Dynamisches Verhalten von Li in ZnSe nach Implantation

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Frank Kroll
aus Duisburg-Hamborn

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am

Erstgutachter:	Prof. Dr. H. Ackermann
Zweitgutachter:	Priv.-Doz. Dr. W. Stolz
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 2002

Zusammenfassung

Es werden Messungen an ^{8}Li in undotiertem, einkristallinem ZnSe nach Implantation vorgestellt, die mit der Methode der β-strahlungsdetektierten Kernresonanz (β-NMR) in einem Temperaturbereich von 170 K bis 680 K durchgeführt worden sind.

Kernresonanzmessungen zeigen, dass unterhalb 200 K das Li auf Plätzen mit kubischer Symmetrie eingebaut wird. In Übereinstimmung mit Emissions-Channeling-Messungen (EC) handelt es sich hierbei um Li auf einem tetraedischen Zwischengitterplatz mit Se-Umgebung. Aufgrund von Linientiefenmessungen können wir einen Platzwechsel zwischen 200 K und 350 K nachweisen. Dieser neue Platz wurde in Emissions-Channeling-Messungen als der substitutionelle Zn-Platz identifiziert. Ab 270 K setzt eine quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation ein, die bis 680 K anhält. Ab 480 K verbreitern sich die Spektren stark und weisen eine charakteristische Struktur mit quadrupolaren Seitenresonanzen auf. Aufgrund der quadrupolaren Spin-Gitter-Relaxation wird vorausgesetzt, dass sich die Li-Ionen ab 270 K auf gestörten Plätzen befinden müssen, die in ihrer Struktur jedoch den substitutionellen Zn-Plätzen sehr nahe kommen. Dies folgt aus den EC-Messungen.

Zur Beschreibung der Spektren wurde ein Sprungmodell entwickelt, das den interstitiellen Platz I, den substitutionellen Zn-Platz S und einen gestörten Platz P berücksichtigt. Für den gestörten Platz wurde eine Defektachse gewählt, die etwas von einer $\langle 111 \rangle$-Richtung abweicht. Es ergeben sich dadurch drei gestörte Plätze, die sich um die mittlere Defektachse in $\langle 111 \rangle$-Richtung gruppieren. Zwischen diesen Plätzen, I, S und P können jetzt Austauschsprünge stattfinden. Reorientierungssprünge zwischen den drei gestörten Plätzen P bewirken die quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation. Mit diesem Sprungmodell lassen sich die quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation und die charakteristische Form der Spektren konsistent über den ganzen Temperaturbereich beschreiben.

Für den gestörten Platz P haben sich zwei mögliche Konfigurationen herauskristallisiert:

Im ersten Fall bildet $\mathrm{Li_{Zn}}$ einen Komplex mit einem interstitiellen Zn_i. Im zweiten Fall macht das Li-Ion eine spontane Verlagerung aus seiner ursprünglichen, substitutionellen Position heraus. Diese Verlagerung und eine damit verbundene Gitterrelaxation wird von Chadi in seinen Theoriearbeiten als Erklärung für Kompensationseffekte in ZnSe vorgeschlagen [CHA 89, PAR 95].

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Experimentelle Grundlagen **3**

2.1 Polarisationsnachweis 3

2.2 Charakteristische Merkmale der β-NMR 5

3 Experimenteller Aufbau **6**

3.1 β-NMR an ISOLDE 6

3.1.1 Probenkammer 8

3.2 ZnSe-Proben 9

3.2.1 Probenhalterung 9

4 NMR-Grundlagen **11**

4.1 Resonanzfrequenzen und Energieniveaus 12

4.2 Besetzungsverhältnis der m-Niveaus 16

5 Implantationsschaden **18**

6 Li und intrinsische Defekte in ZnSe **21**

6.1 Li in ZnSe 21

6.2 Intrinsische Defekte 22

6.3 Emission-Channeling-Messungen von Li in ZnSe 23

7 Messungen **27**

7.1 Kernresonanzspektren 27

7.2 Zeitabhängige Messungen 31

7.3 Spektren mit geringer HF-Feldstärke 34

8 Spin-Gitter-Relaxation **39**

8.1 Dipolare Spin-Gitter-Relaxation 39

8.2 Quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation 41

8.2.1 Polarisationsabbau im Fall der quadrupolaren SLR 41

9 Sprungmodell **43**

9.1 Vorläufiges Sprungmodell 44

9.2 Erweitertes Sprungmodell 52

10 Defektmodelle und Diskussion **62**

10.1 Komplexmodell 63

10.2 Verlagerungsmodell 65

A Der optische Pumpprozess **68**

Literaturverzeichnis **71**

Kapitel 1

Einleitung

ZnSe war lange Zeit aufgrund seiner großen, direkten Bandlücke von 2.7 eV bei $T = 300$ K aussichtsreicher Kandidat für die Herstellung von Lasern und LED, die im blauen-grünen Bereich arbeiten. Während die Leistungsdaten für die realisierten Laser sehr gut sind [HAA 91a], konnte eine hinreichende Langzeitstabilität bisher nicht erreicht werden. Im kommerziellen Sektor ist ZnSe daher von GaN verdrängt worden.

Ein Grund für die Probleme mit ZnSe ist die mangelnde Effizienz in der p-Dotierung. Mittlerweile können mit den gängigen Epitaxie-Methoden, wie der MBE (Molecular Beam Epitaxy), ZnSe-Schichten hoher Qualität hergestellt werden. Während ZnSe relativ leicht mit Chlor oder Brom [KUK 94] n-dotiert werden kann, gibt es immer noch Schwierigkeiten mit der p-Dotierung. Ausreichende Dotierungen sind aber Voraussetzung für die Herstellung niederohmiger Kontakte an der jeweiligen p- und n-leitende Schicht der Halbleiterdiode.

Für N, das sich als vielversprechendes Dotierelement für die p-Dotierung durchgesetzt hat, erreicht man nur eine maximale Löcherkonzentration von 10^{18} cm^{-3}, obwohl höhere N-Konzentrationen eingebracht werden können [WAL 93, QIU 91].

Neben N galt lange Zeit Li als aussichtsreicher Kandidat für eine effektive p-Dotierung. Li wird auf einem Zn-Platz eingebaut, wo es als Akzeptor wirkt. Aber auch hier sättigt die maximale Löcherkonzentration schon bei 10^{17} cm^{-3} [HAA 90]. Bei Li wird zudem oft die thermische Stabilität auf dem Zn-Platz in Frage gestellt.

In der Literatur werden mehrere Erklärungsansätze für die begrenzte p-Dotierung von Li in ZnSe diskutiert. Am häufigsten wird die Kompensation durch eine interstitielle Li_i-Spezies begründet. Aus theoretischen Rechnungen ist ein tetraedischer Zwischengitterplatz mit Se-Umgebung der wahrscheinlichste Einbauplatz für das

interstitielle Li und hier wirkt das Li als flacher Donator [LAK 93]. In experimentellen Arbeiten wird daher die Kompensation durch ein interstitielles Li erklärt [BHA 79, NEU 82, HAA 91], wobei dieses Modell auch durch theoretische Arbeiten unterstützt wird [SAS 91]. Marshall sieht in einem Li_{Zn}-Li_i-Komplex einen Grund für die begrenzte p-Dotierung mit Li und spricht hier von Passivierung [MAR 93]. In ihren Theoriearbeiten kommen Laks und Van de Walle dagegen zu dem Schluss, dass eine zu geringe Löslichkeit von Li in ZnSe für die Probleme verantwortlich ist [LAK 93]. Chadi findet in seinen theoretischen Arbeiten, dass durch eine atomare Relaxation die elektrischen Eigenschaften des Li auf dem Zn-Platz verändert werden und sieht darin den Grund in der Begrenzung der Dotierung [CHA 89, PAR 95].

Keines dieser Modelle kann aber die offenen Fragen eindeutig beantworten. Es war daher Ziel der vorliegenden Arbeit konkrete experimentelle Hinweise in die eine oder andere Richtung zu geben. Die hier vorgestellten Untersuchungen von Li in ZnSe mittels der β-strahlungsdetektierte Kernspinresonanz (β-NMR) nach Implantation können wichtige Aspekte der mikroskopischen Eigenschaften des Dotieratoms, dessen lokale Umgebung und dessen thermisches Verhalten liefern, die von allgemeinem Interesse sind. Aus technischen Gründen implantieren wir Li in ZnSe, obwohl in der Praxis schon während des Kristallwachsens Dotieratome eingebracht werden. Nur so können zufriedenstellende Dotierungen von Halbleitern mit großer Bandlücke erreicht werden. Versuche ZnSe-Kristalle, die mit den herkömmlichen Kristallzuchtverfahren hergestellt worden sind, mittels Ionenimplantation nachträglich zu dotieren schlugen bisher fehl.

Einige Teilergebnisse dieser Arbeit sind in [ITT 00] und [KRO 01] veröffentlicht worden.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

Die hier vorgestellten Messungen sind mit der β-NMR (β-strahlungsdetektierte Kernspinresonanz), einer speziellen Variante der konventionellen NMR, durchgeführt worden. Diese wurde zum ersten Mal 1957 von Connor [CON 59] erfolgreich angewandt, um den g-Faktor von ^{8}Li zu bestimmmen. Aufgrund der Paritätsverletzung bei der schwachen Wechselwirkung [WU 57] weist die β-Zerfallsstrahlung des radioaktiven Nuklids eine räumliche Asymmetrie auf, die nachgewiesen werden kann und als Messgröße dient. Einen Überblick der Anwendung der β-NMR in der Festkörperphysik gibt Ackermann *et al.* [ACK 83], eine spezielle Übersicht der Untersuchung von Punktdefekten in Metallen und Halbleitern ist in [ITT 93], [ITT 98] und [ITT 00] gegeben. Die radioaktiven ^{8}Li-Kerne (Kernspin $I = 2$, $\tau_\beta = 1.21$ s) werden im vorliegenden Fall der an ISOLDE/CERN (s. u.) installierten Apparatur durch optisches Pumpen mittels eines Lasers kernspinpolarisiert und in die Probe implantiert. Diese befindet sich in einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$, das als Quantisierungsachse für die NMR dient. Zusätzlich kann ein hochfrequentes Magnetfeld $\vec{B}_1$ eingestrahlt werden, mit dem die Kernspinpolarisation resonant zerstört werden kann. Die nachzuweisende Kernspinpolarisation ändert sich auf Grund der Wechselwirkung der ^{8}Li-Kerne mit inneren Kristallfeldern und mit dem eingstrahlten $\vec{B}_1$-Feld.

2.1 Polarisationsnachweis

Die Winkelverteilung der asymmetrischen β-Zerfallsstrahlung eines kernspinpolarisierten Ensembles ist nach [WU 59] gegeben durch:

$$W(\alpha) = 1 + \bar{v}/c \cdot A \cdot f_1 \cdot cos\alpha \ , \tag{2.1}$$

mit

$\bar{v}$: mittlere Elektronengeschwindigkeit,
c : Lichtgeschwindigkeit,
A : Asymmetriefaktor des Zerfalls ($A = -0.33$ für ^{8}Li),
f_1 : dipolare Polarisation,
α : Winkel zwischen Polarisations- und β-Emissionsrichtung.

Die dipolare Polarisation f_1 wird definiert durch:

$$f_1 = \frac{1}{I} \sum_{m=-I}^{I} m p_m \ . \tag{2.2}$$

Wobei p_m die relativen Besetzungszahlen sind und $\sum p_m$=1 erfüllt wird. Die Differenz in der Emission parallel und antiparallel zu $\vec{B}_0$ definiert dann die Asymmetrie a_β:

$$a_\beta = \frac{W(0°) - W(180°)}{W(0°) + W(180°)} = f_1 \cdot A \cdot \bar{v}/c \ . \tag{2.3}$$

Die β-Zerfallsstrahlung wird durch zwei gegenüber stehende Szintillationszählerpaare, die sich innerhalb der Polschuhe des Magneten befinden, detektiert. Aus den Ereigniszahlen $Z(0°)$ und $Z(180°)$ ergibt sich dann die experimentelle Asymmetrie zu

$$a = \frac{Z(0°) - Z(180°)}{Z(0°) + Z(180°)} \ . \tag{2.4}$$

Wird die apparative Asymmtrie, die durch Strahllage, Zähleransprechwahrscheinlichkeit usw. beeinflusst wird, ausgeschaltet, so gilt:

$$a \sim a_\beta \sim f_1 \ . \tag{2.5}$$

Aus der Proportionalität von a zu a_β bzw. f_1 wird im Folgenden nicht mehr zwischen diesen Größen unterschieden und die Messgröße a wird einfachheitshalber als Polarisation bezeichnet.

2.2 Charakteristische Merkmale der β-NMR

Aufgrund der Implantation, des optischen Pumpprozesses und des Nachweises der β-NMR ergeben sich charakteristische Merkmale der Methode, die für die Interpretation der gewonnenen Messdaten von Bedeutung sind und hier in Kürze zusammengefasst werden sollen.

- Der optische Pumpprozess erzeugt eine relativ hohe Kernspinpolarisation von bis zu 38 % [ARN 86]. Dadurch reicht eine geringe Sondenkonzentration aus, um noch interpretierbare Messsignale zu erzielen.
- Die hohe Sondenverdünnung hat zur Folge, dass die Implantationskaskaden voneinander isoliert sind, und dass das Li-Ion in seiner eigenen Schädigungswolke zur Ruhe kommt. Die Wechselwirkung der Li-Ionen untereinander kann man ausschließen. Dies gilt auch, wie später in Kapitel 5 gezeigt wird, trotz der relativ hohen Implantationsdosis an ISOLDE.
- Aufgrund der Lebensdauer des ^{8}Li-Ions von $\tau_\beta = 1.21$ s ist die Implantationstemperatur gleich der Messtemperatur.
- Die Lebensdauer legt auch das Zeitfenster für die Wechselwirkung der Sonde mit der Umgebung fest. Relaxationszeiten, wie z.B. die T_1-Zeit, können typischerweise zwischen $0.1\times\tau_\beta$ und $10\times\tau_\beta$ beobachtet werden.
- Nur ^{8}Li-Ionen in einem diamagnetischen Ladungszustand können nachgewiesen werden. In paramagnetischen Ladungszuständen wären alle Übergangsfrequenzen aufgrund des lokalen Hyperfeinfeldes nach weit außerhalb des Nachweisfensters verschoben. Außerdem würden jegliche Fluktuationen des ungepaarten Elektronenspins zu einer sehr effizienten Depolarisierung des angekoppelten Kernspins führen.

  Dies schränkt die Anzahl der möglichen Ladungszustände der nachgewiesenen Li-Ionen auf bestimmten Gitterplätzen ein, kann also für die Interpretation der Messdaten und des zu diskutierenden Defektmodells hilfreich sein.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 β-NMR an ISOLDE

Die hier vorgestellten Messungen sind an ISOLDE (Isotope Separator On-Line) am CERN (Organisation Europeenne pour la Recherche Nucleaire) im Wesentlichen in einer Strahlzeit im Sommer 1999 unter Mitwirkung der Marburger Gruppe und der Mainzer Arbeitsgruppe von Prof. R. Neugart durchgeführt worden.

In einem Linearbeschleuniger und einer nachgeschalteten Einheit von vier Synchrotrons (PS-Booster) werden Protonen auf 1 GeV beschleunigt und können in das Protonen-Synchrotron (PS) eingespeist werden. Die Protonen werden in Pulsen angeboten, wobei ein sogenannter Supercycle aus 12 Protonen-Pulsen mit 3.2×10^{13} Protonen [KUG 92] besteht. Das PS kann aber nicht alle Pulse verarbeiten, deshalb werden eine bestimmte Anzahl von Pulsen pro Supercycle an ISOLDE abgegeben. Dort treffen die hochenergetischen Protonen ein Produktionstarget. Dieses kann je nach gewünschtem Ionenstrahl flüssiges Metall (Zinn), Oxid (Kalciumoxid), Karbid (Urankarbid) oder eine Metall-Folie sein. In unserem Fall der Lithium-Produktion ist es eine Ta-Folie. Durch Spallation, Spaltung und Fragmentation entstehen ein Reihe von radioaktiven Isotopen, die durch thermische Diffusion das Target verlassen können. Sie werden dann entweder durch ein Plasma oder an einer heißen Oberfläche, hier an einer heißen Wolfram-Oberfläche, ionisiert. Die Ionisation ist auf ein bestimmtes chemisches Element optimiert, so dass hier schon eine Vortrennung nach chemischen Elementen erfolgt [FOR 94]. Eine Extraktionselektrode beschleunigt dann die positiven Ionen auf 60 keV. Diese werden dann in einem Massenseparator GPS (General Purpose Separator) nach ihren unterschiedlichen Isotopenmassen getrennt. Das Auflösungsvermögen des GPS beträgt $\Delta m/m = 3000$ [JON 93].

Es können durch eine spezielle Verteilereinheit drei Isotopenstrahlen mit einer Abweichung von ±15% von der Zentralmasse gleichzeitig an unterschiedliche Experimente weitergeleitet werden. Die Li-Ionen gelangen dann durch das Strahlführungssystem bis kurz vor das β-NMR-Experiment. In einer mit Na- oder Cs-Dampf (T=300^o C) beladenen Ladungsaustauschzelle werden die Ionen durch Stöße mit den Dampfionen neutralisiert. Jetzt wird der Li-Atomstrahl von einem Laserstrahl kollinear überlagert. Gleichzeitig wird ein longitudinales Magnetfeld ($\vec{B}_{Führ} = 4$ G) durchlaufen, das für die Polarisationserzeugung von Bedeutung ist. Durch die Absorption von zirkularpolarisiertem Licht (σ^+-Licht) wird das Valenzelektron $2s\ ^2S_{1/2}$ in den Zustand $2p\ ^2P_{1/2}$ angeregt, wobei gleichzeitig auch das Drehmoment absorbiert wird. Eine Elektronenhüllenpolarisation kann sich aufbauen, die durch die Hyperfeinwechselwirkung auf den Kern übertragen werden kann. Der Prozess des optischen Pumpens wird genauer im Anhang A beschrieben. Dann treten die Atome in das statische, transversale Magnetfeld $\vec{B}_0$(1-5 kG) des NMR-Magneten ein und werden in die Probe implantiert. Die Kernspinpolarisation wird aufgrund der Überlagerung des Führfeldes mit dem statischen Feld $\vec{B}_0$ aus der longitudinalen Richtung in die transversale Richtung gedreht. Das statische Magnetfeld dient als Quantisierungsachse für die NMR.

Innerhalb der Polschuhe des Experimentmagneten befinden sich jeweils ein Paar Szintillationszähler, die über ein Koinzidenzverfahren die β-Strahlung nachweisen. Die Probe, Probengröße 10×10 mm, wird von einer Spule umgeben, die senkrecht zum äußeren statischen Magnetfeld ein hochfrequentes Magnetfeld $\vec{B}_1$ einstrahlen kann. Die dadurch induzierten Übergänge zwischen den m_I-Niveaus des Li-Kerns zerstören die Polarisation und bewirken eine Änderung der β-Strahlcharakteristik.

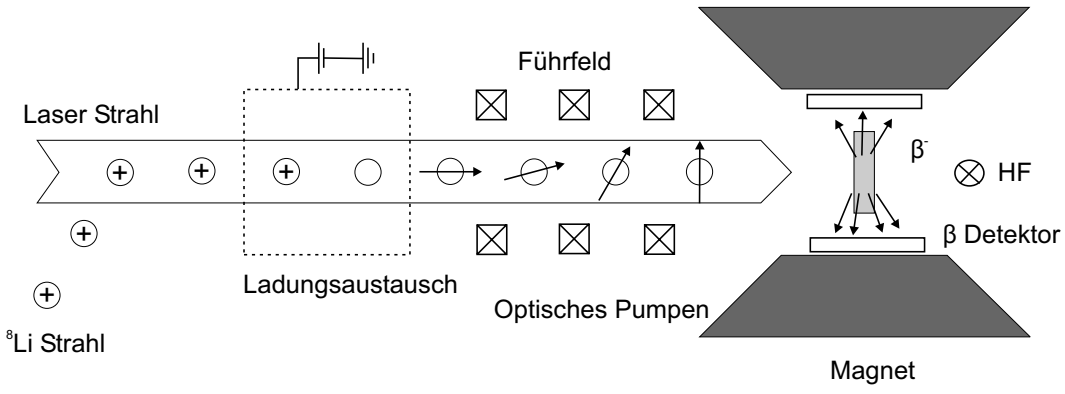

Abbildung 3.1: *Experimenteller Versuchsaufbau an ISOLDE.*

Der NMR-Magnet, die Probenkammer und der Kryostat sind von Marburger Seite aufgebaut und in Betrieb genommen worden, während der Strahlplatz, das System zum β-Nachweis, die Messelektronik, das Lasersystem und die Datenaufnahme von der Mainzer Arbeitsgruppe bereit gestellt worden sind.

Der verwendete Laser war ein CW-Ringlaser der Firma Coherent, der verwendete Farbstoff war vom Typ DCM. Der Ringlaser wurde von einem Argon-Ionenlaser (Coherent Innova 400) auf einer Wellenlänge von 488 nm mit einer Leistung von ca. 6 W gepumpt. ZnSe ist für die eingestrahlte Wellenlänge von 668.297 nm optisch durchlässig [BER 97]. Nach [AVE 61] liegt der Absorptionskoeffizient bei einer Energie unterhalb der Bandlücke von $E_g = 2.67$ eV weit unterhalb eins. Berger gibt für die Wellenlänge von 1300 nm einen Wert von 5×10^{-3} cm^{-1} an, sodass bei einer Probendicke von 1 mm nur 5×10^{-6} % der eingestrahlten Laserlintensität absorbiert wird. Somit kann eine Temperaturerhöhung im implantierten Volumen aufgrund der Laserstrahlung ausgeschlossen werden. Direkte Band-Band-Anregung ist mit der eingestrahlten Wellenlänge (668.297 nm = 1.86 eV) nicht möglich, aber Umladungen von Defektniveaus, die in der Bandlücke liegen, müssen eventuell in Betracht gezogen werden.

3.1.1 Probenkammer

Die Probenkammer und deren Eigenschaften werden ausführlich in [WAG 99] beschrieben. Hier sollen nur kurz die relevanten Verbesserungen an der Kammer und am Probenträger gegenüber der älteren Version beschrieben werden. Die bei [WAG 99] beschriebene kupferne Probenträgerhalterung, auf dem die Probenträger und auf der Rückseite die mit den Probenträgern verbundenen Zahnrädern zur Drehung der Proben montiert waren, wurde durch eine VA-Stahlhalterung ersetzt. Die kupferne Probenträgerhalterung verlor bei hohen Temperaturen ihre Steifigkeit, wodurch die Drehmechanik versagte. Seitlich in die Probenträgerhalterung wurde eine Nut gefräßt, in die ein Heizleiterdraht eingelegt wurde. So konnte mit dieser Heizung und einem zusätzlichen Heizdraht, der die Probe spulenförmig umgibt, Temperaturen von bis zu 800 K erreicht werden.

Die Temperaturmessung wurde über Thermoelemente, die an den Probenträger (Kupfer) gepresst wurden, realisiert. Man misst also die Temperatur nicht direkt an der Probenoberfläche. Nach der Strahlzeit wurde ein Temperatureichung durchgeführt. Die Temperaturmessung unterlag größeren Schwankungen. Diese waren abhängig von der Betriebsart der Spulenheizung, vom speziellen Einbau aller beweglichen Teile und insbesondere auch dem Einbau der Thermoelemente. Die während der Strahlzeit gemessenen Temperaturen wurden korrigiert und ein möglicher Fehler in der Temperaturangabe von $\pm$ 5 K muss berücksichtigt werden.

3.2 ZnSe-Proben

Die von uns verwendeten Proben sind ZnSe-Einkristalle der Firma Crystal, die aus der Gasphase gezüchtet worden sind. Sie sind nominell undotiert. Der spezifische Widerstand wird mit 10^8 Ω angegeben und die Versetzungsdichte mit 2×10^5 pro cm^2. Die quadratischen Proben haben einen Durchmesser von 10×10 mm^2 und eine Dicke von ca. 1 mm. Eine genaue Charakterisierung der verwendeten ZnSe-Proben, die experimentell von der Arbeitsgruppe W. Stolz und von der Arbeitsgruppe A. Schaper durchgeführt worden ist, wird in [WEL 96] gegeben.

Die Proben wurden vor den Messungen mit Chromsäure geätzt (CrO_3: H_2O : Cl = 1:1:1 Gewichtsanteile). Es wurde eine Schicht von ca. 30 μm abgetragen. Dies ist notwendig, weil die vom Werk gelieferten polierten Proben zwar optisch eine glatte Oberfläche zeigen, aber unter dem Elektronenmikroskop einen Polierschaden aufweisen. Das abgetragene Material wird beim Polieren gleichmäßig verschmiert, sodass die oberste Schicht polykristallin ist. Mit energiedispersiver Röntgenanalyse ist auch ein erhöhter Gehalt an Kohlenstoff, vermutlich Reste der Diamantschleifpaste, nachgewiesen worden [WEL 96].

Für das System Li in ZnSe ist gerade auch der hohe Temperaturbereich von besonderem Interesse, den wir in unseren Messungen genauer untersuchen wollen. Jedoch haben Chen et al. gezeigt, dass schon bei 600 ^{o}C während "Rapid Thermal Annealing" (RTA) Zn-Leerstellen von der Oberfläche ins Kristallinnere diffundieren, was bedeutet, dass Zn von der Oberfläche abgedampft ist [CHE 96]. Um ein Zersetzen der Oberfläche bei hohen Temperaturen zu verhindern wurde die Probe mit Si_3N_4, ca. 20 nm, von der Fa. Sacher, Marburg, beschichtet. Die genaue Si_3N_4-Schichtdicke mit Hilfe der Röntgenstrahlen-Reflektometrie zu bestimmen, war aufgrund der unebenen Kristalloberfläche nicht möglich.

3.2.1 Probenhalterung

Versuche, die Proben mit Indium auf den Probenhalter zu kleben, waren nicht erfolgreich. Zum einem haben sich die Proben schon während des Klebens mit geschmolzenem Indium (Schmelztemperatur = 156 ^{o}C) leicht verfärbt. Die genaue Ursache für diesen Farbwechsel ist nicht bekannt, es könnte sich jedoch um Bildung von Defekten oder Ausscheidungen handeln. Der Hauptgrund für das Scheitern waren aber Messungen bei hohen Temperaturen, ca. 500 K, bei denen das Indium in den Kristall eindiffundiert ist und den Kristall vollständig durchsetzt hat.

Die Proben wurden dann mit einem Keramik-Kleber auf MgO-Basis (Politec, Cotronics 906) aufgeklebt. Dieser Kleber weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit von

5.72 $\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ auf, durch die der thermische Kontakt verbessert werden konnte. Außerdem besitzt er einen geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $12.6 \times 10^{-6}\mathrm{K^{-1}}$, so dass thermische Verspannungen zwischen Probe und Probenträger reduziert wurden.

Wenn es nicht anders angegeben wird, ist die Probe mit der $\langle 110 \rangle$-Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld orientiert. Alle gezeigten Messungen sind an ein und derselben ZnSe-Probe durchgeführt worden.

Kapitel 4

NMR-Grundlagen

Mit Hilfe der β-NMR kann die lokale Umgebung der Sonde untersucht werden und eine Unterscheidung zwischen kubischer und nichtkubischer Symmetrie des Einbauplatzes ist möglich. Hierzu wird die β-Asymmetrie in Abhängigkeit der Frequenz des eingestrahlten $\vec{B}_1$-Feldes vermessen. Aus Form, Tiefe, Breite und Lage der gemessenen Resonanzlinien ist in günstigen Fällen schließlich eine Identifizierung des Einbauplatzes möglich. ZnSe bildet einen Kristall mit Zinkblendestruktur, bei dem zwei fcc-Gitter der jeweiligen Atomsorte um 1/4 der Raumdiagonale entlang dieser verschoben sind. Für ^{8}Li gibt es in ZnSe vier Einbauplätze mit kubischer Symmetrie: Die zwei substitutionellen Plätze auf dem Zn- bzw. Se-Untergitter und die beiden tetraedischen Zwischengitterplätze mit Zn- bzw. Se-Umgebung, siehe Abb. 4.1.

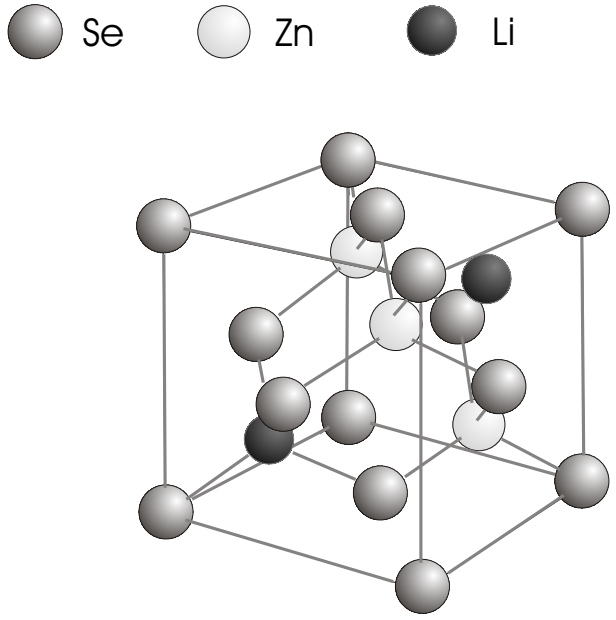

Abbildung 4.1: *Mögliche kubische Einbauplätze von Li in ZnSe. Aus Gründen der Übersicht sind die beiden entsprechenden Plätze auf dem anderen Untergitter weggelassen.*

4.1 Resonanzfrequenzen und Energieniveaus

Die Wechselwirkung einer Sonde mit Kernspin $I \geq 1$ mit einem äußeren Magnetfeld $\vec{B_0}$, mit einem eingestrahlten hochfrequenten Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$ und mit vom Wirtsfestkörper verursachten inneren elektrischen und magnetischen Feldern kann durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q, \tag{4.1}$$

mit

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_N g_I \vec{I}\vec{B}, \tag{4.2}$$

$$\vec{B} = B_0\vec{e}_z + 2B_1\vec{e}_x cos\omega t \tag{4.3}$$

und

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)]. \tag{4.4}$$

Es bezeichnen:

g_I:	Kern-g-Faktor der Sonde,
μ_N:	Kernmagneton,
B_0:	äußeres Magnetfeld,
B_1:	Magnetfeldkomponente des HF-Feldes,
eq:	Komponente des Feldgradienttensors am Kernort in Richtung der größten Hauptachse in kartesischen Koordinaten: $eq = V_{ZZ}$,
η:	Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten (EFG), definiertdurch $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$,
Q:	Kernquadrupolmoment,
I_Z:	Z-Komponente des Kernspins,
$I_\pm$:	$I_X \pm I_Z$.

Das bestimmende Koordinatensystem in Gl. 4.4 ist das Hauptachensystem des einzelnen Feldgradiententensors. Da in realen Systemen verschiedene, unterschiedlich orientierte EFG-Tensoren vorkommen, muss $\mathcal{H}_Q$ in ein gemeinsames Koordinatensystem transformiert werden. Dieses kann man z.B. so wählen, dass $\vec{B}_0 \| \vec{e}_z$ gilt. Außerdem wird ein rotationssymemtrischer EFG-Tensor vorausgesetzt, sodass $\eta = 0$ gewählt werden kann. Daraus folgt für den Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{Q_0}$:

$$\mathcal{H}_{Q_0} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1}\left[\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3I_z^2 - I(I+1)) \qquad \text{1.Ord.}\right.$$
$$+\frac{3}{4}\sin\theta\cos\theta[(I_zI_+ + I_+I_z)e^{-i\varphi} + (I_zI_- + I_-I_z)e^{i\varphi}] \qquad \text{2.Ord.}$$
$$\left.+\frac{3}{4}\sin^2\theta(I_+^2e^{-2i\varphi} + I_-^2e^{2i\varphi})\right] \qquad \text{2.Ord.} \qquad (4.5)$$

mit

θ: Winkel zwischen größter Hauptachse des EFG und Magnetfeld,
φ: Winkel zwischen der Projektion der Magnetfeldrichtung in die xy-Ebene und der x-Achse in EFG-Koordinaten,
e^2qQ/h: Quadrupolkopplungskonstante (QKK) des Defekts.

Der Winkel φ spielt im Falle nur einer einzigen Defektorientierung keine Rolle mehr, weil V_{XX} und V_{YY} keine ausgezeichneten Achsen mehr sind und kann deshalb frei gewählt werden. Gibt es mehrere Defektorientierungen, so kann der Winkel φ nur für eine Defektorientierung frei gewählt werden, z.B. $\varphi = 0$, für die anderen Defektorientierungen ist dies nicht mehr möglich. Die Winkel für die anderen Defektorientierungen ergeben sich zwingend aus der vorher getroffenen Konvention. Für die energetische Lage der m-Niveaus ergibt sich ohne Hochfrequenzfeld in erster Ordnung Störungstheorie folgender Ausdruck:

$$E_m(\theta,\phi) = -\mu_N g_I m B + \frac{3}{8}\frac{e^2qQ}{I(2I-1)}(3\cos^2\theta - 1). \qquad (4.6)$$

Herrscht am Kernort kein EFG, die Sonde befindet sich also in einer kubischen Umgebung, vereinfacht sich Gleichung 4.6 zu:

$$E_m = -g_I\mu_N m B. \qquad (4.7)$$

Dann führt die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld zur reinen äquidistanten Zeeman-Aufspaltung der m-Niveaus. Alle Übergänge treten gemäß der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ bei der Larmorfrequenz ν_L auf:

$$\nu_L = g_I\mu_N B/h. \qquad (4.8)$$

Eine Quadrupolwechselwirkung (QWW) aufgrund eines am Kernort vorherrschenden EFG führt dagegen zu einer Verschiebung der m-Niveaus. Die m-Niveaus spalten jetzt nicht mehr äquidistant auf. Es treten neben der Larmorresonanz neue Resonanzlinien auf. Die Verschiebung $\Delta\nu_m$ der Quadrupolresonanz gegenüber der Larmorresonanz beträgt:

$$\Delta\nu_m = -\frac{3}{2}\frac{e^2qQ/h}{4I(2I-1)}(3\cos^2\theta - 1)(2m-1). \tag{4.9}$$

Die Aufspaltung für den reinen Zeeman-Fall und für den Fall einer QWW ist in Abb. 4.2 gezeigt. Für $I = 2$ treten im letzteren Fall anstelle der Larmorresonanz vier neue Übergangsfrequenzen auf. Sie liegen auf der Frequenskala links, ν_{Q1l} und ν_{Q2l}, bzw. rechts, ν_{Q1r} und ν_{Q2r}, neben der Larmorresonanz.

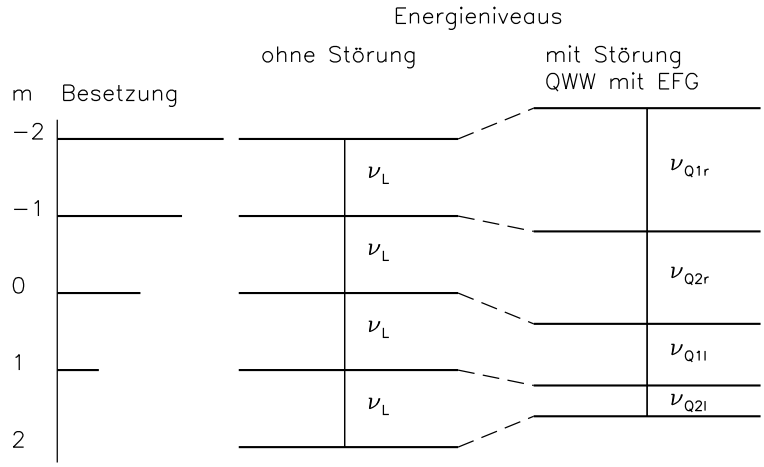

Abbildung 4.2: *Aufspaltung der m-Niveaus in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes, links, und in Anwesenheit einer zusätzlichen Störung, z.B. eines EFG, rechts. Ganz links ist für jedes m-Niveau das Besetzungsverhältnis, hier eine lineare Besetzung, angegeben. Diese wird in der theoretischen Beschreibung der gemessenen Spektren vorausgesetzt.*

Die aufgespaltenen m-Niveaus sind auf Grund des Polarisationsprozesses unterschiedlich stark besetzt. In Abb. 4.2 ist eine lineare Besetzung angegeben. Diese Besetzung kann nicht gezielt eingestellt werden. Die Annahme einer Vektorpolarisation wird im Kap. 8 begründet. Sie geht in die theoretische Beschreibung der gemessenen Spektren ein. Eine andere Besetzung, z.B. eine quadratische, würde zu anderen Ergebnissen führen.

Für den Fall der quadrupolaren Spin-Gitter-Relaxation ist es zwingend, die Terme aller Ordnungen zu berücksichtigen. Im Fall der Reorientierung eines Defektes ändern sich nach Definition die Winkelterme der QWW. Diese führt zum

einen aufgrund der Diagonalterme des Hamiltonoperators zu einer Verschiebung der Energieniveaus. Zum anderen führt dies zu Fluktuationen der Nebendiagonalterme des Hamiltonoperators, also zu Depolarisation. Dies entspricht einer Relaxation. In 1. Ordnung ist dieser Fall nicht behandelbar. So können z.B. für $\vec{B}_0 \| \langle 100 \rangle$ und $V_{zz} \| \langle 111 \rangle$ alle Terme 1. Ordnung identisch sein und trotzdem Relaxation stattfinden. Die Praxis zeigt, dass auch noch die Terme der 2. Ordnung Einfluss auf das Relaxationsverhalten haben. In [STÖ 91] und [ITT 01] wird der Dichtematrixformalismus, mit dem die gemessenen Spektren theoretisch beschrieben werden, genauer vorgestellt. Dieser erlaubt es dann die Relaxation und den Einfluss der Hochfrequenz gleichzeitig zu behandeln.

Neben Einquantenübergängen treten in einem Quadrupolspektrum auch Mehrquantenübergänge auf, vorausgesetzt die Stärke des eingestrahlten B_{1rot}-Feldes ist stark genug. Bei einem Mehrquantenübergang (n=2,3,4,...) werden zwischen Niveau m und $m \pm n$ kurzzeitig $n-1$ virtuelle Zwischenniveaus besetzt, über die dann eine Absorption von n-Quanten aus dem eingestrahlten HF-Feld erfolgt, siehe Abb. 4.3.

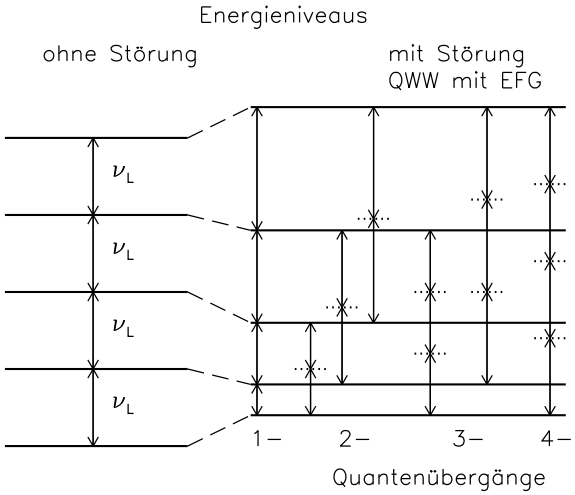

Abbildung 4.3: *Bei hinreichender HF-Amplitude können auch Mehrquantenübergänge angeregt werden. Hierbei werden kurzzeitig virtuelle Niveaus zwischen den eigentlichen Energieniveaus besetzt, über die eine Absorption von Quanten aus dem eingestrahlten HF-Feld erfolgt.*

In Abb. 4.4 ist die Lage der Resonanzlinien der entsprechenden Mehrquantenübergänge auf der Frequenzachse bezüglich der Larmorfrequenz gezeigt.

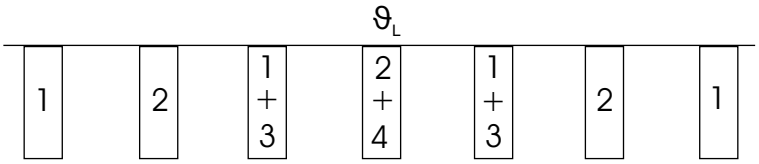

Abbildung 4.4: *Lage der Resonanzlinien der entsprechenden Mehrquantenübergänge bezüglich der Larmorfrequenz. Neben den Einquantenübergängen werden auch Mehrquanteübergänge angeregt. Die Lage der entsprechenden Resonanzlinien bezüglich der Larmorfrequenz ergibt sich aus der Lage der virtuellen Niveaus aus Abb. 4.3.*

Ist die Quadrupolfrequenz bekannt, ist die relative Breite der Mehrquantenübergänge nach [DUB 77] proportional zu:

$$\frac{\omega_1^{2n}}{\omega_q^{2n-2}} \ , \tag{4.10}$$

mit $\omega_1 = g_I \mu_N B_1/\hbar$ und $\omega_q = e^2 qQ/4I(2I-1)\hbar$.

Aufgrund von Gl. 4.10 treten die Mehrquantenübergänge bei einer hinreichenden HF-Amplitude als scharfe, schmale Resonanzlinien in einem Spektrum auf, sofern die Frequenzauflösung fein genug ist.

4.2 Besetzungsverhältnis der m-Niveaus

In der Interpretation der Messungen wird von einer linearen Besetzung der m-Niveaus, wie sie in Abb. 4.2 dargestellt ist, ausgegangen, bzw. von einer leichten Abweichung dieser Besetzung. Man spricht hier von einer Vektorpolarisation.

Obwohl diese Vektorpolarisation für den optischen Pumpprozess eher ungewöhnlich ist, wurde diese in Experimenten der Mainzer Arbeitsgruppe schon häufiger nachgewiesen. Die genaue Besetzung der m-Niveaus ist nicht vorhersagbar. Sie hängt von verschiedenen Faktoren des Pumpprozesses, die im Anhang A dargelegt werden, ab. Sie kann jedoch aus einer Referenzmessung von Li in $LiNbO_3$, die in Abb. 4.5 gezeigt ist, abgeleitet werden. Im Spektrum werden aufgrund der erhöhten HF-Einstrahlung auch Mehrquantenübergänge sichtbar. Durch Verbreiterungen, die nicht eindeutig geklärt sind, sind die einzelnen Resonanzen der entsprechenden Übergänge nicht alle aufgelöst. In Abb. 4.6 ist eine Simulation eines Spektrums mit gerade ausreichender HF-Feldstärke dargestellt. Hier sind die einzelnen Resonanzen der Mehrquantenübergänge deutlich sichtbar.

In Abb. 4.5 oben ist eine Simulation mit relativ hoher HF-Amplitude von

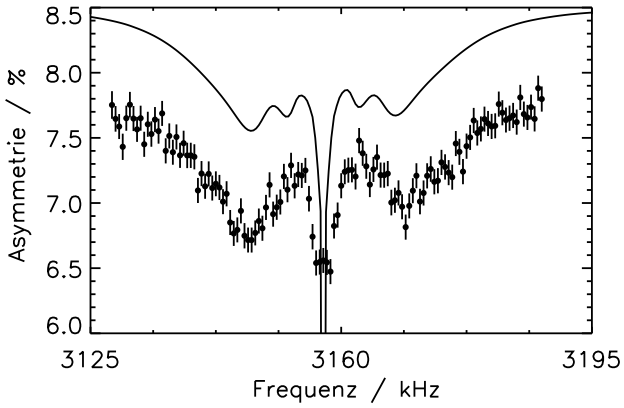

Abbildung 4.5: *Referenzmessung von ^8Li in $LiNbO_3$ (unten). B_0 beträgt 3 kG. Oben ist eine berechnete Kurve dargestellt, die übersichtshalber auf der y-Achse nach oben verschoben worden ist. Hier wurde eine QKK von 43 kHz [ACK 74], eine Linienverbreiterung und eine lineare Polarisation vorausgesetzt.*

B_{1rot} = 3.2 G gezeigt. Im Experiment betrug die HF-Amplitude B_{1rot} = 1 G. Diese Simualtion kommt dem gemessenen Spektrum schon ziemlich nahe. Die breiten Resonanzen, links und rechts neben der Zentrallinie, können 2-Quanten-Übergängen zugeordnet werden. In dieser Simulation ist eine nahezu lineare Polarisation mit Besetzungsverhältnissen von 0.0 : 0.1 : 0.21 : 0.3 : 0.39 für die 5 m-Niveaus vorausgesetzt worden. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde in allen folgenden Simulationen eine reine Vektorpolarisation angesetzt.

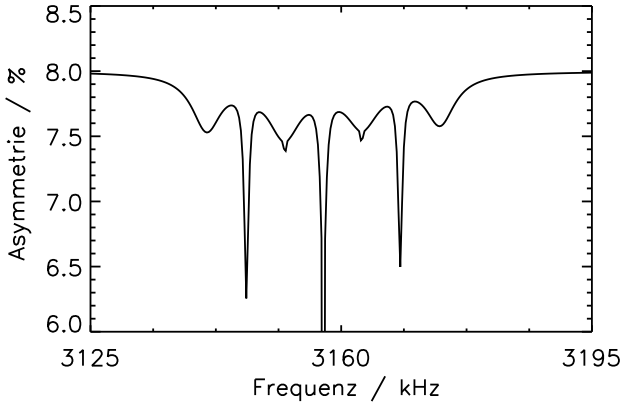

Abbildung 4.6: *Berechnete Kurve von ^8Li in $LiNbO_3$. Hier wurde eine QKK von 43 kHz [ACK 74] und eine lineare Polarisation vorausgesetzt. Die gewählte HF-Feldstärke beträgt B_{1rot} = 2 G. Alle Resonanzen der entsprechenden Mehrquantenübergänge sind aufgelöst (s. auch Abb. 4.4).*

Kapitel 5

Implantationsschaden

Bei unseren Experimenten an den Beschleunigern am Berliner Hahn-Meitner-Institut und am Strahlenzentrum Gießen werden über eine Kernreaktion und anschließender Rückstoßselektion kernspinpolarisierte Sonden erzeugt und implantiert. Bei dieser Variante ist die Implantationsdosis relativ gering. Sie liegt für die Sonde ^{12}N bei 5×10^5 cm^{-3} [MAR 97] und für die Sonde ^{12}B maximal bei 2×10^8 cm^{-3} [FÜL 01]. Eine Besonderheit der Messungen an ISOLDE ist dagegen die, verglichen mit diesen β-NMR-Experimenten, erhöhte Implantationsdosis, die bei 4×10^{10} cm^{-3} liegt.

Hier stellt sich die Frage, ob sich im Implantationsvolumen ein gleichmäßig geschädigter Bereich einstellt, oder ob es voneinander isolierte Defektkaskaden und Schädigungswolken gibt. Im Falle der isolierten Schädigungswolken ist die auf ein kleines Volumen begrenzte Defektkonzentration für die Interpretation der Messungen von Bedeutung. Muss man jedoch von einem gleichmäßig geschädigten Bereich ausgehen, dann stehen Defekte in größerer Zahl in der Nähe des implantierten Li zur Verfügung. Beide Möglichkeiten spielen bei der Diskussion des Defektmodells eine Rolle. Eine einfache Abschätzung soll zeigen, dass die Defektkaskaden voneinander isoliert sind.

In unserem Experiment sind ^{8}Li-Ionen mit einer Energie von 60 keV implantiert worden. Mit Hilfe des Simulationsprogramms TRIM [BIE 80] ist eine Implantationstiefe von maximal 0.5 μm berechnet worden, wobei ein breites Maximum bei 0.3 μm erscheint.

Für die Beantwortung der oben erörterten Fragestellung wird eine Abschätzung, die Marbach für das System N in ZnSe gemacht hat, hinzugezogen [MAR 97]. Marbach hat den Implantationsprozess von N in ZnSe mit dem Simulationsprogramm TRIM [BIE 80] und mit einer neueren Version SRIM [ZIE 97] berechnet.

Die Implantationsenergie betrug 400 keV, wobei die im Vergleich zu den oben genannten 50 keV höhere Implantationsernergie nur auf die Reichweite, aber nicht auf den im Folgenden dargestellten Sachverhalt Einfluss hat. Gemäß dieser Simulation kommt das N-Ion nach der Implantation am Rande einer Schädigungswolke mit erhöhter Leerstellenkonzentration zur Ruhe. Die ersten Stöße folgen einer gerichteten Bewegung, sodass nur ein enger Schlauch geschädigten Materials zurück bleibt. Erst in den letzten Stößen erfährt die Bewegung des N große Ablenkwinkel, sodass eine Kugel geschädigten Materials entsteht. Der Radius dieser Schädigungswolke wurde dann aus den Simulationsergebnissen mit 15 nm abgeschätzt. Für den Fall des Li in ZnSe wird in grober Näherung der gleiche Radius der Schädigungswolke herangezogen. Die wenigen Defekte im langen "Implantationsschlauch", entlang des Implantationsweges, sind hinreichend weit von der Endposition des Li-Ions entfernt, sodass diese nicht berücksichtigt werden müssen. Eine Wechselwirkung dieser Defekte mit dem Li-Ion kann ausgeschlossen werden. Für die Leerstellenkonzentration in der Schädigungswolke gibt Marbach einen Wert von $1.5 - 4 \times 10^{-5}$ an. Dieser Wert entspricht ca. 11 Leerstellen in einer Schädigungswolke.

Füllgrabe hat die relative Leerstellenkonzentration in einer isolierten Schädigungswolke für das System B in Cu experimentell zu 10^{-4} bestimmt [FÜL 01]. Dieser Wert ist um einen Faktor 10 größer als der oben simulierte Wert, wobei die Gleichsetzung der Resultate für das Metall Cu mit denen für den Halbleiter ZnSe nur eingeschränkt möglich ist.

Im Folgenden soll die Konzentration dieser Schädigungswolken im implantierten Volumen und damit ihr Abstand untereinander abgeschätzt werden. Auf Grund des Implantationsflusses von 1.7×10^6 $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$ und des Implantationsvolumens von 6.3×10^{-6} $\mathrm{cm^3}$ erhält man eine Konzentration für die Implantationsereignisse von 4×10^{10} $\mathrm{cm^{-3}}$. Über einen Zeitraum von 72 Stunden ergibt das eine Konzentration von 9.0×10^{15} $\mathrm{cm^{-3}}$. Dieser Wert multipliziert mit dem Volumen einer Schädigungskugel ergibt das geschädigte Volumen im gesamten implantierten Kristallvolumen in Prozent. Man erhält einen Wert von 15 %. Der Abstand zweier Schädigungswolken beträgt daher im Mittel ca. 94 nm. Für die Sprünge eines Defektes um die nächste Schädigungswolke zu erreichen wird eine ungerichtete Bewegung angnommen und es gilt folgende Beziehung:

$$\bar{d} = \sqrt{n} d_{NN} \tag{5.1}$$

mit $\bar{d}$: mittlerer zurückgelegter Weg,
n: Anzahl der Sprünge,
d_{NN}: nächster Nachbarabstand.

Es müssen mit den oben genannten Parametern ca. 5.5×10^4 Sprünge eines Defektes erfolgen, um die nächste Schädigungswolken zu erreichen. Zum Vergleich: für das interstitielle Li mit einer Wanderungsenergie von 0.5 eV [LAK 93a] ist diese Sprungrate schon bei Raumtemperatur erreicht, für die Zn-Leerstelle mit einer Wanderungsenergie von 1.26 eV [RON 96] dagegen erst ab ca. 770 K.

Die obige Abschätzung gilt nur für den Fall, dass die Schädigungswolken über eine Zeitdauer von 72 h stabil sind. In der Realität wird der Strahlenschaden mit der Zeit ausheilen, zumal wenn während der 72 h Messzeit einmal bis 680 K hochgeheizt worden ist. Für das interstitielle Zn ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von 0.6-0.8 eV [RON 96] bekannt. Daher kann folgende Abschätzung für das Zn-Untergitter bei $T = 300$ K gemacht werden, die zeigen soll, wie die erzeugten Leerstellen und interstitiellen Zn-Atome mit der Zeit rekombinieren. Es soll jetzt die Generationsrate mit der Rekombinationsrate verglichen werden. Für die Generationsrate g gilt folgendes:

$$g = N_V \cdot \phi_{Li}, \tag{5.2}$$

mit N_V : erzeugte Leerstellen pro Li-Ion,
ϕ_{Li} : Implantionsrate der Li-Ionen im Implantationsvolumen.

Für die Rekombinationsrate r kann folgender Ansatz gemacht werden:

$$r = w_I \cdot c_V, \tag{5.3}$$

mit w_I : Sprungrate der interstitiellen Li-Ionen,
c_V : Leerstellenkonzentration.

Im Gleichgewicht sollte die Leerstellenkonzentration zeitlich konstant sein, sodass gilt:

$$\dot{c}_V = g - r = 0 \ . \tag{5.4}$$

Daraus folgt für die mittlere Leerstellenkonzentration $\bar{c}_V$ im Gleichgewicht:

$$\bar{c}_V = g/r \approx 2.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}.$$

Der abgeschätzte Wert von $2.2 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ Zn-Leerstellen ist vernachlässigbar klein. Dies entspricht einer relativen Leerstellenkonzentration von 10^{-11}. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass diese Abschätzung nur für eine homogene Leerstellenverteilung gilt. Sie gibt aber ein Gefühl dafür, wie der Strahlenschaden aufgrund der Rekombination schon bei Raumtemperatur stark vermindert wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass wir isolierte Schädigungswolken voraussetzen können. Diese liegen jedoch so dicht beieinander, dass sie für Defekte untereinander mit ausreichend vielen Sprünge erreichbar sind.

Kapitel 6

Li und intrinsische Defekte in ZnSe

6.1 Li in ZnSe

Li wird unter stöchometrischen Wachstumsbedingungen auf einem Zn-Platz in ZnSe eingebaut. Hier kommen Theorie und Experiment zu einem übereinstimmenden Ergebnis. Auf diesem Platz wirkt das Li als flacher Akzeptor. Das Umladeniveau (0/-) liegt 114 meV über dem Valenzbandmaximum [MER 73]. Wird Li ins Zwischengitter eingebaut, dann ist es der Tetraeder-Platz mit Se-Umgebung, wo es als Donator wirkt. Hier liegt das Umladeniveau (0/+) 17 meV unter dem Leitungsbandminimum [NEU 88]. Hinsichtlich der Begrenzung in der effektiven p-Dotierung bei höheren Li-Konzentrationen ist noch kein einheitliches Bild zu sehen. Hier werden verschiedene Modelle, die zur Kompensation, Passivierung oder ähnlichen Mechanismen führen, in der Literatur vorgetellt.

Marshall zeigt in seinen elektrischen AC-Messungen [MAR 93], dass Li_i und Li_{Zn} einen Komplex bilden, der ladungsneutral ist und somit passivierend wirkt. Diese Annahme der Komplexbildung wird dadurch unterstützt, dass in PL-Spektren kein donatorgebundenes Exziton gesehen wird, was bei einem isolierten Li_i der Fall sein müsste. Die Dissoziationsenergie für den Komplex wird mit 0.68 eV angegeben [MAR 93].

In ihren Theoriearbeiten zeigen Laks und Van de Walle [LAK 92, LAK 93], dass die effektive p-Dotierung durch eine begrenzte Löslichkeit des Li auf dem Zn-Platz eingeschränkt wird. Sie bestimmen in ihren Rechnungen den Einfluss des chemischen Potentials auf die Löslichkeit. Gleichzeitig zeigen sie, dass die Konzentration der "native defects" zu gering ist, um die Einschränkungen in der

p-Dotierung zu erklären. Dies kann sich jedoch bei Implantations-Experimenten, bei denen eine erhöhte Defektdichte erzeugt wird, ändern.

Garcia und Nothrup kommen in ihrer Theoriearbeit [GAR 95] zu dem Schluss, dass das Dotieratom einen Komplex mit intrinsischen Defekten bildet. Hier kommen die Se-Leerstelle und das interstitielle Zn in Frage. Li ist auf dem Zn-Platz ein negativ geladener Akzeptor, während die Se-Leerstelle und das interstitielle Zn positv geladen sind (siehe weiter unten). Es besteht also eine Coloumb-Anziehung zwischen den beiden Komplexpartnern. Die Bildungsenergie intrinsischer Defekte wird durch Ladungsträger der Dotieratome verringert, dadurch spielen sie auch für die Defektbildung eine wichtige Rolle.

6.2 Intrinsische Defekte

Während elektrisch aktive Verunreinigungen, die während des Kristallwachstums in den Kristall miteingebaut werden, aufgrund ihrer geringen Konzentration keine Rolle spielen, müssen intrinsische Defekte berücksichtigt werden. Sie stehen nach dem Implantationsprozess in genügender Anzahl zur Verfügung, sodass eine Wechselwirkung mit dem Li nicht ausgeschlossen werden kann. Es gibt sechs verschiedene intrinsische Defekte in ZnSe: Die Zn- und Se-Leerstellen auf dem jeweiligen Untergitter, die Zn- und Se-Zwischengitteratome und die Antistrukturdefekte. Bei letzteren sitzt jeweils ein Atom der anderen Sorten auf einem regulären Gitterplatz. Antistrukturdefekte sind in II-VI Halbleitern noch nicht nachgewiesen worden und sollen im Weiteren nicht mehr berücksichtigt werden. Außerdem können sich die intrinsischen Defekte auch zu Frenkelpaaren oder zu größeren Komplexen zusammenschließen. Laks [LAK 92] gibt für die Konzentretation dieser Defekte einen Wert von $< 10^{10}$ cm^{-3} an, so dass diese die Kompensation nicht erklären können. Andere Arbeiten [GAR 95] sehen hier sehr wohl einen möglichen Erklärungsansatz. Die Konzentration der intrinsischen Defekte erhöht sich z.B. in einem Implantationsexperiment, sodass dieser Punkt bei dieser Art von Experimenten zu berücksichtigen ist. Die bestens untersuchten intrinsischen Defekte sind diejenigen auf dem Zn-Untergitter, also die Zn-Leerstelle und das interstitielle Zn. Die Zn-Leerstelle kann je nach Ladungszustand ein einfacher oder doppelter Akzeptor sein [JEO 93]. Für das Umladeniveau (2-/1-), also das Doppelakzeptor-Niveau, geben Rong *et al.* [RON 96] einen Wert von 0.66 eV über der Valenzbandkante an. Die Zn-Leerstelle ist im (2-)-Zustand diamagnetisch und besitzt T_d-Symmetrie. Dagegen ist sie im (1-)-Zustand paramagnetisch und hat C_{3v}-Symmetrie. Diese wird durch die Verlagerung eines Se-Nachbars zur Leerstelle aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung verursacht. Ab 400 K wird die Zn-Leerstelle mobil und für die Aktivierungsenergie wird ein Wert von $E_A = 1.26$ eV angegeben [RON 96].

Neben der Zn-Leerstelle ist auch das interstitielle Zn intensiv untersucht worden. Interstitielle Zwischengitterplätze haben bevorzugt eine T_d-Symmetrie, sodass hier der Zwischengitterplatz mit Se- oder Zn-Umgebung in Frage kommen. ESR-Messungen nach Elektronenbestrahlung von Rong und Watkins [RON 87] haben gezeigt, dass der Tetraeder-Platz mit Se-Umgebung der stabilere ist. Das interstitielle Zn kann einen einfachen Donator oder einen Doppeldonator bilden, wobei das Doppeldonator-Niveau 0.9 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegt. Ab 260 K diffundiert das interstitielle Zn und für die Aktivierungsenergie wird aus ODMR-Messungen ein Wert von 0.6-0.8 eV abgeschätzt [RON 96].

Für die Se-Leerstelle und das interstitielle Se gibt es keine so breite experimentelle und theoretische Grundlagen. Die Se-Leerstelle bildet einen einfachen (1+)- oder doppelten (2+)-Donator, wobei der paramagnetische (1+)-Zustand in ESR-Messungen [GOR 90] beobachtet werden konnte. Eine Theorie-Arbeit von Garcia und Northrup [GAR 95] kommt aber zu dem Ergebnis, dass V_{Se} ein "negative U sytem" bildet, in dem der (1+)-Zustand instabil ist und der (2+)-Zustand der stabile ist. Das Doppeldonatorniveau (2+/1+) liegt in der Bandlückenmitte. Aufgrund einer Gitterrelaxation findet eine Absenkung der Bildungsenergie statt und daher soll dieser Defekt der häufigste intrinsiche Defekt sein. Für die Lage des (2+/1+)-Niveaus gibt es DLTS-Experimente [VEN 89], die einen Wert bei E_c-0.34 eV angeben.

Für das interstitielle Se gibt es nur theoretische Arbeiten [GAR 95, JAN 88] und diese kommen zu dem Schluss, dass Se auf einem Tetraederplatz mit vier Zn-Nachbarn die wahrscheinlichere Konfiguration ist. Für diesen Platz sollen die Ladungszustände (2-) bis (4+) existieren [JAN 88], wobei die hohen, positiven Ladungszustände eher unwahrscheinlich sind.

In unseren Messungen haben wir nominell undotierte Proben verwendet, das Fermi-Niveau liegt also in Bandlückenmitte. In diesem Fall kann für V_{Zn} der (2-)-Zustand, für Zn_i und für V_{Se} der (2+)-Zustand vorausgesetzt werden.

6.3 Emission-Channeling-Messungen von Li in ZnSe

Die hier vorgestellten Emission-Channeling-Messungen (EC-Messungen) sind von der Konstanzer/Göttinger Gruppe um Hofsäss an ISOLDE am CERN durchgeführt worden [RES 96, BHA 99]. Die Messungen werden hier vorgestellt, weil die in diesen Messungen erzielten Ergebnisse bei der Interpretation unserer eigenen Daten von Bedeutung sind. Während die β-NMR nicht unmittelbar zwischen einem kubischen, interstitiellen Platz und einem kubischen, substitutionel-

len Platz unterscheiden kann, ist dies mit der Emissions-Gitterführungs-Methode eindeutig möglich.

Es wurde ^{8}Li in ZnSe implantiert. Der ^{8}Li-β-Zerfall führt zu einem angeregten ^{8}Be-Zustand. Dieser zerfällt innerhalb von 4×10^{-22} s in zwei α-Teilchen, die dann ortsaufgelöst nachgewiesen werden. Die kurze Halbwertszeit und die niedrige Rückstossenergie des Be-Kerns garantieren dann, dass die α-Teilchen den besetzten Platz des Eltern-Nuklids repräsentieren.

Die Experimente fanden unter ähnlichen Bedingungen wie den unsrigen statt, nur die Implantationsflussdichte war um einiges höher. Die Implantationsdosis für ein Gitterführungsspektrum betrug 2×10^{12} cm^{-2}, während die totale Implantationsdosis in einem Messpunkt auf der Probe 2×10^{13} cm^{-2} betrug [BHA 99]. In unserem Experiment haben wir zum Vergleich eine Implantatiosdosis von ca. 4.4×10^{11} cm^{-2} während der gesamten Strahlzeit erreicht.

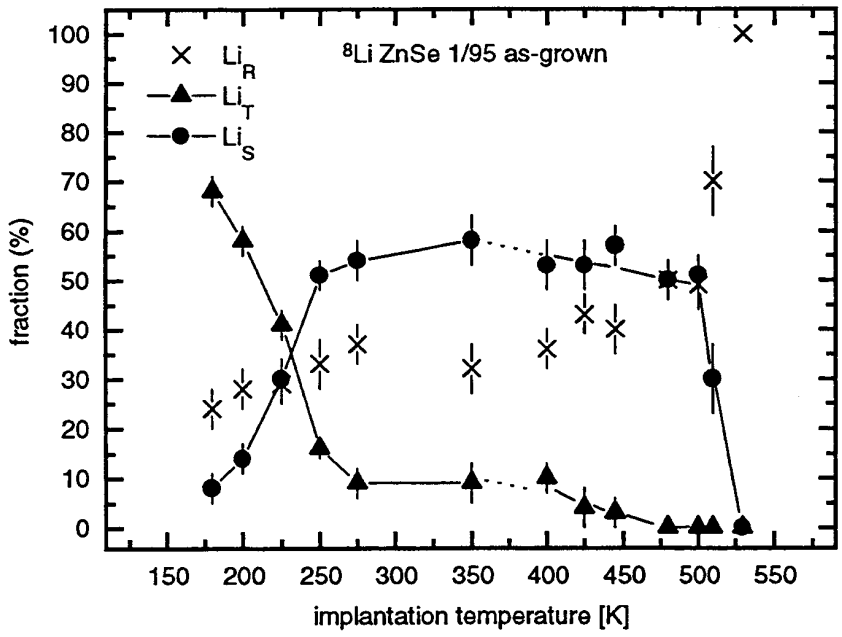

Abbildung 6.1: *Interstitielle (Dreiecke), substitutionelle (Kreise) und Random-Anteile (Kreuze) der besetzten Gitterplätze von Li in ZnSe in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. aus [RES 96]).*

Wie in Abb. 6.1 gezeigt werden bei 180 K 68(4) % des implantierten Li auf interstitiellen Plätzen und 8(3) % auf substitutionellen Plätzen nachgewiesen. Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, dass sich während der Implantation kaum Ersetzungsstöße ereignen und dass bei dieser Temperatur noch keine interstitielle Diffusion stattfindet, wodurch Leerstellen erreicht werden könnten.

Außerdem wird ein großer, sogenannter Random-Anteil nachgewiesen, der dadurch erklärt wird, dass das Li an Defekten und Versetzungen eingefangen wird. Dadurch wird der Channeling-Effekt beeinträchtigt oder vollständig gestört. Bei 275 K beträgt dann der substitutionelle Anteil 54(4) %, der interstitielle 9(3) % und der Random-Anteil 37 (4) %. Zwischen 400 und 500 K liegt der substitutionelle Anteil konstant bei 55(5) %. Für den Platzwechsel zwischen 200 K und 275 K wird folgende Reaktion angegeben:

$$Li_i^+ + V_{Zn}^{n-} \rightarrow Li_{Zn}^{(n-1)-} \tag{6.1}$$

Aufgrund der hohen Diffusionsenergie der Leerstellen, 1.26 eV für die Zn-Leerstele [RON 96], sind diese bei einer Temperatur von 235 K noch nicht mobil. Deshalb handelt es sich um eine Li-Diffusion. Als Aktivierungsenergie wird ein Wert von 0.48(5) eV aus den Daten extrahiert. In der Theorie wird ein Wert von 0.5 eV angegeben [LAK 93a]. Ab 550 K verschwinden die Blocking- und Channeling-Signale. Dies wird mit einer "Dissoziation" und der anschließenden Diffusion des interstitiellen Li erklärt. Folgende Reaktion wird angegeben: $Li_s \rightarrow Li_i + V_{Zn}$. Dieser Befund steht jedoch im Widerspruch zu unseren Messungen, wo wir eine substitutionelle Konfiguration bis 680 K sehen. Unserer Meinung nach könnte der oben beschriebene Abfall des Messsignals auch mit dem Zersetzen der Probenoberfläche zusammenhängen, da diese in den Experimenten der Konstanzer Gruppe nicht versiegelt war. Für die Dissoziationsenergie wird ein Wert von 1.3-1.4 eV angegeben, wobei vorausgesetzt worden ist, dass ein Sprung zur Dissoziation aussreicht. Als Vorfaktor für den Arrheniusansatz wird ein Wert von 10^{13} s^{-1} angenommen.

Ein weiteres Ergebnis der EC-Messungen ist, dass bei längerer Implantationszeit der Strahlenschaden nicht mehr zu vernachlässigen ist. In Abb. 6.2 ist die normierte Zählrate für den Channeling-Effekt gegenüber der Temperatur aufgetragen. Wenn der Wert über 1 liegt bedeutet dies, dass überwiegend interstitielle Tetraederplätze besetzt werden, sinkt der Wert dagegen unter 1, werden mehr substitutionelle Plätze besetzt. Es wurde immer in die gleiche Stelle der Probe implantiert, sodass sich nach mehreren Temperaturschritten, von 350 K nach 200 K und wieder zurück, die implantierte Dosis für 350 K von 0.5×10^{12} cm^{-2} auf 6×10^{12} cm^{-2} erhöht hat [RES 96]. Der ursprüngliche Wert der normierten Zählrate von ca. 0.7 sinkt auf 0.5 herab. Der substitutionelle Anteil hat sich demnach erhöht. Dieses Ergebnis wird so interpretiert, dass das Li an Zn-Leerstellen eingefangen wird. Diese Leerstellen müssen jedoch aufgrund der Dosisabhängigkeit aus fremden Defektkaskaden stammen. Wird die Dosis von 5×10^{11} cm^{-2} nicht überschritten, zeigt sich kaum eine Veränderung in den Spektren.

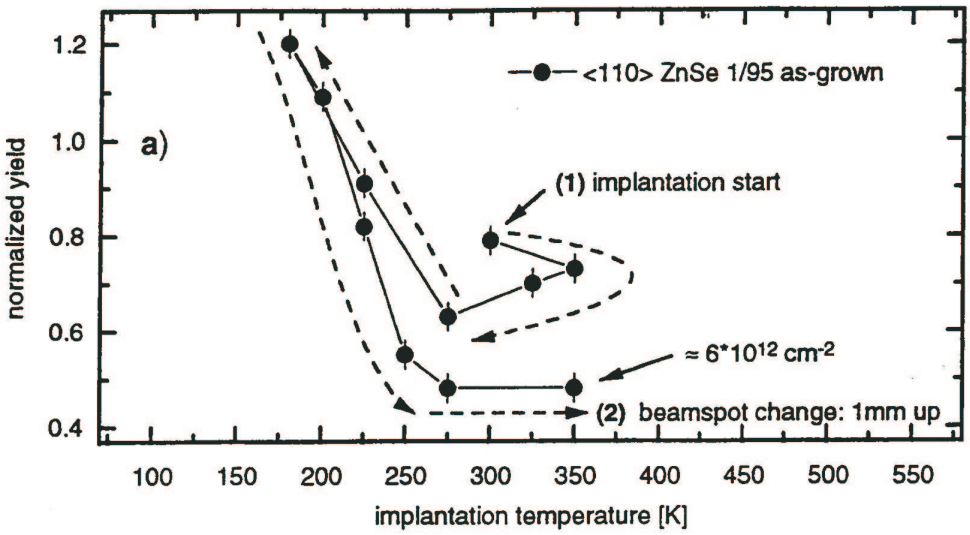

Abbildung 6.2: *Normierte Zählrate des Channeling-Effektes in Abhängigkeit der Temperatur und der Implantationsdosis. Werte über Eins bedeuten, dass überwiegend interstitielle Tetraederplätze besetzt werden, bei Werten unter Eins werden mehr substitutionelle Plätze besetzt. Die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung der Temperatur-Sequenzen für die Implantation an. Es wurde immer in die gleiche Stelle implantiert (Abb. aus [RES 96]).*

Folgendes kann als Fazit aus den EC-Messungen zusammengefasst werden:

- Li wird primär ins Zwischengitter implantiert.
- Zwischen 180 K und 275 K findet ein Platzwechsel auf den substitutionellen Zn-Platz statt. Dieser Platz kann bis 540 K nachgewiesen werden.
- Bei Implantationsdosen $\geq 5 \times 10^{12}/\mathrm{cm}^2$ kommt es zu Defektreaktionen von Li-Atomen mit unkorrelierten V_{Zn} aus dem allgemeinen Implantationsschaden.

Kapitel 7

Messungen

7.1 Kernresonanzspektren

In diesem Kapitel werden die HF-Resonanzspektren, die in einem Temperaturbereich von 170 K bis 680 K gemessen worden sind, dargestellt. Alle Spektren sind, wenn nicht besonders vermerkt, bei einer Proben-Orientierung bei $\langle 110 \rangle \parallel \vec{B}_0$ und $B_0 = 3000$ G an ein und derselben Probe gemessen worden.

Die Amplitude des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes B_{1rot} zur Depolarisation wurde so gewählt, dass auch wirklich alle Li-Kerne auf kubischen Einbauplätzen mit der Larmorfrequenz depolarisiert werden konnten. Die Kurven sind also gesättigt, d.h. die Resonanztiefe ist maximal und die Breite der Linien sollte durch die eingestrahlte Hochfrequenzfeldstärke dominiert werden.

Insgesamt können drei verschiedene Temperaturbereiche mit jeweils unterschiedlichen Spektren unterschieden werden.

Abb. 7.1 oben zeigt ein typisches β-NMR-Spektrum bei $T = 172$ K, das unter HF-Sättigung mit $B_{1rot} = 1$ G gemessen wurde. Die Linienbreite von 1.36 kHz wird durch die eingestrahlte Hochfrequenzfeldstärke bestimmt. Die lorentzförmige Kurve ist um die Larmorfrequenz zentriert. Daraus kann man schließen, dass sich das Li auf einem Gitterplatz mit vollständiger T_d-Symmetrie befindet. Eine Unterscheidung zwischen einem interstitiellen Platz, z.B. Li_i, oder einem substitutionellen Platz, z.B. $\mathrm{Li}_{\mathrm{Zn}}$, beide besitzen eine kubische Symmetrie, ist allein aus den Spektren ohne zusätzliche Information nicht möglich. Aus der Linientiefe folgt: nur 80 % der insgesamt nachgewiesenen Li-Kerne sitzen auf einem kubischen Platz. Ein möglicher Grund dafür, dass bei dieser Temperatur nicht 100 % nachgewiesen wurden, liegt in der amorphen Si_3N_4-Deckschicht, in der ein Teil

des implantierten Li gestoppt werden kann. In früheren Messungen mit Proben ohne Deckschicht konnten 100% nachgewiesen werden.

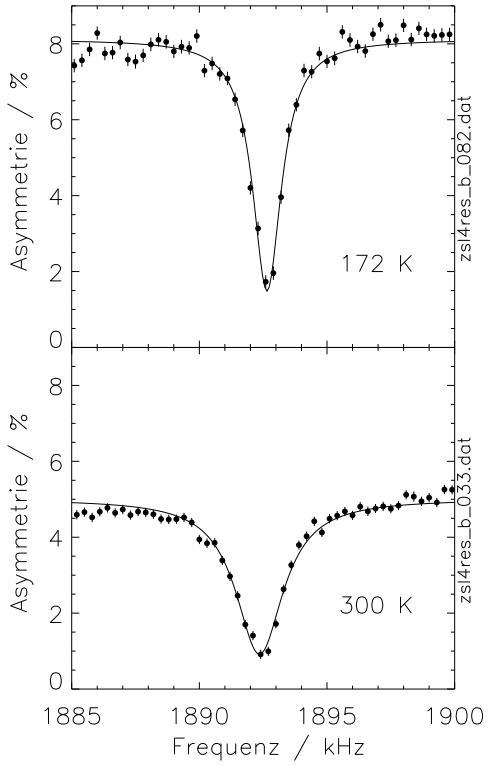

Abbildung 7.1: *Spektren bei $T =$ 172 K (oben) und bei 300 K (unten). Beide Spektren sind mit einer HF-Amplitude von $B_{1rot} = 1$ G gemessen worden. Während die Linienbreite (FWHM) des Spektrums bei 172 K von 1.36 kHz der HF-Sättigungsbedingung entspricht, liegt sie beim 300 K Spektrum um den Faktor 2.2 höher.*

Oberhalb 200 K haben wir ebenfalls lorentzförmige, aber verbreiterte Spektren gemessen, siehe Abb. 7.1 unten. Die Linienbreite liegt maximal um einen Faktor 2.2 über der HF-bestimmten Linienbreite. In Abb. 7.2 ist die Linienbreite in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Bei ca. $T = 250$ K erreicht die Linienbreite ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

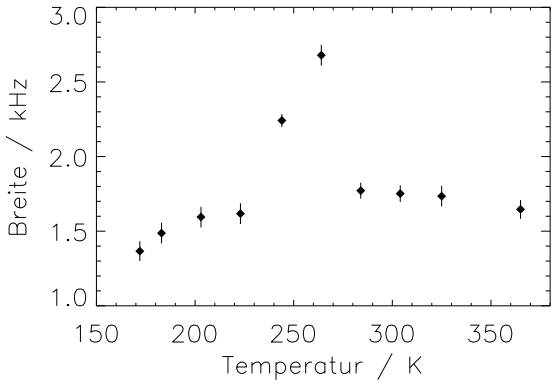

Abbildung 7.2: *Linienbreiten der Spektren, die mit einer HF-Amplitude von $B_{1rot} = 1$ G für den unteren Temperaturbereich gemessen worden sind.*

Ab 480 K tritt eine starke Verbreiterung der Linien auf, siehe Abb. 7.3 oben. Die Linienbreite beträgt ca. 13 kHz. Weiter außerhalb, links und rechts neben der Zentrallinie, werden schwache Resonanzlinien, Quadrupolsatelliten, sichtbar. Diese schwachen Nebenlinien wurden in einer Vielzahl von Messungen bei immer derselben Frequenz beobachtet. Insgesamt weisen die Spektren eine auffällige, charakteristische Form auf, die so in bisherigen Messungen noch nicht nachgewiesen worden ist und für uns ein neuer Typ von Spektrum ist. Die Verbreiterung bleibt bis 680 K annähernd konstant und die Gestalt der Spektren ändert sich in diesem Temperaturbereich nur wenig. Bei diesen Spektren handelt es sich zweifelsfrei um quadrupolar gestörte Spektren.

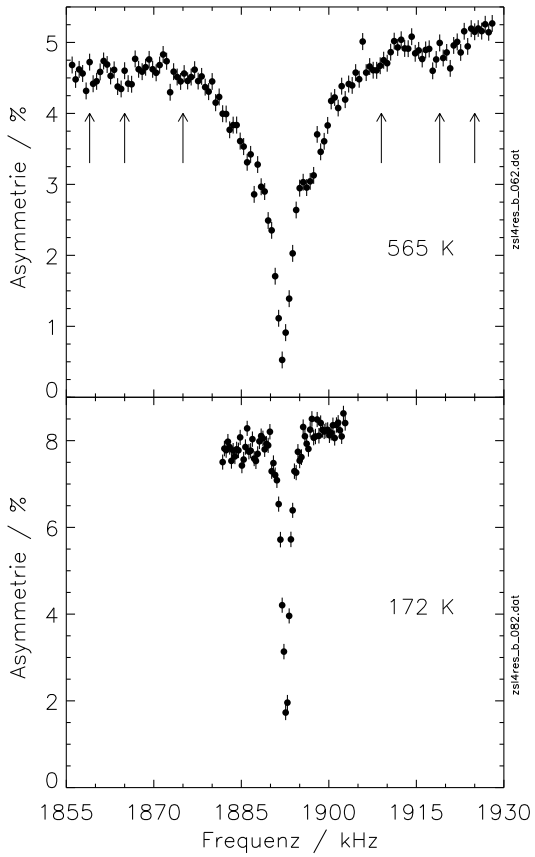

Abbildung 7.3: *Spektrum bei 556 K (oben). Dieses Spektrum ist mit einem Feld von $B_{1rot} = 1$ G gemessen worden. Die starke Linienverbreiterung ist auf Sprungprozesse in einer gestörten Umgebung zurückzuführen. Es tritt eine quadrupolare Wechselwirkung mit einem EFG auf. Links und rechts der Zentrallinie sind quadrupolare Resonanzen schwach zu erkennen (Pfeile). Zum Vergleich ist nocheinmal ein 172 K Spektrum (unten) gezeigt. Die Verbreiterung tritt ab 480 K auf.*

Wie in den Abb. 7.1 und Abb. 7.3 ersichtlich ist, ändert sich die Lage der Grundlinie, die der zeitgemittelten Kernspinpolarisation entspricht, mit der Temperatur erheblich. Trägt man die Lage der Grundlinie in Abhängigkeit der Temperatur auf, erhält man einen charakeristischen Verlauf, siehe Abb. 7.4. Wie noch gezeigt wird, ist der erste und zweite Abfall bei 300 K und 500 K auf eine quadrupolare Relaxation zurückzuführen.

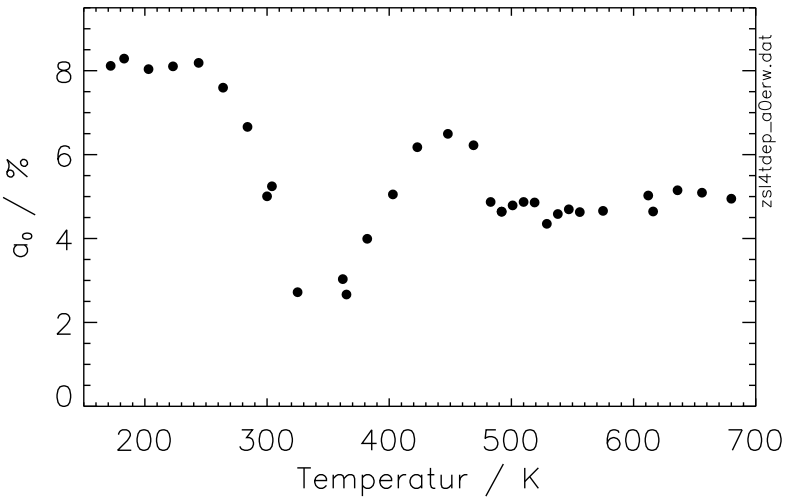

Abbildung 7.4: *Verlauf der Gesamtasymmetrie (Grundlinie) der HF-Spektren über den ganzen Temperaturbereich. Die Gesamtasymmetrie entspricht der zeitgemittelten Kernspinpolarisation.*

Die oben erwähnten äußeren Quadrupolsatelliten sind leider in keinem Spektrum im Temperaturbereich von 480 K bis 680 K besonders stark ausgeprägt. In manchen Spektren scheinen sie sogar nicht vorhanden zu sein. Sie treten jedoch immer bei denselben Frequenzen auf. Konzentriert man sich in Abb. 7.3 z.B. auf den Bereich des linken Quadrupolsatelliten und vergößert diesen Bereich heraus, wie in Abb. 7.5, so ist eine schwache Resonanz klar zu erkennen.

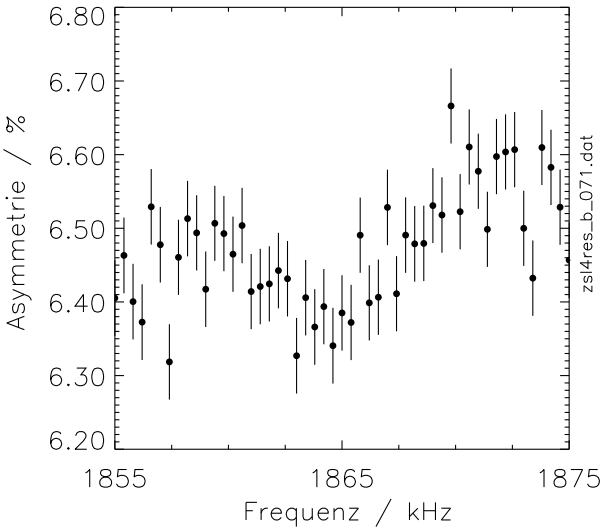

Abbildung 7.5: *Quadrupolsatellit bei $T = 565$ K. Der dargestellte Bereich entspricht dem linken Quadrupolsatellit in Abb. 7.3.*

Es handelt sich auf jeden Fall um keinen Artefakt. Aufgrund der schlechten Statistik der Quadrupolsatelliten ist eine Breiten- und Tiefenanalyse nicht sinnvoll. Für die Auswertung spielen diese Satelliten dennoch eine wichtige Rolle. Aus der Lage der Satelliten auf der Frequenzachse können wir die die QKK recht zuverlässig eingrenzen.

7.2 Zeitabhängige Messungen

Neben den HF-Messungen sind im Temperaturbereich von $T = 100 - 680$ K auch zeitabhängige T_1-Messungen durchgeführt worden.

Ab $T = 250$K werden Relaxationsraten $\lambda_r = 1/T_1$ gemessen, die sich von $\lambda_r = 0$ unterscheiden. In Abb. 7.6 oben ist für eine Temperatur von $T = 250$ K die β-Asymmetrie in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Die mit einer Exponentialfunktion angepasste Relaxationszeit T_1 ergibt einen Wert von 27(4) s, d.h. einen Wert von λ_r=0.0364(77) s^{-1} für die Relaxationsrate. Ab 300 K stellt sich ein neues

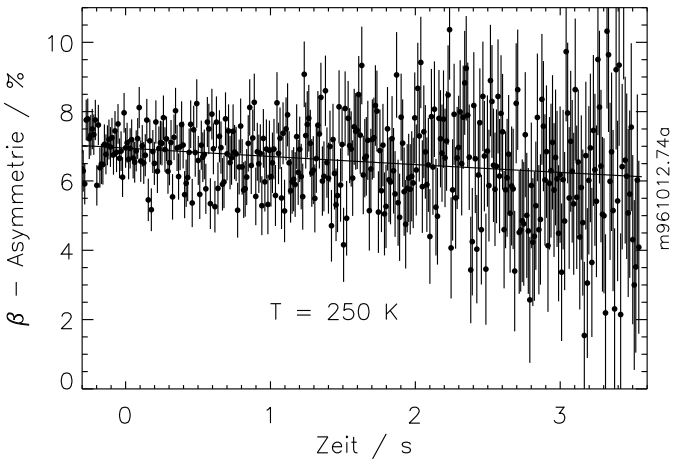

Abbildung 7.6: *Zeitaufgelöste Messung von ^{8}Li in ZnSe bei $T = 250$ K. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde die Implantation gestoppt. Erst danach ist der reine Abfall der Polarisation wiedergegeben.*

Verhalten ein, siehe Abb. 7.7. Man sieht, dass die β-Asymmetrie mit zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten abfällt. Der schnelle Abfall am Anfang, zwischen -0.5 und 0.5 sec., und der dann fast waagerecht folgende Abfall. Es ist zu beachten, dass die β-Asymmetrie nicht auf Null abfällt, sondern einem Wert von ca. 2 % anstrebt. Dass die Kurven gegen einen Wert von 2 % zustreben, entspricht der Tatsache, dass der Anteil der Li-Kerne, die diesem Wert zugeordnet werden können, an keiner Relaxation teilnehmen. D.h. ca. ein Viertel der Li-Kerne befinden sich in einer ungestörten Umgebung. Wird diese Kurve mit einer zweikomponentigen Exponentialfunktion angepasst, ergibt sich für die schnelle Rate λ_s ein Wert von 0.91(15) s^{-1} und für die langsame Rate λ_l ein Wert von 0.07(14) s^{-1}. Die kleine Relaxationsrate könnte einer dipolaren Relaxation zugeordnet werden (siehe

Kap. 8.1), während die schnelle Komponente nicht durch diesen wenig effektiven Mechanismus verursacht werden kann. Schon allein aufgrund seiner Stärke ist klar, dass dem schnellen Relaxationsanteil eine fluktuierende QWW zugrunde liegt.

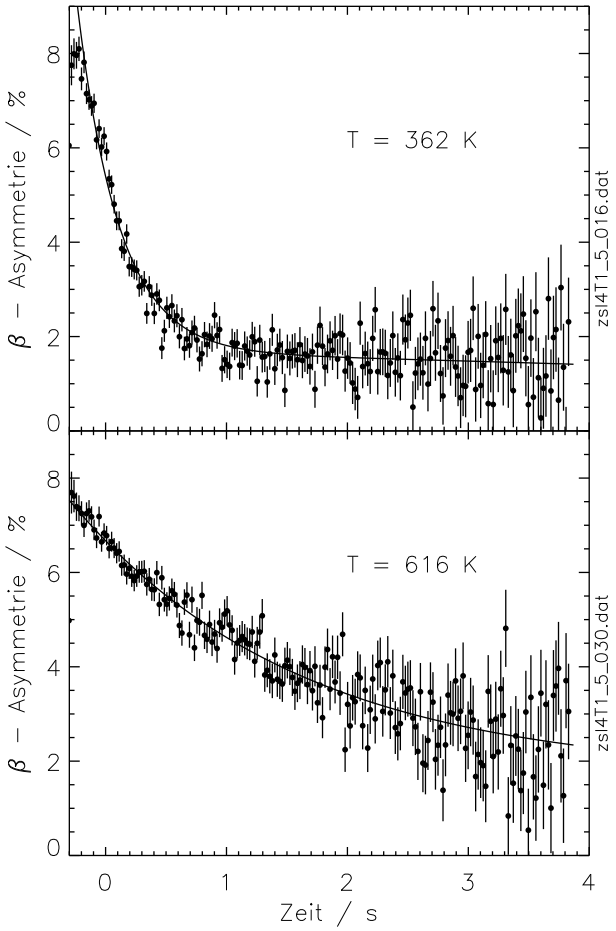

Abbildung 7.7: *Abklingkurven der Zerfallsasymmetrie für 363 K und 616 K. Für die niedrige Temperatur wird ein zweikomponentiger Abfall der Asymmetrie beobachtet, ein schneller und ein sehr langsamer. Zu beachten ist, dass die Kurven einem Offset von ca. 2 % zustreben. Diesem Wert kann man ungestörtes Li zuordnen. Der zweikomponentige Abfall ist bis $T = 420$ K beobachtbar. Für höhere Temperaturen ist quasi nur eine Relaxationszeit messbar.*

Ab $T = 420$ K kann eine Trennung in eine schnelle und langsame Komponente nicht so eindeutig erfolgen. Dem Abfall der Asymmetrie kann man nur noch eine Relaxationsrate zuordnen, die im Bereich von 0.3 s^{-1} liegt. Hier sieht man eine Mittelung von einer schnellen und einer langsamen Relaxationsrate zu einer Rate. Diese Mittelung ensteht dadurch, dass das Li zwischem einem gestörten und einem ungestörten Platz wechselt, wie noch in Kap. 9 genauer beschrieben wird. Die Verweilzeiten auf dem gestörten Platz sind ab 480 K jedoch so kurz, dass die schnelle Relaxationsrate nicht mehr so deutlich hervortritt. Die zugrundeliegende QWW ist aber noch gleichermaßen wirkungsvoll.

Für höhere Temperaturen ist kein Offset von 2 % mehr zu beobachten. In Abb.

7.8 sind die Relaxationsraten der beiden Komponenten gegen die Temperatur aufgetragen. Für die schnelle Rate ergibt sich ein Maximum bei 350 K. Dies entspricht dem Minimum in der Gesamtasymmetrie. Dort ist die Relaxation am stärksten. Für die langsame Rate ist kein ausgeprägtes Maximum zu finden.

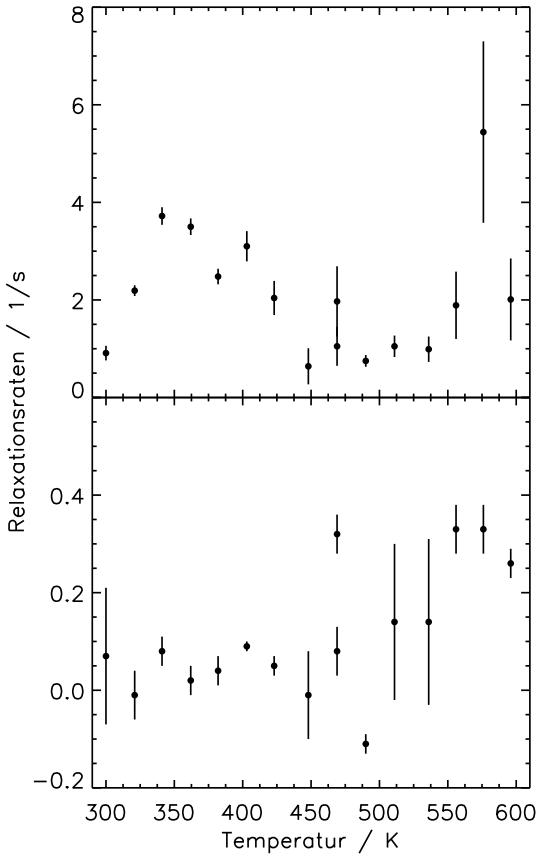

Abbildung 7.8: *Relaxationsraten der schnell (oben) und langsam (unten) relaxierenden Komponenten, aus einem Fit in dem über den gesamten Temperaturbereich zwei Komponenten vorausgesetzt worden sind. Das Maximum bei $T = 350$ K der schnell relaxierenden Komponente entspricht dem Minimum in der Gesamtasymmetrie bei derselben Temperatur. Der große Fehler in der schellen Relaxationsrate ab $T = 550$ K und in der langsamen Rate zwischen 500 K und 550 K hat seine Ursache darin, dass wie in Abb. 8.1 deutlich zu erkennen ist, die Asymmetrie hauptsächlich nur noch mit einer Rate abfällt.*

Aus den oben genannten charakteristischen Eigenschaften der HF-abhängigen Spektren und den zeitabhängigen Spektren kann man, ohne die Spektren tiefer ausgewertet zu haben, folgende Schlüsse ziehen.

- Wir sehen einen Platzwechsel aus einer ungestörten Konfiguration in eine gestörte, ca. bei 250 K. Wir können nicht entscheiden, ob sich wirklich das Li-Ion wirklich in eine gestörte Umgebung begeben hat oder sich z.B. ein intrinsischer Defekt anlagert.

  Die Emissions-Channeling-Messungen zeigen einen Platzwechsel vom interstitiellen zum substitutionellen Platz.

- Die Ursache der Relaxation muss eine quadrupolare Störung sein. Das folgt aus den kleinen T_1-Zeiten und aus der Stärke des Abfalls in der Gesamtasymmetrie.

- Bis 400 K bleiben konstant ca. 25 % ungstörtes Li übrig. Hierbei kann es sich um interstitielles oder substitutionelles Li handeln.

  Die Emissions-Channeling-Messungen weisen einen substitutionellen Platz bis zu hohen Temperaturen von 500 K nach. Der hohe Random-Anteil der Emissions-Channeling-Messungen muss aber für die Diskussion in Betracht gezogen werden. Hier können sich Li-Kerne verbergen, die wir eindeutig nachweisen, also deren Struktur und Umgebung wir bestimmen können.

- Die großeren T_1-Zeiten ab 480 K können auch auf eine quadrupolaren Spin-Gitter-Relaxation zurückgeführt werden.

7.3 Spektren mit geringer HF-Feldstärke

In diesem Abschnitt sollen Resonanzspektren vorgestellt werden, die mit reduzierter HF-Feldstärke im Temperaturbereich zwischen 170 K und 360 K vermessen worden sind. Es soll nur eine qualitative Beschreibung der Spektren gegeben werden und es wird gezeigt, dass diese Beschreibung sich in das Sprungmodell bzw. Defektmodell, die in Kap. 9 und Kap. 10 vorgestellt werden, einfügt. Die Spektren sind mit so geringer HF-Amplitude vermessen worden, dass auch inhomogene Verbreiterungen nachgewiesen werden können. Diese inhomogene Verbreiterungen können in dem in Kap. 9 vorgestellten Sprungmodell und dem zugrundeliegenden mathematischen Formalismus nicht berücksichtigt werden.

In Abb.7.9 sind Spektren dargestellt, die mit einer HF-Amplitude von $B_{1rot} = 25$ mG gemessen worden sind. Die gemessene Linienform ist nicht mehr lorentzförmig, sondern sie zeigt ein abweichendes Verhalten. Die neue Linienform reflektiert nun eine inhomogene Verteilung von lokalen, magnetischen Feldern.

Es ist eine naheliegende Vermutung, dass diese Felder zum Teil ihre Ursache in einer zufälligen Verteilung von Wirtskernen mit einem nicht verschwindenden magnetischen Moment, z.B. ^{67}Zn und ^{77}Se, haben können. In Tab. 7.1 sind die wichtigen Daten für beide Isotope zusammengefasst.

Isotop	Häufigkeit / %	Spin	Dipolmoment μ / nm	Quadrupolmoment Q / barn
^{67}Zn	4.1	5/2	0.8752049(11)	0.150(15)
^{77}Se	7.5	1/2	0.5350422(6)	0

Tabelle 7.1: *Wirts-Isotope in ZnSe mit $I \neq 0$ aus [RAG 89].*

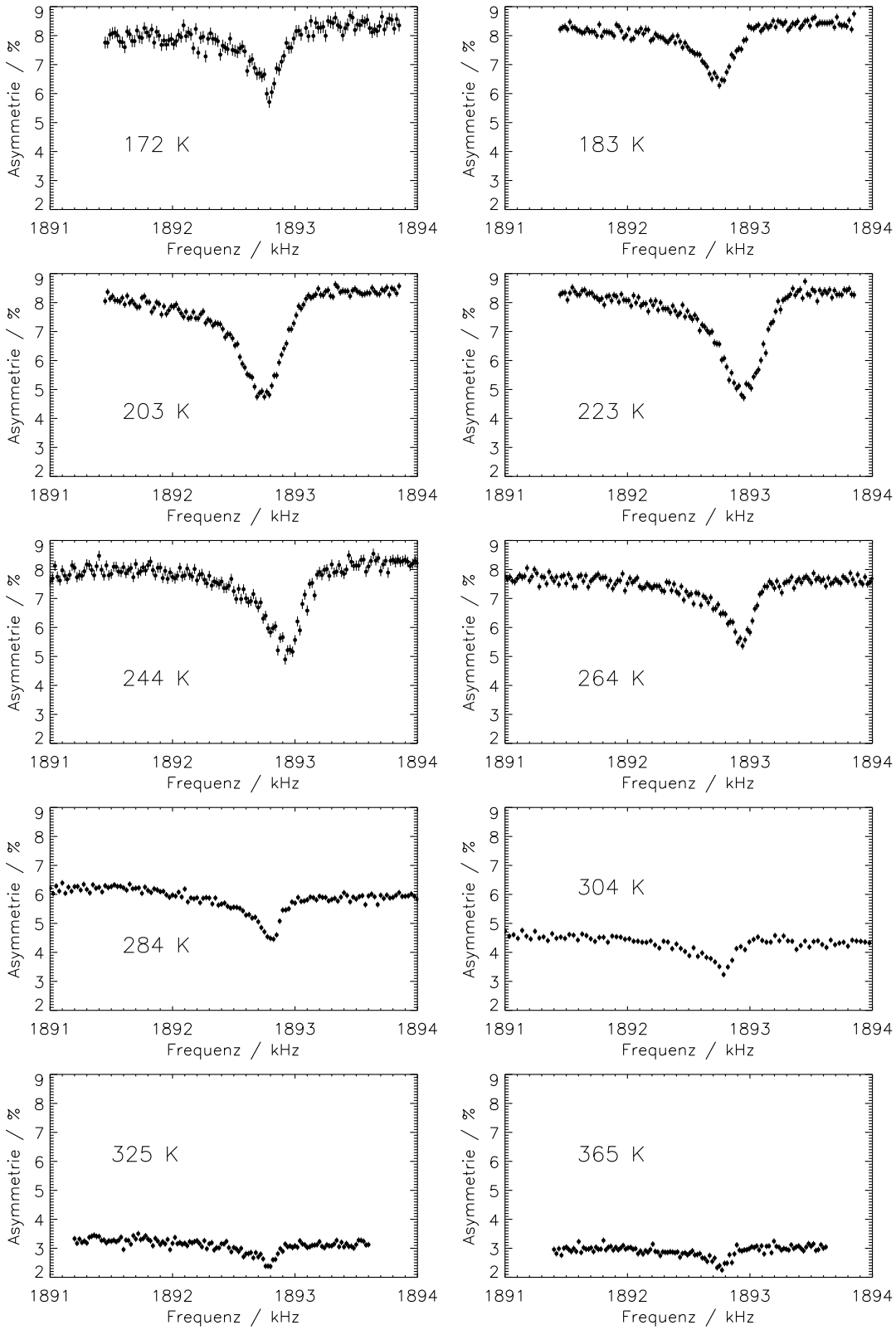

Abbildung 7.9: *Spektren mit reduzierter HF-Amplitude bei* $B_0 = 3000\ G$ *und* $\langle 110 \rangle \| \vec{B}_0$. *Die eingestrahlte HF-Amplitude betrug* $B_{1rot} = 25\ mG$.

Deren Beitrag, der zu einer Verbreiterung der Linien führt, soll nun durch den Van Vleck-Formalismus [VLE 48] abgeschätzt werden. Die asymmetrische Linienform, wie sie in Abb. 7.9 zu erkennen ist, kann jedoch mit diesem Formalismus nicht wiedergegeben werden. Sie hat aber für die weitere Diskussion auch keine entscheidende Bedeutung. Ein Effekt durch eine Magnetfeldinhomogenität aufgrund magnetischer Teile im Experimentaufbau, speziell im Probenhalter, ist unwahrscheinlich, kann aber nicht ganz ausgeschlosen werden.

Für unseren Fall einer Kristallorientierung von $\langle 110\rangle \| B_0$ erhält man für die zweiten Momente M_2 Werte zwischen 119 Hz und 145 Hz, je nachdem welche der vier möglichen kubischen Plätze vom Li besetzt werden. Die zweiten Momente werden nach [ABR 61] folgendermaßen definiert:

$$M_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} g_I \mu_N\right)^2 \sum_j^s \rho_j (g_{s,j}\mu_N)^2 \frac{S_j(S_j+1)}{3} \sum_k \left(\frac{3cos^2\theta_k - 1}{r_k^2}\right)^2 \qquad (7.1)$$

mit
S: Spinquantenzahlen der Wirtskerne
g_S: Kern-g-Faktor der Wirtskerne
μ_N: Kernmagneton
g_I: Kern-g-Faktor der Sonde
s: Index für alle Wirtskerne mit Spin
ρ_j: Häufigkeit der Wirtskerne mit einem Spin
k: Index für alle Gitterplätze
θ_k: Winkel zwischen Orts- und Magnetfeldvektor
r_k: Abstand zwischen Sondenspin I und Wirtskernpin S

Nimmt man eine Gaussform der Linien an, ergeben sich aus den zweiten Momenten Linienbreiten (FWHM) von 281 Hz bis 343 Hz. Die gemessenen Linienbreiten liegen zwischen 240 Hz und 430 Hz, so dass die Größenordnung gut übereinstimmt. Die Breite allein aufgrund der eingestrahlten HF-Amplitude sollte dagegen 31.5 Hz betragen. Bei dieser Abschätzung ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Wechselwirkung mit lokalen EFG, der Einfluss einer Gitterrelaxation oder einer indirekten Wechselwirkung, wie die Pseudo-Austausch-WW, nicht berücksichtig werden. Daher ist dies nur eine unvollständige Abschätzung, die aber in die richtige Richtung weist.

Ein zweites wichtiges Merkmal der Messungen ist die Veränderung der Lage der Grundlinie mit der Temperatur. Dieses Verhalten, das auch für die Spektren, die mit einer HF-Amplitude von $B_{1rot} = 1$ G gesättigt worden sind, beobachtet worden ist, wurde schon ausführlich beschrieben.

Das entscheidenden Charakteristikum der Messungen ist jedoch die temperaturabhängige Änderung der Signalintensität. In Abb. 7.10 sind die Amplituden und Linienbreiten der unter gleichen Bedingungen gemessenen Spektren dargestellt.

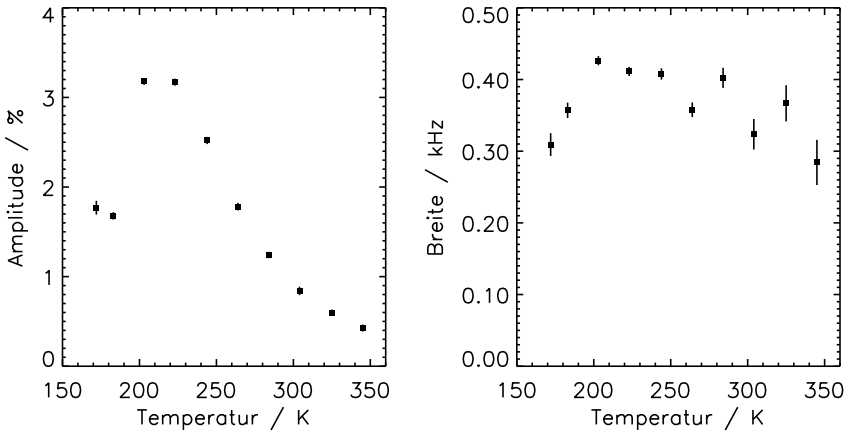

Abbildung 7.10: *Linientiefe (links) und Linienbreite (rechts) der mit reduzierter HF-Amplitude gemessenen Spektren aus Abb. 7.9 in Abhängigkeit von der Temperatur.*

Während die Amplituden bei $T \approx 210$ K ein ausgeprägtes Maximum haben, ist dies bei den Breiten weniger deutlich. Integriert man die Fläche unter einer gemessenen Resonanzkurve, entspricht das normalerweise dem Anteil der beteiligten Sonden. Wird über die Fläche einer der oben gezeigten Spektren, z.B. bei $T = 210$ K, integriert und noch auf die zugrundeliegenden HF-Amplitude normiert, erhält man in diesem Fall für den Anteil der beteiligten Sonden einen Wert von weit über 100 %. Im Gegensatz dazu liefert die analoge Auswertung der 1 G Spektren ein sinnvolles Resultat: dort liegt der Anteil der beteiligten Sonden bei $\simeq 80$ % für alle Temperaturen. Diesen Widerspruch kann man auflösen, wenn man Diffusion in Betracht zieht. Springt die Sonde in einem Umfeld herum, in dem an verschiedenen Orten unterschiedliche, lokale Felder vorherrschen, dann tastet sie auch verschiedene Resonanzfrequenzen ab und kann bei mehreren Frequenzen ihre Polarisation verlieren. Es werden mehr Sonden depolarisiert als im Fall, bei dem die Sonde nicht mobil ist und nur bei einer starren Resonanzfrequenz depolarisiert werden kann. Die Diffusion der Sonden führt zu einem Anteil von mehr als 100 %. Dieser Effekt verschwindet, wenn die HF-Feldstärke so stark ist, dass sie alle lokalen Felder dominiert. Aus der Signalüberhöhung, wie sie in Abb. 7.10 zu sehen ist, kann man eindeutig auf eine solche "spektrale Diffusion" der Sonde schliessen und man sieht demnach ein gemitteltes Maximum der Diffusion der Sonde bei $T = 210$ K.

Normalerweise wächst die Sprungfrequenz einer bewegten Sonde mit der Temperatur exponentiell an. Hier nimmt die Mobilität aber mit höher werdender Temperatur augenscheinlich wieder langsam ab. Dieser Widerspruch kann fol-

gendermaßen aufgelöst werden: Es findet ein Übergang von einer beweglichen Konfiguration in eine unbewegliche Konfiguration statt. Konkret: von einem interstitiellen Platz auf einen substitutionellen Platz. Zwischen 200 K und 350 K wird dieser Platzwechsel vollständig abgeschlossen. Dies stimmt qualitativ sehr gut mit den EC-Messungen überein. Dort kann ein Platzwechsel vom einem interstitiellen Platz auf einen Zn-Platz nachgewiesen werden, nur ist der Platzwechsel dort schon bei $T = 275K$ abgeschlossen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in den EC-Messungen mit höheren Implantationsdosen gearbeitet worden ist. Ein größeres Leerstellenangebot ist dadurch vorhanden gewesen. Die Sonde braucht bei gleicher Temperatur nicht so lange Wege zurückzulegen, um eine Leerstelle zu finden und von dieser eingefangen werden zu können. Der Platzwechsel wird auf der Temperaturskala früher abgeschlossen (siehe auch Kap. 6.2).

Kapitel 8

Spin-Gitter-Relaxation

Der starke Abfall der Gesamtasymmetrie oberhalb 300 K und nach dem Zwischenmaximum bei 450 K lässt auf eine Spin-Gitter-Relaxation (SLR) schließen. Oben wurde schon erwähnt, dass es sich aufgrund der starken Abnahme in der Gesamtasymmetrie um quadrupolare SLR handeln muss. In diesem Kapitel soll kurz gezeigt werden, dass dipolare SLR ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus wird auf die quadrupolare SLR näher eingegangen.

8.1 Dipolare Spin-Gitter-Relaxation

Dass es sich bei der Abnahme der Gesamtasymmetrie oberhalb 300 K und 450 K nicht um einen Effekt dipolarer Relaxation handelt, soll eine kurze Abschätzung zeigen. In ZnSe sind auf Grund des natürlichen Isotopenverhältnisses 4.1 % ^{67}Zn mit Kernspin $I = 5/2$ und 7.5 % ^{77}Se mit Kernspin $I = 1/2$ vorhanden. Durch Diffusionssprünge kann die Sonde (I) diese Wirtskerne (S) erreichen und die auftretende Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DDWW) kann eine Relaxation bewirken. Eine DDWW der ^{8}Li-Ionen untereinander kann auf Grund der geringen Sondenkonzentration vernachlässigt werden.

Für die Relaxationszeit T_{1d} der DDWW kann nach Abragam [ABR 61] folgender Ansatz gemacht werden:

$$T_{1d}^{-1} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)\left(\frac{1}{12}J^0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2}J^1\omega_I + \frac{3}{4}J^2(\omega_I + \omega_S)\right) \qquad (8.1)$$

mit γ_I: gyromagnetisches Verhältnis der Sonde,
γ_S: gyromagnetisches Verhältnis des jeweiligen Wirtskerns,
I: Spinquantenzahl der Sonde,
S: Spinquantenzahl des jeweiligen Wirtskerns,
ω_I: Larmorfrequenz der Sonde,
ω_S: Larmorfrequenz des jeweiligen Wirtskerns.

Für die Spektraldichten J^q mit $q = 0, 1, 2$ kann man schreiben:

$$J^q = \sum_{Isotope}\sum_{Gitter} \frac{2\tau_c}{1+(\omega_q\tau_c)^2}\left(\frac{Y_{2q}}{r_{ij}^3}\right)^2\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_I\gamma_S/\hbar\right)^2 S(S+1)\rho_{Isotop}, \qquad (8.2)$$

mit $\omega_0 = \omega_I - \omega_S, \quad \omega_1 = \omega_I, \quad \omega_2 = \omega_I + \omega_S,$
$\tau_c = \tau_0 e^{E_a/kT}$: Korrelationszeit zwischen den Sprüngen,
r_{ij} : Abstand zwischen Sondenspin I und Wirtskernspin S,
ρ_{Isotop} : Isotopenhäufigkeit.

Die Kugelfunktionen Y_{2q} werden folgendermassen definiert:

$$\begin{aligned} Y_{20} &= (3\cos^2\vartheta - 1)\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\ , \\ Y_{2\pm1} &= (\mp\sin\vartheta\cos\vartheta\exp(\pm i\varphi))\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\ , \\ Y_{2\pm2} &= (\sin^2\vartheta\exp(\pm 2i\varphi))\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\ . \end{aligned} \qquad (8.3)$$

mit ϑ: Winkel zwischen Abstandsvektor $\vec{r}_{ij}$ und $\vec{B}_0$,
φ: Winkel zwischen der Projektion von $\vec{r}_{ij}$ in die xy-Ebene und der x-Achse.

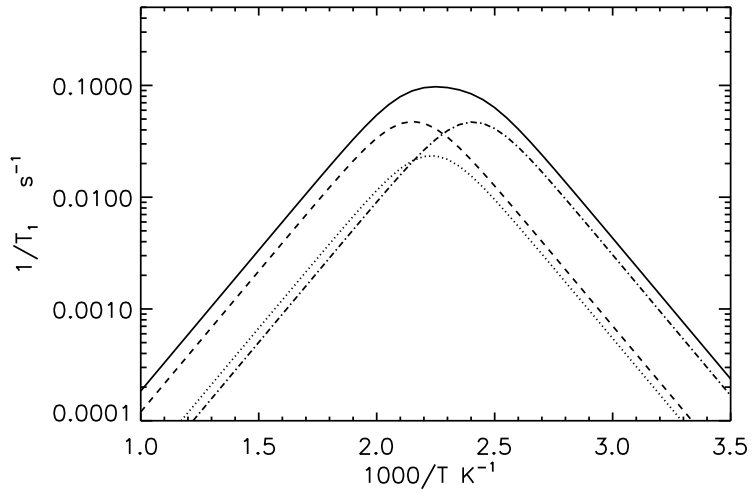

Abbildung 8.1: *Relaxationsraten von Li in ZnSe in Abhängigkeit der Temperatur auf Grund dipolarer Relaxation. Die gestrichelten Kurven sind die einzelnen Beiträge entsprechend der Spektraldichten J^0(._._.), J^1(.....) und J^2(_ _ _). Die Lage der Kurven auf der x-Achse wird nur durch die willkürlich gewählten Aktivierungsparameter bestimmt. Auf die Raten haben diese Parameter jedoch keinen Einfluss.*

In Abb. 8.1 sind die Relaxationsrate und deren einzelne Beiträge (gestrichelte Linien) entsprechend der Spektraldichten aufgetragen. Man sieht, dass auch im Maximum (dessen Lage von den willkürlich gewählten Aktivierungsparametern abhängt) nur Werte $\leq 0.1\ s^{-1}$ erreicht werden, d.h. um einen Faktor 5 kleiner als die gemessenen Relaxationszeiten. Daraus läßt sich folgern, dass die beobachtete Relaxation nicht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erzeugt werden kann. Die Isotopenhäufigkeit von Wirtskernen mit Spin ist dafür zu gering.

8.2 Quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation

8.2.1 Polarisationsabbau im Fall der quadrupolaren SLR

Sprünge des Li-Ion auf Plätzen mit unterschiedlicher Defektorientierung bezüglich des äußeren Magnetfelds entsprechen zeitlich fluktuierenden EFG. Auch das Hin- und Herspringen zwischen gestörtem und ungestörtem Platz bewirkt eine zeitliche Änderung des EFG. Diese Sprungprozesse führen zu einer sehr effektiven, quadrupolaren Spin-Gitter-Relaxation. Der zugrundeliegende Sprungmechanismus zwischen den unterschiedlichen Plätzen wird noch ausführlich in Kap. 9 behandelt.

Im Folgenden wird gezeigt, dass im Falle der quadrupolaren SLR ein Abfall der Gesamtasymmetrie mit einer Exponentialfunktion und mit einer Zeitkonstanten erfolgt. Prinzipiell kann bei einem Spin von $I = 2$ von einem zweikomponentigen Relaxationsverhalten ausgegangen werden.

Nach Bader [BAD 85] ergibt sich bei einer Vektorpolarisation für Spin $I = 2$ ein zweiexponentieller Polarisationsabbau:

$$P(t) = P_0[a_l e^{-\lambda_l t} + a_s e^{-\lambda_s t}] \tag{8.4}$$

mit den Relaxationsraten λ_s und λ_l, s=schnell und l=langsam.

Die Vorfaktoren a_l und a_s und auch die Relaxationsraten λ_s und λ_l sind Kombinationen aus Spektraldichtefunktionen. Auf eine explizite Darstellung, die in [BAD 85] gegeben ist, wird verzichtet.

Bader konnte zeigen, dass immer die Beziehung $a_s/a_l \leq 1/4$ gilt und dass gleichzeitig eine enge Korrelation der beiden Relaxationsraten besteht. Unter diesen Umständen sind aber die Abweichungen der Abklingkurven von einfachexponentiellen Verhalten bei der gegebenen experimnetellen Auflösung nicht nachzuweisen, sodass man im Weiteren von einem einfachexponentiellen Polarisationsabbau ausgehen kann. Dass in den vorgestellten, zeitaufgelösten Messungen denoch eine zweikomponentige Abnahme der Polarisation vorliegt, hängt ausschließlich mit der Tatsache zusammen, dass es sich um Li auf unterschiedlichen Plätzen handelt. Die gemessene, schnelle Komponente entspricht einem gestörten Platz und ist der Relaxationsrate λ_s zuzuordnen. Die gemessene langsame Komponente wird einem ungestörten Platz zugeordnet. Dieser Sachverhalt wird noch ausführlich im Kap. 9 dargelegt.

Kapitel 9

Sprungmodell

Die auffälligsten Merkmale der vorgestellten HF-Spektren sind zum einen der charakteristische Verlauf der Gesamtasymmetrie, also die jeweilige Höhe der Grundlinie, und zum anderen die verbreiterten HF-Spektren oberhalb 480 K.

Zunächst sollen die verbreiterten HF-Spektren kurz betrachtet werden. Diese quadrupolar gestörten Spektren oberhalb 480 K verändern ihre Breite und Form bis 680 K kaum. Nur die Grundlinie verändert sich in diesem Temperaturbereich. Ein erster, naheliegender Ansatz, um diese Spektren zu beschreiben, ist ein statisches Defektmodell. In diesem statischen Defektmodell soll das Li-Ion in einer gestörten Umgebung ohne Sprungaktivität sitzen. Für einen ersten Versuch einer Beschreibung wurde eine Defektorientierung in $\langle 111 \rangle$-Richtung gewählt. Abb. 9.1 zeigt die theoretischen Kurven, wobei eine Quadrupolkopplungskonstante von 88 kHz oder 144 kHz vorausgesetzt wurde. Man sieht, dass die Zentrallinien viel zu schmal sind. Mit einer QKK können nicht alle Quadrupolsatelliten gleichzeitig getroffen werden. Auch eine Änderung des Winkels zwischen äußerem Magnetfeld und Defektachse oder eine Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten führt zu keinem besseren Ergebnis. Die Überlagerung von zwei Kurven mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten, das entspricht zwei gleichzeitig vorhandenen, unterschiedlichen Li-Defekten, würde auch nicht die gemessene Form und Breite erreichen. Aus diesen Gründen und aus dem dynamischen Verlauf der Gesamtasymmetrie über den ganzen Temperaturbereich folgt, dass die Spektren nicht mit einem statischen Modell beschrieben werden können. Zwei weitere, wichtige Punkte die gegen ein statisches Defektmodell sprechen, sind zum einen die Tatsache, dass die quadrupolare SLR nur auf Reorientierungssprüngen basieren kann und zum anderen, dass die Spektren keine einzelnen Resonanzen zeigen, sondern eine ausgeschmierte, breite Struktrur aufweisen. Für die Beschreibung ist daher ein dynamisches Sprungmodell entwickelt worden.

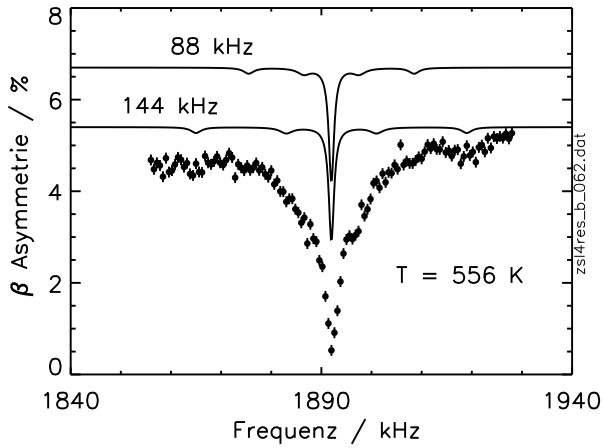

Abbildung 9.1: *Linienformen (oben) die mit einem statischen Defektmodell für die Temperatur $T = 556$ K berechnet wurden. Es sind zwei unterschiedliche QKK, 88 kHz und 144 kHz, und ein larmorresonanter Anteil von 50 % vorausgesetzt worden. Die HF-Amplitude B_{1rot} ist mit 1 G eingesetzt worden. Die Quadrupolsatelliten werden mit einer QKK nicht alle gleichzeitig getroffen. Insgesamt sind die Linien zu schmal. Auch eine Überlagerung von mehreren Defektorientierungen mit unterschiedlichen QKK würde die Linien nicht in der gewünschten Weise verbreitern.*

Dieses muss zum einen in der Lage sein die Relaxation, und damit den Verlauf der Gesamtasymmetrie, und zum anderen auch die quadrupolaren Spektren, d.h. die Breite und spezielle Form, zu beschreiben. Beide Punkte stellen harte Anforderungen an das Modell. Zur theoretischen Beschreibung wird ein auf Sprungprozesse erweiterter Dichtematrixformalismus herangezogen [STÖ 91, ITT 01].

Bevor das endgültige Sprungmodell vorgestellt werden soll, wird eine Vorstufe erläutert. Dieser historische Rückblick soll dazu dienen, die Anforderungen, die an das Sprungmodell gestellt werden müssen, herauszuheben und er soll zeigen, weshalb jedes einfachere als das später vorzustellende "endgültige" Sprungmodell prinzipiell ungeeignet zur gemeinsamen Beschreibung aller Daten ist. Die damit erzeugten Ergebnisse, insbesondere die extrahierten Sprungfrequenzen und Aktivierungsenergien, sollen nur als vorläufige Größen verstanden werden, die zur Orientierung dienen. Im zweiten Schritt werden dann das endgültige Modell und die mit diesem erhaltenen Größen vorgestellt und diskutiert.

9.1 Vorläufiges Sprungmodell

Im vorläufigen Sprungmodell gehen drei Plätze ein, die das Li-Ion besetzen kann: Der interstitielle Platz I, ein ungestörter, substitutioneller Platz S, das ist der

Zn-Platz, und ein gestörter Platz P. Dieser gestörte Platz ist strukturell einem substitutionellen Zn-Platz sehr ähnlich. Dies folgt aus den EC-Messungen. Dort wurde ein Platzwechsel von einem interstitiellen Platz auf den substitutionellen Zn-Platz beobachtet. Dieser Platzwechsel war bei 270 K abgeschlossen. Am Ort des gestörten Platzes soll ein elektrischer Feldgradient wirken, durch den die Sonde einer Quadrupol-Wechselwirkung unterliegt. Wie diese Störung jetzt im Speziellen aussieht, ist zunächst nicht weiter erheblich. Es kann sich um eine Anlagerung eines Defektes handeln oder z.B. um eine kleine Verlagerung aus der ursprünglichen, substitutionellen Position heraus (s. Kap. 10.2).

Die Defektachse, d.h. die größte Hauptachse des EFG am gestörten Platz, soll in der $\langle 111 \rangle$-Richtung liegen. Dies entspricht einer C_{3v}-Symmetrie. Diese Defektachse ist zunächst eine Annahme, aber eine Defektachse in $\langle 111 \rangle$-Richtung ist in II-VI-Halbleitern eine häufig nachgewiesene Defektachse.

Dadurch gibt es in unserem Fall vier gleichwertige P-Plätze, bei denen nur der Winkel zwischen Defektachse und äußerem Magnetfeld verschieden ist. Kristallographisch sind diese vier P-Plätze äquivalent, aber wegen der unterschiedlich orientierten EFG und der deshalb unterschiedlichen QWW formal zu unterscheiden.

Zwischen den drei unterschiedlichen Plätzen I, S und P können jetzt Austauschsprünge stattfinden: Vom interstitiellen Platz I auf den substitutionellen Platz S und den gestörten Platz P. Und es können Hin- und Rück-Sprünge zwischen dem gestörten und substitutionellen Platz und Sprünge innerhalb der vier gestörten P-Plätze stattfinden. Die Sprungraten w werden mit einem Arrhenius-Ansatz behandelt:

$$w = w_0 \exp(-E_a/kT) \tag{9.1}$$

mit w_0: Vorfaktor ("Anlauffrequenz"),
E_A: Aktivierungsenergie,
k: Boltzmannkonstante,
T: Temperatur.

Für die Sprünge werden jetzt folgende Sprungraten eingeführt:

I $\rightarrow$ S: w_{IS}, I $\rightarrow$ P: w_{IP}, P $\rightarrow$ S: w_{PS}, S $\rightarrow$ P: w_{SP}, P $\rightarrow$ P: w_{PP}.

Abb. 9.2 zeigt die möglichen Sprungprozesse zwischen den drei Plätzen.

In der Gesamtasymmetrie setzt schon bei ca. $T = 270$ K Relaxation ein, die ihr Maximum bei $T = 350$ K hat (siehe Abb. 7.4), und in den EC-Messungen wird ein Platzwechsel auf den substitutionellen Platz nachgewiesen, der schon bei 270 K

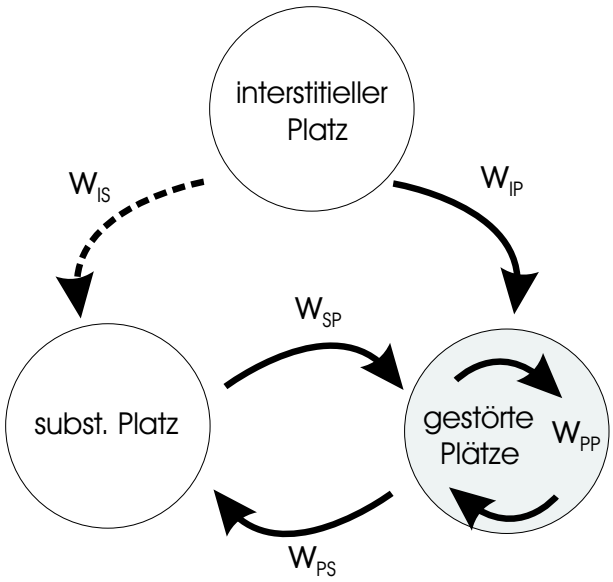

Abbildung 9.2: *Vorhandene Plätze und mögliche Sprungprozesse im einfachen Sprungmodell. Der Sprung vom interstitiellen Platz auf den substitutionellen Platz wird nicht berücksichtigt. Nur über die gestörten Plätze kann der substitutionelle Platz erreicht werden. In der gestörten Konfiguration sind Reorientierungssprünge, PP-Sprünge, möglich.*

abgeschlossen ist. Deshalb wird jetzt im Modell angenommen, dass der Sprung vom interstitiellen Platz sofort in den gestörten Platz P erfolgt, bei dem sich aufgrund der EC-Mesungen das Li-Atom sehr dicht an einer idealen Gitterposition befinden muss. Dort setzen auch sofort die Reorientierungsprünge ein, die die Relaxation bewirken. Alternativ könnte das Li zunächst auch auf einen ungestörten S-Platz wechseln, allerdings müßte dieser sich dann sehr schnell in die gestörte P-Konfiguration umwandeln. Hier bedeutet "sehr schnell" insbesondere, dass der Prozess bei 270 K mit Raten erfolgen muss, die um Größenordnungen über den SP-Sprungraten liegen, die noch in Tab. 9.6 und Tab. 9.8 vorgestellt werden. Zur Erklärung der Spektren ist dieser Zwischenschritt nicht erforderlich und für die Schwierigkeiten des Sprungmodells ist diese Vereinfachung bedeutungslos. Bei der Interpretation des physikalischen Defektmodells muss diese Möglickeit jedoch berücksichtigt werden. Auch im später vorgestellten erweiterten Sprungmodell wird der kurze Sprungpfad vorausgesetzt.

Für die IP-Sprünge wurde ein Vorfaktor von 10^{10} s^{-1} vorgegeben. Dieser berücksichtigt eine langreichweitige Wanderung des Li, um eine Zn-Leerstelle zu finden und zu besetzen. Die Anzahl der Sprünge ist in erster Näherung mit 1000 angenommen worden. Die Sprungfrequenz muss mit diesem Wert untersetzt werden, es ergibt sich somit ein effektiver Vorfaktor von 10^{10} s^{-1}. Die Aktivierungsenergie wurde dagegen in der Anpassung nicht festgehalten. Es stellte sich jedoch in allen

Anpassungen immer ein Wert in der Nähe von 0.5 eV ein. Dieser Wert wird durch das Einsetzen der Relaxation ab 270 K festgelegt. Es müssen genug Li-Atome in einer gestörten Umgebung sein, um den starken Abfall der Gesamtasymmetrie zu erreichen.

Mit dem oben vorgestellten einfachen Sprungmodell hat sich gezeigt, dass die Relaxation und die Form der Spektren nicht gleichzeitig konsistent beschrieben werden können. Passt man zunächst nur die Gesamtasymmetrie mit diesem Sprungmodell an, siehe hierzu Abb. 9.3, erhält man folgende Parameter, die in Tab. 9.1 und Tab. 9.2 zusammengefasst sind.

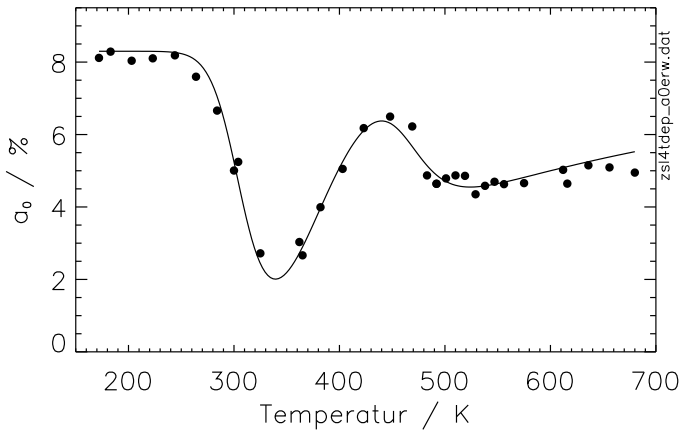

Abbildung 9.3: *Anpassungskurve der Gesamtasymmetrie, mit dem einfachen Sprungmodell gewonnen. Die Parameter dazu sind in Tab. 9.1 und 9.2 aufgelistet.*

$\log(w_0^{PP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PP}/eV	$\log(w_0^{PS}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PS}/eV	$\log(w_0^{SP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{SP}/eV
13.13(47)	0.56(3)	15.3(5)	0.98(8)	16.1(8)	1.41(14)

Tabelle 9.1: *Parameter aus der Anpassung der Gesamtasymmetrie, mit dem einfachen Sprungmodell gewonnen. Hier wurde die QKK bei 144 kHz festgehalten.*

	w_{PP} / s^{-1}	w_{PS} / s^{-1}	w_{SP} / s^{-1}
300 K	3753	0.02	0
556 K	9.1×10^7	1.2×10^6	1339

Tabelle 9.2: *Sprungraten für die Temperaturen 300 K und 556 K mit den Parametern aus Tab. 9.1 berechnet.*

Die Aktivierungsenergien liegen in einem physikalisch sinnvollen Bereich, die Vorfaktoren für die SP- und PS-Sprünge scheinen etwas zu groß zu sein. Da es sich speziell bei den PP-Sprüngen um elementare Sprungprozesse handelt, sollte hier der Vorfaktor in der Nähe von 10^{13} s^{-1} liegen. Dies stimmt mit dem Anpassungsergebnis gut überein. Wichtig ist die Reihenfolge der Aktivierungsenergien, $E_{PP} < E_{PS} < E_{SP}$. Die Reihenfolge der Aktivierungsenergien hat für die Interpretation der Daten und der anschließenden Diskussion eines physikalischen Defektmodells eine entscheidende Bedeutung. Im erweiterten Sprungmodell wird sich zeigen, dass die Reihenfolge der Aktivierungsenergien E_{PS} und E_{SP} nicht mehr eindeutig festgelegt werden kann.

Aus den gewonnenen Parametern kann der Verlauf der Gesamtasymmetrie (siehe Abb. 7.4) folgendermaßen erklärt werden: Der Sprung vom interstitiellen Platz in einen gestörten Platz und die sofort einsetzenden Reorientierungssprünge erzeugen das erste Minimum in der Gesamtasymmetrie. Dann setzen die PS-Sprünge ein, die gestörten Plätze werden wieder entvölkert. Die Gesamtasymmetrie zeigt ein Zwischenmaximum. Ein Zurückspringen vom S-Platz in den P-Platz bewirkt schließlich den zweiten Abfall der Gesamtasymmetrie. Im letzten Bereich, ab $T = 550$ K, sind die Reorientierungsprünge in der gestörten Umgebung so schnell, dass die QWW nicht mehr greifen kann. Die Relaxation nimmt ab, die Gesamtasymmetrie steigt zu dem flachen Maximum bei $T = 670$ K wieder an. Um den Verlauf der Gesamtasymmetrie erklären zu können, war es notwendig mindestens die drei beschriebenen Sprungprozesse einzuführen. Nur so können die beiden Minima in der Gesamtasymmetrie richtig beschrieben werden. Mit nur zwei Sprungprozessen wäre dies nicht möglich.

Werden mit diesem Sprungmodell und den Werten aus Tabelle 9.1 HF-abhängige Spektren bei 556 K angepasst, siehe Abb. 9.4, so werden diese nicht richtig beschrieben. Die vier Spektren unterscheiden sich in der eingestrahlten HF-Amplitude B_{1rot}, die zwischen 0.25 G und 2 G liegt. Man erhält aufgrund der hohen Sprungrate der PP-Sprünge stark verschmälerte Linien. Die charakteristische Form der Resonanzlinie wird nicht erfasst. Diese Diskrepanz ist nicht zu beheben, solange die Relaxation, die die Höhe der Grundlinie bestimmt, und die Form der Spektren gleichzeitig mit diesem Sprungmodell beschrieben werden sollen.

Vernachlässigt man zunächst die Relaxation und gibt die Höhe der Grundlinie über einen frei wählbaren Amplitudenfaktor vor, dann kann das Sprungmodell die HF-Abhängigkeit der Spektren allein richtig beschreiben. In Abb. 9.5 ist die Anpassungskurve gezeigt, die dazu entsprechenden Parameter sind in Tab. 9.3 und Tab. 9.4 zusammengefasst. Weil die vier HF-abhängigen Spektren nur bei einer Temperatur gemessen worden sind, ist der Vorfaktor nicht frei gelassen worden, sondern wurde auf 10^{13} s^{-1} festgehalten.

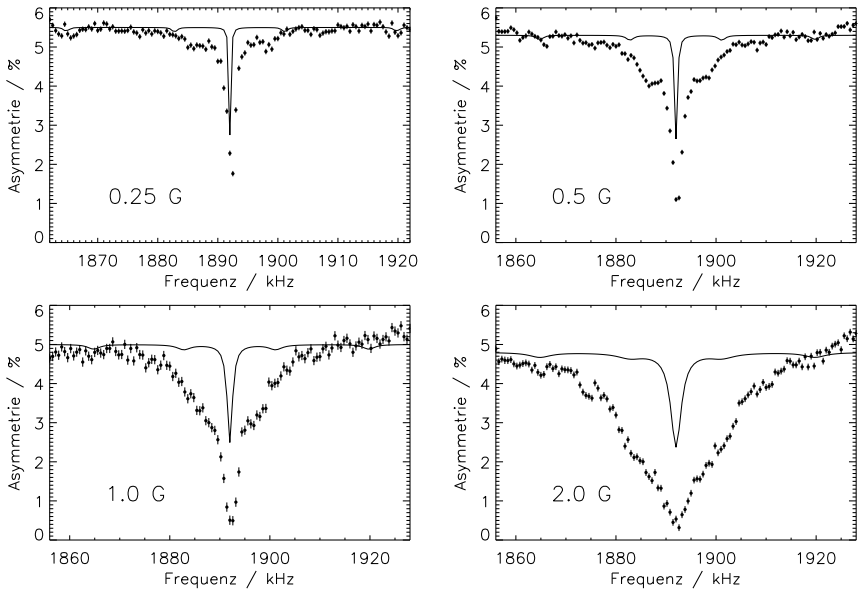

Abbildung 9.4: *HF-abhängige Spektren bei $T = 556$ K und Anpassungskurven, die mit den Parametern aus Tab. 9.1 berechnet worden sind. Aufgrund der schnellen PP-Sprünge ist man bei $T = 556$ K schon im Bereich der Bewegungsverschmälerung. $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$.*

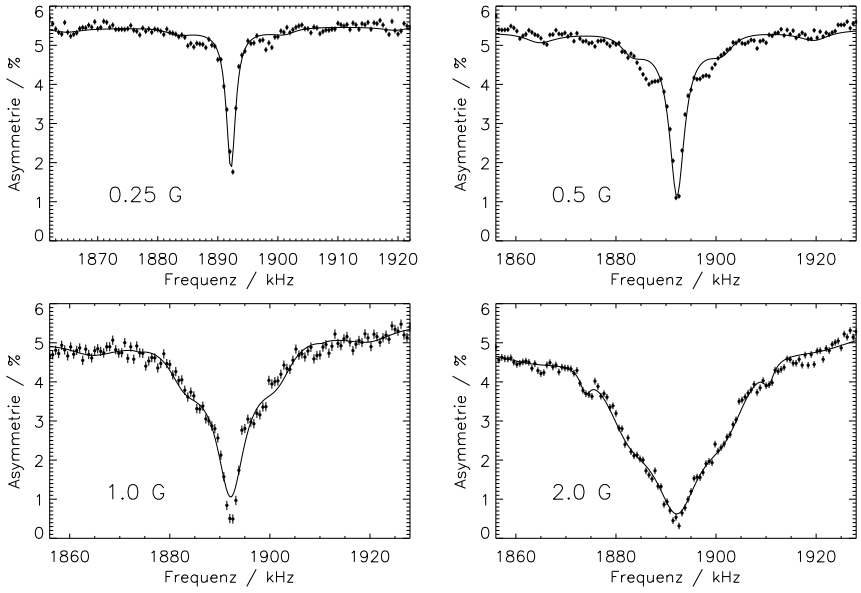

Abbildung 9.5: *HF-abhängige Spektren bei $T = 556$ K und Kurven, die mit dem einfachen Sprungmodell angepasst worden sind. Die Parameter dazu sind in Tab. 9.3 und 9.4 aufgelistet. Hier ist die Relaxation in der Anpassung nicht berücksichtigt worden, die Höhe der Grundlinie ist deshalb vorgegeben worden. Die Sprungrate für die PP-Sprünge ist relativ niedrig, die Linien verschmälern daher nicht. $B_0 = 3000$ G und $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$.*

$\log(w_0^{PP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PP}/eV	$\log(w_0^{PS}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PS}/eV	$\log(w_0^{SP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{SP}/eV
13.0	1.0	13.0	0.91	13.	1.27

Tabelle 9.3: *Parameter aus den HF-abhängigen Spektren bei 556 K, mit dem einfachen Sprungmodell gewonnen. Hier wurde die QKK bei 144 kHz festgehalten. Man sieht, dass in Abb. 9.5 nur die beiden äußeren Quadrupolresonanzen getroffen werden.*

	w_{PP} / s^{-1}	w_{PS} / s^{-1}	w_{SP} / s^{-1}
300 K	~ 0	~ 0	~ 0
556 K	3111	50152	30

Tabelle 9.4: *Sprungraten für die Temperaturen 300 K und 556 K mit den Parametern aus Tab. 9.3 berechnet.*

Die QKK ist mit 144 kHZ festgehalten worden, sie liegt damit in einer vernünftigen Größenordnung. Die Seitenresonanzen, die in Abb. 7.3 durch Pfeile angedeutet sind, sind so schwach, in den unterschiedlichen Spektren auch verschieden stark ausgeprägt, dass eine genaue Angabe der QKK nur eingeschränkt möglich ist. Aufgrund der Ausmittelungsprozesse ist es prinzipiell schwierig die EFG-Parameter, QKK und Defektorientierung, zu bestimmen. Wird die Gesamtasymmetrie mit den Parametern aus Tab. 9.3 simuliert, ergibt sich der Verlauf in Abb. 9.6. Die Relaxation setzt aufgrund der zu langsamen PP-Sprünge zu spät ein. Der Verlauf der Gesamtasysmmetrie mit dem Zwischenmaximum bei $T = 450$ K kann generell nicht mit diesen Parametern beschrieben werden. Die schnellen PP-Sprünge sind dafür unverzichtbar.

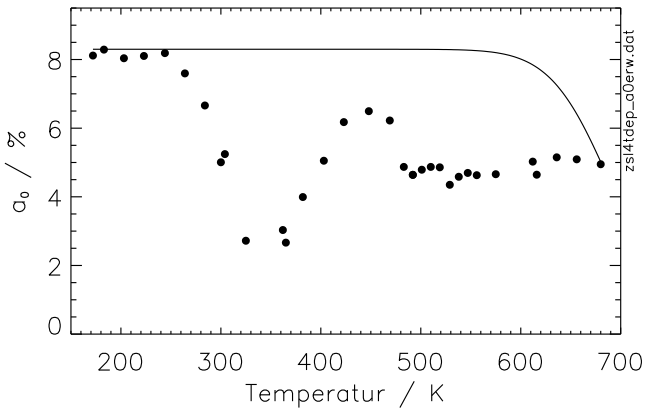

Abbildung 9.6: *Simulierte Kurve der Gesamtasymmetrie mit den Parametern aus Tab. 9.3. Aufgrund der langsamen PP-Sprünge setzt die Relaxation viel zu spät ein. Auch der Verlauf der Gesamtasymmetrie insgesamt kann generell nicht mit diesen Parametern beschrieben werden.*

Aus den vorgestellten Schwierigkeiten und den gewonnenen Sprungparametern wird der Nachteil des vorläufigen Sprungmodells deutlich. Der erste Parametersatz in Tab. 9.1, der die Relaxation einbezieht, berücksichtig mehr den dynamischen Verlauf der Gesamtasymmetrie. Dieser verlangt schnelle Austauschsprünge um die effektive Depolarisation zu erklären. Der zweite Parametersatz in Tab. 9.3 beschreibt einen Zustand, in dem nur wenige PP-Sprünge innerhalb der Lebensdauer des ^{8}Li stattfinden. Dies ist nötig um die noch vorhandene Verbreiterung der Spektren zu erklären, die bei schnellen PP-Sprüngen auf Grund von Bewegungsverschmälerung verschwindet. Die Relaxation kann aber in diesem Fall nicht erklärt werden. Das verbesserte Sprungmodell muss also auf beide Aspekte eingehen: Es muss gleichzeitig eine schnelle und eine langsame Reorientierungskomponente enthalten. Dabei muss erstere die Relaxation tragen, darf aber nicht zur vollen Bewegungsverschmälerung führen, und letztere muss die Form der Spektren wiedergeben können.

9.2 Erweitertes Sprungmodell

Das Sprungmodell wurde jetzt so erweitert, dass die Defektachse nicht mehr exakt in ⟨111⟩-Richtung liegt, sondern einer ⟨*aab*⟩-Richtung entspricht, also eine Abweichung von der ⟨111⟩-Richtung aufweiset, die bis zu 14.7° betragen kann. Dies entspricht einer C_{1h}-Symmetrie. Aus Symmetriegründen gruppieren sich im ZnSe-Kristall drei ⟨*aab*⟩-Richtungen um eine ⟨111⟩-Richtung.

Entlang einer ⟨111⟩-Richtung gruppieren sich somit drei mögliche gestörte Plätze. Durch die vier untschiedlichen ⟨111⟩-Richtungen im Kristall erhält man insgesamt zwölf gestörte Plätze.

Es kann nun Sprünge innerhalb einer Dreier-Gruppe geben und Sprünge von Dreier zu Dreier-Gruppe. Ein Sprung vom interstitiellen Platz oder vom substitutionellen Platz auf einen gestörten Platz unterscheidet nicht zwischen diesen zwölf Plätzen. In völlig analoger Weise können auch Defektachsen nahe ⟨100⟩ oder ⟨110⟩ behandelt werden, wobei sich drei Vierer- bzw. sechs Zweiergruppen ergäben. Im Folgenden wird exemplarisch nur der Fall der ⟨111⟩-nahen Defektachse beschrieben.

Die Idee hinter dieser Erweiterung ist folgende: Schnelle Sprünge um eine Dreier-Gruppe entlang einer ⟨111⟩-Richtung sollen die schnelle Reorientierungskomponente beinhalten, während langsamen Sprünge, die zwischen den Diagonalrichtungen stattfinden, die langsame Reorientierungskomponente berücksichtigen sollen. Erstere tragen also die Relaxation, letztere die Verbreiterung und Form der Spektren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die letzteren Sprünge nicht notwendig sind, ihre “Aufgabe” wird bereits von den Austauschsprüngen mit den ungestörten Plätzen wahrgenommen. Entscheidend für die Relaxation ist jetzt die fluktuierende QQW durch Sprünge zwischen den drei Plätzen um die mittlere Defektorientierung ⟨*aaa*⟩. Auch bei hohen Temperaturen erfolgt in diesem Fall keine vollständige Ausmittelung über die unterschiedlichen Orientierungen und daher keine Verschmälerung der Linien durch sehr hohe Sprungraten.

Der entscheidende Test für das erweiterte Modell ist eine gekoppelte Anpassung von 25 HF-Spektren über den ganzen Temperaturbereich von 170 K bis 680 K. Es werden hierbei auch die vier HF-abhängigen Spektren bei 556 K berücksichtigt. Nur die Anpassung über den gesamten Temperaturbereich gewährleistet, dass die Relaxation und die HF-Spektren konsistent richtig beschrieben werden. Erst dann lassen sich die Richtigkeit und gegebenfalls auch die Nachteile des Modells kontrollieren. In den Abb. 9.7 und Abb. 9.7a ist diese gekoppelte Anpassung dargestellt. Die vier HF-abhängigen Spektren sind nocheinmal gesondert in Abb. 9.8 gezeigt. Die Parameter dazu sind in Tabelle 9.5 und die daraus berechneten Sprungraten in Tab. 9.6 gezeigt.

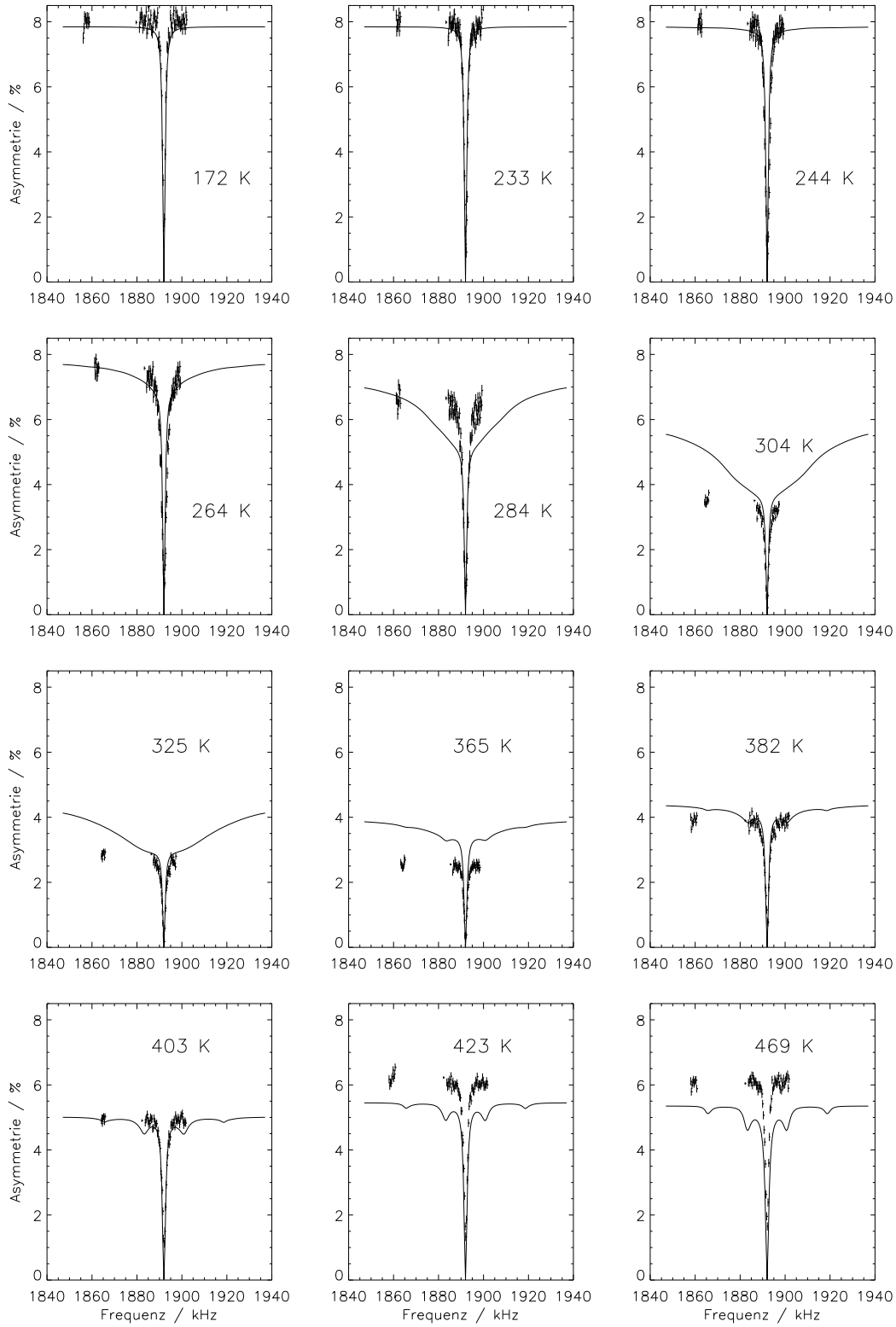

Abbildung 9.7: *Anpassungskurven für $T = 172$ K bis 469 K einer gekoppelten Anpassung von 25 Spektren, die mit dem erweiterten Sprungmodell durchgeführt worden ist. Links von den Resonanzen sind Referenzpunkte ohne HF-Einstrahlung dargestellt, um deutlich zu zeigen, wo die Grundlinie liegt. Die vier HF-abhängigen Spektren sind in Abb. 9.8 extra aufgeführt. $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$, $B_0 = 3000$ G und B_{1rot} =1 G.*

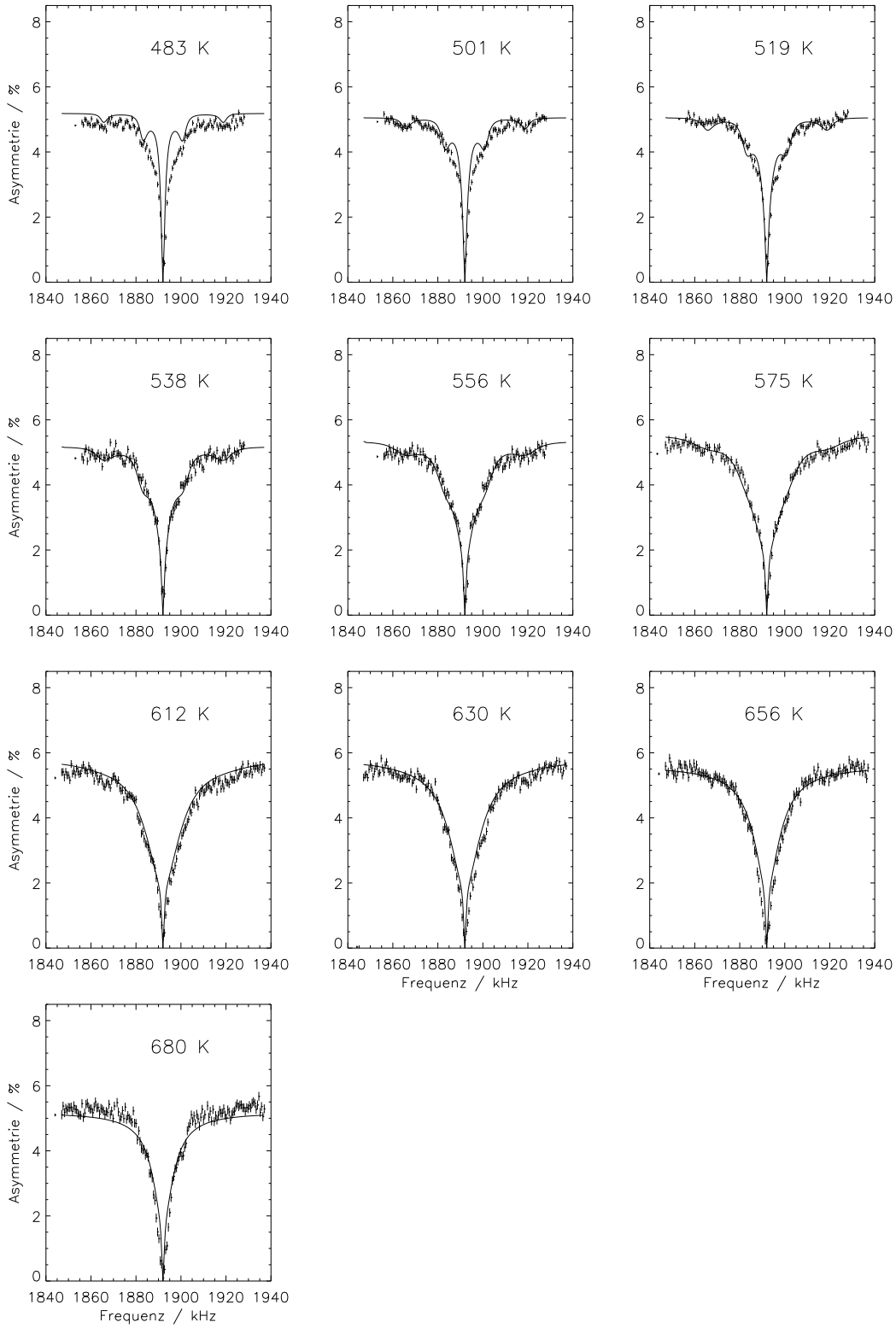

Abbildung 9.7a: *Anpassungskurven für T = 483 K bis 680 K einer gekoppelten Anpassung von 25 Spektren, die mit dem erweiterten Sprungmodell durchgeführt worden ist.* $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$, $B_0 = 3000$ *G und* B_{1rot} *=1 G.*

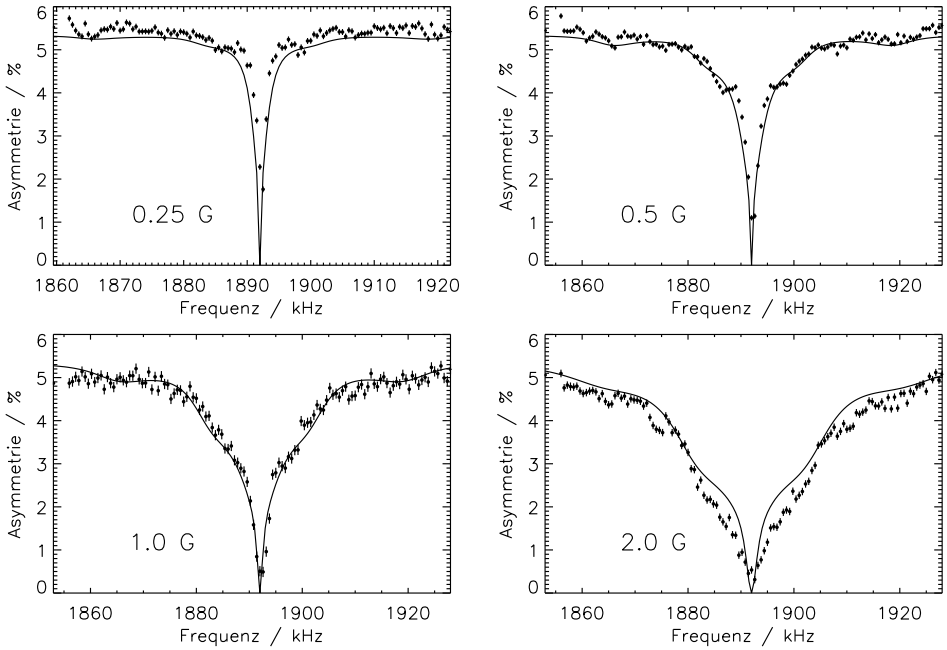

Abbildung 9.8: *HF-abhängige Spektren und Kurven der gekoppelten Anpassung bei $T = 556$ K, die mit dem erweiterten Sprungmodell durchgeführt worden ist. $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$ und $B_0 = 3000$ G.*

$\log(w_0^{PP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PP}/eV	$\log(w_0^{PS}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PS}/eV	$\log(w_0^{SP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{SP}/eV
12.56(12)	0.45(1)	11.59(12)	0.79(1)	10.98(13)	0.97(1)

Tabelle 9.5: *Parameter aus der Anpassung der Spektren über den Temperaturbereich von 223 K bis 656 K mit dem erweiterten Sprungmodell. Hier wurde die QKK bei 157 kHz und der Winkel zwischen der $\langle 111\rangle$-Richtung und der neuen Defektachse bei 14.7° festgehalten.*

	w_{PP} / s^{-1}	w_{PS} / s^{-1}	w_{SP} / s^{-1}
300 K	86664	0.01	~ 0
556 K	2.8×10^8	22718	134

Tabelle 9.6: *Sprungraten mit den Parametern aus Tab. 9.5 für die Temperaturen 300 K und 556 K berechnet.*

In Abb. 9.7 sieht man, dass der Einstieg in die Relaxation ab $T = 264$ K nicht richtig beschrieben wird. Es bildet sich eine breite Resonanz mit einer daraufgesetzten Larmorresonanz aus. Ab $T = 382$ K löst sich die breite Resonanz in Quadrupolresonanzen auf. Im mittleren Temperaturbereich von 403 K bis 469 K werden die Resonanzkurven nicht richtig getroffen und die Anpassungskurven liegen unter der gemessenen Resonanzkurve. Die Relaxation ist hier zu stark. Für $T = 483$ K und 501 K in Abb. 9.8a werden die Seitenresonanzen nicht ausgemittelt. Im hohen Temperaturbereich werden die Tiefen der Resonanzkurven nicht ganz erreicht. Die vier HF-abhängigen Spektren in Abb. 9.8 werden mit ihren Charakteristika bis auf kleine Abweichungen schon recht gut getroffen. Bis auf diese Details ist die Übereinstimmung insgesamt, besonders im hohen Temperaturbereich ab $T = 483$ K, sehr gut.

Die extrahierten Aktivierungsenergien liegen in einem vernünftigen Bereich. Die Reihenfolge der Energien hat sich gegenüber dem alten Modell nicht verändert. Der Vorfaktor für die PP-Sprünge liegt nahe 10^{13} s^{-1}, während die beiden anderen für die PS- und SP-Sprünge etwas niedriger sind.

Eine Möglichkeit eine noch größere Übereinstimmung zu erreichen, besteht darin, jedem Spektrum einen individuellen Offset zu gewähren. Ein Offset ist aus mehreren Gründen gerechtfertig. Ein Offset gleicht Schwankungen in der Anfangspolarisation aus, die dadurch entstehen, dass der optische Pumpprozess auf Grund von Laserinstabilitäten nicht immer gleichmäßig verläuft. Des Weiteren haben die Resonanzkurven teilweise nicht die volle Tiefe von 100 % erreicht, obwohl dies in älteren Messungen schon nachgewiesen wurde. Ein Offset entspricht dann einem Li-Anteil in der Si_3N_4-Deckschicht. Aufgrund der vielen Messpunkte in der Grundlinie im Vergleich zur zentralen Linie, wird die Grundlinie in der Anpassung stärker berücksichtigt. Daher verschiebt ein individueller Offset ein wenig das statistische Gewicht in der Anpassung von der Grundlinie zur Linienform hin.

In Abb. 9.9, 9.9a und 9.10 ist wieder eine gekoppelte Anpassung von 25 Spektren mit individuellen Offsets gezeigt. Die optische Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren ist jetzt im hohen Temperaturbereich nahezu optimal, während der Einstieg in die Relaxation immer noch nicht richtig beschrieben wird. Die Grundlinie wird jetzt bis auf den Temperaturbereich von $T = 274$ K bis 355 K gut getroffen. In den Spektren zwischen $T = 483$ K und 519 K werden die Seitenresonanzen etwas zu stark betont.

Die mit dieser Variante erhaltenen Parameter sind in Tab. 9.7 und die Sprungraten in Tab. 9.8 aufgelistet. In dieser Anpassung sind für die Temperaturen von $T = 213$ K bis 355 K Spektren aus einem anderen Temperaturscan verwendet worden. Die etwas leicht veschobenen Grundlinien der Spektren im Vergleich zu denen aus Abb. 9.7 haben aber keinen entscheidenen Einfluss auf das Ergebnis.

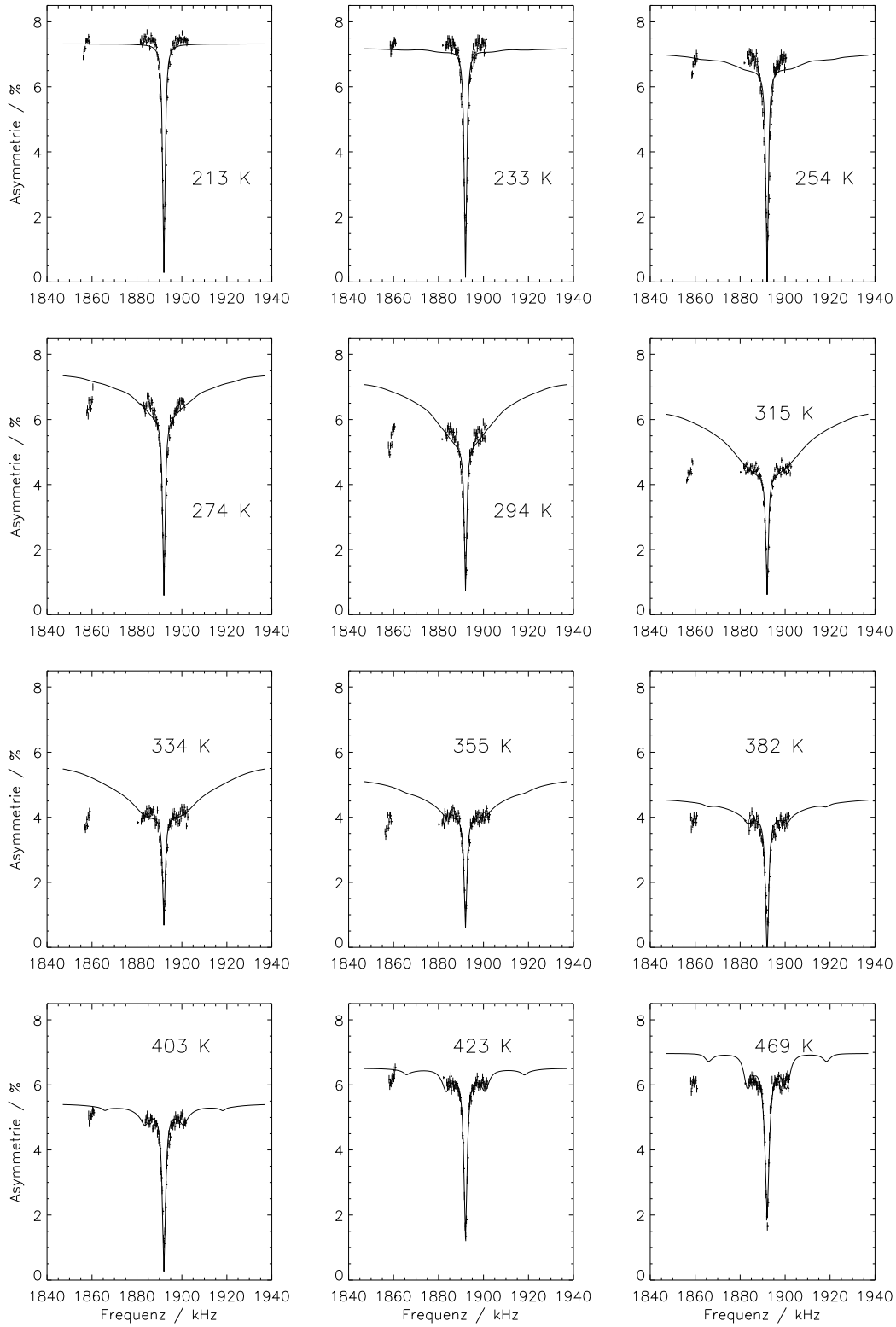

Abbildung 9.9: *Anpassungskurven für $T = 172$ K bis 469 K einer gekoppelten Anpassung von 25 Spektren, die mit dem erweiterten Sprungmodell durchgeführt worden ist. Links von den Resonanzen sind Referenzpunkte ohne HF-Einstrahlung dargestellt, um deutlich zu zeigen, wo die Grundlinie liegt. Die vier HF-abhängigen Spektren sind in Abb. 9.10 extra aufgeführt. Hier ist jedem Spektrum ein individueller Offset gewährt worden. $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$, $B_0 = 3000$ G und B_{1rot} =1 G.*

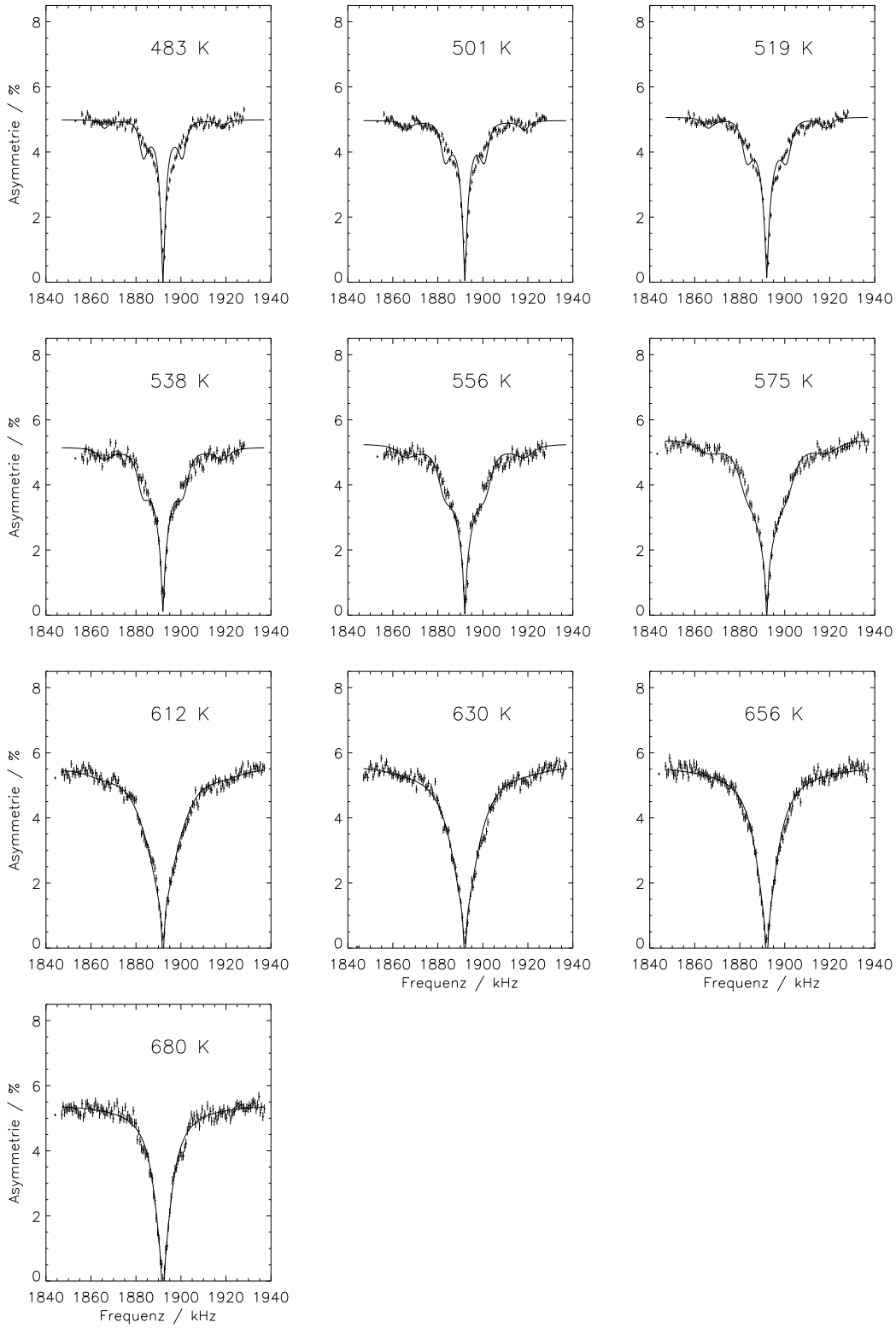

Abbildung 9.9a: *Anpassungskurven für T = 483 K bis 680 K einer gekoppelten Anpassung von 25 Spektren bei T = 556 K, die mit dem erweiterten Sprungmodell- durchgeführt worden ist. Hier ist jedem Spektrum ein individueller Offset gewährt worden.* $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$, $B_0 = 3000$ *G und* B_{1rot} *=1 G.*

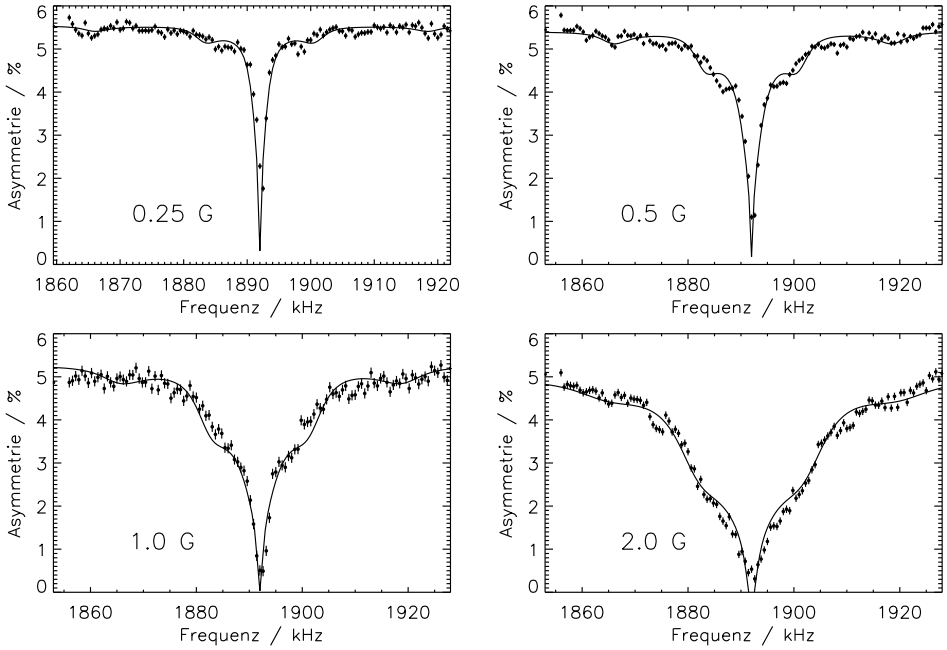

Abbildung 9.10: *HF-abhängige Spektren und Kurven der gekoppelten Anpassung, die mit dem erweiterten Sprungmodell durchgeführt wurde. Hier ist jedem Spektrum ein individueller Offset gewährt worden.* $\langle 110\rangle \| \vec{B}_0$ *und* $B_0 = 3000$ *G.*

$\log(w_0^{PP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PP}/eV	$\log(w_0^{PS}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{PS}/eV	$\log(w_0^{SP}/\mathrm{s}^{-1})$	E_{SP}/eV
11.72(15)	0.41(1)	11.24(18)	0.78(1)	7.36(3)	0.61(3)

Tabelle 9.7: *Parameter aus der Anpassung der Spektren über den Temperaturbereich von 223 K bis 656 K mit dem erweiterten Sprungmodell. Jedem Spektrum wurde ein individueller Offset gewährt. Die QKK wurde bei 147 kHz und der Winkel zwischen der* $\langle 111\rangle$*-Richtung und der neuen Defektachse bei* $9.7°$ *festgehalten.*

	w_{PP} / s^{-1}	w_{PS} / s^{-1}	w_{SP} / s^{-1}
300 K	67962	0.01	~ 0
556 K	1.0×10^8	15503	70

Tabelle 9.8: *Sprungraten mit den Parametern aus Tab. 9.5 für die Temperaturen 300 K und 556 K berechnet.*

Die Abweichungen zu den Anpassungsparametern ohne Offset sind jetzt teilweise gravierend. Zum einen hat sich die Reihenfolge der Energien E_{PS} und E_{SP} vertauscht, und der Vorfaktor für die SP-Sprünge liegt bei $10^{7.3}$ s^{-1}, während sich die beiden anderen Vorfaktoren gegenüber den vorherigen aus Tab. 9.5 ein wenig verkleinert haben. Der kleine Vorfaktor der SP-Sprünge kann jedoch in einem physikalischen Defektmodell begründet werden.

Als Basis für die Diskussion werden beide Parametersätze vorausgesetzt. Es gibt kein Kriterium, einen generell auszuschließen.

Es soll noch einmal der Einfluss der Sprungraten auf die Aufenthaltsdauer des Li in den verschieden Zuständen demonstriert werden. Abb. 9.11 zeigt die prozentuale Aufenthaltsdauer des Li während seiner Lebensdauer in den Zuständen I, P und S in Abhängigkeit von der Temperatur. Zugrunde liegen die Sprungparameter aus Tab. 9.5. Im unteren Temperaturbereich befindet sich das Li auf dem interstitiellen Platz, ab 270 K findet ein Übergang in den gestörten Zustand statt. Bei 340 K befindet sich das Li die meiste Zeit im gestörten Zustand P. Ab 300 K tritt ein Übergang in den ungestörten Zustand S auf. Das Li ist dann ab 400 K die meiste Zeit im ungestörten Zustand. Jedoch auch der gestörte Zustand wird noch zu 0.1 % eingenommen, ab 500 K sogar wieder ansteigend. Aufgrund der schnellen PP-Sprünge reicht diese kurze Aufenthaltsdauer immer noch aus, um eine effektive Relaxation zu bewirken.

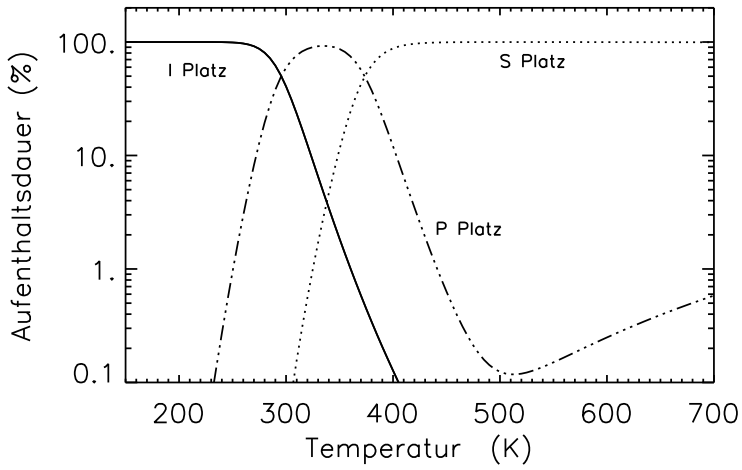

Abbildung 9.11: *Prozentuale Aufenthaltsdauer des Li während seiner Lebensdauer in den Zuständen I, P und S. Zugrunde liegen die Sprungparameter aus Tab. 9.5. Zu beachten ist die logarithmische Ordinate.*

Insgesamt ist festzustellen, dass das Sprungmodell sich sehr gut bewährt hat, trotz der Diskrepanzen in den extrahierten Parametern. Ein große Schwierigkeit

ist jedoch, die richtigen Startwerte für die Anpassungsfunktion zu finden. In der Parameterebene und in der χ^2-Ebene gibt es nicht nur ein scharfes Minimum, sondern mehrere flache Minima. Nachbesserungen am Sprungmodell sind eigentlich nicht mehr erforderlich. Es ist auch unklar, falls neue Parameter hinzukommen, z.B. in Form eines zusätzlichen Platzes, ob die Ergebnisse dann noch wirklich belastbar sind. Denn durch mehr freie Parameter bekommt die Anpassung auch mehr Freiheiten. Durch das komplexe Zusammenspiel von QKK, Richtung der Defektachse und den Sprungparametern ist dann eine realistische und zweifelsfreie Aussagekraft der Parameter fraglich.

Eine mögliche Verbesserung könnte eine andere Richtung der Defektachse geben. Diese könnte z.B. in einer kleinen Abweichung von der $\langle 100 \rangle$-Richtung liegen (vgl. Diskussion des Chadi-Modells im nächsten Kapitel). Auch diese Variante wurde geprüft. Obwohl diese nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden kann, lässt sich doch sagen, dass die etwas besseren Anpassungen erzielt werden können, wenn Defektachsen nahe $\langle 111 \rangle$ angenommen werden.

Aufgrund der genannten Schwierigkeiten sind die gewonnenen Parameter aus der Anpassung, speziell die Aktivierungsenergien, nur vorläufige Werte. Diese können sich im Verlauf einer weiteren Auswertung noch ändern. Sie stellen aber eine hinreichende Basis für die folgende Diskussion dar.

Zum Schluss soll noch einmal zusammengefasst werden, was aus dem erweiterten Sprungmodell und den extrahierten Parametern verlässlich zu schliessen ist. Diese Schlussfolgerungen sollen dann Grundlage für die Diskussion des physikalischen Modells im nächsten Kapitel sein.

- Die QKK liegt zwischen 145 kHz und 160 kHz.
- Die Größenordnung der Aktivierungsenergien liegt in einem physikalisch sinnvollen Bereich. Die Aktivierungsenergie für die PP-Sprünge liegt immer zwischen 0.4 und 0.5 eV. Sie wird festgelgt durch das Einsetzen der Relaxation ab $T = 270$ K. Die Reihenfolge der Aktivierungsenergien für die SP- und PS-Sprünge kann nicht eindeutg festgelegt werden.
- Die Vorfaktoren der Sprungprozesse liegen größtenteils im Bereich von 10^{11} s^{-1} bis 10^{13} s^{-1}. Hier gibt es zum Teil kleine Abweichungen zum Standardvorfaktor 10^{13} s^{-1} für elementare Sprungprozesse. Der Vorfaktor 10^{7} s^{-1} für die SP-Sprünge fällt aus der Reihe, kann aber in einem Defektmodell begründet werden.

Kapitel 10

Defektmodelle und Diskussion

Für die Interpretation der Messergebnisse sollen zwei Defektmodelle vorgestellt werden, die zum einen mit dem Sprungmodell verträglich, zum anderen aus physikalischer Sicht plausibel sind. Diese Defektmodelle sind so einfach wie möglich gehalten. Eine zweifelsfreie Entscheidung für eines der vorgestellten Defektmodelle ist bei dem derzeitigen Stand der Auswertung nicht möglich.

Zur Erklärung der Messergebnisse und des entwickelten Sprungmodells haben sich zwei physikalische Defektmodelle herauskristallisiert. Das erste Defektmodell verwendet die Anlagerung eines intrinsischen Defektes an das Li (Komplexmodell). Das zweite Defektmodell postuliert eine spontane Verlagerung des ungestörten Li aus seiner urspünglichen, substitutionellen Position heraus (Verlagerungsmodell). Das letztere, auf den ersten Blick etwas ungewöhnliche Modell, ist in der Literatur durchaus etabliert. So werden Kompensationseffekte in GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$-Verbindungen aufgrund eines DX-Zentrums erklärt [CHA 89a], wobei das Dotieratom oder dessen Umgebung relaxiert, was zu einem kompensierenden Ladungszustand führt. Im Folgenden sollen beide Defektkonfigurationen genauer betrachtet werden.

Andere Defektkonfigurationen, z.B. größere Li-Komplexe oder Konfigurationen, in denen Verunreinigungen eine Rolle spielen, können ausgeschlossen werden. Hierzu sind die Li-Konzentrationen, wie auch die der Verunreinigungen, viel zu gering.

10.1 Komplexmodell

In diesem Modell springt ein intrinsischer Defekt an das ungestörte Li heran oder das Li springt in eine Zn-Leerstelle, an der ein intrinsischer Defekt schon angelagert ist. Der Defekt umkreist das Li - das sind die PP-Sprünge - und wenn sich der Defekt wieder löst, entspricht das den PS-Sprüngen. Im weiteren Verlauf kommt der Defekt zurück oder es springt ein neuer, gleichartiger heran. Dies entspricht den SP-Sprüngen, siehe dazu Abb. 10.1. Als mögliche intrinsische Defekte kommen hier generell Zn_i, Se_i, V_{Se} und V_{Zn} in Frage. Diese Defekte stehen aufgrund des Implantationsereignisses prinzipiell zur Verfügung.

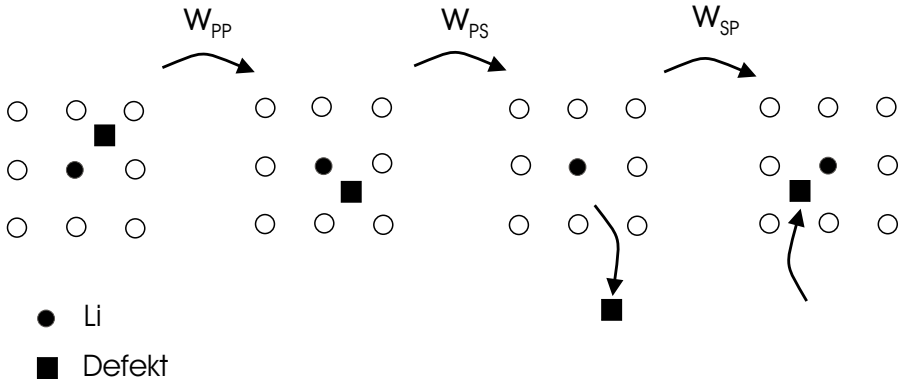

Abbildung 10.1: *In dieser Defektkonfiguration befindet sich das Li nach einem Platzwechsel vom interstitiellen auf den substitutionellen Zn-Platz sofort in einer gestörten Umgebung. Der angelagerte, intrinsische Defekt macht um das Li Reorientierungssprünge, w_{PP}. Löst sich der Defekt wieder, w_{PS}, bleibt das ungestörte Li übrig. Ein erneutes Heranspringen des Defekts entspricht dann der Sprungrate w_{SP}.*

Da wir von einer attraktiven Coloumbanziehung zwischen dem negativen Li-Ion auf dem Zn-Platz und dem Defekt ausgehen, kommen nur positiv geladene Defekte in Frage. Die Zn-Leerstelle V_{Zn} ist nach [JEO 93] einfach oder doppelt negativ geladen und scheidet somit aus. Das Se_i soll nach der Theorie [JAN 88] die sechs Umladeniveaus $(2-/1-/0/1+/2+/3+/4+)$ besitzen. Jedoch sind die vier positiven Ladungszustände rein spekulativer Natur und werden in der Literatur nicht diskutiert. Selbst in der Arbeit [JAN 88] werden sie nicht als Grund für die Kompensation von Akzeptoren angeführt. Da in unserem Fall der Defekt auf jeden Fall diamagnetisch sein muss, kommen nur noch der neutrale und der zweifach negative Ladungszustand in Frage. Darüber hinaus haben [GAR 95] nachgewiesen, dass das Se_i bevorzugt den Tetraederplatz mit Se-Umgebung einnimmt, weil dieser Platz energetisch günstiger ist. Aus diesen Gründen kann das interstitielle Se_i auch ausgeschlossen werden.

Der Defekt muss beweglich sein. Die Aktivierungsenergie für die SP-Sprünge liegt bei 0.97 eV aus Tab. 9.5 oder bei 0.61 eV aus Tab. 9.7. Garcia *et al.* [GAR 95] ha-

ben gezeigt, dass die Se-Leerstelle V_{Se} eine starke Gitterrelaxation hervorruft, die bei der Wanderung mitgeführt wird, sodass die Wanderungsenergie sehr hoch sein muss. Die Wanderungsenergie von V_{Se} in ZnSe ist von Ittermann *et al.* genähert zu 2.2 eV experimentell bestimmt worden [ITT 99]. V_{Se} kann als Komplexpartner somit auch ausgeschlossen werden. Es bleibt nur noch das interstitielle Zn_i übrig und wird im Folgenden diskutiert.

Das Zn_i ist entweder einfach oder doppelt positiv geladen [RON 96], wobei in unserer undotierten Probe von dem doppelt geladenen Zustand auszugehen ist. Zum negativ geladenen Li_{Zn} besteht also eine Coloumbanziehung.

In dem Modell des Defekt-Komplexes sollten die Vorfaktoren für die PP- und PS-Sprünge 10^{13} s^{-1} betragen, weil es Elementarsprünge sein sollten. Im letzteren Fall wird vorausgesetzt, dass schon wenige Sprünge des Defektes reichen, um den S-Zustand zurückzulassen. Der Vorfaktor für die SP-Sprünge kann dagegen kleiner als 10^{13} s^{-1} sein, weil hier die Defektkonzentration eine Rolle spielt. Der Defekt muss das ungstörte Li im S-Platz erst über viele Sprungprozesse finden, es liegt also eine langreichweitige Wanderung vor. Der Vorfaktor muss in diesem Fall mit der Sprungzahl untersetzt werden.

Die Aktivierungsenergie für die SP-Sprünge sollte kleiner sein als für die PS-Sprünge. Dies folgt aus der Coloumbanziehung der beiden Partner, die bei der Trennung erst wieder überwunden werden muss.

Diese drei Punkte sind nur mit den Parametern aus der Anpassung mit den individuellen Offsets vereinbar. Die Vorfaktoren der PP- und PS-Sprüngen liegen bei $10^{11.7}$ s^{-1} bzw. $10^{11.24}$ s^{-1}, sie sind also ein wenig zu niedrig. Dennoch kann die Annahme, dass es sich um Elementarsprünge handelt bestehen bleiben. Der gemessene Vorfaktor für die SP-Sprünge liegt bei $10^{7.4}$ s^{-1}. Da der Defekt erst an das Li heranspringen muss, kann der Vorfaktor mit der Anzahl der Sprünge untersetzt werden. Für die Anzahl der Sprünge ist dann zum einen die Defektkonzentration und zum anderen die Tatasache, dass im Fall des positiv geladenen Zn_i bei der Anlagerung an das negative Li-Ion von einer gerichteten Bewegung auszugehen ist, entscheidend.

Die Aktivierungsenergie für die SP-Sprünge, also für das Heranwandern des Defekts an das ungetörte Li im S-Platz, stimmt recht gut überein mit der Aktivierungsenergie von 0.6-0.8 eV [RON 96] für die Diffusion des interstitiellen Zn_i.

Ein Punkt der nicht geklärt ist, ist die im Sprungmodell vorausgesetzte C_{1h}-Symmetrie. Es findet sich keine einfache Erklärung wieso das zweifach positv geladene Zn_i, das entspricht einer abgeschlossenen d-Schale, zu einer Symmetrieerniedrigung führen soll. Eine Jahn-Teller-Verzerrung kann ausgeschlossen werden. Dieser Punkt ist nicht unwesentlich und spricht gegen das Komplexmodell.

10.2 Verlagerungsmodell

Das Modell der starken Gitterrelaxation in Anwesenheit eines Dotieratoms und dessen Verlagerung ist in der Literatur etabliert. Chadi beschreibt in seinen Theoriearbeiten [PAR 95, CHA 99] einen DX-Zentrum ähnlichen Defekt, AX-Zentrum genannt. Es wurden die Halbleiter ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe mit N, P, As und Sb dotiert und mit Hilfe von First-Principles Pseudopotential-Rechnungen untersucht.

Demnach brechen die Se- und Dotieratom-Bindungen mit dem Zn auf und das Se und das Dotieratom gehen eine neue Bindung ein. Gleichzeitig rutschen beide Atome zusammen, während das Zn-Atom in der Mitte nach außen geschoben wird. Dieser Zustand wird "double broken bond state" (DBB) genannt und ist in Abb. 10.2 dargestellt. Die Symmetrie des Defektes ist eine C_{1h}-Symmetrie. Im

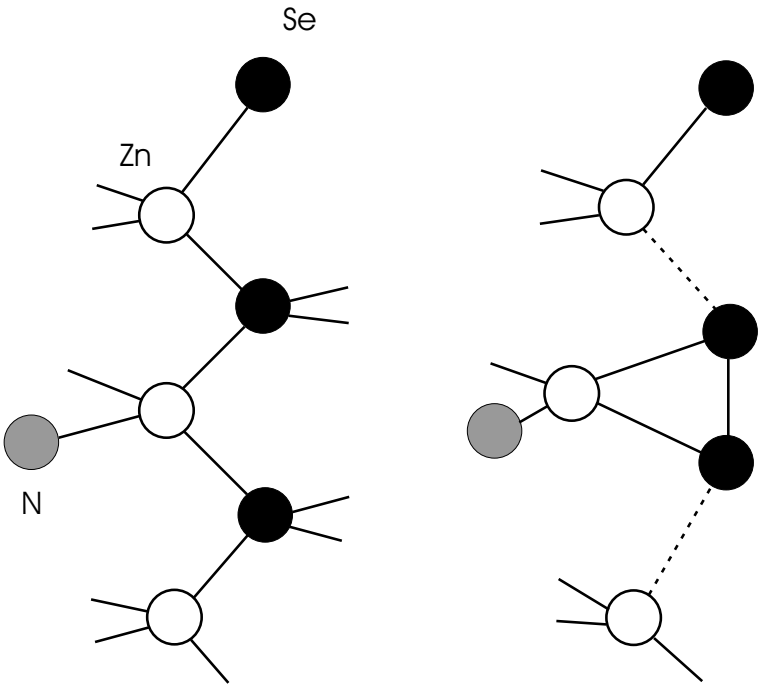

Abbildung 10.2: *Projektion eines ZnSe-Gitter auf die* (110)*-Ebene. Links ist das ungestörte ZnSe-Gitter gezeigt. Rechts ist der "double broken-bond state" (DBB) dargestellt. Hier brechen in Anwesenheit eines Dotieratoms, z.B. N, zwei Zn-Se-Bindungen auf und es bildet sich eine Se-Se-Bindung. Das N-Ion und das Zn-Ion rücken näher zusammen.*

System P in ZnS beträgt im ungestörten Zustand der Abstand $S - P = 3.82$ Å und im gestörten Zustand dagegen 2.22 Å [CHA 99]. Diese starke Gitterrelaxation führt dann dazu, dass der flache Akzeptor zu einem tiefen Donator wird. Chadi

sieht hier einen Grund für die Beschränkung in der p-Dotierung. Die Selbstkompensation kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$2a^0 \rightarrow a^- + a^- \oplus DBB^{++} \ . \tag{10.1}$$

Hier sind a^- und a^0 der neutrale und negative Ladungszustand des Dotieratoms, z.B. N, und $a^- \oplus DBB^{++}$ der Komplex in Abb. 10.2 rechts. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten kann jedoch nur die Hälfte der Dotieratome einen DBB-Komplex-Platz einnehmen. Der Prozess der zum AX-Zentrum führt ist im System N in ZnSe leicht endotherm, für die Bildungsenergie des AX-Zentrums wird ein Wert von 0.2 eV angegeben [CHA 99].

Während in neueren Arbeiten nur die Dotieratome N, P, As und Sb in ZnSe berechnet worden sind, findet sich in einer älteren Arbeit auch ein Hinweis auf das System Li in ZnSe [CHA 89]. Ausgehend von der Reaktionsgleichung

$$2a^0 \rightarrow a^- + A^+ \ , \tag{10.2}$$

werden die Energien der Ladungszustände und die Gitterrelaxation in der Umgebung des Dotieratoms berechnet. Hier sind a^0 und a^- der positive und negative Zustand des Dotieratoms, in unserem Fall Li, A^+ ist der relaxierte Zustand. Für den möglichen neutralen Ladungszustand a^0 und den positiven Ladungszustand A^+ des Dotieratoms wird Folgendes gesagt: Der a^0- und der A^+-Zustand erfahren eine Gitterrelaxation mit einer C_{3v}-Symmetrie. Im a^0- Zustand erfahren die vier Se-Nachbarn eine Relaxation von 0.2 Å nach außen. Im A^+-Zustand sitzt das Li-Ion auf dem substitutionellen Zn-Platz und ein Se-Nachbar bewegt sich um 0.27 Å nach außen. Für den A^+-Zustand ist die Gitterrelaxation im Fall des Li weniger stark als für As und P. Der Komplex ist ein flacher Donator, der den a^--Zustand kompensiert. Bei diesen Berechnungen war die Superzelle relativ klein, sodass die Ergebnisse z.B. für P und As von den oben angeführten neueren Berechnungen mit größeren Superzellen abweichen. Li wird in den neueren Veröffentlichungen leider nicht mehr angeführt.

Ausgehend von diesem Defektmodell springt das Li im vorgestellten Sprungmodell vom interstitiellen Platz spontan in den gestörten Platz, der die Verlagerung aus der substitutionellen Position darstellt. Die PP-Sprünge sind dann Reorientierungssprünge auf den drei Plätzen entsprechend der verschiedenen möglichen Defektachsen, die sich durch die Abweichung von der $\langle 111 \rangle$-Richtung ergeben. Ein Zurückspringen in die ursprüngliche substitutionelle Position sind dann die PS-Sprünge und ein Zurückspringen in den gestörten Platz sind dann die SP-Sprünge, siehe Abb. 10.3. Insgesamt passt das Modell der spontanen Verlagerung besser zum Parametersatz aus Tab. 9.5, bei dem kein individueller Offset gewährt wurde. Alle drei Sprungarten sollten Elementarsprünge sein, der Vorfaktor demnach jeweils ca. 10^{13} s^{-1} betragen. Für die PP-Sprünge ist diese Forderung annähernd

erfüllt. Nur für die PS- und SP-Sprünge sind die gemessenen Vorfaktoren etwas kleiner. Da die Reaktionen, die zur Gitterrelaxation führen, leicht endotherm sind, wird die Aktivierungsenergie für die SP-Sprünge größer sein als für die PS-Sprünge. Hier stimmt das Modell mit dem Experiment überein. Der gemessene Wert für E_{SP} beträgt 0.97 eV und für E_{PS} 0.79 eV, siehe Tab. 9.5.

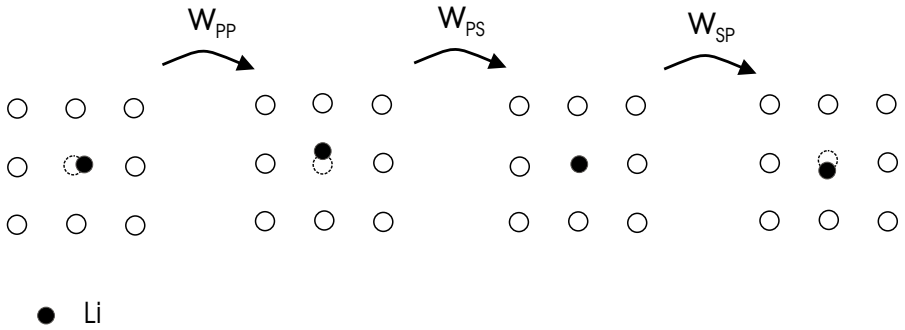

Abbildung 10.3: *Bei diesem Defektmodell springt das Li sofort in den gestörten Platz, der eine Verlagerung aus der ursprünglichen, substituionellen Position ist. Die Sprungrate w_{PP} entspricht Reorientierungsprüngen. Ein Zurückspringen (w_{PS}) des Li-Ion in seine ursprüngliche Position führt wieder zum ungestörten Platz. Eine erneute Verlagerung entspricht der Sprungrate w_{SP}. Die Verlagerung ist nach Chadi [CHA 89, PAR 95] möglich.*

Die Defektsymmetrie im von Chadi vorgestellten AX-Zentrum ist eine C_{1h}-Symmetrie. Im erweiterten Sprungmodell ist von einer ⟨111⟩-nahen Defektachse ebenfalls mit C_{1h}-Symmetrie ausgegangen worden. Wie schon in Kap. 9 erwähnt, ist die ⟨111⟩-nahe Defektachse nicht zwingend. Ähnliche Ergebnisse in der Anpassung haben sich auch mit einer ⟨100⟩-nahen Defektachse ergeben, nur dass hier die Anpassung insgesamt etwas schlechter im χ^2 war. In der Frage der Defektrichtung und -symmetrie können das AX-Zentrum von Chadi und das entwickelte Sprungmodell in Übereinstimmung gebracht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass keines der beiden Modelle, Komplexmodell und Spontane Verlagerung, eindeutig ausgeschlossen werden kann. Beide Defektmodelle zeigen im Zusammenhang mit dem Sprungmodell und den zwei extrahierten Parametersätzen große Übereinstimmungen. Die noch verbleibenden Unsicherheiten können zu diesem Zeitpunkt nicht beseitigt werden. Eine eindeutige Festlegung auf ein Defektmodell sollte aber mit dem vorgestellten Sprungmodell prinzipiell möglich sein. Hierzu bedarf es aber einer noch intensiveren, und damit sehr zeitaufwendigen, Parameterbehandlung in der Anpassungsfunktion.

Anhang A

Der optische Pumpprozess

Im Gegensatz zu den β-NMR Experimenten in Giessen und Berlin, wo die Sondenerzeugung durch die Kernreaktion ^{11}B(d,p)^{12}B und ^{10}B(^{3}He,n)^{12}N an einem Folientarget erfolgt und man durch spezielle Selektion der entstandenen Rückstosskerne eine Kernspinpolarisation erhält, werden die Li-Kerne durch sogenanntes optisches Pumpen kernspinpolarisiert. Dieser Teil des Experimentes fiel ausschließlich in die Zuständigkeit der Mainzer Gruppe und soll deshalb nur kurz beschrieben werden. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in [ARN 86] und [ARN 87].

Man unterscheidet zwei Arten des Optischen Pumpens, Hyperfein-Pumpen und - in Anwesenheit eines äusseren Magnetfeldes - Zeeman-Pumpen. Beide Arten können auch parallel ablaufen. In Abb. A.1 ist das Termschema für ein Li-Atom skizziert.

Die Feinstrukturzustände koppeln durch Wechselwirkung mit dem Kernspin I zu den Hyperfeinzuständen mit dem Gesamtdrehimpuls F. Das Hyperfeinpumpen findet nun zwischen den Hyperfeinzuständen des Grundzustandes, hier der $2s\ ^2S_{1/2}$ $(F = 3/2, 5/2)$ Zustand, und eines angeregten Zustandes, hier der $2p\ ^2P_{1/2}$ $(F = 3/2, 5/2)$ Zustand, statt. Der erste angeregte Zustand ist auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Dubletts $2p\ ^2P_{1/2}$ und $2p\ ^2P_{3/2}$ aufgespalten. Es wird in unserem Fall mit der D1-Linie , das entspricht $\lambda = 670$ nm, eines Farbstofflasers angeregt. Durch diesen Vorgang wird eine Änderung der statistische Besetzung des Grundzustands erreicht. Wird das Atom vom $F = 3/2$ in den $F = 5/2$ Zustand angeregt, so wird der Grundzustand $F = 3/2$ entvölkert, weil Übergänge des angeregten Zustands in beide Niveaus des Grundzustandes möglich sind. Durch gezieltes Einstrahlen einer speziellen Wellenlängen kann so ein Zustand selektiv be- oder entvölkert werden.

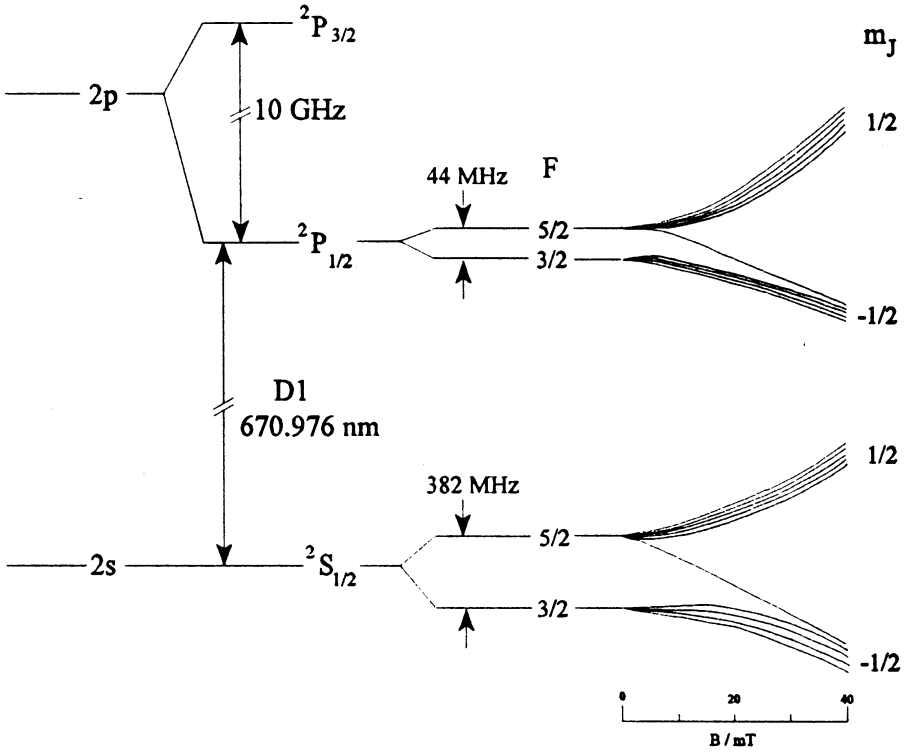

Abbildung A.1: *Termschema der Elektronenhülle des Li-Atoms im feldfreien Raum und in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes. Die Niveaus im Feld sind mit der Breit-Rabi-Formel berechnet worden . In unserem Experiment ist mit der D1-Linie angeregt worden. Experimente der Mainzer Gruppe haben aber gezeigt, dass auch mit der D2-Linie (D1 +10 GHz) das 2p $^2P_{3/2}$ Niveau angeregt werden und damit der optische Pumpprozess durchgeführt werden kann (aus [Wid 91]).*

Bei Anwesenheit eines schwachen, kollinearen Magnetfeldes $\vec{B}$, dessen Stärke im Experiment 4 G beträgt, wird die $(2F+1)$-fache Entartung aufgehoben und die F-Hyperfeinniveaus spalten zu den Hyperfeinmultipletts mit den Quantenzahlen m_F auf. Das Zeeman-Pumpen findet jetzt zwischen den aufgespaltenen F-Hyperfeinniveaus des Grundzustandes und den angeregten Niveaus statt. Durch Absorption von zirkularpolarisiertem Licht, rechtszirkular ((σ^+) oder linkszirkular (σ^-)), kann erreicht werden, dass das Niveau mit der größten Drehimpulsprojektion, $|F = 5/2\ m_F = 5/2\rangle$, angereichert wird.

Bei rechtszirkularpolarisiertem Licht gilt die Auswahlregel $\Delta F = 0, \Delta m_F = +1$, bei linkszirkularpolarisiertem Licht $\Delta F = 0, \Delta m_F = -1$. Für die Abregung in die Grundzustandsniveaus, $F = 3/2$ und $F = 5/2$, während der spontanen Emission

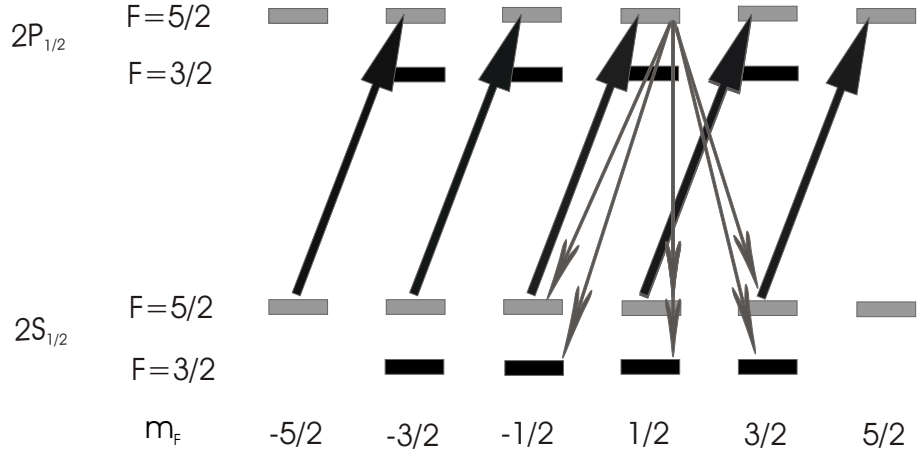

Abbildung A.2: *Der Übergang des* $2s\,^2S_{1/2}$ *Niveaus zum* $2p\,^2P_{1/2}$ *Niveau erfolgt durch das Einstrahlen der D1-Linie. Die im Magnetfeld aufgespaltenen F-Hyperfeinniveaus werden sukzessive besetzt, bis idealerweise der Zustand mit der höchsten Drehimpulsprojektion,* $|F = 5/2\ m_F = 5/2\rangle$*, maximal bevölkert ist. In unserem Experiment ist dies nicht der Fall, siehe dazu Kap. 8.2. Die Abregung erfolgt in die* $(F = 5/2)$*- und* $(F = 3/2)$*-Zustände des Grundniveaus, wobei die letzteren am Pumpprozess nicht mehr teilnehmen. Aus Gründen der Übersicht sind nur die Abregung aus einem Niveau gezeigt. Für die anderen Niveaus ergeben sich auf Grund der Auswahlregeln gleiche Übergänge.*

gilt jedoch die Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1, \Delta m_F = 0, \pm 1$. Es können dann die abgeregten Atome nur aus dem $(F = 5/2)$-Zustand wieder am Pumpprozess teilnehmen und mit der Zeit, nach Durchlaufen mehreren Pumpzyklen, reichert sich der Zustand mit der höchsten Drehimpulskomponente an. In Abb. A.2 ist dies für die bei unserem Experiment beteiligten Niveaus noch einmal gezeigt. Die Größe der Polarisation und die zeitliche Entwicklung kann mit Hilfe eines Ratengleichungssystem bestimmt werden, in dem Hyperfein-Pumpen und Zeeman-Pumpen gleichermassen berücksichtigt werden [ARN 86]. Die Kernspinpolarisation kann vor Eintritt in das transversale Magnetfeld theoretisch maximal 35 % betragen. Der oben beschriebene Pumpprozess stellt den Idealfall da. Es treten jedoch Verluste in der Polarisation auf, sodass nicht immer der Zustand mit der höchsten Drehimpulskomponente maximal besetzt wird. Zum einem wird der Grad der Polarisation durch Stöße der Li-Ionen im Restgas des Vakuums vermindert. Zum anderen finden im Übergangsfeld zwischen Führfeld und NMR-Magnetfeld neue Übergange statt. Da sich hier der Kern- und Hüllenspin langsam aus der longitudinalen in die transversale Richtung drehen, können jetzt σ^+-, σ^-- und π-Übergänge mit anderen Auswahlregeln induziert werden.

Literaturverzeichnis

[ABR 61] A. Abragam,
The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, Oxford (1961)

[ACK 74] H. Ackermann, D. Dubbers, M. Grupp, P. Heitjans, and H.-J. Stöckmann
Phys. Lett. **52** B, p. 54, (1974)

[ACK 83] H. Ackermann, P. Heitjans, and H.-J. Stöckmann
in *Hyperfine interactins of radioactive nuclei*, Topics in current physics,**Vol. 31**,
ed. J. Christiansen, Springer, Berlin (1983)

[AJZ 79] F. Ajzenberg-Selove
Nucl. Phys **A 320**, p. 80, (1979)

[ALL 95] J. W. Allen,
Semicond. Sci. Technol.**10**, p. 1049, (1995)

[ARN 86] E. Arnold,
Dissertation, Mainz 1986

[ARN 87] E. Arnold, J. Bonn, R. Gegenwart, W. Neu, R. Neugart, E.-W. Otten, G. Ulm, K. Wendt, and the ISOLDE Collaboration
Phys. Lett **B 197**, p. 311, (1987)

[AVE 61] M. Aven, D. T. Marple, and B. Segal
J. Appl. Phys. **32**, p. 2261, (1961)

[BAD 85] B. Bader
Dissertation, Marburg 1985

[BER 97] L. I. Berger,
Semiconductor Materials, CRC Press, (1997)

[BHA 79] R. N. Bhargava, R. J. Seymour, B. J. Fitzpatrick, and S. P. Herko
Phys. Rev B **20**, p. 2407, (1979)

[BHA 99] K. Bharuth-Ram, M. Restle, H. Hofsäss, C. Ronning, and U. Wahl
Physica B 273-274, p. 875, (1999)

[BIE 80] J. P. Biersack and L. G. Haggmark
Nucl. Instr. and Meth. **174**, p. 257, (1980)

[BLO 48] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound
Phys. Rev. **73**, p. 679, (1948)

[CHA 89] D. J. Chadi and K. J. Chang
Appl. Phys. Lett. **55**, p. 575, (1989)

[CHA 89a] D. J. Chadi and K. J. Chang
Phys. Rev. B **39**, p. 10063, (1989)

[CHA 99] D. J. Chadi
Phys. Rev. B **59**, p. 15181, (1999)

[CHE 96] A. L. Chen, W. Walukiewicz, K. Duxstad, and E. E. Haller
Appl. Phys. Lett. **68**, p. 1522, (1996)

[CON 59] D. Connor
Phys. Rev. Lett. **3** , p. 429, (1959)

[DIE 95] E. Diehl
Dissertation, Marburg 1995

[DUB 77] D. Dubbers, K. Dörr, H. Ackermann, F. Fujara, H. Grupp, M. Grupp, P. Heitjans, A. Körblein, and H.-J. Stöckmann
Z. Physik A **282**, p. 243, (1977)

[FOR 94] D. Forkel-Wirth
Physik in unserer Zeit Nr. 2, p. 71, (1994)

[FÜL 01] M. Füllgrabe
Dissertation, Marburg 2001

[GAR 95] A. Garcia and J. E. Northrup,
Phys. Rev. Lett. **74**, p. 1131, (1995)

[GOR 90] I. A. Gorn, V. N. Martynov, E. S. Volkova, and V. I. Grinev,
Sov. Phys. Semicond. **24**, p. 336, (1990)

[HAA 90] M. A. Haase, H. Cheng, J. M. DePuydt, and J. E. Potts, J. Appl. Phys. **67**, p.448, (1990)

[HAA 91a] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. **59**, p. 1272, (1991)

[HAA 91] M. A. Haase, J. M. DePuydt, H. Cheng, and J. E. Potts, Appl. Phys. Lett. **58**,p. 1173, (1991)

[HEE 96] M. Heemeier, Diplomarbeit, Marburg 1996

[ITT 93] B. Ittermann, H. Ackermann, E. Diehl, B. Fischer, H.-P. Frank, and H.-J. Stöckmann Hyp. Int. **79**, p. 591, (1993)

[ITT 98] B. Ittermann Habilitationsschrift, Marburg 1998

[ITT 99] B. Ittermann, G. Welker, F. Kroll, F. Mai, K. Marbach, and D. Peters Phys. Rev. B **59**, p. 2700, (1999)

[ITT 00] B. Ittermann, M. Füllgrabe, M. Heemeier, F. Kroll, F. Mai, K. Marbach, P. Meier, D. Peters, G. Welker, W. Geithner, S. Kappertz, S. Wilbert, R. Neugart, P. Lievens, U. Georg, M. Keim, and ISOLDE Collaboration Hyperfine Interactions **129**, p. 423, (2000)

[ITT 01] B. Ittermann, D. Peters, M. Füllgrabe, F. Kroll, H. Ackermann, and H.-J. Stöckmann Physica B **308-310**, p. 236, (2001)

[JAH 95] S. G. Jahn, U. Wahl, M. Restle, H. Quintel, and H. Hofsäss, M. Wienecke 18th ICDS Sendai 1995

[JAN 88] R. W. Jansen, D. S. Wolde-Kidane, and O. F. Sankey, J. Appl. Phys. **64**, p. 2415, (1988)

[JEO 93] D. Y. Jeon, H. P. Gislason, and G. D. Watkins, Phys. Rev. B. **48**, p. 7872, (1993)

[JON 93] B. Jonson, H. L. Ravn, and G. Walter Nucl. Phys. News Vol. 3 No.2, p. 5, (1993)

[KRO 01] F. Kroll, B. Ittermann, M. Füllgrabe, F. Mai, K. Marbach, D. Peters, W. Geithner, S. Kappertz, M. Keim, S. Kloos, S. Wilbert, R. Neugart, P. Lievens, U. Georg, and ISOLDE Collaboration
Physica B **308–310**, p. 989, (2001)

[KUG 92] E. Kugler, D. Fiander, B. Jonson, H. Haas, A. Przewloka, H. L. Ravn, D. J. Simon, K. Zimmer, and ISOLDE Collaboration
Nucl. Instr. Methods **B 70**, p. 41, (1992)

[KUK 94] H. Kukimoto
Materials Science Forum **143-147**, p. 385, (1994)

[LAK 92] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, B. E. Blöchl, and S. T. Pantelides,
Phys. Rev., B **45**, p. 10965, (1992)

[LAK 93] D. B. Laks and C. G. Van de Walle
Physica B **185**, p. 118, (1993)

[LAK 93a] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. Pantelides
Physica B **47**, p. 9425, (1993)

[MAR 93] T. Marshall
Physica B **185**, p. 433, (1993)

[MAR 97] K. Marbach
Dissertation, Marburg 1997

[MER 73] J. L. Merz, K. Nassau, and J. W. Shiever
Phys. Rev. B **8**, p. 1444, (1973)

[NEU 82] G. F. Neumark and S. P. Herko
J. Cryst. Growth **59**, p. 189, (1982)

[NEU 88] G. F. Neumark
Phys. Rev. B **37**, p. 4778, (1988)

[PAR 95] C. H. Park and D. J. Chadi
Phys. Rev. Lett. **75**, p. 1134, (1995)

[QIU 91] J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, and M. A. Haase,
Appl. Phys. Lett. **59**, p. 2992, (1991)

[RAG 89] P. Raghavan,
Tables of Nuclear Moments, in *Atomic and Nuclear Data Tables*
vol. 42, 2, (1989)

[RES 96] M. Restle, H. Hofsäss, H. Quintel, S. G. Jahn, and U. Wahl
Jahresbericht Konstanz, p. 42, (1996)

[RON 96] F. C. Rong, W. A. Barry, J. F. Donegan, and G. D. Watkins,
Phys. Rev. B **54**, p. 7779, (1996)

[RON 87] F. C. Rong and G. D. Watkins,
Phys. Rev. Lett. **58**, p. 1486, (1987)

[SAS 91] T. Sasaki, T. Oguchi, and H. Katayamada-Yoshida,
Phys. Rev. B **43**, p. 9362, (1991)

[STÖ 91] H.-J. Stöckmann
Vorlesungsskript *Dichtematrizen und irreduzible Tensoren*,
Marburg (1991)

[VLE 48] J. H. Van Vleck
Phys. Rev. **74**, p. 1168, (1948)

[VEN 89] S. Venkatesan, R. F. Pierret, J. Qiu, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, and L. A. Kolodziejski,
J. Appl. Phys. **66**, p. 3656, (1989)

[WAG 99] U. Wagner
Diplomarbeit, Marburg 1999

[WAL 93] C. T. Walker, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qui, and H. Cheng,
Physica B **185**, p. 27, (1993)

[WEL 96] G. Welker
Dissertation, Marburg 1996

[WID 91] W. F. Widdra
Dissertation, Marburg 1991

[WAT 91] G. D. Watkins,
in *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*, ed. W. Schröder,
Material Science and Technology **Vol. 4**, p. 105, VCH, Weinheim (1991)

[WU 59] C. S. Wu
Rev. Mod. Phys. **31**, p. 783, (1959)

[WU 57] C. S. Wu, E. Ampler, R. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson
Phys. Rev. **105**, p. 1419, (1957)

[ZIE 97] Public Domain Programmm "SRIM-97" (Stopping and Range of Ions in Matter),
Vers. 97.06, IBM-Research, 28-0 Yorktown, NY, 10598 USA

Danksagung

Ich möchte all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. H. Ackermann und Prof. H.–J. Stöckmann für die Betreuung der Arbeit und ihre hilfreichen Ratschläge,

Priv.-Doz. Dr. Bernd Ittermann für die intensiven Diskussionen und vielen, neuen Anregungen,

den langjährigen Kollegen Martin Füllgrabe und Dirk Peters für ihre Unterstützung während der Strahlzeiten und der guten Atmosphäre im Marburger Institut,

den alten Hasen Klaus Marbach und Frank Mai für ihre Tipps zu allen Belangen der β-NMR,

den Mitgliedern der Chaos-Gruppe für die Hilfsbereitschaft in Fragen der Computerei,

Dipl.-Ing. H. Fleischer für die aufwändige Konstruktionsplanung der Probenkammer,

Prof. R. Neugart und seiner Arbeitsgruppe von der Universität Mainz, insbesondere W. Geithner, U. Georg, S. Kappertz, M. Keim und S. Wilbert, für ihre Gastfreundschaft und für ihren Einsatz während der Strahlzeiten an ISOLDE,

den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt für ihre ausgezeichnete Arbeit,

Priv.-Doz. Dr. W. Stolz und seiner Arbeitsgruppe vom Materialwissenschaftlichen Zentrum Marburg und Herrn Dr. A. Schaper für die Charakterisierung der Kristallproben,

Dr. J. Sacher (Lasertechnik, Marburg) für die Beschichtung der ZnSe-Kristalle,

und schließlich allen lieben Menschen aus dem privaten Umfeld, die mich immer wieder aufgemuntert und in vielfältiger Weise unterstützt haben.

Lebenslauf

Name	Kroll
Vorname	Frank
Geburtsdatum	16.08.1967
Geburtsort	Duisburg-Hamborn
Familienstand	ledig
Schulbesuch	Grundschule Duisburg-Hamborn 1974 - 1978
	Abtei-Gymnasium Duisburg 1978 - 1987 - Allgemeine Hochschulreife am 11.06.1987
Wehrdienst	1987 - 1988
Studium der Physik	Universität Duisburg 1988 - 1991 - Vordiplom 1991
	Philipps-Universität Marburg seit 1991 - Diplom am 04.04.1995
Berufstätigkeit	Wissenschaftliche Hilfskraft 1995 - 1996, Wissenschaftlicher Angestellter 1996 - 2001 am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg