen B und D alle Sondenkerne als gestört, die den EFG in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen erfahren. In $\langle 111 \rangle$ -Richtungen hingegen können wegen $s_{20}(\langle 111 \rangle, B, D) \approx 0,33$ Störungen für diese Orientierungen nur zu etwa 66 % nachgewiesen werden.

Aufsummation ergibt, daß die durch ν_{Q_1} beschriebene Störung bei den Orientierungen A und C zu etwa 85 % und bei den Orientierungen B und D zu etwa 75 % der beteiligten Sondenkerne meßbar ist. Dies erklärt die relative Unempfindlichkeit der absoluten Anteile f_1 in Anhängigkeit von der Diamantorientierung (vergl. Tabelle 6).

Der durch die Quadrupolkopplungskonstante ν_{Q_2} beschriebene EFG(2) liegt offenbar nur entlang der $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtungen. Wegen $s_{20}(\langle 100 \rangle, B, D) = 0$ ist die Orientierung des EFG(2) entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen auszuschließen. Aufgrund des verschwindenden

hard-core Werts würden alle Sondenkerne zur Modulationsamplitude beitragen. Liegt der EFG entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen, so ist für die Orientierungen A und C für alle beteiligten Sondenkerne diese Störung nachweisbar. Hingegen trägt bei den Orientierungen B und D jeweils nur ein Anteil von ca. 66 % zur meßbaren Störung bei. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Anteils f_2 wird dadurch reduziert (vergl. Tabelle 8). Zusätzlich erschwert die relativ große Frequenzverbreiterung δ_2 eine genauere Bestimmung der Anteile f_2 .

Alle bisher beschriebenen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auswertung der Spinrotationsspektren einiger Messungen bei 77 K führte zu den für die spezielle Orientierung zu erwartenden Resultaten. Daher können dynamische Prozesse, beispielsweise durch Diffusion von Gitterfehlern, ausgeschlossen werden.

Der wesentliche Aussagewert der vorgestellten Messungen liegt somit in der Feststellung, daß im niederen Dosisbereich implantierte ^{111}In -Sondenkerne in Diamanteinkristallen Störungen aus Richtungen erfahren, die vorzugsweise entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen liegen. Nach geeigneter Temperaturbehandlung während und nach den Implantationen wechselwirken ca. 5 % der Sondenkerne mit einem wohl definierten EFG(1). Die Stärke dieser Wechselwirkung ist durch die Quadrupolkopplungskonstante

$$\nu_{Q_1} = (117,9 \pm 0,4) \text{ MHz}; \quad \delta_1 \approx 3 \%$$

definiert. Einem weiteren EFG(2), der eine endliche Frequenzverbreiterung aufweist, wird der Wechselwirkung mit etwa 6 % der Sondenkerne zugeschrieben:

$$\nu_{Q_2} = (233,2 \pm 6,4 \text{ MHz}); \quad \delta_2 \approx 18 \%$$

Bei Kenntnis des Kernquadrupolmomentes im Zwischenniveau der $\gamma - \gamma$ Kaskade können die elektrischen Feldgradienten berechnet werden. Mit $Q(\text{Cd}) = (0,77 \pm 0,11) \text{ barn}$ (vergl. Tabelle 1) folgt:

$$|V_{zz_1}| = (6,3 \pm 0,9) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

und, da $\eta = 0$

$$|V_{xx_1}| = |V_{yy_1}| = (3,2 \pm 0,5) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2.$$

Entsprechend erhält man:

$$|V_{zz_2}| = (12,5 \pm 1,8) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

und

$$|V_{xx_2}| = |V_{yy_2}| = (6,3 \pm 0,9) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2.$$

Im Folgenden sollen die oben vorgestellten Ergebnisse mit Messungen von Kalish et al. [KaDa79] verglichen werden, die unter Anwendung der gleichen Meßmethode die Quadrupolkopplungskonstanten

$$\nu_{Q_1} = (118 \pm 2) \text{ MHz}$$

$$\nu_{Q_2} = (208 \pm 5) \text{ MHz}$$

bestimmt haben.

Während sich die Quadrupolkopplungskonstanten in guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten befinden, weichen die absoluten Anteile $f_1 = 1\%$ und $f_2 = 3\%$ erheblich von den in dieser Arbeit ermittelten Werten ab. Weiterhin wurde in der angeführten Arbeit keine Vorzugsrichtung der EFG nachgewiesen.

Als mögliche Ursachen der Abweichungen kommen bei vergleichbarer Dosis ($3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) neben der Implantationsenergie der ^{111}In -Sondenkerne (350 keV) auch die Implantationstemperatur ($\approx 300 \text{ K}$), sowie die nachfolgende thermische Behandlung der Proben (30 min, isochrones Annealing im Bereich 450 - 2100 K) in Betracht.

VII.13. Bestimmung der EFG in verschiedenen Diamanttypen

Der Einfluß der Implantationstemperatur auf die Anzahl der erzeugten Gitterschäden wurde bereits in Kapitel IV und in Abschnitt VII.1. ausführlich diskutiert. Es konnte gezeigt werden, daß bei Hochtemperaturimplantationen ein weitgehendes Ausheilen der Gitterschäden erreicht werden kann, so daß die teilweise abweichenden Meßergebnisse von [KaDa79] nicht überraschen. Zudem hängt die Strahlenschädenkonzentration nicht nur von der Energie der implantierten Ionen, sondern auch von der Implantationsdosis ab. Bei der folgenden Diskussion wird weiterhin berücksichtigt, daß das Maximum der Strahlenschädenverteilung stets näher zur Oberfläche liegt, als das Maximum der Ionenverteilung [RyRu78].

An der University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa, wurden ^{111}In -Ionen durch eine Beschleunigungsspannung von ca. 70 kV in diverse Diamanten implantiert (vergl. Abschnitt IV.3.). Um die Meßergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde darauf geachtet, daß die Implantationsbedingungen zunächst konstant blieben. Die Implantationsrichtung lag wiederum etwa parallel zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Kristalle. Die Implantationsdosis ist mit 1×10^{13} Ionen/cm² nach der in Abschnitt IV.4. eingeführten Definition ebenfalls dem unteren Dosisbereich zuzuordnen.

Die Aufnahme der TPC-Spektren erfolgte mit einer der in Kapitel V vorgestellten, ähnlichen Meßelektronik. Bei gleichem Abstand Probenmittelpunkt - Zählerstirnfläche müssen die Anisotropiekoeffizienten aufgrund des geringeren Durchmessers der NaJ(Tl)-Szintillationskristalle (\emptyset 1 1/2 ", Länge 2") erneut raumwinkelkorrigiert werden. Sie sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Das Zeitaufklärungsvermögen der Apparatur betrug 5 Nanosekunden.

$$\begin{aligned} A_{22}^{\text{eff}} &= -0,1463 \\ A_{24}^{\text{eff}} &= -0,1311 \\ A_{42}^{\text{eff}} &= -0,0008 \\ A_{44}^{\text{eff}} &= -0,0007 \end{aligned}$$

Tabelle 9: Raumwinkelkorrigierte Anisotropiekoeffizienten der $\gamma - \gamma$ Kaskade in ^{111}Cd für die in Johannesburg durchgeführten Messungen.

Ein erster Meßzyklus umfaßte jeweils eine Meßreihe an Diamanten der Klassifikation IIa, im folgenden als D 1 und D 2 bezeichnet. Für eine weitere Meßreihe wurde ein Diamant vom Typ Ia verwendet (D 3).

Die Spinrotationsspektren raumtemperaturimplantierter und nicht angelassener Proben weisen unabhängig von der Klassifikation wiederum das in Abschnitt VII.1. eingehend erläuterte typische Verhalten auf. Bei Hochtemperaturimplantationen $(710 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ wird isochron das Kristallgitters wieder weitgehend restauriert. Selbst anschließendes Anlassen der Diamanten auf ca. 1250°C für 1/2 Stunde führte zu keiner signifikanten Veränderung der Spinrotationsspektren.

Bei Annealingtemperaturen von 1800°C wurde eine schwarze Verfärbung der Diamanten beobachtet, die durch einen Phasenübergang Diamant \rightarrow Graphit erzeugt wurde. Sie war von einer weitgehenden Ausdiffusion (95 %) der Sondenkerne begleitet (vergl. Abbildung 12). Daher wurden für die weiteren Messungen die Annealingtemperaturen auf maximal $(1500 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ beschränkt.

In Tabelle 10 sind die Anpassungsergebnisse der drei Meßreihen zusammengefaßt. Einige typische Spinrotationsspektren sind in den Abbildungen 26 und 27 gezeigt.

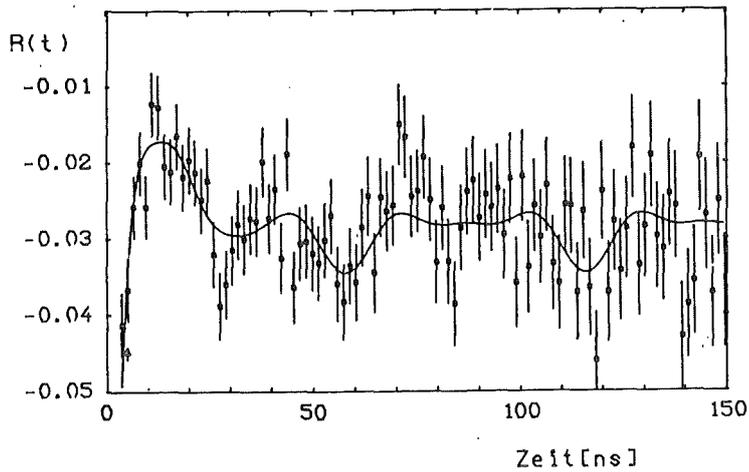
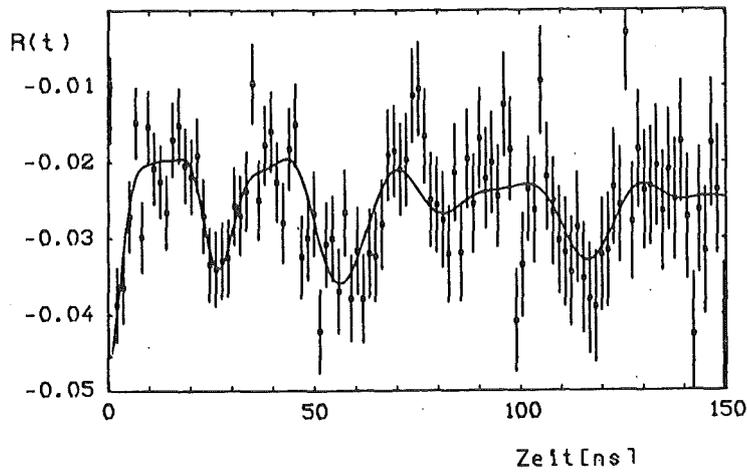
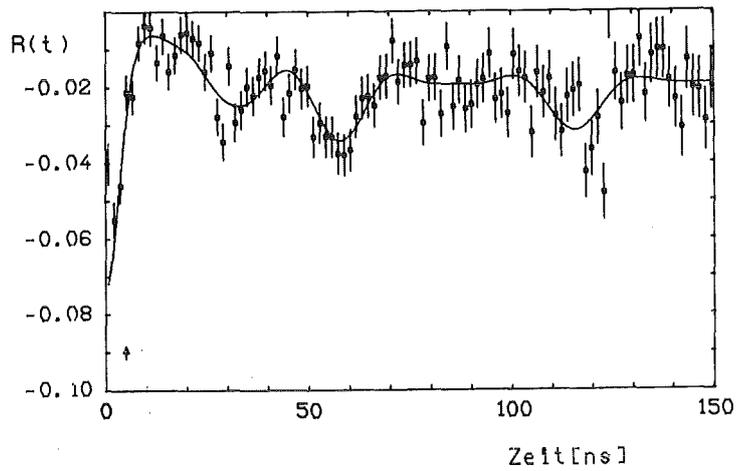


Abbildung 26: $R(t)$ -Verhältnis für In in Typ IIa-Diamanten implantiert (oben und mitte) und in Typ Ia-Diamanten implantiert (unten) Die Implantationstemperatur betrug ca. 710° C und die Annelingtemperatur ca. 1250° C.

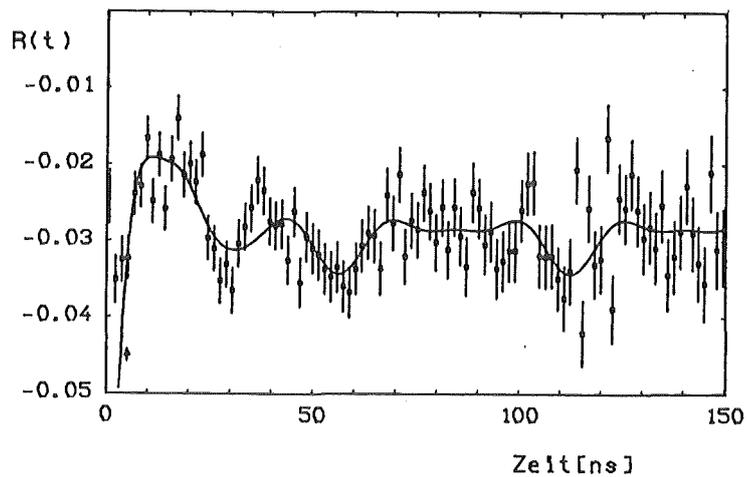
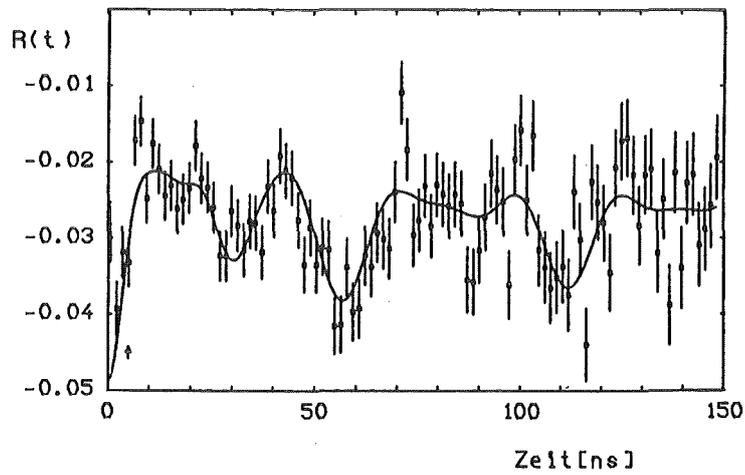
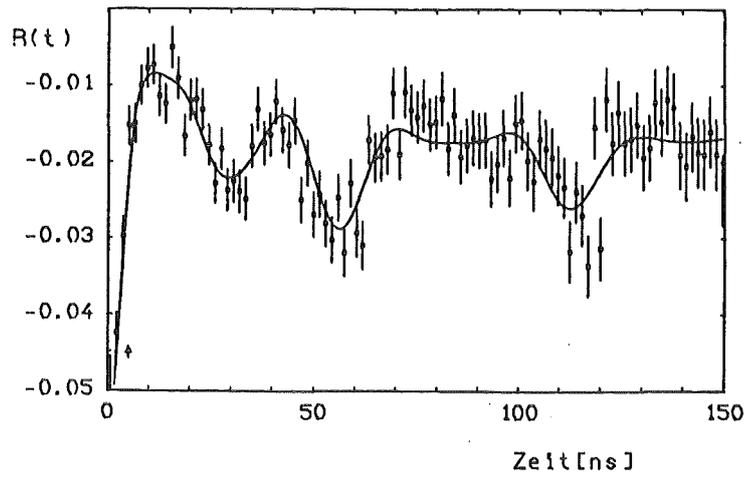


Abbildung 27: Spinrotationsspektren der Diamanten aus Abbildung 26, jedoch bei 1500°C angelassen.

Der Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen zeigt, daß die Meßergebnisse konsistent sind. Insbesondere folgt, daß die verschiedenen Reinheitsgrade der Diamanten die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung nicht beeinflussen. Erst die thermische Behandlung der Diamanten auf $(1500 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ führt unter Beibehaltung des Betrags der Quadrupolkopplungskonstanten ν_{Q_2} zu einer merklichen Erhöhung des Anteils f_2 .

Diamant	Annealing-temp. $ \text{ }^{\circ}\text{C} $	ν_{Q_1} MHz	δ_1 %	f_1 %	ν_{Q_2} MHz	δ_2 %	f_2 %
D 1	1250 ± 10	119,2 $\pm 1,7$	5,3 $\pm 1,2$	8,2 $\pm 0,9$	220,3 $\pm 3,7$	10,9 $\pm 2,9$	14,2 $\pm 3,1$
	1500 ± 10	114,8 $\pm 1,3$	3,3 $\pm 1,9$	10,4 $\pm 3,7$	193,3 $\pm 9,8$	23,7 $\pm 5,2$	34,8 $\pm 7,3$
D 2	1250 ± 10	117,2 $\pm 1,1$	≈ 0	5,1 $\pm 1,2$	227,7 $\pm 8,2$	15,9 $\pm 3,3$	7,4 $\pm 2,2$
	1500 ± 10	113,8 $\pm 1,9$	4,6 $\pm 4,1$	5,5 $\pm 2,1$	244,6 $\pm 6,0$	8,1 $\pm 2,7$	14,2 $\pm 3,2$
D 3	1250 ± 10	118,5 $\pm 2,5$	7,5 $\pm 2,7$	3,9 $\pm 1,3$	212,3 $\pm 5,9$	17,0 $\pm 4,9$	18,9 $\pm 4,1$
	1500 ± 10	114,6 $\pm 1,9$	≈ 0	4,1 $\pm 2,6$	189,9 $\pm 12,6$	36,7 $\pm 9,0$	41,4 $\pm 13,3$

poly	1250 ±10	108,8 ±4,6	11,9 ±5,2	4,4 ±2,5	218,7 ±17,8	28,2 ±8,0	15,6 ±5,0
------	-------------	---------------	--------------	-------------	----------------	--------------	--------------

Tabelle 10: Zusammenstellung der wichtigsten Anpassungsergebnisse der Diamanten D1 bis D3, sowie einer polykristallinen Quelle. Die Grenzen der Anpassung wurden von 5 - 150 ns gewählt. Bei Mehrfachmessungen wurde der gewichtete Mittelwert berechnet. Die eingetragenen Fehler sind die Standardfehler.

Da die Schnittrichtung der Diamanten D1 bis D3 nicht hinreichend genau bekannt war, läßt sich keine Vorzugsrichtung der EFG bestimmen. Der qualitative Verlauf der Spinrotationsspektren in den Abbildungen 26 und 27 ist vergleichbar mit den in Karlsruhe erhaltenen Spektren.

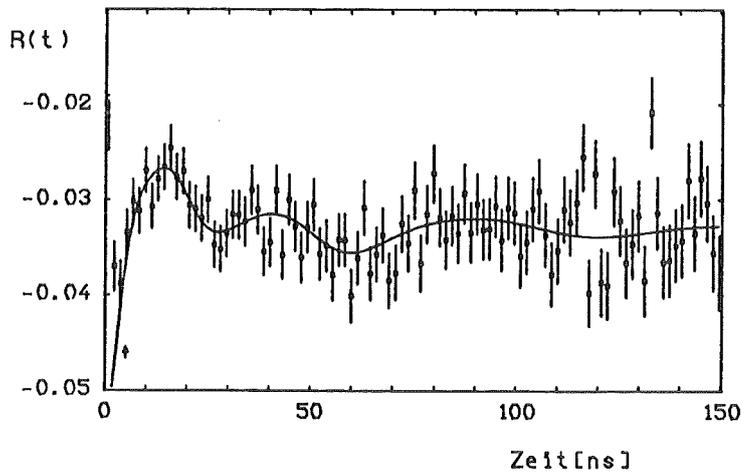


Abbildung 28: Modulationsspektrum einer polykristallinen Anordnung vom Typ IIa nach Anlassen.

Abbildung 28 zeigt das Spinrotationsspektrums einer polykristallinen Anordnung vom Typ IIa. Die Implantation fand bei Raumtemperatur statt. Erst nach Anlassen auf $(1250 \pm 10)^{\circ}$ C konnten zwei

Kopplungskonstanten extrahiert werden. Die Anpassungsergebnisse sind in Tabelle 10 aufgenommen. Sie sind im Rahmen der Fehler mit denen der Einkristallmessungen identisch.

VII.14. ^{111}In -Implantationen hoher Dosen

Die Mehrzahl der Untersuchungen zur Bestimmung elektrischer Feldgradienten in Diamanten und isotypischen Elementen wurden nach der Methode von Mößbauer durchgeführt. Da es keinen gut geeigneten Mößbauerkern gibt, der auch die Bedingungen zur Anwendung der TDPAC-Methode erfüllt (vergl. Abschnitt IV.1.), ist der Vergleich der Meßergebnisse beider Verfahren nicht immer unproblematisch. Insbesondere werden durch die abweichenden Atomradien der implantierten Sondenatome und den geringen, zur Verfügung stehenden Raum im Diamantgitter unterschiedliche s-Elektronendichten $|\Psi_s(0)|^2$ am Kernort erzeugt. Dies führt in der Regel zu stark differierenden EFG in der gleichen Wirtsmatrix.

Durch Implantationen von ^{57}Fe in verschiedene Wirtsmatrizen konnten einige Autoren [SaSa76a, Saw80, SaSa81, WeGr76] nachweisen, daß die s-Elektronendichte der Sondenkerne auf hochsymmetrischen Gitterplätzen in Diamanten wesentlich größer ist, als in allen anderen Wirtsgittern. Untersuchungen in $\alpha\text{-C}$, Si, Ge und $\alpha\text{-Sn}$ führten zu einer einfachen Beziehung zwischen EFG und Atomvolumina der Wirtselemente: Je größer der Volumendruck, desto größer die s-Elektronendichte.

Im allgemeinen werden für Untersuchungen nach der Methode der rückstoßfreien Resonanzabsorption hohe Dosen implantiert. Dabei wird in der Regel bereits die sogenannte Amorphisierungsschwelle der Diamantmatrix überschritten [RoLa81]. Die Diamanten weisen eine schwarze Verfärbung auf, die für höhere Dosen immer ausgeprägter wird. Obwohl die Diamanten nach einer in Abschnitt IV.4. analogen chemischen Prozedur gereinigt wurden, konnten Sawicka et al. [SaSa82] für nicht angelassene Samples im Dosisbereich von 10^{15} bis 10^{16} Atomen/cm² keinen Unterschied in den Mößbauerspektren von Graphit- bzw. Diamantmatrizen feststellen. Ab einer Dosis von 10^{15} Atomen/cm² in Diamanten wurde zudem eine drastische Reduktion der Quadrupolaufspaltung beobachtet. Die Mößbauerspektren für angelassene Graphitproben ändern sich im Gegensatz zu denen der angelassenen Diamantproben deutlich. Eine

mögliche Schlußfolgerung daraus ist, daß sich die implantierten Atome in beiden Wirtsmatrizen zunächst in einer amorphen Umgebung befanden.

Um dieses Phänomen gesondert zu untersuchen, wurden an der University of the Witwatersrand ^{111}In -Ionen im hohen Dosisbereich in Diamanten implantiert. Der bemerkenswerteste Unterschied zu den vorgestellten Mößbauermessungen ist jedoch, daß die Ionen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei $(710 \pm 5)^\circ \text{C}$ implantiert wurden. Zudem wurden die Proben nach der Implantation auf $(1250 \pm 10)^\circ \text{C}$ angelassen.

Zwei typische Spinrotationsspektren sind in Abbildung 29 gezeigt und die Anpassungsergebnisse in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Der Vergleich der in Tabelle 11 aufgeführten Ergebnisse mit den bisherigen Messungen zeigt wiederum die zentrale Bedeutung der Implantationstemperatur auf. Auch bei hohen Implantationsdosen kann keine signifikante Änderung der Wechselwirkungsstärke festgestellt werden. Offensichtlich reicht die Implantationstemperatur in Verbindung mit der Annealingprozedur aus, die Amorphisierung des Wirtsgitters rückgängig zu machen, bzw. erst gar nicht entstehen zu lassen. Diese Deutung steht in einem gewissen Einklang mit Ergebnissen von Kalish et al. [KaBe80]: Im Gegensatz zu den isotypischen Elementen Si und Ge verhindert der ungewöhnlich große Dichteunterschied zwischen Diamant und amorphen Kohlenstoff oder Graphit das Wachstum lokaler amorpher Gebiete entlang des Implantationspfades in den Diamanten bei hoher Implantationstemperatur.

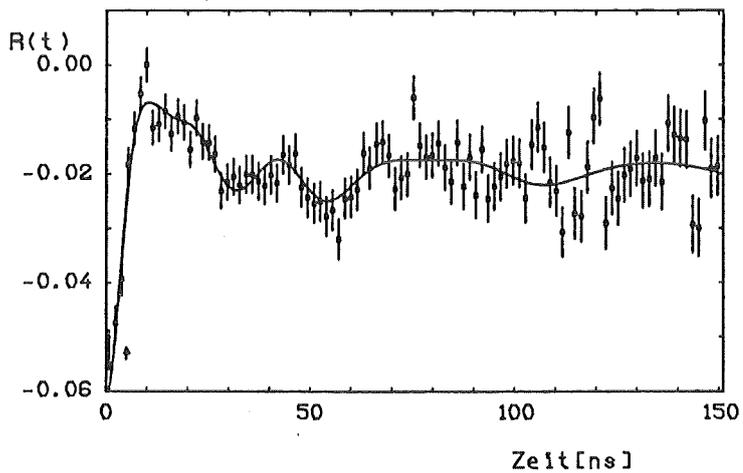
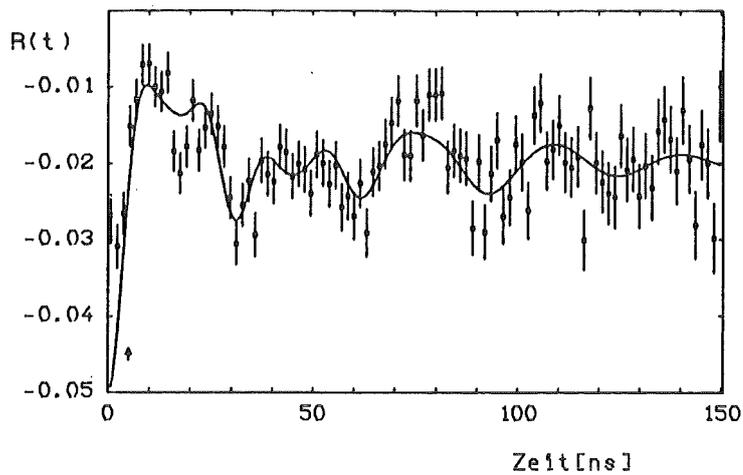


Abbildung 29: Spinrotationsspektrum für Diamanten, für die $1 \cdot 10^{15}$ (oben), bzw. $1 \cdot 10^{17}$ (unten) inaktive In-Ionen/cm⁻² zusätzlich implantiert wurden. Die mittleren Konzentrationen wurden mit Hilfe der LSS-Theorie zu $\langle x \rangle \approx 0,3 \%$, bzw. $\langle x \rangle \approx 2,7 \%$ berechnet.

Dosis At./cm ²	ν_{Q_1} MHz	δ_1 %	f_1 %	ν_{Q_2} MHz	δ_2 %	f_2 %
1×10^{15}	146,1 ±5,2	15,5 ±4,1	13,1 ±3,0	213,0 ±2,7	6,3 ±1,4	13,6 ±3,1
1×10^{17}	123,0 ±3,0	8,5 ±3,3	8,0 ±3,9	194,0 ±8,9	22,2 ±5,3	28,5 ±5,8

Tabelle 11: Aus den Anpassungen gewonnene Parameter für die Implantationen mit hohen Dosen

Unter der Annahme, daß die EFG axialsymmetrisch sind, können sie unter Zuhilfenahme des Kernquadrupolmoments aus den Quadrupolkopplungskonstanten leicht berechnet werden:

$$V_{zz_1}(10^{15} \text{ at/cm}^2) = (7,8 \pm 1,4) \text{ V/cm}^2$$

$$V_{zz_2}(10^{15} \text{ at/cm}^2) = (11,4 \pm 1,8) \text{ V/cm}^2$$

und

$$V_{zz_1}(10^{17} \text{ at/cm}^2) = (6,6 \pm 1,1) \text{ V/cm}^2$$

$$V_{zz_2}(10^{17} \text{ at/cm}^2) = (10,4 \pm 2,0) \text{ V/cm}^2$$

Sie stimmen im Rahmen der Fehler mit den EFG der Diamanten überein, in die nur geringe Dosen implantiert wurden. Um den Gitteranteil der EFG zu erhalten, müssen sie mit den Sternheimerfaktoren χ_{∞} korrigiert werden:

$$V_{zz_1}(\text{lattice}, 10^{15} \text{ at/cm}^2) = (2,7 \pm 0,5) \text{ V/cm}^2$$

$$V_{zz_2}(\text{lattice}, 10^{15} \text{ at/cm}^2) = (3,9 \pm 0,6) \text{ V/cm}^2$$

und

$$V_{zz_1}(\text{lattice}, 10^{17} \text{ at/cm}^2) = (2,3 \pm 0,4) \text{ V/cm}^2$$

$$V_{zz_2}(\text{lattice}, 10^{17} \text{ at/cm}^2) = (3,5 \pm 0,7) \text{ V/cm}^2.$$

VII.2. Implantationen des Sondenkerns ^{181}Hf

Die Implantation der ^{111}In -Sondenkerne bei hohen Temperaturen und anschließendes Anlassen der Samples bis 1500°C führte unabhängig von der Klassifikation der Diamanten (Typ Ia oder IIa) sowie der Implantationsdosis zu vergleichbaren Ergebnissen:

- Etwa 5 % der Sondenkerne erfahren eine Quadrupolwechselwirkung mit einem scharf definierten EFG(1), der vorzugsweise entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen liegt.
- Einem weiteren elektrischer Feldgradient EFG(2), ebenfalls entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen orientiert, ist der Wechselwirkung mit ca. 6 % der Sondenkerne zuzuschreiben.
- Die Mehrzahl der implantierten Sondenkerne befindet sich jedoch in einer sehr stark gestörten Umgebung, so daß die Winkelkorrelation sehr schnell auf den orientierungsabhängigen hard-core Wert gedämpft wird.

Über die Natur der starken Störungen ist bisher wenig bekannt. Insbesondere ist noch die Frage offen, ob die Störungen durch starke statische Quadrupolwechselwirkung erzeugt werden, oder ob zeitabhängig, statistisch fluktuierende Felder den schnellen Verlust der Anisotropie bewirken.

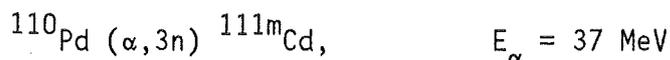
Im allgemeinen führt der radioaktive Zerfall eines Kerns zu einer Störung der Elektronenkonfiguration und damit zu einer zeitabhängigen Änderung der Hyperfeinwechselwirkung [Thu71]. Nach einem Elektroneneinfangsprozeß (EC-Prozeß) des Mutterkerns werden vor allem in Isolatoren zeitabhängige elektrische Feldgradienten erwartet: Die in einer der inneren Elektronenschale erzeugte Fehlstelle wandert schnell in Richtung der äußeren Schalen, wobei Auger-Übergänge, die weitere Löcher erzeugen, immer wahrscheinlicher werden [BoBa82]. Das Atom verbleibt in einem ionisierten und angeregten Zustand, dessen mittlere Lebensdauer von der Sondenkernumgebung abhängt. Solche sogenannten "Aftereffekte" können die Winkelkorrelation vollkommen auslöschen. Eine eingehende Beschreibung über den Einfluß von "Aftereffekten" nach einem

EC-Prozeß auf Winkelkorrelationsexperimente ist in [FaLi76] zu finden.

In einem gesonderten Experiment wurde gezeigt, daß "Aftereffekte" häufig in Isolatoren mit verhältnismäßig großem Bandabstand auftreten [BaBö82]. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abschnitt IV.1. zusammengefaßt. Sie legen die Schlußfolgerung nahe, daß "Aftereffekte" radioaktiver Zerfälle die Aussagekraft von TDPAC-Messungen wesentlich einschränken können.

Demgegenüber sind bei Übergängen von isomeren Zuständen (IT) keine "Aftereffekte" zu beobachten, da dabei keine Ladungsänderungen im Kern stattfinden und die auftretende Rückstoßenergie der α -Quanten (< 1 eV) klein ist [ShHa72].

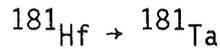
Als ideale Meßsonde bot sich somit das $I = 11/2$ - Hochspinniveau in ^{111}Cd an, das über die Erzeugungsreaktion



in ausreichender Menge hergestellt werden konnte. Die kurze mittlere Lebensdauer des isomeren Niveaus $^{111\text{m}}\text{Cd}$ ($\tau = 69,3$ min) erschwert jedoch eine geeignete thermischen Behandlung der Diamanten nach der Implantation. Es konnten daher keine Zeitspektren mit ausreichenden Zählraten genommen werden.

Zerfällt der Mutterkern über eine β^{-} -Zerfall in des angeregte Niveau des Tochterkerns, werden auch in Isolatoren für 80 % bis 90 % der implantierten Sondenkerne keine zeitabhängigen Effekte erwartet [HaSh73]. Shake-off Prozesse, induziert durch die plötzliche Ladungsänderung ($\Delta Z = 1$), können allerdings dann Einfluß auf die Winkelkorrelation ausüben, wenn der Sondenkern eine chemische Bindung mit den Wirtsatomen eingegangen ist und ein Valenzelektron in ein neues Orbital, bzw. ins Kontinuum übergeht.

Für den Zerfall



ist die Rückstoßenergie auf den Tochterkern mit 1,6 eV ebenfalls vernachlässigbar klein [BoBa82]. Sie reicht nicht aus, ein implantiertes Atom von einem eingenommenen Gleichgewichtsplatz zu entfernen.

Zur Klärung der Frage, ob "Aftereffekte" die Winkelkorrelation für den wesentlichen Anteil der ^{111}In -Sondenkerne beeinflussen, wurden zum Vergleich ^{181}Hf -Ionen in Diamanten vom Typ IIa implantiert. Die Implantationsbedingungen sind im Anhang B zusammengestellt. Als Implantationstemperatur wurde $T = (600 \pm 10)^\circ \text{C}$ gewählt, da nach den bisherigen Erfahrungen ab dieser Temperatur ein gleichzeitiges Ausheilen erzeugter Gitterschäden beobachtbar ist. Die implantierten Proben wurden anschließend im Temperaturbereich von $(1100 - 1450)^\circ \text{C}$ angelassen. Im Anhang D sind die Anpassungsergebnisse für die durchgeführten Messungen zusammengefaßt. Einige typische Modulationsspektren sind in den Abbildungen 30 und 31 gezeigt.

Die Bedeutung der Implantationstemperatur ist auch bei den Hf-implantierten Diamanten unverkennbar: Es lassen sich wiederum zwei Kopplungskonstanten extrahieren, deren Betrag sich im Rahmen der Fehler auch durch die nachfolgenden thermische Behandlung der Diamanten nicht ändert. Allerdings wird durch die Annealingprozedur eine Reduktion der Frequenzverbreiterung δ_1 erreicht, was den Schluß auf eine fortschreitende Rekristallisation des Wirtsgitters zuläßt. Die Erhöhung der Annealingtemperatur von 1100°C auf 1450°C führt zu keiner weiteren signifikanten Änderung in den Spinrotationsspektren.

Die Anpassungen der Modellfunktion an die Spektren ergaben unter der Annahme axialsymmetrischer Feldgradienten die Kopplungskonstanten:

$$\begin{aligned} \nu_{Q_1} &= (334,3 \pm 1,6) \text{ MHz}, & \delta_1 &= (3,8 \pm 0,8) \% \\ \nu_{Q_2} &= (581,7 \pm 24,9) \text{ MHz}, & \delta_2 &= (9,3 \pm 1,6) \% \end{aligned}$$

Bei Kenntnis der Kernquadrupolmomente lassen sich die elektrischen Feldgradienten berechnen. Mit $Q = (2,51 \pm 0,15)$ barn (siehe Tabelle 1) folgt:

$$V_{zz_1} = (5,5 \pm 0,4) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$V_{xx_1} = V_{yy_1} = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

und

$$V_{zz_2} = (9,6 \pm 1,1) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$V_{xx_2} = V_{yy_2} = (4,8 \pm 0,6) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Der mit v_{Q_1} verbundene Anteil f_1 der Sondenkerne bleibt mit $f_1 = (5,0 \pm 1,0) \%$ im Vergleich zu den In-Implantationen konstant. Demgegenüber ist der zweite Anteil mit $f_2 = (4,6 \pm 0,7) \%$ stark reduziert.

Aufgrund der geringen mittleren Lebensdauer im Zwischenniveau der $\alpha - \alpha$ Kaskade ist die Berechnung der Vorzugsrichtungen der EFG nicht unproblematisch. Werden bei der Bildung des $R(t)$ -Verhältnisses die einzelnen TPC-Spektren nur leicht gegeneinander verschoben, wird durch den schnellen Abfall der Exponentialfunktion eine deutliche Verschiebung des R_0 -Terms erzeugt (siehe Abschnitt VI.3.). Da der R_0 -Term besonders empfindlich von der Orientierung der Diamanten abhängt, kann die Vorzugsrichtung der EFG nicht mehr berechnet werden.

Legt man wieder die Annahme zugrunde, daß die EFG parallel zu den Kristallachsen $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, bzw. $\langle 100 \rangle$ liegen, favorisieren die Güteparameter χ^2 eindeutig die $\langle 111 \rangle$ -Achsen als Symmetrieachsen der EFG. In Abbildung 32 sind die verschiedenen Anpassungen der Modellfunktion an ein Spinrotationsspektrum vorgestellt. Die Güteparameter betragen im einzelnen: 0,995 ($\langle 111 \rangle$), 1,024 ($\langle 110 \rangle$) und 1,630 ($\langle 100 \rangle$). Die Anpassung unter der Annahme einer polykristallinen Umgebung ergab: $\chi^2 = 1,368$.

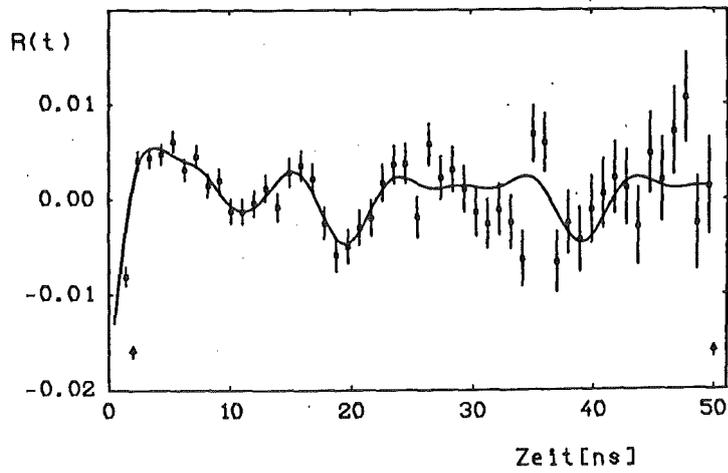
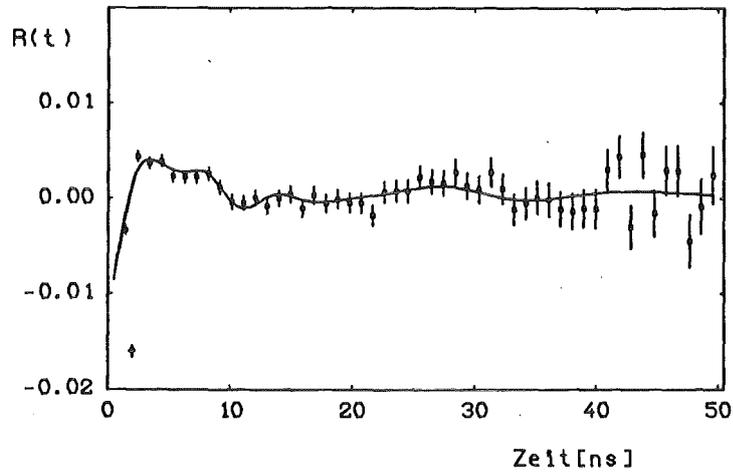


Abbildung 30: $R(t)$ -Verhältnis für Hf bei 600⁰ C implantiert. Nicht annealed (oben), bei 1250⁰ C getempert (unten).

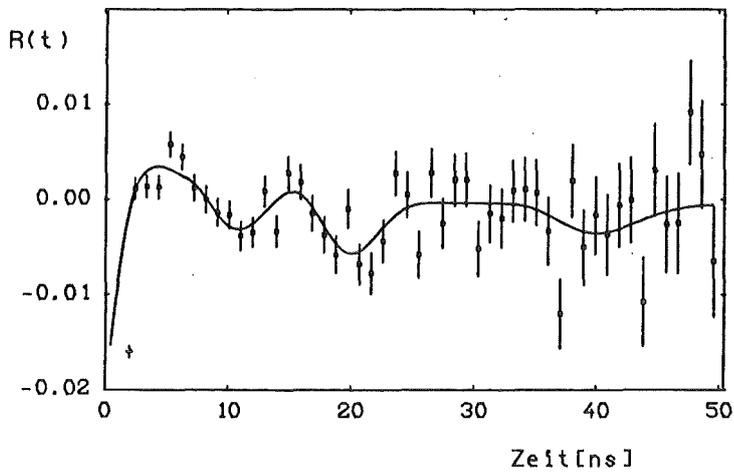
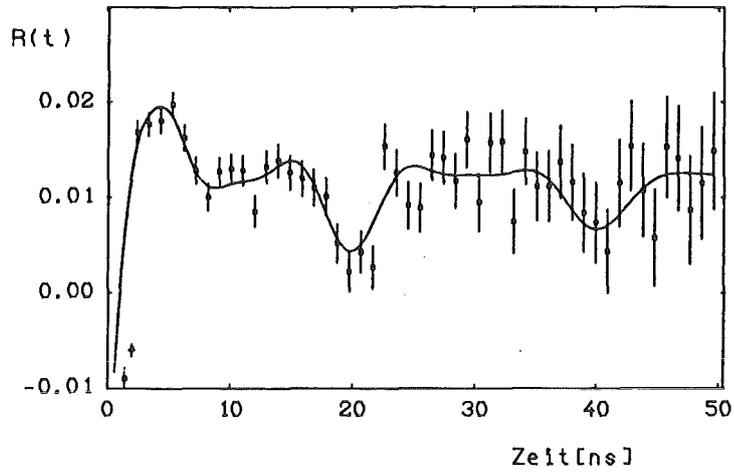


Abbildung 31: Spinrotationsspektren unter verschiedenen Orientierungen: A (oben) und B (unten). Die Sondenkerne wurden bei 600°C implantiert und die Proben bei 1420°C getempert.

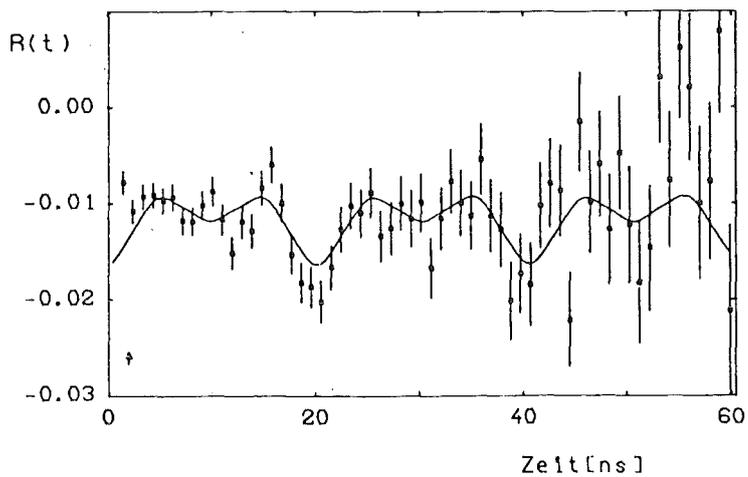
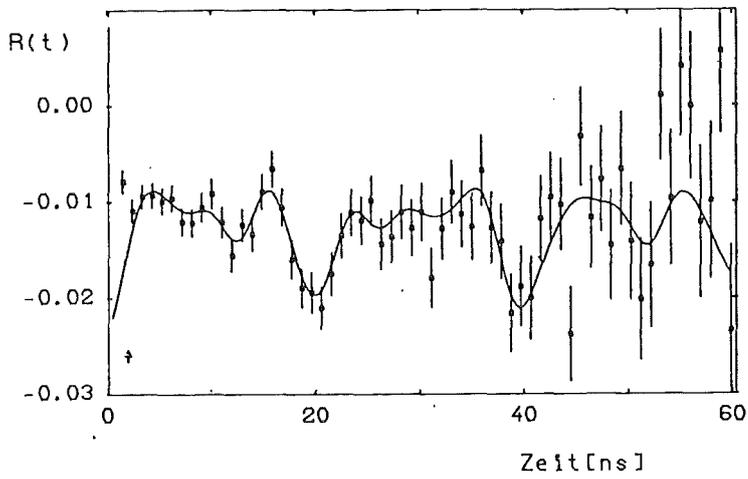
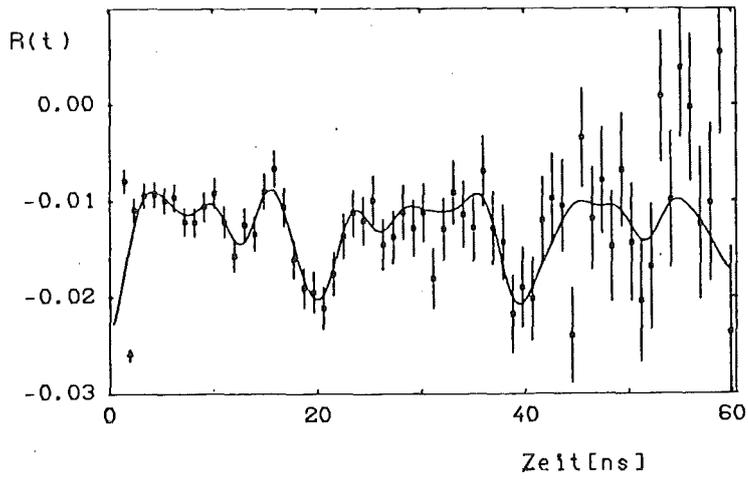


Abbildung 32: Hf implantiert in Diamant: R(t)-Verhältnis für die Diamantorientierung A. Die Güteparameter betragen unter den angenommenen Symmetrierichtungen der EFG 0,995(<111> ,oben), 1,024(<110> ,Mitte) und 1,630(<100> ,unten).

Die Spinrotationsspektren für beide Sondenkerne führen unter den Diamantorientierungen A und C, sowie B und D zu vergleichbaren Ergebnissen.

Die Spinrotationsspektren auch bei Hf-implantierten Diamanten zeigen innerhalb der Zeitauflösung der Apparatur einen schnellen Verlust der Anisotropie. Im Mittel können nur 10 % der Sondenkerne eine Wechselwirkung mit definierten EFG zugeschrieben werden. Da "Aftereffekte" ausgeschlossen sind, ist die Mehrzahl der Sondenkerne durch einen (oder mehrere) EFG besonders stark gestört. Die Stärke der Wechselwirkung kann wegen der Einschränkungen, denen die Meßmethode unterliegt, nicht bestimmt werden. Ist die Wechselwirkung aber statisch, können die vorgestellten Messungen mit dem Sondenkern ¹¹¹In nur dann verstanden werden, wenn die implantierten Ionen die Bandstruktur der Wirtsmatrix entscheidend verändern: Der Bandabstand am Ort des Sondenkerns ist offenbar nicht mehr einheitlich definiert [ApRa82].

VII.21. Einfluß der Annealingdauer

In Abbildung 33 ist das Spinrotationsspektrum eines mit Hf heißimplantierten Diamanten gezeigt, der 5 Stunden bei $T = (1470 \pm 20)^{\circ} \text{C}$ angelassen wurde. Die Aktivitätsverluste lagen unterhalb 10 %. Auch nach dem Reinigen der Oberfläche wurde kein weiterer Aktivitätsverlust festgestellt. Die Messungen fanden unter den Orientierungen A und B statt. Ein wichtiges Ergebnis ist, daß die Beträge der aus den Anpassungen bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten deutlich reduziert sind:

$$\begin{aligned} \nu_{Q_1} &= (247,6 \pm 25,6) \text{ MHz}, & \delta_1 &= (35,9 \pm 9,1) \% \\ \nu_{Q_2} &= (479,7 \pm 125,4) \text{ MHz}, & \delta_2 &= (29,4 \pm 18,4) \% \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich für die elektrischen Feldgradienten:

$$\begin{aligned} V_{zz_1} &= (4,1 \pm 0,8) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \\ V_{zz_2} &= (7,9 \pm 2,5) \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \end{aligned}$$

Weiterhin ist bemerkenswert, daß sich die Anteile f_1 und f_2 im Vergleich zu den halbstündig angelassenen Diamanten erheblich vergrößert haben.

$$\begin{aligned} f_1 &= (30,7 \pm 17,7) \% \\ f_2 &= (23,1 \pm 17,5) \% \end{aligned}$$

Ein analoges Verhalten ist für die Frequenzverbreiterungen δ_1 und δ_2 zu vermerken. Aus den Spektren kann keine Vorzugsrichtung der EFG extrahiert werden. Die beste Anpassung hingegen gelingt unter den Annahmen, daß die Umgebung der Sondenkerne nicht mehr ein-kristallin, sondern polykristallin ist und der EFG(1) eine endliche Asymmetrie ($\eta_1 \approx 0,4$) aufweist. Die Kristallsymmetrie läßt aber für die diskutierten Gleichgewichtsplätze der Sondenkerne keinen endlichen Asymmetrieparameter zu. Ein solcher kann allerdings durch große Frequenzverbreiterungen δ vorgetäuscht werden [For73]. Gemäß dieser Argumentation, kann der EFG(1) auch weiterhin als axialsymmetrisch angesehen werden.

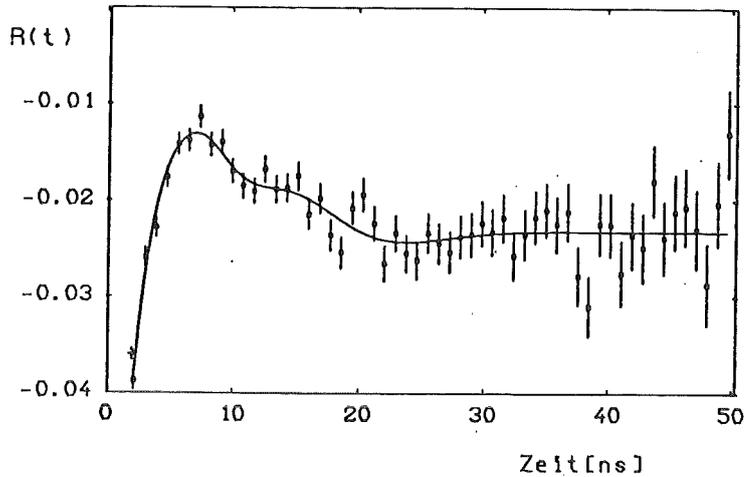


Abbildung 33: Spinrotationsspektrum eines 5 Stunden getemperten Diamanten.

Der Anteil der sehr stark und möglicherweise nicht einheitlich gestörten Sondenkerne hat sich durch die thermische Langzeitbehandlung der Diamanten deutlich vermindert. Es lassen sich ca. 50 % der implantierten Sondenkerne durch die beiden elektrischen Feldgradienten beschreiben. Dies erhärtet die Annahme, daß der nach bisherigen Annealingprozeduren beobachtete Verlust der Anisotropie offenbar nicht auf "Aftereffekte" zurückzuführen ist.

Eine mögliche Deutung des thermischen Langzeitverhaltens liegt in der fast vollständigen Rekristallisation des Wirtsgitters. Grundlage hierfür ist die Annahme, daß die implantierten Dopanden reguläre Gitterplätze oder tetraedrische (hexagonale) Zwischengitterplätze einnehmen. Die zunächst stark gestörte Umgebung für die Mehrzahl der Sondenkerne regeneriert sich erst nach längerem Tempern der Kristalle. Da die Atomradien der Dopanden größer sind als die Abstände der nächsten Nachbarn im Wirtsgitter (nn-Abstand, siehe Kapitel 2), ist das Kristallgitter verzerrt. Dieser als Jahn-Teller-Effekt bekannte Mechanismus führt bei einer Störstelle in einem Kristall zur Aufhebung der Entartung von Elektronenzuständen der Sondenkerne. Ist die Wechselwirkung zwischen Störstelle und

Gitter hinreichend stark, werden die Gitteratome aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt, so daß eine Verringerung der Kristallsymmetrie erfolgt. Die Asymmetrie in der räumlichen Elektronenverteilung des Sondenatoms führt dann zum Auftreten eines elektrischen Feldgradienten.

VII.3. Elektronen-Channeling

Der β^- -Zerfall der ^{181}Hf -Sondenkerne eröffnet die zusätzliche Möglichkeit, Elektronen-Channeling zu untersuchen. Die im folgenden beschriebene Studie wurde an einem bei $(600 \pm 10)^\circ\text{C}$ implantierten und anschließend für eine halbe Stunde bei ca. 1250°C angelassenen Diamanten an der University of the Witwatersrand durchgeführt. Er war vom Typ IIa und die implantierte Dosis betrug 4×10^{13} Ionen/cm².

Die Ergebnisse zeigen, daß die implantierten Ionen Gleichgewichtsplätze einnehmen, so daß 15 % - 20 % der emittierten Elektronen dem Channeling-Effekt unterliegen. In Abbildung 34 ist die Elektronenausbeute über dem Kippwinkel bezüglich der entsprechenden Kristallachse aufgetragen. Die Anzahl der nachgewiesenen Elektronen ist ein Indiz für die Periodizität des Kristallgitters entlang der verschiedenen Kristallrichtungen.

Die theoretische Berechnung des Elektronen-Channeling-Effektes ist außerordentlich kompliziert und quantitativ noch nicht behandelt worden. Dennoch kann die Elektronenausbeute in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nur unter der Annahme verstanden werden, daß die implantierten Sondenatome auch substitutionelle Gitterplätze einnehmen (siehe Abbildung 35). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Argumentation im vorigen Abschnitt.

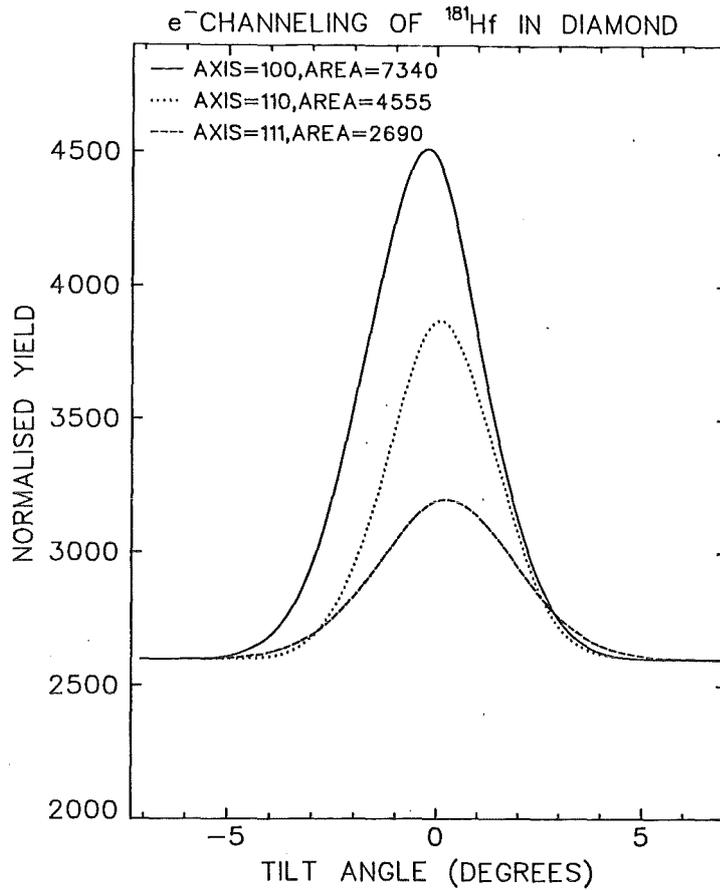


Abbildung 34: Elektronenchaneling vom β^- -Hafniumzerfall in Diamant.

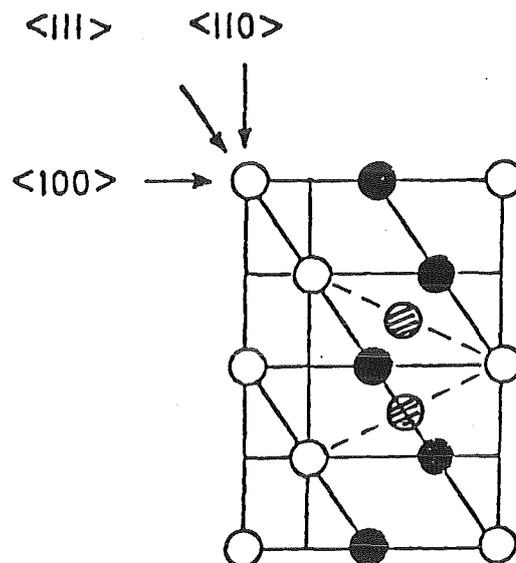


Abbildung 35: Projektion des Diamantgitters auf (110). Gezeigt sind die regulären Gitterplätze (offene Kreise), die tetraedrischen und hexagonalen Zwischengitterplätze (gefüllte Kreise, bzw. gestrichelte Kreise).

VII.4. Bestimmung der Sondenkernelplätze

Durch den zur Verfügung stehenden Raum im Diamantgitter bieten sich nach Weiser [Wei62] prinzipiell zwei Zwischengitterplätze an: ein tetraedrischer (T) und ein hexagonaler (H) Zwischengitterplatz (vergl. Kapitel 2). Corbett et al. [CoKa81] konnten aufzeigen, daß diese Zwischengitterplätze als nicht gebundene "Interstitials" betrachtet werden können. Unter diesen Voraussetzungen kann der Gitteranteil des EFG berechnet werden.

Im Gegensatz zu Punkt-Gitterrechnungen in Metallen oder Ionenkristallen kann aufgrund der kovalenten Bindung der Kohlenstoffatome das Wirtsgitter hier als neutral angesehen werden. Der elektrische Feldgradient am Ort der Sondenkerne wurde bei den vorgenommenen Berechnungen durch Aufheben der kubischen Symmetrie des Wirtsgitters erzeugt. Dazu wird ein in nächster (oder übernächster) Nachbarschaft befindliches Kohlenstoffatom von einem regulären Gitterplatz entfernt. Solche Eigenfehlstellen können durch die Ionenimplantation erzeugt werden, wenngleich sie aufgrund ihrer Beweglichkeit durch geeignete Implantationsbedingungen und isothermes, bzw. isochrones Annealing wieder weitgehend ausgeheilt werden können [MoBe75].

Die erzeugte Fehlstelle ist nun 4-fach positiv geladen und zum Ladungsausgleich wird die Ladung der 4 nächsten Nachbarn jeweils -1 gesetzt. Anhand der lokalen Punktladungen kann so der EFG am Sondenkernelort bestimmt werden.

Das dazu verwendete Rechenprogramm "GRADIENT" [BaHe82] berechnet die Elemente des Feldgradiententensors, diagonalisiert ihn und gibt als Ergebnis den Gitteranteil $V_{zz}(\text{lattice})$ und den Asymmetrieparameter η aus. Der Gitteranteil wird mit dem Sternheimerfaktor des jeweiligen Sondenkerns $(1 - \gamma_{\infty})$, der die Deformation der inneren Elektronenschalen durch den EFG berücksichtigt [FeJo69], multipliziert.

Die Lage der Sondenkernelplätze in der Elementarzelle des Wirtsgitters wird durch kartesische Koordinaten beschrieben (vergl. Abbildung 3):

$$H: (x,y,z) = (0.375, 0.375, 0.625) a_0$$

$$T: (x,y,z) = (0.250, 0.250, 0.750) a_0$$

Die Ergebnisse der berechneten Feldgradienten sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die Koordinaten der Eigenfehlstelle sowie der Abstand Leerstelle - Sondenkernplatz sind in Einheiten der Gitterkonstanten angegeben (Spalten 2 und 3). Bei Kenntnis der Kernquadrupolmomente können dann die Quadrupolkopplungskonstanten berechnet werden. In der letzten Spalte sind sie wieder durch die jeweiligen Sternheimerfaktoren dividiert. Aus dem Vergleich der Gitteranteile der EFG kann sowohl auf die Ursache, als auch auf den Sondenkernplatz geschlossen werden.

Es ist jedoch anzumerken, daß diese Rechnungen durch die Unsicherheiten in den Sternheimerfaktoren nur näherungsweise gültig sind. Insbesondere ist der Einfluß der unterschiedlichen Sondenatomradien auf das Wirtsgitter nicht berücksichtigt. Zudem ist der Abstand nächster Nachbarn im Diamantgitter mit $\Delta_{nn} = 1,54 \text{ \AA}$ geringer als die Radien der neutralen Sondenatome (vergl. Abschnitt VII.2.).

Der berechnete EFG erwies sich in allen realistischen Fällen als axialsymmetrisch. Die Entfernung nächster Nachbarn führte für beide Sondenkerne und die beiden angebotenen Sondenkernplätze zu elektrischen Feldgradienten, die dem in dieser Arbeit verwendeten Meßverfahren nicht mehr zugänglich sind (T1, T5, H5, H6). Da ein implantiertes Sondenion den wesentlichen Teil seiner kinetischen Energie erst am Ende seiner Reichweite abgibt (Bragg-Kurve), ist eine Leerstelle in der nächsten Umgebung des Sondenkernorts nicht unwahrscheinlich. Damit könnte der in allen Spinrotationsspektren beobachtete schnelle Verlust der Anisotropie erklärt werden.

Eine Leerstelle in der Nahordnung der Sondenkernplätze verändert sicherlich die Potentiale im Gitter so, daß die angebotenen Plätze keine Gleichgewichtsplätze mehr sind. Für hexagonale Zwischengitterplätze (H1,H2) kann selbst eine Leerstelle in übernächster Nachbarschaft noch zu einer Auslenkung des Sondenatoms vom Gleichgewichtsplatz führen.

Die experimentell ermittelten EFG befinden sich nur dann in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten, wenn die Leerstelle ein regulärer Gitterplatz in übernächster Nachbarschaft ist und sich das Sondenatom auf einem tetraedrischen Zwischengitterplatz befindet (T2, T3). Die Verbindungslinie zwischen Leerstelle und Sondenatomplatz liegt dann parallel zu den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im Diamanten und erklärt so die Vorzugsrichtung der EFG. Aus der Diffusionstheorie von Weiser (vergl. Kapitel 2) folgt ebenfalls, daß vergleichsweise große Impurities bevorzugt den tetraedrischen Zwischengitterplatz im Diamantgitter einnehmen.

In allen Berechnungen wurden die Fehlstellen als Einzelleerstellen angenommen. Kompliziertere Defektstrukturen sind aber ebenfalls möglich. Die beobachteten EFG ergeben sich dann aus der Überlagerung von komplizierteren Defektkonfigurationen.

Nr.	Koordinaten der Leerstelle (x,y,z)	Abstand $ a_0 $	v_Q (Hf) MHz	v_Q (In) MHz	V_{zz} (lattice) $\cdot 10^{16} \text{V/cm}^2$
T 1	0.00, 0.00, 1.00	0,4330	11400	1700	30,8
H 1	0.00, 0.00, 1.00	0,6495	2240	334	6,1
T 2	0.75, 0.75, 0.25	0,8660	563	84	1,5
H 2	0.75, 0.75, 0.25	0,6495	2240	334	6,1
T 3	-0.25, -0.25, 1.25	0,8660	1910	285	5,2
H 3	-0.25, -0.25, 1,25	1,0825	401	60	1,1
T 4	1.00, 1.00, 0.00	1,2290	121	18	0,3
H 4	1.00, 1.00, 0.00	1,0825	401	60	1,1
T 5	0.50, 0.00, 0.50	0,4330	11400	1700	30,8
H 5	0.50, 0.00, 0.50	0,4146	14000	2090	37,8
T 6	0.75, 0.25, 0.75	0,5000	7050	1052	19,0
H 6	0.75, 0.25, 0.75	0,4146	14000	2090	37,8
T 7	1.00, 0.00, 1.00	0,8292	1130	168	3,1
H 7	1.00, 0.00, 1.00	0,7758	2250	335	6,1
T 8	1.00, 1.00, 1.00	1,0897	155	23	0,4
H 8	1.00, 1.00, 1.00	0,9417	323	48	0,9
T 9	1.25, 0.25, 1.25	1,1180	131	20	0,4
H 9	1.25, 0.25, 1.25	1,0825	151	23	0,4
T 10	1.00, 0.50, 0.50	0,8292	1130	169	3,1
H 10	1.00, 0.50, 0.50	0,6495	2880	432	7,8

Tabelle 12: Ergebnisse der lokalen Punktladungsrechnung

VIII. DISKUSSION

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der zeitdifferentiellen Beobachtung gestörter $\gamma - \gamma$ Winkelkorrelationen (TDPAC) elektrische Feldgradienten (EFG) in dotierten Diamanteinkristallen untersucht. Dieses Meßverfahren nutzt die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment des Sondenkerns und dem am Ort des Kerns vorhandenen elektrischen Feldgradienten aus. Die wesentlichen Beobachtungsgrößen sind:

- die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q , die die Stärke der Wechselwirkung beschreibt. Bei Kenntnis des Kernquadrupolmoments des Sondenkerns im Zwischenniveau der $\gamma - \gamma$ Kaskade kann daraus der Betrag des EFG berechnet werden. Der Gitteranteil $V_{zz}(\text{lattice})$ wird durch Division des EFG mit $(1 - \gamma_\infty)$ bestimmt. Der Sternheimerfaktor γ_∞ berücksichtigt die Deformation der inneren Elektronenschalen durch den EFG. Eine tabellarische Zusammenfassung der Sternheimerfaktoren findet sich z.B. in [FeJo69].
- Die Frequenzverbreiterung δ nimmt eine mögliche gaußförmige Verteilung der elektrischen Feldgradienten an, die durch Unregelmäßigkeiten im Wirtsgitter, insbesondere aber durch implantationsinduzierte Strahlenschäden erzeugt werden. Aus der Untersuchung dieser Verteilungsfunktion (III.3-2) kann auf den Störungsgrad der Sondenkernumgebung geschlossen werden.
- Der orientierungsabhängige Verschiebungsterm R_0 erfaßt den Anteil der Sondenkerne, die sich auf hochsymmetrischen (kubischen) Gitterplätzen befinden und keine Störungen erfahren. Dabei werden Verzerrungen des Kristallgitters durch die Größe des Sondenkerns ausgeschlossen. Darüberhinaus wird durch Verknüpfung des Verschiebungsterms mit dem experimentellen Anisotropiekoeffizienten A_{22}^{eff} auf die Vorzugsrichtung der elektrischen Feldgradienten geschlossen.
- Die absoluten Anteile der Sondenkerne, die sich in einer einheitlich definierten Umgebung befinden, werden durch die Anpassungsparameter f_1 und f_2 erfaßt.

Zur Dotierung wurden die Sondenkerne ^{111}In und ^{181}Hf verwendet. Sie unterscheiden sich durch ihre Atomradien, besonders aber in ihrem radioaktiven Zerfall (Elektroneneinfang, bzw. β^- -Zerfall). Aus dem Vergleich der gemessenen

Spinrotationsspektren beider Sondenkerne ergibt sich, daß zeitabhängige Störungen durch "Äftereffekte", wie sie nach dem Elektroneneinfangsprozeß der ^{111}In -Mutterkerne im Isolator Diamant im allgemeinen erwartet werden [BaBö82], nicht auftreten. Dies läßt den Schluß zu, daß der Bandabstand am Sondenkernort nicht einheitlich definiert ist.

Eine mögliche Anwendung dieser Arbeit liegt in der Herstellung von Halbleiterbauelementen auf Diamantbasis. Sie könnten aufgrund der Eigenschaften der Wirtsmatrix Diamant in Einzelfällen unter extremen Umgebungsbedingungen eingesetzt werden. Mit den klassischen Bauelementen auf Silizium-, bzw. Germaniumbasis ist dies nur unter relativ großem Aufwand möglich.

Leitfähigkeitsmessungen Hf-dotierter Diamanten ergaben Aufschluß über die Ladungsträgerkonzentration und die energetische Lage der Fremdatome [RaTh83]. Ein Ergebnis soll bereits hier vorweggenommen werden: die energetische Lage der Dopanden konnte zu 30 meV unterhalb des Leitungsbandes bestimmt werden. Die Ladungsträgerkonzentration wurde zu etwa $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt. Sie befindet sich in guter Übereinstimmung mit der aus der LSS-Theorie berechneten mittleren Konzentration von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 36 wird die Strom-Spannungskennlinie eines dotierten Diamanten (D2) gezeigt.

Allerdings ist die Dotierung der Diamanten mit Fremdatomen nicht unproblematisch. Dash et al. [DaSp64] zeigten, daß die Dotierung durch Diffusion aufgrund der extrem niedrigen Diffusionskonstanten zu keinen brauchbaren Proben führt. Die gleichen Autoren versuchten die Herstellung synthetischer Diamanten aus einer mit ^{57}Co dotierten Graphitquelle bei hoher Temperatur und hohem Druck. Die Interpretation der Mößbauerspektren führte zu dem Ergebnis, daß sich die ^{57}Co - Atome in metallischen Co-Einschlüssen befanden.

Auch die Anwendung der Epitaxialtechnik ist wegen der diamant-spezifischen Eigenschaften nicht durchführbar.

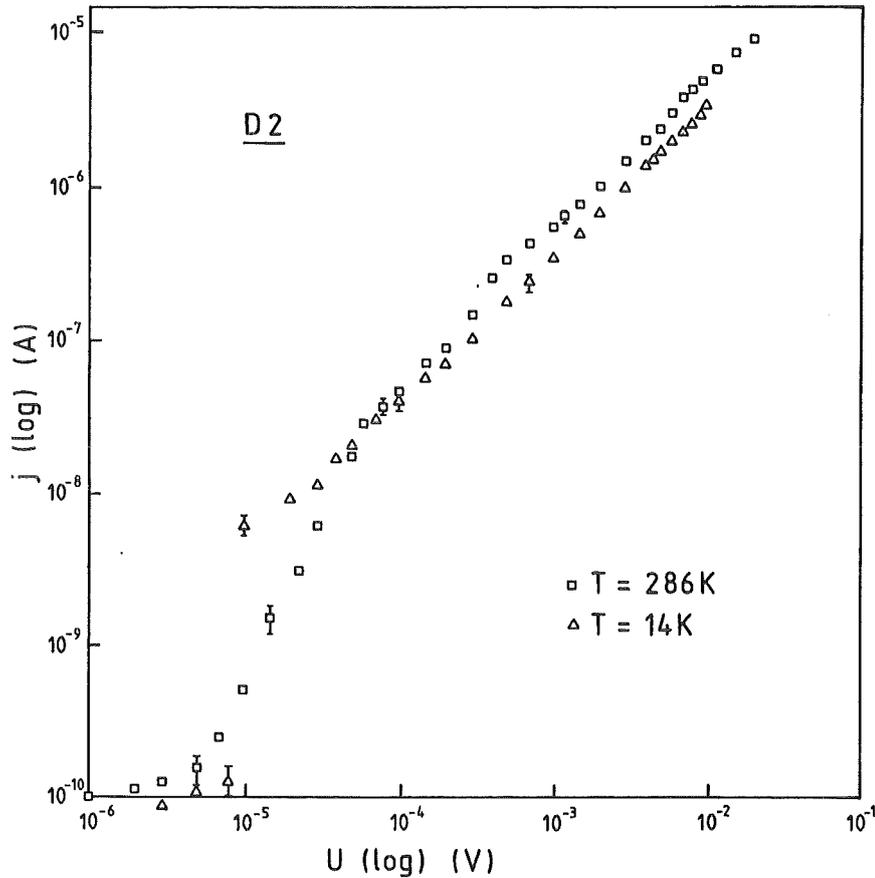


Abbildung 36: Strom-Spannungskennlinie eines Hf-dotierten Diamanten (D2). Die Messungen erfolgten an der implantierten Seite. Aus der Sprungspannung und aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit läßt sich die energetische Lage der Dopanden bestimmen.

Als gangbare Möglichkeit verbleibt die Ionenimplantation, wie sie auch zur Dotierung der isostrukturellen Elemente Si und Ge erfolgreich angewendet wird. Die Vorteile dieser Methode sind in Abschnitt IV.31. eingehend beschrieben. Allerdings scheiterte die Herstellung von Halbleiterbauelementen auf Diamantbasis an den begleitenden Phänomenen der Ionenimplantation. Im Gegensatz zu Si und Ge ist der Diamant unter thermodynamischen Normalbedingungen der metastabile Zustand des kristallinen Kohlenstoffs. Entlang der Implantationspfade werden durch Stoßkaskaden mit den Wirtsgitteratomen Zonen amorpher Struktur erzeugt, die möglicherweise nicht mehr ausheilbar sind.

Die Anzahl der primären Defekte kann in Abhängigkeit von der Implantationsenergie zu etwa

$$N_d = 10 - 20 \times E \text{ (keV)}$$

abgeschätzt werden [Waa75]. Ein implantiertes Sondenion mit einer Anfangsenergie von ca. 100 keV führt etwa 2000 Kernstöße aus, bevor es zur Ruhe kommt. Da das implantierte Ion seine Energie im wesentlichen am Ende des Implantationspfades abgibt, wird innerhalb weniger Atomlagen um den Sondenkern ein besonders strahlengeschädigtes Gebiet erzeugt [Déz80]. Obwohl der Mechanismus der implantationsinduzierten Amorphisierung und Graphitisierung noch nicht völlig geklärt ist, lassen sich bezüglich des Ausheilvermögens der Defekte drei dosisabhängige Stufen erkennen [BrTa80]:

- Bei niedrigen Dosen verbleiben die amorphisierten Zonen weitgehend isoliert. Eine Rekristallisation des Wirtsgitters bei Annealingtemperaturen oberhalb 1000^o C ist grundsätzlich möglich. Dabei ist anzumerken, daß sich die Amorphisierung der geschädigten Zonen im Diamanten von denen in Si und Ge unterscheidet. Der Grund liegt in der vergleichsweise starken Bindung der Kohlenstoffatome in der Diamantphase und im großen Dichteunterschied der amorphen Phase und der Graphitphase ($\rho_{\text{amorph}} = 1,8 - 2,1 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{Graphit}} = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$). Durch den geringen zur Verfügung stehenden Raum im Diamantgitter wird die Amorphisierung entlang des Implantationspfades wesentlich stärker unterdrückt als in den isotypischen Elementen [KaBe80].
- Im mittleren Dosisbereich (ca. $0,9 \cdot 10^{14}$ bis $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) überlappen sich die amorphisierten Zonen teilweise. Die Annealingprozedur überführt die Gesamtheit der Wirtsmatrix nicht mehr in die ursprüngliche Struktur.
- Werden noch höhere Dosen implantiert, so können die amorphen Zonen

bis zur Oberfläche des Kristalls wachsen. Durch den großen, jetzt zur Verfügung stehenden Raum kann die amorphisierte Schicht durch Annealing nur noch in die stabile Phase des kristallinen Kohlenstoffs, den Graphit, übergehen.

Im Zeitraum, in dem diese Arbeit entstand, wurde der Amorphisierungsprozeß und das Ausheilverhalten der geschädigten Diamantmatrix auch von anderen Autoren untersucht. Die Mehrheit dieser Untersuchungen beruht auf der Methode nach Mößbauer, wobei Sondenkerne unterschiedlicher Masse und Atomradien implantiert wurden. Dabei zeigten die Mößbauerspektren eine starke Abhängigkeit von der Implantationsdosis. Beispielsweise führte die Implantation des Sondenkerns ^{133}Cs in die Diamantmatrix zu einem kontinuierlichen Anwachsen einer unaufgespaltenen Resonanzlinie in den Mößbauerspektren [RoBr79]. Oberhalb der Amorphisierungsschwelle (ca. 10^{14} cm^{-2}) sind die Spektren mit denen vergleichbar, die durch Implantation des gleichen Sondenkerns in eine Graphitmatrix erhalten wurden [RoBr79, RoLa81]. Daraus läßt sich schließen, daß bei diesen Bedingungen die Sondenkernumgebungen in beiden Wirtsmatrizen nahezu identisch sind. Analoge Resultate erzielten die gleichen Autoren durch die Implantation der Mößbauerkerne ^{125}Te und ^{129}J . Die für diese Sondenkerne gemessene Quadrupolaufspaltung ist ebenfalls vergleichbar in den beiden Wirtsmatrizen Graphit und Diamant.

Eine wesentliche Änderung in den Mößbauerspektren zeigt sich dann, wenn die Sondenkerne bei Temperaturen oberhalb 600°C implantiert oder die raumtemperaturimplantierten Proben oberhalb 1000°C angelassen werden. In beiden Fällen reduziert sich die Intensität der unaufgespaltenen Resonanzlinie (^{133}Cs) auch bei hohen Dosen. Die beobachtete Quadrupolaufspaltung ist Sondenkernen zuzuschreiben, die sich in einer diamantähnlichen Umgebung befinden, aber eine Fehlstelle (Leerstelle) in der Nahordnung besitzen.

Die Ausbildung amorphisierter Lagen wird durch die Hochtemperaturimplantation von ^{129}J ebenfalls stark unterdrückt [RoLa81]. Die Mößbauerspektren bestehen dann im wesentlichen aus einer intensiven Einzellinie, die auf Sondenkerne im ungestörten Diamantgitter zurückgeführt wird.

Für ^{57}Fe in Diamant konnte von Sawicka et. al in den Mößbauer-spektren ein ähnliches Verhalten beobachtet werden [SaSa81]. Unterhalb der Amorphisierungsschwelle zeigen die Spektren ein symmetrisches Quadrupoldublett, das von einer Einzellinie überlagert wird. Die Linienbreite des Dubletts weist auf eine Verteilung elektrischer Feldgradienten hin, wie sie für Sondenkernumgebungen mit hoher Defektkonzentration, bzw. für amorphe Gebiete erwartet wird. Demgegenüber erhöht sich der nicht reversible Beitrag der Einzellinie bei Annealingtemperaturen oberhalb 600°C . Dieses Verhalten wird von den Autoren durch allmähliches Ausheilen aufgebrochener C - C Bindungen und die Wiederbesetzung der regulären Gitterstruktur in der Nähe der Fe-Atome gedeutet. Liegt die Dosis der implantierten Fe-Atome oberhalb der Amorphisierungsschwelle, sind die Mößbauerspektren wieder mit der für eine Graphitmatrix charakteristischen nahezu identisch [SaSa82].

Die Bedeutung der oben vorgestellten Messungen liegt in der Bestimmung der konzentrationsabhängigen Amorphisierungsschwelle und dem Ausheilvermögen des Diamantgitters. Die Ergebnisse sind in weiten Bereichen mit denen in dieser Arbeit erhaltenen konsistent.

Die Implantation der Sondenkerne bei Raumtemperatur unterhalb der Amorphisierungsschwelle führte zu einer Schädigung des Diamantgitters, die durch Annealing bei ca. 600°C noch nicht ausgeheilt werden konnte. Weiterhin wurde gezeigt, daß sich die Amorphisierung des Kristalls bei Implantationstemperaturen ab ca. 600°C weitgehend vermeiden läßt. Von besonderer Bedeutung ist jedoch, daß sich Hochtemperaturimplantationen auf die Restaurierung des Kristallgitters günstiger auswirken, als Implantationen bei Raumtemperatur und nachfolgendes Tempern bei gleicher Temperatur. Eine einfache Abschätzung der Strahlenschädenkonzentration bei Raumtemperaturimplantationen führt zu dem Schluß, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein implantiertes Sondenion bereits eine vorgeschädigte Zone im Wirtsgitter vorfindet, nicht zu vernachlässigen ist. Durch isochrones Ausheilen des Gitters während der Implantation wird der Amorphisierungsprozeß stärker unterdrückt, da jedem

Sondenion wieder die praktisch ursprüngliche Diamantstruktur angeboten wird.

Die verbleibenden Strahlenschäden können bei niedrigen Implantationsdosen wieder ausgeheilt werden. Aus den Spinrotationsspektren hochtemperaturimplantierter und angelassener Diamanten konnten für beide Sondenkerne zwei Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt werden, die auf zwei verschiedene Sondenkernumgebungen schließen lassen. Die entsprechenden elektrischen Feldgradienten und ihre Gitteranteile sind in Tabelle 13 zusammenfassend dargestellt. Die absoluten Anteile, aus den experimentellen Anisotropiekoeffizienten bestimmt, betragen jeweils etwa 5 %. Der kleinere EFG weist eine sehr geringe Frequenzverbreiterung auf. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Sondenkernumgebung einheitlich definiert ist. Für den zweiten EFG ist die Frequenzverbreiterung deutlich größer; die Sondenkernumgebung ist nicht einheitlich. Das Kriterium zur Anwendung der verwendeten Meßmethode läßt die absolute Bestimmung der EFG für die restlichen 90 % der Sondenkerne zunächst nicht zu.

Für diesen Anteil wurde bereits diskutiert, daß durch "Aftereffekte" hervorgerufene zeitabhängige Störungen auszuschließen sind. Folglich befindet sich der überwiegende Teil der Sondenkerne in einer Umgebung, die einen besonders starken, möglicherweise uneinheitlichen statischen EFG am Sondenkernort erzeugt.

Die Anpassung der Modellfunktion an die Spinrotationsspektren unter der Annahme verschiedener Vorzugsrichtungen der EFG führte zu dem Ergebnis, daß beide bestimmbar EFG vorzugsweise entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtungen orientiert sind. Die Richtung des nicht aufzulösenden EFG kann aus dem experimentellen Verschiebungsterm R_0 bestimmt werden. Der Vergleich mit den theoretisch erwarteten "hard-core" Werten, die von der Orientierung der angenommenen Symmetrierichtungen des EFG bezüglich der Nachweisdetektoren abhängen, führt zu dem Resultat, daß dieser EFG ebenfalls vorzugsweise entlang den $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen orientiert ist. Die zentrale Bedeutung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung der EFG ist aber ein Indiz dafür, daß sich die Sondenkerne in einer diamantähnlichen Matrix befinden. Das Diamantgitter ist in dieser Richtung besonders offen.

	Sondenkern	
	$^{111}_{48}\text{Cd}$	$^{181}_{73}\text{Ta}$
$V_{zz_1} [\cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2]$	$6,3 \pm 0,9$	$5,5 \pm 0,4$
$V_{zz_2} [\cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2]$	$12,5 \pm 1,8$	$9,6 \pm 1,1$
$V_{zz_1} (\text{lattice}) [\cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2]$	$2,2 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$
$V_{zz_2} (\text{lattice}) [\cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2]$	$4,3 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,2$
$f_1 [\%]$	$5,1 \pm 0,4$	$5,0 \pm 1,0$
$f_2 [\%]$	$6,4 \pm 2,6$	$4,6 \pm 0,7$
$\delta_1 [\%]$	$3,4 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,8$
$\delta_2 [\%]$	$17,7 \pm 3,2$	$9,3 \pm 1,6$
$V_{zz_1}^a [\cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2]$	-	$4,1 \pm 0,8$
$V_{zz_2}^a [\cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2]$	-	$7,9 \pm 2,5$
$V_{zz_1}^a (\text{lattice}) [\cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2]$	-	$0,7 \pm 0,1$
$V_{zz_2}^a (\text{lattice}) [\cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2]$	-	$1,3 \pm 0,4$
$f_1^a [\%]$	-	$30,7 \pm 17,7$
$f_2^a [\%]$	-	$23,1 \pm 17,5$
$\delta_1^a [\%]$	-	$35,9 \pm 9,1$
$\delta_2^a [\%]$	-	$29,4 \pm 18,4$

Tabelle 13: Zusammenstellung der Anpassungsergebnisse. Die Sondenkerne wurden bei ca. 600°C implantiert und anschließend 1/2 Stunde im Temperaturbereich zwischen 1250°C und 1450°C annealed. Der Index a in der unteren Hälfte der Tabelle weist darauf hin, daß die Samples bei 1450°C 5 Stunden nachgetempert wurden.

Die mittlere Konzentration der Sondenkerne im implantierten Bereich lag bei den bisher beschriebenen Experimenten bei $\langle x \rangle = 0,008 \%$ (In) und $\langle x \rangle = 0,02 - 0,03 \%$ (Hf). Sie wurde mit Hilfe der LSS-Theorie [RyRu78] bestimmt. Als Wirtsmatrizen wurden Diamanten der Klassifikation Ia und IIa verwendet, wobei kein signifikanter Unterschied in den Spinrotationsspektren festgestellt werden konnte.

Die Erhöhung der Annealingtemperaturen von 1250°C auf 1500°C führte für den Anteil f_1 zu einer geringfügigen Vergrößerung. Demgegenüber erhöht sich der Anteil f_2 um etwa einen Faktor 2. Eine mögliche Erklärung liegt in der Rekristallisation des Wirtsgitters, wie sie auch bei längerer Annealingdauer beobachtet wird.

Die Hochtemperaturimplantation des Sondenkerns ^{111}In im Dosisbereich von 10^{15} cm^{-2} und 10^{17} cm^{-2} entspricht einer mittleren Konzentration von $\langle x \rangle \approx 0,3 \%$, bzw. $\langle x \rangle \approx 2,7 \%$. Die gemessenen elektrischen Feldgradienten der angelassenen Proben stimmen im Rahmen der Fehler mit denen überein, die nach Hochtemperaturimplantationen im unteren Dosisbereich gemessen wurden. Allerdings ist eine Erhöhung der absoluten Anteile sowie der Frequenzverbreiterungen zu vermerken. Als Quintessenz ergibt sich, daß auch Dosen oberhalb der Amorphisierungsschwelle implantiert werden können, ohne den Diamanten irreversibel zu schädigen.

Neben der Implantations- und der Annealingtemperatur ist die Annealingdauer der implantierten Proben von Bedeutung. Um diesen Einfluß auf die Rekristallisation des Wirtsgitters beschreiben zu können, wurden die mit Hafnium implantierten Diamanten fünf Stunden isotherm annealed. Dies entspricht einer Verlängerung der Annealingdauer um einen Faktor 10 gegenüber den bisherigen gewählten Zeiten.

Aus der Anpassung der Modellfunktion an diese Spinrotationsspektren ergab sich eine geringfügige Reduktion beider EFG. Begleitet ist diese Reduktion von einer Vergrößerung der absoluten Anteile sowie der Frequenzverbreiterung der EFG (vergl. Tabelle 13). Die beste Anpassung gelang unter der Annahme einer polykristallinen Sondenkernumgebung; d.h. eine Vorzugsrichtung der EFG ist nicht mehr erkennbar. Demgegenüber lassen sich aber etwa 50 % der implantierten

Sondenkerne durch die beiden elektrischen Feldgradienten erfassen. Aus der Zunahme der Frequenzverbreiterungen läßt sich weiterhin schließen, daß die Gitterstruktur in der Sondenkernumgebung nicht exakt definiert ist.

Die Interpretation des Annealingverhaltens ist außerordentlich kompliziert. Eine abschließende Deutung bezüglich der gitterplatzmäßigen Lage und der Umgebung der Sondenkerne steht noch aus. Die beobachtete Quadrupolwechselwirkung beweist jedoch, daß die kubische Symmetrie der Sondenkernumgebung aufgehoben ist.

Bereits 1962 verwies Weiser [Wei62] auf zwei Zwischengitterplätze, die die Dopanden im Diamantgitter neben den substitutionellen Gitterplätzen einnehmen können. In Abhängigkeit von der Ionengröße sind dies ein Zwischengitterplatz mit hexagonaler Umgebung, sowie ein Gitterplatz mit tetraedrischer Struktur. Die Anzahl der nächsten und übernächsten Nachbarn sowie deren Abstände zu den Zwischengitterplätzen sind in Kapitel II aufgeführt. Aus der Berechnung der Wechselwirkungsenergie eines Ions mit dem Wirtsgitter konnte Weiser herleiten, daß für ein vergleichsweise kleines Ion der hexagonale, für ein vergleichsweise großes Ion der tetraedrische Gitterplatz Gleichgewichtsplatz ist.

Da die Atomradien der implantierten Sondenatome in der Größenordnung der interatomaren Abstände der Wirtsgitteratome liegen (vergl. Tabelle 1), bevorzugen, nach der Theorie von Weiser, die Sondenkerne den tetraedrischen Zwischengitterplatz. Dieser Platz wird nicht genau eingenommen, sondern das Sondenatom wird in Richtung eines Wirtsatoms angezogen, bis ein Gleichgewicht mit den repulsiven Kräften erreicht ist. Dadurch wird die Sondenkernumgebung verzerrt und die kubische Symmetrie aufgehoben. Dieser als Jahn-Teller Effekt bekannte Mechanismus ist besonders abhängig von den Atomradien der Sondenatome und führt in den vorliegenden Fällen dazu, daß keine meßbaren Anteile ungestörter Sondenkerne gefunden wurden. Die gleiche Argumentation gilt für den Anteil der Sondenkerne (15 % - 20 %), denen aufgrund der Elektronen-Channeling-Untersuchungen substitutionelle Gitterplätze zugewiesen werden müssen.

Zur mathematischen Berechnung der Gitteranteile der EFG werden die Sondenatome auf den angebotenen Zwischengitterplätzen als nicht gebundene Interstitials betrachtet. Die lokale Punktladungsrechnung nimmt ein ladungsneutrales Wirtsgitter an, wobei der EFG durch eine Leerstelle in der Nahordnung der Sondenkerne erzeugt wird. Die Rechnung zeigte, daß eine Leerstelle als nächster Nachbar der Sondenkerne zu elektrischen Feldgradienten in der Größenordnung von ca. 10^{19} V cm⁻² führt. Die entsprechenden Quadrupolkopplungskonstanten können experimentell nicht aufgelöst werden, erklären jedoch den schnellen Verlust der Anisotropie in den Spinrotationspektren.

Erst eine Leerstelle als übernächster Nachbar erzeugt elektrische Feldgradienten, die bei der gegebenen experimentellen Zeitauflösung mit Hilfe der verwendeten Meßmethode bestimmt werden können (vergl. Tabelle 12). Die Ergebnisse der Rechnungen favorisieren somit für beide Sondenkerne tetraedrische Zwischengitterplätze mit jeweils einer Leerstelle als übernächsten Nachbarn.

Die Abnahme des Anisotropieverlustes nach längerer Annealingdauer läßt auf eine fortschreitende Rekristallisation des Wirtsgitters schließen. Daher sollten für nachfolgende Untersuchungen noch längere Annealingzeiten bei möglichst hoher Temperatur gewählt werden, um noch weitergehende Wiederherstellung des Diamantgitters zu erreichen. Zur genauen Bestimmung der Vorzugsrichtungen der EFG sollten die Nachweisdetektoren entlang der <111>-Kristallachsen zeigen. Damit könnten Erkenntnisse über den Anteil der vollkommen ungestörten Sondenkerne gewonnen werden. Um die Wirtsmatrix während der Implantation möglichst wenig zu schädigen, wären Implantationen bei noch höheren Temperaturen entlang niedrigindizierter Kristallrichtungen (Channelingimplantation) vorteilhaft.

Zur Zeit wird diskutiert, coulombangeregte Rückstoßimplantationen des Sondenkerns ¹⁹F durchzuführen. Fluor zeichnet sich durch einen besonders kleinen Atomradius aus, der kleiner als die inneratomaren C - C Abstände im Diamantgitter ist (siehe Tabelle A1). Das kleine Kernquadrupolmoment ($Q(^{19}\text{F}, 5/2^+) = 0,11$ barn

|SuMi64| ist in Verbindung mit der relativ langen mittleren Lebensdauer ($\tau = 125 \text{ ns}$) des betrachteten Niveaus für TDPAD-Messungen besonders günstig. Dabei ist zu beachten, daß wegen der hohen Elektonegativität des Fluors die Ausbildung von C - F Bindungen innerhalb der Beobachtungszeit nicht auszuschließen sind.

Abschließend wird vorgeschlagen, Vergleichsmessungen unter Verwendung der gleichen Sondenkerne in den Matrizen Graphit und amorpher Kohlenstoff durchzuführen. Der Übergang der Phasen Diamant \rightarrow amorpher Kohlenstoff \rightarrow Graphit könnte so eingehender studiert werden.

	Diamant	Graphit	Ref.
Elementarzelle Gitterkonstanten $ \text{\AA} $	Kubisch $a = 3,567$	hexagonal $a = 2,461$ $c = 6,708$	DiCu 65
Raumgruppe - Schoenflies-Symbol - vollständiges Hermann-Maugain-Symbol - Internationales Symbol (gekürzt)	O_h^7 $F4_1/\bar{d}32/m$ $F d 3m$	D_{6h}^4 $P6_3/m2/m2/c$ $P6_3/mmc$	InTa 69 Kle 74
Gitterplätze	$(000), (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0),$ $(00\frac{1}{2}), (\frac{1}{2} 0\frac{1}{2}),$ $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}), (\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}),$ $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}), (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$	$(000), (00\frac{1}{2}),$ $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}),$ $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)$	InTa 69 DiCu 65
Abstand zwischen nächsten Nachbarn $ \text{\AA} $	1,545	1,415	HoWi 71 Rey 68
Abstand zwischen den Ebenen $ \text{\AA} $	2,05 (Sesselform)	3,35 (ebene Schichten)	HoWi 71
Koordinationszahl	4	3	GuHe 71
Hybridisierung	sp^3	sp^2	GuHe 71
Dichte $\rho g/cm^3 $	3,52	2,26	HoWi 71
Ritzhärte (nach Mohs)	10	1	Kle 74 HoWi 71

Tabelle A 1: Gitterparameter von Diamant und Graphit unter Normalbedingungen. Die Fehler liegen in der Größenordnung der ersten nicht mehr angegebenen Dezimalstelle. Einzelheiten sind aus dem Text zu entnehmen.

	Diamant	Si	Ge	α -Sn (grau)	Ref
Kovalente Einfachbindungsradien $ \text{\AA} $	0,77	1,17	1,22	1,40	GaHe 71
Abstand zwischen nächsten Nachbarn $ \text{\AA} $ (experimentell)	1,54	2,35	2,45	2,81	HoWi 71 PaHa 81
Bindungsenergie für eine einzelne kovalente Bindung eV	3,6	1,8	1,6		Kit 80
Gitterkonstante a $ \text{\AA} $	3,567	5,431	5,658	6,491	Wea 72
Dichte ρ $ \text{g/cm}^3 $	3,52	2,33	5,32	5,57	Vav 78
Minimaler Bandabstand E_g eV					Wea 72
T = 300 K	5,40 (i)	1,11 (i)	0,67 (i)	0,00 (d)	Vav 78
T = 4 K	--	1,17	0,74	0,00	Kit 80
Beweglichkeit der Ladungsträger. T = 300 K $ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s} $					Mad 70 Vav 75 Kit 80
Elektronen (μ_p)	~1800	~1300	~4500	~1400	
Löcher (μ_n)	~1200	~ 500	~3500	~1200	
Dielektrizitätskonstante bei 300 K ϵ	5,7	11,7	15,8	--	Kit 80
Spezifischer elektrischer Widerstand bei 300 K $ \Omega\text{m} $	I und IIa 10 ¹⁸ IIb 10 ³ -10 ⁵	typische Werte für Metalle: $\approx 10^{-6}$			KeWe 65 AsMe 76 Kit 80
Berechnungsindex	2,42	3,44	4,00		Vav 75
Schmelzpunkt K	3370	1685	1210	(286)	HoWi 71
Siedepunkt	4470	3310	3000	--	Mad 70
Debye-Temperatur θ_D K	1860 ± 10	625	360	260	AsMe 76
Wärmeleitfähigkeit bei 300 K $ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1} $	Ia: 600-1000 IIa: 2000-4000	148	60	--	Kit 80 Bev 65

	Diamant	Si	Ge	α -Sn (grau)	Ref
Wärmeausdehnungs- koeffizient $ \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} $ (linear)	0,8	3,2	5,5	--	Kit 80 HoWi 71
Molare Wärme- kapazität C_p bei 300 K $ \text{J/mol} \cdot \text{K} $	6,195	20,14	~23	--	Vav 75 Bev 69
Kompressionsmodul $ \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 $	5,45	0,988	0,772	1,11	Kit 80 YiCo 81

Tabelle A 2: Physikalische Eigenschaften des Diamanten im Vergleich mit isotypischen Elementen. ((i) = indirekte, (d) = direkte Bandlücke). Die Fehler der Parameter sind kleiner als die letzte angegebene Stelle. Diamanttypspezifische Parameter sind als solche gekennzeichnet.

Anhang B

Implantationsbedingung für die Implantationen der Sondenkerne ^{111}In und ^{181}Hf in Diamant. Die Reichweite und die Konzentrationen der Sondenkerne wurden mit Hilfe der LSS-Theorie berechnet.

	^{111}In	^{181}Hf
Implantations- energie keV	70	80
implantierte Fläche cm ²	~ 0,125	~ 0,125
Dosis x 10 ¹⁴ cm ⁻²	0,3	0,4 - 1,0
Implantations- temperatur °C	600 ± 20	600 ± 10
projezierte Reichweite R _p Å	~ 210	~ 205
Standardab- weichung ΔR _p Å	~ 50	~ 45
maximale Konzentration \bar{n} x 10 ¹⁹ cm ⁻³	2,3	6,5 - 9,1
mittlere Konzentration \bar{x} ‰	0,008	0,02 - 0,03

	$A_0(1)$	$A_0(2)$	$A_2(1)$	$A_2(2)$	$A_4(1)$	$A_4(2)$
^{111}Cd	1,0	1,0	0,3300	-0,5345	0,0025	-0,6172
^{181}Ta	1,0	1,0	-0,535	0,552	0,617	0,114

	A_{00}	A_{22}	A_{24}	A_{42}	A_{44}	$A_{24}+A_{42}$
^{111}Cd	1,0	-0,1764	-0,2037	-0,0013	-0,0015	-0,2050
^{181}Ta	1,0	-0,2953	-0,0610	-0,3405	-0,0703	-0,4015

Berechnete Korrelations-Koeffizienten für die beiden verwendeten Sondenkerne gemäß Gleichung (III. 21-8)

Anhang D

EFG Richtung	S_n	Kristallorientierung			
		A	B	C	D
< 111 >	S_0	0,000	0,332	0,000	0,327
	S_1	0,362	0,254	0,393	0,416
	S_2	0,400	0,222	0,437	0,109
	S_3	0,239	0,174	0,170	0,144
< 110 >	S_0	0,124	0,333	0,202	0,274
	S_1	0,321	0,318	0,272	0,052
	S_2	0,405	0,163	0,377	0,572
	S_3	0,150	0,188	0,133	0,098
< 100 >	S_0	0,492	0,000	0,500	0,000
	S_1	0,468	0,454	0,379	0,384
	S_2	0,000	0,544	0,000	0,435
	S_3	0,042	0,029	0,121	0,188
< 111 >	S_0	0,000	0,334	0,000	0,329
	S_1	0,368	0,270	0,395	0,406
	S_2	0,412	0,213	0,443	0,117
	S_3	0,220	0,173	0,163	0,146
< 110 >	S_0	0,125	0,333	0,205	0,275
	S_1	0,331	0,317	0,282	0,081
	S_2	0,397	0,174	0,373	0,552
	S_3	0,148	0,177	0,128	0,089
< 100 >	S_0	0,495	0,000	0,500	0,000
	S_1	0,442	0,441	0,369	0,387
	S_2	0,000	0,532	0,000	0,440
	S_3	0,064	0,043	0,131	0,177

Tabelle D 1: Fourierkoeffizienten $s_n^{\alpha\beta}$ für die vier Kristallorientierungen unter den angenommenen Symmetrierichtungen der EFG für den Sondenkern ^{181}Hf (oben) und ^{111}In (unten).

Orientierung	V_{Q_1} MHZ	f_1 %	R_O %	χ^2
A	117,95 $\pm 0,87$	6,33 \pm 1,04	1,11 \pm 0,08	1,521
B	117,53 $\pm 0,53$	4,08 \pm 1,29	2,54 \pm 0,06	1,269
C	118,51 $\pm 1,25$	8,60 \pm 1,49	1,86 \pm 0,08	1,457
D	118,91 $\pm 0,95$	4,37 \pm 0,95	2,82 \pm 0,08	1,461
A	117,07 $\pm 0,51$	6,33 \pm 1,09	1,47 \pm 0,08	2,513
B	119,55 $\pm 2,08$	7,29 \pm 2,09	2,46 \pm 0,12	2,046
C	116,87 $\pm 1,05$	4,63 \pm 1,05	1,59 \pm 0,09	2,279
D	119,55 $\pm 1,23$	6,48 \pm 1,02	2,64 \pm 0,08	1,500

Tabelle D 2: Ergebnisse der Anpassungen für die beiden Meßreihen In
implantiert in Diamant. Anpassungsgrenzen 25-180 ns.
Angenommene Orientierung des EFG: $\langle 111 \rangle$

Orientierung	V_{Q_1} MHZ	f_1 %	R_o %	$\frac{2}{X}$
A	117,93 ± 0,95	6,96 ± 1,22	0,99 ± 0,08	1,572
B	117,56 ± 0,58	3,57 ± 1,39	2,52 ± 0,10	1,284
C	118,44 ± 1,24	12,31 ± 2,16	1,53 ± 0,10	1,406
D	116,78 ± 0,21	2,34 ± 0,78	2,81 ± 0,11	1,785

A	116,99 ± 0,58	6,54 ± 0,28	1,35 ± 0,08	2,564
B	119,75 ± 2,14	6,19 ± 1,74	2,52 ± 0,11	2,067
C	116,90 ± 1,03	6,10 ± 1,40	1,42 ± 0,10	2,261
D	119,03 ± 2,30	2,02 ± 1,25	2,74 ± 0,11	2,486

Tabelle D 3: Ergebnisse der Anpassungen für die beiden Meßreihen In
implantiert in Diamant. Anpassungsgrenzen 25 - 180 ns.
Angenommene Orientierung des EFG: <110>

Orientierung	ν_{Q_1} MHZ	f_1 ‰	R_0 ‰	χ^2
A	120,02 ± 2,19	5,08 ± 1,25	0,82 ± 0,11	2,022
B	117,21 ± 0,40	1,75 ± 1,42	2,68 ± 0,08	1,239
C	121,98 ± 1,99	5,77 ± 1,45	1,51 ± 0,13	2,226
D	118,84 ± 0,13	3,85 ± 0,17	2,96 ± 0,07	1,485
A	118,00 ± 0,35	5,34 ± 0,87	1,14 ± 0,11	3,341
B	119,00 ± 2,13	4,01 ± 1,23	2,75 ± 0,09	2,082
C	116,74 ± 2,94	3,87 ± 1,52	1,36 ± 0,13	2,976
D	119,27 ± 1,49	5,64 ± 1,23	2,87 ± 0,08	1,733

Tabelle D 4: Ergebnisse der Anpassungen für die beiden Meßreihen In
implantiert in Diamant. Anpassungsgrenzen 25 - 180 ns.
Angenommene Orientierung des EFG: <100>

Diamant-orientierung	T °C	ν_{Q_1} MHz	δ_1 ‰	f_1 ‰	ν_{Q_2} MHz	δ_2 ‰	f_2 ‰
A	0	435,9 ± 72,4	30,1 ± 8,1	17,2 ± 6,3	-	-	-
A	1100 ± 10	341,6 ± 12,2	11,8 ± 3,6	6,5 ± 1,7	595,9 19,9	7,5 ± 4,0	9,4 ± 2,6
A	1420 ± 20	329,2 ± 4,5	4,6 ± 2,3	7,1 ± 3,2	624,4 ± 47,7	31,7 ± 7,6	26,5 ± 6,6
B	1420 ± 20	328,2 ± 10,9	7,2 ± 4,6	7,9 ± 3,6	589,0 31,1	18,3 ± 5,7	19,5 ± 5,6
A	1420 ± 20	327,9 ± 3,2	2,8 ± 2,3	7,6 ± 1,4	514,5 ± 9,4	0,03 ± 146,8	3,0 ± 0,9
B	1420 ± 20	334,5 ± 6,2	≈ 0	5,2 ± 1,6	-	-	-
D	1420 ± 20	342,1 ± 6,3	1,8 ± 5,6	5,3 ± 1,5	638,2 23,9	9,0 ± 5,0	4,8 ± 1,5
C	1420 ± 20	336,1 ± 4,4	1,4 ± 4,7	4,8 ± 1,1	615,5 8,0	0,4 ± 8,7	3,3 ± 0,9

Tabelle D 5: Ergebnisse der Anpassungen der ersten Meßreihe Hf implantiert in Diamant. Die Implantationen wurden bei ca. 600° C durchgeführt und die Dosis betrug $1,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die Annealingtemperaturen sind in der zweiten Spalte aufgeführt.

Diamant-orientierung	T °C	ν_{Q_1} MHz	δ_1 ‰	f_1 ‰	ν_{Q_2} MHz	δ_2 ‰	f_2 ‰
A	0	377,8 ± 15,0	11,1 ± 4,0	3,8 ± 1,6	565,7 ± 22,3	14,8 ± 4,0	7,8 ± 1,9
A	1250 ± 20	336,5 ± 5,1	3,1 ± 3,7	5,1 ± 1,8	562,0 ± 28,6	21,3 ± 5,1	14,4 ± 3,1
A	1450 ± 20	329,9 ± 5,6	≈ 0	2,9 ± 1,1	651,7 ± 27,9	15,9 ± 4,3	9,0 ± 2,3
B	1450 ± 20	341,5 ± 9,3	2,9 ± 4,8	5,2 ± 2,3	644,8 ± 25,1	8,5 ± 5,1	7,7 ± 2,9
A	1450 ± 20	335,5 ± 5,5	5,9 ± 2,6	6,7 ± 1,8	581,9 ± 10,8	5,9 ± 3,1	4,7 ± 1,7
B	1450 ± 20	339,3 ± 9,9	2,0 ± 6,5	4,1 ± 2,0	605,2 ± 27,3	4,0 ± 2,7	7,4 ± 2,9
D	1450 ± 20	349,7 ± 29,1	≈ 0	1,4 ± 1,3	591,0 39,1	5,0 ± 10,1	2,2 ± 1,7
C	1450 ± 20	335,9 ± 7,3	≈ 0	3,6 ± 1,6	551,9 ± 24,7	5,5 ± 6,5	2,8 ± 1,6

Tabelle D 6: Ergebnisse der Anpassungen der zweiten Meßreihe Hf implantiert in Diamant. Die Implantationsdosis betrug $7,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

X. LITERATURVERZEICHNIS

- [AbPo53] A.Abragam and R.V.Pound
Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular
Correlation
Phys. Rev. 92 (1953) pp. 943 - 962
- [Ald52] K.Alder
Beiträge zur Theorie der Richtungskorrelation
Helv. Phys. Acta 25 (1952) pp. 235 - 258
- [AlA153] K.Alder, H.Albers-Schönberg, E.Heer, and T.B.Novey
The Measurement of Nuclear Moments of Excited States
by Angular Correlation Methods
Helv. Phys. Acta 26 (1953) pp. 761 - 784
- [AlGr72] C.T.Alonso and C.Grodzins
Theoretical Aspects of Quadrupole Perturbations of Time-
Integrated Angular Correlations
Phys. Rev. C5 (1972) pp. 728 - 738
- [Amm80] C.A.J.Ammerlaan,
Electron paramagnetic resonance studies of native defects
in diamond, in: R. R. Hasiguti
Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1980
Conference Series Number 59
The Institute of Physics, Bristol and London (1980) pp.81 - 94
- [App81] H. Appel
private Mitteilung (1981)
- [ApRa80] H.Appel, J.Raudies, W.-G.Thies, B.Feurer, and A.Hanser
Implantation of ^{111}In Ions in Diamond Type Lattices
for PAC Studies
Annual Report, Teilinstitut Kernphysik des Instituts für
Angewandte Kernphysik, ed.: F.Dickmann, A.Hanser, Oktober 1980

KfK 3068, pp. 83 - 85

- [ApRa81] H.Appel, J.Raudies, W.-G.Thies, A.Hanser, and J.P.F.Sellschop
Residence Sites for ^{111}In Implanted in Diamond
Hyp. Int. 10 (1981) pp. 735 - 740
- [ApRa82] H.Appel, J.H.Raudies, W.-G.Thies, J.P.F.Sellschop, and
M.C.Stemmet
(unveröffentlicht)
- [ApSc68] H.Appel, H.Schopper
Numerische Tabellen für die Berechnung von Winkel-
korrelationen, in: Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und
Technik
Neue Serie, Gruppe I, Band 3
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968)
- [ApSe80] H.Appel, J.P.F. Sellschop
private Mitteilung (1980)
- [ArHo80] A.R.Arends, C.Hohenemser, F.Pleiter, H.De Waard, L.Chow, and
R.M.Suter
Data Reduction Methodology for Perturbed Angular
Correlation Experiments
Hyp. Int. 8 (1980), pp. 191 - 213
- [AsMe76] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin
Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston (ed)
New York, Chicago, San Francisco, Atlanta, Dallas, Montreal,
Toronto, London, Sydney (1976)
- [Avi75] F.T.Avignone III
A Modern Nuclear Laboratory Course
University of South Carolina Press, Columbia,
South Carolina (1975)

- [AvTr71] F.T.Avignone III, J.H.Trueblood, and Z.W.Grabowski
Directional Correlation and Intensity of Electromagnetic
Transitions in ^{181}Ta
Nuclear Physics A167 (1971) pp. 129 - 142
- [BaBö82] H.Barfuß, G.Böhnlein, H.Hohenstein, W.Kreische, H.Niedrig,
H.Appel, R.Heidinger, J.H.Raudies, G.Then, and W.-G.Thies
Temperature Dependence of the Electric Field Gradient
in CdSe and HfO_2
Z. Phys. B 47 (1982) pp. 99 - 102
- [BaHa70] F.S. de Barros, D.Hafemeister, and P.J.Viccaro
Mössbauer Study of ^{57}Co Implanted in Diamond
J. Chem. Phys. 52 (1970) pp. 2865 - 2867
- [BaHe82] A.Baudry, R.Heidinger
private Mitteilung (1982)
- [Ber65] R.Berman
Physical Properties of Diamond
Clarendon Press, Oxford (1965)
- [Ber69] R.Berman
Thermal Properties
in: [Fie69], pp. 3 - 22
- [BeBe69] R.Berand, I.Berkes, J.Danieve, G.Marest, and R.Rougny
Effect of Finite Time-Resolution on Perturbed Angular
Correlation Measurements
Nucl. Inst. and Meth. 69 (1969) pp. 41 - 44
- [BiRo53] L.C.Biedenharn and M.E.Rose
Theory of Angular Correlation of Nuclear Radiations
Revs. Modern Phys. 25 (1953) pp. 729 - 777
- [BlWe59] J.Blatt, V.Weisskopf

Theoretische Kernphysik
Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1959)

- |Bod62| E.Bodenstedt
Die magnetischen Momente angeregter Atomkerne
in: R.Ritschl, R.Rompe
Fortschritte der Physik 10
Akademie-Verlag, Berlin (1962) pp. 321 - 388
- |BoBa82| P.Boyer and A.Baudry
Perturbed Angular Correlation of Gamma Rays
To be published in a review book intituled:
"Nuclear Transformations in the Physical and Life Sciences
and in Technology", M.Matsuura (ed.) (Japan Society)
- |Bra81| S.Brandt
Datenanalyse
Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich (1981)
- |BrCo74| P.R.Brosius, J.W.Corbett, and J.C.Bourgoin
EPR Measurements in Ion-Implanted Diamond
Phys. stat. sol. (a) 21 (1974) pp. 677 - 683
- |BrTa80| G.Braunstein, A.Talmi, R.Kalish, T.Bernstein, and R.Beserman
Radiation Damage and Annealing in Sb-Implanted Diamond
Radiat. Eff. 48 (1980) pp. 139 - 144
auch:
Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials
Budapest, Hungary, 4.- 8. Sept. 1978
- |BuSt73| F.P.Bundy, H.M.Strong, and R.H.Wentorf,Jr.
Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth
in: P.L.Walker and P.A.Thrower (ed.):
Chemistry and Physics of Carbon
Marcel Dekker, Inc., New York (1973) pp. 213 - 271
- |Cla65| C.D.Clark

- Optical Properties of Natural Diamonds
in: |Ber65|, pp. 295 - 324
- |ClMi71| C.D.Clark and E.W.J.Mitchell
Radiation Induced Defects in Diamond
Rad. Eff. 9 (1971) pp. 219 - 234
- |Coh54| M.H.Cohen
Nuclear Quadrupole Spectra in Solids
Phys. Rev. 96 (1954) pp. 1278 - 1284
- |Coh67| S.G.Cohen
Hyperfine Interactions and the Angular Distributions
and Correlations of Nuclear Gamma-Rays
in: A.J.Freeman and R.B.Frenkel (ed.)
Hyperfine Interactions
Academic Press, New York, London (1967) pp. 553 - 593
- |CoKa81| J.W.Corbett, J.P.Karins, and T.Y.Tan
Ion induced defects in Semiconductors
Nucl. Instr. Meth. 182/183 (1981) pp. 457 - 476
- |CoWi72| A.Cotton and G.Wilkinson
Advanced Inorganic Chemistry
Interscience Publishers (1972)
- |DaCh71| L.A.Davidson, S.Chou, J.F.Gibbons, and W.S.Johnson
Analysis of Ion Implanted Diamond
Rad. Eff. 7 (1971) pp. 35 - 44
- |DaHa58| T.P.Das and E.L.Hahn
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy
F.Seitz and D.Turnball (ed.)
Solid State Physics, Sup. 1
Academic Press Inc., New York, London (1958)
- |DaSp64| J.G.Dash, D.L.Sprague, W.D.McCormick, R.M.Hously, N.E.Erickson,

V.Vali, T.W.Nybakken, P.Cannon, and F.P.Bundy
 ^{57}Co in Diamond
Rev. Mod. Phys. 36 (1964) p. 360

- [Dez80] Deszi
Mössbauer Studies of Implanted Atoms
Journal de Physique C1 (1980) pp. 17 - 24
- [DeLe65] P.H.Dederichs, Chr.Lehmann, and H.Wegener
Replacement Probabilities for Energetic Primary Atoms in
Crystals
phys. stat. sol. 8 (1965) pp. 213 - 222
- [DiCu65] R.W.Ditchburn and J.F.H.Custers
Survey of the physical properties of diamond
in: [Ber65], pp. 1 - 11
- [Edm57] A.R.Edmonds
Angular Momentum in Quantum Mechanics
Princeton University Press, Princeton (1957)
- [E1173] Y.A.Ellis
Nuclear Data Sheets 9 (1973) p. 319
- [FaLi70] F.Falk, A.Linnfors, and J.E.Thun
A Search for After-Effects of the ^{111}In EC Decay on the
 ^{111}Cd γ - γ Correlation
Nucl. Phys. A152 (1970) pp. 305 - 316
- [FeJo69] F.D.Feiock and W.R.Johnson
Atomic Susceptibilities and Shielding Faktors
Phys. Rev. 187 (1969) pp. 39 - 50
- [Fie79] J.E.Field
The Properties of Diamond
Academic Press, London, New York, San Francisco (1979)

- |For73| M.Forker
The Problematic of the Derivation of the Electric
Fieldgradient Asymmetry Parameter from TDPAC Measurements
or Mößbauer Spectroscopy in Imperfect Crystal Lattices
Nucl. Inst. 106 (1973) pp. 121 - 126
- |FoFe74| M.Forker, J.B.Fechner, and H.Haverkamp
Study of the Electric Quadrupole Interaction at Ta Impurities
in Rare Earth Metal Hosts
Z. Physik 269 (1974) pp. 279 - 284
- |Fre82| K.Freitag
private Mitteilung (1982)
- |FrSt66| H.Frauenfelder and R.M.Steffen
in: K.Siegbahn (ed.)
Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, Vol. III
North-Holland, Amsterdam (1966) pp. 997 - 1197
- |GrGi71| N.N.Greenwood and T.C.Gibb
Mössbauer Spectroscopie
Chapman and Hall Ltd., London (1971)
- |GüLi78| P.Gütlich, R.Link, and A.Trautwein
Mössbauer Spectroscopie and Transition Metal Chemistry
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)
- |GuHe71| V.Gutmann, E.Henge
Allgemeine und anorganische Chemie
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1971)
- |Ham40| D.R.Hamilton
On Directional Correlation of Successive Quanta
Phys. Rev. 58 (1940) pp. 122 - 131
- |HaFe80| A.Hanser, B.Feurer

private Mitteilung (1980)

- [HaGu79] J.W.Harris and J.J.Gurney
Inclusions in Diamond
in: [Fie79], pp. 555 - 591
- [HaSe68] R.S.Hager and E.C.Seltzer
Internal Conversion Tables Part I
in: Nuclear Data A4 (1968) pp. 1 - 235
- [HaSh73] H.Haas and D.A.Shirley
Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed
angular correlations
Journ. chem. phys. 58 (1973) pp. 3339 - 3355
- [HaWa73] D.W.Hafemeister and H.de Waard
Mössbauer Studies of Implanted ^{129}J Ions in
Semiconductors and Alkali Halides
Phys. Rev. B 7 (1973) pp. 3014 - 3027
- [Hei81] R.W.Heidinger
Die Messung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung von
 ^{181}Ta in Hf und HfO_2
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum und Universität
Karlsruhe (1981)
- [HoWi71] A.F.Holleman, E.Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter und Co, Berlin (1971)
- [InTa69] International Tables for X-Ray Crystallographie, Vol I
N.F.M.Henry, K.Lonsdale (ed)
The Kynoch Press (1969) 3. Auflage
- [JaSa81] H.C.Jain, M.A.A.Saad, and S.K.Malik
Electric Field Gradient at the Hf Site and the Phase

Transition in HfV_2
Hyp. Int. 11 (1981) pp. 177 - 183

- |Kau71| E.N.Kaufmann
in: Angular Correlation in Nuclear Disintegration
H. van Krugten and B. van Nooijen (eds.)
Rotterdam University Press, Groningen,
Netherlands (1971) pp. 600 - 603
- |KaBe80| R.Kalish, T.Bernstein, B.Shapiro, and A.Talmi
A Percolation Theory Approach to the Implantation Induced
Diamond to Amorphous-Carbon Transition
Radiat. Eff. 52 (1980) pp. 153 - 168
- |KaDe79| R.Kalish, M.Deicher, E.Recknagel, and Th.Wichert
Intrinsic limitations of doping diamonds by heavy-ion
implantation
J. Appl. Phys. 50 (1979) pp. 6870 - 6872
- |KeWe65| P.J.Kemmey and P.T.Wedepohl
Semiconducting diamond
in: |Ber65|, pp. 325 - 355
- |Kit80| C.Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenbourg Verlag München, Wien (1980)
- |Kle74| W.Kleber
Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik Berlin (1974)
- |Kop56| H.Kopfermann
Kernmomente
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Frankfurt/Main (1956)
- |KoKo70| S.Koicki, T.A.Koster, and D.A.Shirley

Fast-Coincidence Timing at Low Gamma Energies with Tin-Loaded Scintillators

UCLR - 20426, No.17 (1970) pp. 284 - 286

- [KoMa80] S.Koicki, M.Manasijevic, A.Koicki, and B.Cekic
Elektric Quadrupole Interaction in Hafnium Sulphates
Hyp. Int. 8 (1980) pp. 71 -75
- [LaDe78] G.Langouche, I.Dézi, M.van Rossum, J.de Bruyn, and R.Coussement
On the Existence of a Quadrupole Interaction at ^{57}Fe Implanted in Si and Ge
Phys. stat. sol.(b) 89 (1978) pp. K17 - K19
- [LaDe79] G.Langouche, I.Dézi, M.van Rossum, J.de Bruyn, and R.Coussement
Observation of a Strong Dose Dependence in ^{57}Co Implantations in Si and Ge
Phys. stat. sol.(b) 93 (1979) pp. K107 - K110
- [LaLi65] L.D.Landau, E.M.Lifschitz
Lehrbuch der theoretischen Physik III, Quantenmechanik
Akademie-Verlag, Berlin (1965)
- [LaMü68] J.Lange, H.Münzel
Abschätzung unbekannter Anregungsfunktionen für (α, xn) -, (α, pxn) -, (d, xn) -, (d, pxn) -, und (p, xn) -Reaktionen
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 767 (1968)
- [LaRu80] G.L.Latshaw, P,B.Russell, and S.S.Hanna
In-Beam Implantation of Iron into Ge, Si and Diamond Studied by the Mössbauer Effekt
Hyp. Int. 8 (1980) pp. 105 - 127
- [LaSp68] G.L.Latshaw, G.D.Sprouse, P.B.Russel, G.M.Kalvius, and S.S.Hanna

- Implantation of ^{57}Fe into Si and Ge
Bull. Am. Phys. Soc. 13 (1968) p. 1649
- |LeBr78| Y.H.Lee, P.R.Brosious, and J.W.Corbett
High-Temperature Ion Implantation in Diamond
phys. stat. sol.(a) 50 (1978) pp. 237 - 242
- |LeSh78| C.M.Lederer and V.S.Shirley
Table of Isotopes, seventh edition
John Wiley and Sons, Inc.,
New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1978)
- |LoZm73| L.M.Lowe, H.Zmora, and W.V.Prestwich
Half-Life of the 482 keV Level of ^{181}Ta
Can. Journ. Phys. 51 (1973) pp. 1497 - 1498
- |Luc69| E.A.C.Lucken
Nuclear Quadrupole Coupling Constants
Academic Press, London and New York (1969)
- |Mad70| O.Madelung
Grundlagen der Halbleiterphysik
Heidelberger Taschenbücher, Bd. 71
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1970)
- |MaBe79| H.K.Mao, P.M.Bell, K.J.Dunn, R.M.Chrenko, and R.C.DeVries
Absolute pressure measurements and analysis of diamond
subjected to maximum state pressure of 1.3 - 1.7 Mbar
Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) pp. 1002 - 1009
- |MaBo63| E.Matthias, L.Boström, A.Maciel, M.Salomon, and T.Lindquist
Magnetic Dipol Interaction, Studied by the Differential
Angular Correlation Method
Nucl. Phys. 40 (1963) pp. 656 - 669
- |MaEr70| J.W.Mayer, L.Eriksson, and J.A.Davies

Ion Implantation in Semiconductors
Academic Press New York and London (1970)

- [MaSc62] E. Matthias, W. Schneider, and R.M. Steffen
Nuclear Level Splitting Caused by a Combined Electric
Quadrupole and Magnetic Dipole Interaction
Phys. Rev. 125 (1962) pp. 261 - 268
- [MaSc63] E. Matthias, W. Schneider, and R.M. Steffen
Some Remarks on Static Electric Quadrupole Perturbations in
Angular Correlations
Phys. Lett. 4 (1963) pp. 41 - 43
- [McG53] F.K. McGowan
Angular Correlations of Gamma Rays in ^{181}Ta
Phys. Rev. 93 (1953) pp. 471 - 477
- [MoBe75] J.-F. Morhange, R. Beserman, and J.C. Bourgoin
Study of Defects Introduced by Ion Implantation in Diamond
Jap. Journ. Appl. Phys. 14 (1975) pp. 544 - 548
- [NeBo73] G. Netz and E. Bodenstedt
Measurement of the Electric Quadrupole Moment of the
483 keV State of ^{181}Ta by the Time Differential
Perturbed Angular Correlation Technique
Nucl. Phys. A208 (1973) pp. 503 - 513
- [Nie75] H. Niedrig
Der Einfluß statischer und zeitlich fluktuierender Stör-
felder auf Winkel- und Polarisationskorrelationen
Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität
Erlangen-Nürnberg (1975)
- [NiRi78] K. Nishiyama and D. Riegel
Recent Developments in the Analysis of Electric Field
Gradients in Metals

Hyp. Int. 4 (1978) pp. 490 - 508

- [PaHa81] P.Pattison, N.K.Hansen, and J.R.Schneider
Identifying the Bonding in Diamond and Silicon Using
Compton Scattering Experiments
Chem. Phys. 59 (1981) pp. 231 - 242
- [RaBu78] R.L.Rasera, T.Butz, A.Vasquez, H.Ernst, G.K.Shenoy,
B.D.Dunlap, R.C.Reno, and G.Schmidt
Strength, symmetry and distribution of electric quadrupole
interactions at ^{181}Ta impurities in hafnium-zirconium
alloys
J. Phys. F: Metall Phys. 8 (1978) pp. 1579 - 1588
- [RaKi71] S.Raman and H.J.Kim
Nuclear Data Sheets 6 (1971) pp. 39 - 74
- [RaRa73] R.S.Raghavan, P.Raghavan, and J.H.Friedt
Nuclear Quadrupole Interactions of the Excited States of
 ^{111}In and ^{111}Cd in Cd Compounds
Phys. Rev. Lett. 30 (1973) pp. 10 - 13
- [RaTh83] J.H.Raudies and P.A.Thebock
wird veröffentlicht
- [Rey68] W.N.Reynolds
Physical Properties of Graphite
Elsevier Publishing Co. LTD.
Amsterdam, London, New York (1968)
- [Ros53] M.E.Rose
The Analysis of Angular Correlation and Angular Distribution
Data
Phys. Rev 91 (1953) pp. 610 - 615
- [RoBr67] H.J.Rose and D.M.Brink

Angular Distributions of Gamma Rays in Terms of Phase-Defined
Reduced Matrix Elements

Rev. Mod. Phys. 39 (1967) pp. 306 - 347

[RoBr78] M.Van Rossum, J.de Bruyn, G.Langouche, M.Rots, H.Ooms, J.Claes
F.Namavar, and R.Coussement
Mössbauer Effect and Perturbed Angular Correlation
Measurements on ^{129m}Xe Implanted in Diamond
Hyp. Int. 4 (1978) pp. 727 - 731

[RoBr79] M.Van Rossum, J.de Bruyn, G.Langouche, M.de Potter, and
R.Coussement
Observation of the Amorphisation Process in Diamond by
Mössbauer Spectroscopie
Phys. Lett. 73A (1979) pp. 127 - 128

[RoBr79a] M.Van Rossum, J.de Bruyn, I.Dezsi, G.Langouche, and
R.Coussement
On the Quadupole Interaction of Xe Implanted in Diamond
Phys. stat. sol.(a) 52 (1979) K31 - K34

[RoLa81] M.Van Rossum, G.Langouche, J.de Bruyn, M.de Potter, and
R.Coussement
Mössbauer Study of the Amorphous Layer in Ion Implanted
Diamond
Nucl. Inst. Meth. 182/183 (1981) pp. 407 - 411

[RyRu78] H.Ryssel and I.Ruge
Ionenimplantation
Verlag B.G.Teubner, Stuttgart (1978)

[SaBo64] M.Salomon, L.Boström, T.Lindquist, M.Perez, and M.Zwanziger
Studies of the electric quadrupole interaction with the
differential angular correlation method
Arkiv Fysik 27 (1964) pp. 97 - 121

[Saw80] B.D.Sawicka

Hyperfine Interactions of ^{57}Fe in Iron Beam Modified Metals

Radiat. Eff. 48 (1980) pp. 25 - 30

|SaSa76| B.D.Sawicka, J.A.Sawicki, and J.Stanek
Conversion Electron Mößbauer Spectroscopy of ^{57}Fe
Implants in Si and Ge
J. Phys. Colloq. 37 (1976) C6-879 - C6-882

|SaSa76a| B.D.Sawicka, J.Sawicki, and J.Stanek
Conversion Electron Mößbauer Spectroscopy of ^{57}Fe
Implanted in d-Metals
Phys. Lett. 59A (1976) pp. 59 - 61

|SaSa77| B.D.Sawicka and J.A.Sawicki
Evidence of the Electric Quadupole Coupling of ^{57}Fe
implanted in Silicon
Phys. Lett. 64A (1977) pp. 311 - 312

|SaSa81| B.D.Sawicka, J.A.Sawicki, and H.de Waard
Mößbauer Effect Evidence of High Internal Pressure at Iron
Atoms Implanted in Diamond
Phys. Lett. 85A (1981) pp. 303 - 315

|SaSa82| J.A.Sawicki and B.D.Sawicka
Implantation Induced Diamond to Amorphous-Carbon Transition
Studied by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy
Nucl. Inst. Meth. 194 (1982) pp. 465 - 469

|SeRe77| J.P.F.Sellschop, M.J.Renan, R.J.Keddy, D.W.Mingay, and
D.M.Bibby
Sub-ppm Determination of Boron: Identifcation of the Acceptor
Centre in Natural Semi-conducting Diamond
International Journal of Radiation and Isotopes 28 (1977)
pp. 277 - 279

|Se182| J.P.F.Sellschop

Diamond, Basis of and Basis for Study in Geochemistry, Atomic and Nuclear Physics

Vortrag zum physikalischen Kolloquium der Universität Karlsruhe (02. 07. 1982)

|SePf81| W.Seelmann-Eggebert, G.Pfennig, H.Münzel, and H.Klewe Nebenius
Karlsruher Nuklidkarte, 5.Auflage,
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1981)

|ShHa72| D.A.Shirley and H.Haas
Perturbed Angular Correlation of Gamma Rays
Annual Review of Physical Chemistry 23 (1972) pp. 385 - 414

|SoCa65| R.W.Sommerfeld, T.W.Cannon, T.W.Colemann, and L.Schechter
Perturbed Directional Correlation in Tantalum-181
Phys. Rev. B 138 (1965) pp. 763 - 765

|Ste56| R.M.Steffen
Influence of the Time-Dependent Quadrupole Interaction on
the Directional Correlation of the ^{111}Cd Gamma Rays
Phys. Rev. 103 (1956) pp. 116 - 125

|StA175| R.M.Steffen and K.Alder
Extranuclear Perturbations of Angular Correlations, in
Hamilton (Ed.):
The Electromagnetic Interactions in Nuclear Spectroscopy
North Holland Publishing Company (1975)

|SuMi64| Kenzo Sugimoto, Akira Mizobuchi, and Kozi Nakai
Quadrupole Moment of the Second Excited State of ^{19}F
Phys. Rev. 134 (1964) pp. B539 - B542

|The82| G.M.Then
Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Hafniumkomplexen
mit Hilfe der zeitdifferentiellen Beobachtung von gestörten
Winkelkorrelationen

Diplomarbeit, Kernforschungszentrum und Universität
Karlsruhe (1982)

- [Thi80] W.-G.Thies
private Mitteilung (1980)
- [Thu71] The Influence of After Effects on Angular Correlation
Measurements, in: H. van Krugten, B.van Nooijen (ed.)
Angular Correlation in Nuclear Disintegration
Rotterdam University Press, Wolters-Nordhoff Publishing,
Groningen (1971) pp. 78 - 97
- [Vav75] V.S.Vavilov
Semiconducting Diamond
Phys. stat. sol. (a) 31 (1975) pp. 11 - 26
- [Vav78] V.S.Vavilov
Ion Implantation into Diamond
Rad. Eff. 37 (1978) pp. 229 - 236
- [vArd64] M.v.Ardenne
Tabellen zur angewandten Physik, Band II
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)
pp. 28 - 33
- [Waa75] H.de Waard
The Investigation of Radiation Damage and Lattice Location
by Nuclear Hyperfine Interaction Techniques
Physica Scripta 11 (1975) pp. 157 - 166
- [Wea72] R.C.Weast
Handbook of Chemistry and Physics 53 (1972) p. E 88
CRC Press, Cleveland, Ohio
- [Wei62] K.Weiser
Theory of Diffusion and Equilibrium Position of Interstitial

Impurities in the Diamond Lattice
Phys. Rev. 126 (1962) pp. 1427 - 1436

|WeGr76| G.Weyer, G.Grebe, A.Kettschau, B.J.Deutch, A.Nylandsted Larsen,
and O.Holck
Isomer-Shift; Systematics of ^{75}Co Implanted in Group IV
Semiconductors
J. Physique C6 37 (1976) pp. C6-893 - C6-896

|Wi176| E.J.Wilson
Perturbed Angular Correlation Studies of Chemically Generated
Electric Quadrupole Interactions
Philosophy Degree, Carnegie-Mellon University (1976)

|Wit76| W.Witthuhn
Kernquadrupolwechselwirkung in Metallen
Habilitationsschrift, Universität Erlangen (1976)

|Yat66| M.J.L.Yates
Finite Solid Angle Correlations, in:
Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy, Vol. II
(ed.) K.Siegbahn, North-Holland, Amsterdam (1966)
pp. 1691 - 1703

|YiCo81| M.T.Yin and M.L.Cohen
Ground-State Properties of Diamond
Phys. Rev. B24 (1981) pp. 6121 - 6124