
Punktdefektuntersuchung durch Mößbauerspektroskopie

Der enge Zusammenhang struktureller und elektronischer Eigenschaften der Defekte äußert sich besonders deutlich auf lokaler Ebene, das heißt in der atomaren Umgebung des Defektes. Gerade die elektrostatischen Hyperfeinwechselwirkungen enthalten wertvolle Informationen über Punktdefekte, da sich ihre Reichweite auf die nächste Umgebung eines Atoms beschränkt. Sie verändern den energetischen Zustand sowohl des Kerns als auch der Kern- und Valenzelektronen in den Bindungen zu den Nachbaratomen, was sich in den Messparametern Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und magnetische Dipolaufspaltung äußert. Nukleare Methoden bestimmen diese Parameter durch Resonanzmessung am Kern (NMR) oder an den Elektronen (EPR, ENDOR); oder sie nutzen eine radioaktive Sonde am Defektort, der die Energieinformation über γ -Emission nach außen trägt (PAC, NO, MBS). Sonden können auch nichtmagnetische Defektzentren über Isomeriewerschiebung und Quadrupolaufspaltung detektieren und bieten sich besonders für die Untersuchung von Verbindungshalbleitern wie InSb und CdTe an. Allerdings führt die Platzierung der Sonde am Defektort durch Einfangprozesse in der Regel zu neuen, unbeabsichtigten Defekten. Die Neutrinorückstoßtechnik vermeidet dieses Problem und kann in Kombination mit PAC oder MBS angewandt werden. Da die MBS im Gegensatz zur PAC über die Isomeriewerschiebung auch auf die Position der Sonde empfindlich ist, hat sie sich in Halbleitern als die geeignetere Methode erwiesen und wird auch im vorliegenden Fall eingesetzt. Die Sonde wird in das Material implantiert und zerfällt über Vorläuferisotope zum Sn, dessen Kernübergang für die MBS genutzt wird.

Alle vorhandenen Parameter gehen in die Auswertung ein. Die Hyperfeinparameter Isomeriewerschiebung und Quadrupolaufspaltung und die zeitliche Abhängigkeit der zugehörigen Linienintensität sowie ihre Veränderung bei Temperungen geben Aufschluss über den jeweiligen Defekt. Das zeitliche Verhalten der Intensität in Abhängigkeit von Aktivierung, Zerfall, Messintervall und Temperatur muss darum besonders betrachtet werden.

Hyperfeinparameter

Atome in verschiedenen Defektsituationen erfahren über die Hyperfeinwechselwirkung Energieänderungen, die sich in der Mößbauerspektroskopie in verschiedenen mikroskopischen Messparametern des Kerns zeigen. Für die Materialien InSb und CdTe sind das vor allem die s-Elektronendichte und der elektrische Feldgradient am Kernort. Befindet sich die Sonde im Bereich der ersten Atomshell um den Defekt, äußert sich im Mößbauerspektrum die veränderte Elektronendichte am Kernort durch eine *Isomerieverschiebung*, ein Feldgradient durch *Quadrupolaufspaltung*. Diese Hyperfeinparameter folgen direkt aus der Quantenmechanik der elektrostatischen Wechselwirkung des Kernes mit seiner nächsten Umgebung.

Die potentielle Energie einer Ladungsverteilung ρ_N eines Atomkerns im elektrischen Potential U seiner Ladungsumgebung ρ_e ist gegeben durch

$$E_{pot}(\rho_N(\mathbf{r})) = \int \rho_N(\mathbf{r}) \cdot U(\rho_e(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Für atomare Dimensionen kann $U(\mathbf{r})$ nach den Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ entwickelt werden, da sie zusammen mit den Radialfunktionen $f_{l,m}(\mathbf{r})$ den Raum vollständig aufspannen.

$$U(\mathbf{r}) = U(\rho(\mathbf{r})) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{l,m}(\mathbf{r}) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Die Annahme, dass sich die felderzeugenden Ladungen $\rho(\mathbf{r})$ außerhalb des betrachteten Gebietes befinden, dass also gilt

$$\Delta U(\mathbf{r}) = 0$$

liefert zwei linear unabhängige Lösungen für $f_{l,m}(\mathbf{r})$. Aus ihnen kann der vollständige Hamiltonoperator der quantenmechanischen elektrostatischen Wechselwirkung der Ladungsverteilung ρ_N mit ihrer Umgebung ρ zusammengesetzt werden:

$$H = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \iint \rho_N(\mathbf{r}_N) \rho(\mathbf{r}) \left(\frac{r_N^l}{r^{l+1}} \right) Y_l^{*m}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) d\mathbf{r}_N d\mathbf{r} \quad (2)$$

Wegen $r > r_N$ werden die s-Elektronenladungen im Bereich des Kernes nicht berücksichtigt. Die beobachtbare Energie E wird als Produkt aus einem

nuklearen Faktor $\langle \mathbf{Q}_l^m \rangle$ und einem Faktor der atomaren Umgebung $\langle \mathbf{V}_l^m \rangle$ angesehen:

$$\langle E^l \rangle = \langle \mathbf{Q}_l^m \rangle \cdot \langle \mathbf{V}_l^m \rangle$$

$\langle \mathbf{Q}_l^m \rangle$ ist hierbei der Multipoloperator und $\langle \mathbf{V}_l^m \rangle$ der Feldoperator, jeweils im Ortsraum.

Der Übergang von sphärischen zu kartesischen Koordinaten erweist das Produkt $\langle \mathbf{Q}_l^m \rangle \cdot \langle \mathbf{V}_l^m \rangle$

für	$l = 0$	$m = 0$	als Monopolterm,
für	$l = 1$	$m = -1, 0, +1$	als Dipolterm,
für	$l = 2$	$m = -2, -1, 0, +1, +2$	als Quadrupolterm

von H.

Die Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik schreibt Auswahlregeln für den Übergang von Zustand l_1 nach l_2 vor. Sie ergeben sich aus dem den Kernübergang beschreibenden Matrixelement

$$\langle l_2, m_{l_2} | \mathbf{Q}_l^m | l_1, m_{l_1} \rangle$$

Wenn die irreduzible Darstellung des Matrixelementes unsymmetrisch ist, das heißt nicht die totalsymmetrische Darstellung enthält, ist der zugehörige Übergang verboten [Tin64]. Diese Auswahlregeln bedeuten für einen Multipoloperator der Stufe l , dass die Summe

$$l_1 + l_2 + l$$

für einen elektrischen Operator *gerade* sein muss [CTDL92]. Außerdem muss der Multipoloperator für $l > 2$ verschwinden:

$$\langle \mathbf{Q}_l^m \rangle = 0 \quad \text{für } l > 2$$

Die Wechselwirkungsenergie der Sonde ^{119}Sn mit

$$l_2 = \frac{3}{2} \quad \text{im angeregten Zustand}$$

$$l_1 = \frac{1}{2} \quad \text{im Grundzustand}$$

besteht darum nur aus $\langle E^0 \rangle$, einem Monopolanteil, und $\langle E^2 \rangle$, einem Quadrupolanteil.

Der Monopolanteil bedeutet die Coulombenergie des Systems, da mit den Konstanten Y_0^0 Gleichung (2) nur die Ladungen von Kern und Elektronenverteilung aufintegriert. Der Monopolanteil ist nach (2)

$$E_0 = -e^2 \iint \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_N(\mathbf{r}_N)}{\mathbf{r}} d\tau d\tau_N$$

Wie aus dem nächsten Abschnitt deutlich wird, kann die MBS nur die *relative* Energieänderung der Quelle zum Absorber messen. Bezeichnen die Indizes s die Quelle, a den Absorber und $*$ den angeregten Zustand, ist die gemessene Isomeriewerschiebung

$$\begin{aligned} \Delta E_{IS} &= (E_0^{a*} - E_0^a) - (E_0^{s*} - E_0^s) \\ &= -e^2 \iint [\rho_e^{a*}(\mathbf{r})\rho_N^{a*}(\mathbf{r}_N) - \rho_e^a(\mathbf{r})\rho_N^a(\mathbf{r}_N) - \rho_e^{s*}(\mathbf{r})\rho_N^{s*}(\mathbf{r}_N) + \rho_e^s(\mathbf{r})\rho_N^s(\mathbf{r}_N)] \frac{1}{\mathbf{r}} d\tau d\tau_N \end{aligned} \quad (3)$$

Polarisationseffekte zwischen Kern- und Elektronenladungen sind vernachlässigbar klein ($< 0.5\%$) [SW78], so dass die Ladungsdichte der Elektronen im Grundzustand und angeregten Zustand, für jeweils Quelle und Absorber, gleich sind, sowie die Kernladungsdichten von Quelle und Absorber, für jeweils den Grundzustand und angeregten Zustand, gleich sind:

$$\begin{aligned} \rho_e^{s*}(\mathbf{r}) &= \rho_e^s(\mathbf{r}) & \rho_N^{s*}(\mathbf{r}_N) &= \rho_N^{a*}(\mathbf{r}_N) = \rho_N^*(\mathbf{r}_N) \\ \rho_e^{a*}(\mathbf{r}) &= \rho_e^a(\mathbf{r}) & \rho_N^s(\mathbf{r}_N) &= \rho_N^a(\mathbf{r}_N) = \rho_N(\mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

(3) vereinfacht sich so zu

$$\Delta E_{IS} = -e^2 \iint \frac{\Delta\rho_e(\mathbf{r})\Delta\rho_N(\mathbf{r}_N)}{\mathbf{r}} d\tau d\tau_N$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta\rho_e(\mathbf{r}) &= \rho_e^a(\mathbf{r}) - \rho_e^s(\mathbf{r}) \\ \Delta\rho_N(\mathbf{r}_N) &= \rho_N^*(\mathbf{r}_N) - \rho_N(\mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

Die Isomeriewerschiebung enthält demnach die Unterschiede der Ladungsdichten von Quelle zu Absorber und die Änderung der Ausdehnung des Kerns zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Die ist nämlich gegeben mit

$$\Delta \langle r^2 \rangle = \int \Delta\rho_N(\mathbf{r}_N)\mathbf{r}_N^2 d\tau_N$$

so dass unter Berücksichtigung, dass im nichtrelativistischen Fall sich praktisch nur s-Elektronen am Kernort aufhalten [SW78]

$$\rho_e(\mathbf{r}) \cong \rho_e(0) \equiv |\psi(0)|^2$$

und so

$$\Delta E_{IS} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \Delta |\psi(0)|^2 \Delta \langle r^2 \rangle$$

Das Fehlen von Polarisation hat also zur Folge, dass die Änderung des mittleren quadratischen Kernradius bei Quelle und Absorber gleich ist. Diese Tatsache kommt in der Bezeichnung *Isomerieverschiebung* zum Ausdruck.

Mit der Definition der irreduziblen Tensoroperatoren

$$Q_2^m = \int r_N^2 Y_2^{*m}(\theta, \phi) \rho_N(r_N) dr_N$$

$$V_2^m = \int \frac{1}{r^3} Y_2^m(\theta, \phi) \rho(r) dr$$

ist

$$H^{l=2} = \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m Q_2^m V_2^{-m} \quad (4)$$

der Quadrupoltensor der Wechselwirkung und V_2^m ihr Feldgradiententensor am Kernort. In kartesischen Koordinaten wird V_2^m zu

$$V_{x_i x_j} = \left. \frac{\partial^2 U(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{r}=0}$$

Wegen $\Delta U(\mathbf{r}) = 0$ sind nur zwei Komponenten voneinander unabhängig. Legt man das Hauptachsensystem so, dass $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, wird der sogenannte *Asymmetrieparameter* η

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Bei $\eta = 0$ ist der Feldgradient in zwei Raumrichtungen gleich ($|V_{xx}| = |V_{yy}|$) und die Potentialumgebung axialsymmetrisch um V_{zz} . Anschaulich ist sie in

z -Richtung anders gekrümmt als in den beiden anderen Raumrichtungen. Ein Feldgradient ist durch eine nichtkubische Umgebung der Sonde verursacht. Für eine C_3 Symmetrie der Sondenumgebung gilt: $\eta = 0$.

Um $H^{l=2}$ in (2) zu berechnen, muss die Transformation von kartesischen zu sphärischen Koordinaten der Komponenten von V_2^m berücksichtigt werden

$$V_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \qquad V_2^{\pm 1} = 0$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz}$$

die für den Fall $\eta = 0$ ergibt

$$H^{l=2} = \frac{4\pi}{5} Q_2^0 V_2^0$$

Es kann eine Haupt- oder Quantisierungsachse festgelegt werden, die konventionell in der Richtung von V_{zz} liegt. In diesem Hauptachsensystem ist $H^{l=2}$ als Matrix in der Basisdarstellung $|I, M\rangle$ diagonal. Die Energie des Zustandes $|I, M\rangle$ ist dann ⁶

$$E^{l=2} = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I, M | Q_2^0 | I, M \rangle V_{zz} \qquad (5)$$

$$= \frac{3M^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} \qquad (6)$$

mit der Definition des Kernquadrupolmomentes

$$e Q = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I, I | Q_2^0 | I, I \rangle$$

Wie Gleichung (6) zeigt, geht die magnetische Quantenzahl M quadratisch in E ein. Ein Feldgradient hebt die Entartung der Unterzustände eines Kernspins nur nach dem Betrag von M , nicht nach dessen Vorzeichen auf. Beim ¹¹⁹Sn spaltet somit das angeregte Mößbauerniveau mit $I = \frac{3}{2}$ in zwei Energieniveaus mit dem Abstand ΔQ auf, der Grundzustand mit $I = \frac{1}{2}$ spaltet nicht auf.

⁶unter Ausnützung des Wigner-Eckart Theorems, siehe [SW92]

Erzeugung und Eigenschaften der Sonde ^{119}Sn

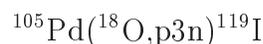
Die mikroskopischen Parameter der Hyperfeinwechselwirkung werden über die Energie von γ -Quanten detektiert, die von einer radioaktiven Sonde beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand rückstoßfrei emittiert (*Quelle*) und von einem Atom derselben Sorte durch die resonante rückstoßfreie Anregung aus dem Grundzustand absorbiert wird (*Absorber*). Befindet sich die radioaktive Sonde in ungestörter Gitterumgebung und die absorbierende Sonde in der Defektstruktur, handelt es sich um ein Absorberexperiment, im umgekehrten Fall um ein Quellexperiment. Für die Messung an InSb und CdTe wird die radioaktive Sonde ^{119}Sn in das Halbleitermaterial durch Implantation eingebaut, als Absorber befindet sich Sn im Grundzustand in der Matrix CaSnO_3 . Es handelt sich bei den Experimenten also um Quellexperimente; sie erlauben eine viel geringere Minimalkonzentration n an Sonden in dem zu untersuchenden Material, $n \cong 10^{13} - 10^{14} \text{cm}^{-3}$. Die Fluoreszenz des γ -Quants zum Grundzustand erzeugt Konversionselektronen, die ein Gaszähler in elektrische Pulse umwandelt, ein Aufbau, der Emissionsgeometrie heißt - im Unterschied zur Transmissionsgeometrie, bei der die Absorption der den Absorber durchdringenden Strahlung gemessen wird. (Zum experimentellen Aufbau siehe *Experimentdurchführung: Experimentaufbau*.)

Ein Quellexperiment setzt immer, wenn es *off line*, also außerhalb des Strahlenganges, durchgeführt wird, ein radioaktives Vorläuferisotop voraus. Als verfügbares und geeignetes Mutterisotop von ^{119}Sn für die Untersuchung von Defekten in InSb und CdTe hat sich ^{119}Te erwiesen [Sie98]. Während der Lebensdauer des Mutterisotops wird die Probe ausgeheilt, um Kristallschäden zu beseitigen, die während der Implantation entstanden sind. Anschließend werden die Halbleiterproben auf 4.2K abgekühlt, indem sie in einen Mößbauerkryostaten eingebaut werden.

Unter den gegebenen experimentellen Randbedingungen maximieren folgende Kernreaktionen Konzentration und Eindringtiefe der Sonden (s. *Experimentdurchführung*)



und



Die Zerfallskette beginnt also bei den Elementen ^{119}Xe und ^{119}I , s. Abb.4. Sie zerfallen aber innerhalb von Minuten zum gewünschten Ausgangsisotop

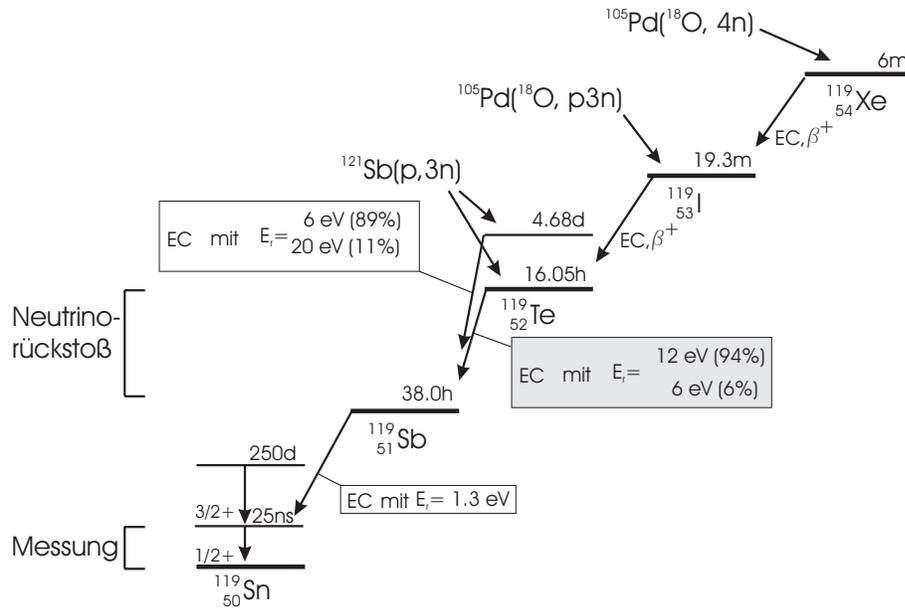


Abbildung 4: Zerfallsschema der Mutterisotope der Sonde ^{119}Sn nach Implantation in das Halbleitermaterial.

^{119}Te . Wenn die Probe ausgeheilt wird, sind praktisch sämtliche Reaktionsprodukte zu Te oder bereits Sb zerfallen. Zu einem geringen Teil bevölkern die Schwerionenreaktionen auch den metastabilen Te-Zustand.

^{119}Te entsteht über die Reaktion



auch durch Bestrahlung mit Protonen. InSb enthält ^{121}Sb in ausreichender Konzentration, um diesen Reaktionskanal zu nutzen. Die dabei entstehenden parasitären Produkte beeinflussen die Mößbauerspektroskopie nicht, da ihr Zerfall entweder wegen sehr geringer Halbwertszeit nicht detektiert wird oder weil die beim Zerfall emittierten Teilchen den eingesetzten Resonanzdetektor nicht ansprechen. Einzig der Zerfallsprozess des ^{118}Te enthält Positronen, auf die der Detektor empfindlich ist. Bei optimierter Protonen-Einschussenergie (30MeV) lässt sich aber der Wirkungsquerschnitt dieses Isotops so weit minimieren, dass seine Intensität unter die der Untergrundstrahlung fällt. Die Protonenbestrahlung bevölkert nicht nur den Grundzustand des ^{119}Te , sondern auch einen metastabilen.

Das Verhältnis der Produktionsraten von Grundzustand zu metastabilem Zustand $\frac{\sigma_g \text{Te}}{\sigma_m \text{Te}}$ ist bei den beiden Reaktionstypen unterschiedlich. Während die

protoneninduzierte Kernreaktion die beiden Zustände gleichmäßig bevölkert

$$\frac{\sigma_{g\text{Te}}}{\sigma_{m\text{Te}}} = 1.0(2) \quad (7)$$

erzeugen die Schwerionenreaktionen fast nur den Grundzustand

$$\frac{\sigma_{g\text{Te}}}{\sigma_{m\text{Te}}} = \frac{28(3)}{1} \quad (8)$$

^{119g}Te geht durch Elektroneneinfang in ^{119}Sb über. Dieser Prozess ist von der Emission eines Neutrinos begleitet, das auf das emittierende Sondenatom einen Rückstoß überträgt. Wie aus dem Zerfallsschema Abb.4 zu sehen, beträgt die Energie E_r dieses Rückstoßes mit einer Wahrscheinlichkeit von 6% 6eV; mit einer Wahrscheinlichkeit von 94% 12eV. Ausgehend von den Verlagerungsschwellenenergien in den Materialien InSb und CdTe aus Tab.2, die zwischen 6eV und 10eV, bzw. 7eV und 9eV, liegen, reichen 6eV weder in InSb noch in CdTe zur Defektbildung aus. 12eV hingegen liegen genau in dem Energieintervall $[E_d, 2E_d]$, in dem sich ein einzelner stabiler Punktdefekt bilden kann. Abb.5 veranschaulicht die Auswirkung des Zerfalls der Sonde auf ihre Position im Kristall. Die radioaktive Sonde (hier mit blauem Ring gekennzeichnet) liegt bei Ausheilung im Te Zustand vor und wird sich als Folge der Ausheilung als elektronisch ähnliches Atom auf einem Te-Platz im CdTe bzw. Sb-Platz im InSb-Gitter befinden. Der Moment nach der Ausheilung ist in der Abbildung dargestellt. Beim Zerfall zum Sb entsendet das Atom ein Neutrino ν und überträgt auf die Sonde einen Rückstoß von $E_r = 12\text{eV}$. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, der Defektbildungswahrscheinlichkeit, verlagert sich die Sonde und hinterlässt auf dem Sb/Te-Platz eine Leerstelle. Beim anschließenden Zerfall wandelt sich das Sb zwar auch über Elektroneneinfang in $^{119}\text{Sn}^*$ um, die damit verbundene Rückstoßenergie beträgt aber nur 1.3eV, s. Abb.4, sie wird also in keinem der beiden Halbleiter die Position der Sonde noch ändern. Das $^{119}\text{Sn}^*$ zerfällt praktisch sofort ($\tau = 25\text{ns}$) vom angeregten Zustand in den Grundzustand und stellt die eigentliche Mößbauersonde dar. Sie befindet sich in diesem Moment automatisch in unmittelbarer Nachbarschaft des Defektes, das heißt in der Reichweite der Hyperfeinwechselwirkung.

Von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der Experimente ist nun der Zustand der Sonde zum Zeitpunkt der Ausheilung. Falls die Sonde bei der Ausheilung ein Te-Atom ist, besteht eine Wahrscheinlichkeit zur Defektbildung. Nach dem anschließenden Zerfall zum Sn, das die neue Gitterposition unverändert lässt, entsendet es ein γ -Quant, das die Hyperfeinparameter in

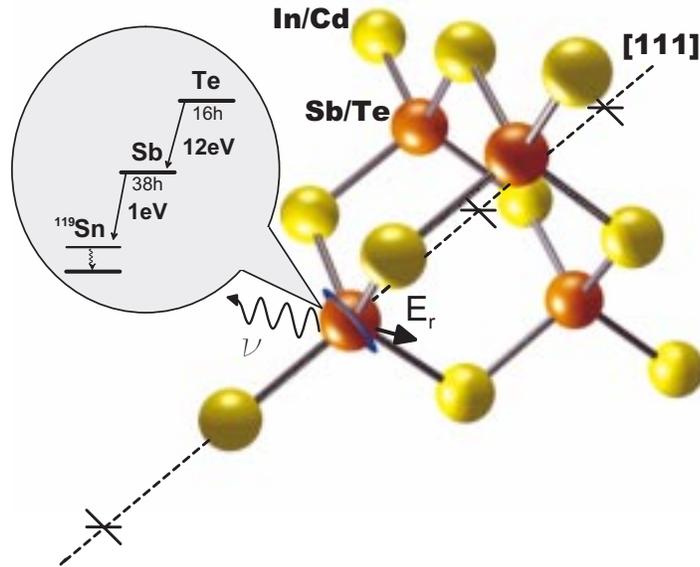


Abbildung 5: Darstellung der Defektbildung durch Neutrinoimpuls. Dargestellt ist die Einheitszelle der Zinkblendstruktur, in der InSb und CdTe kristallisieren, im Moment nach der Implantationsausheilung. Zur Orientierung ist die $[1\ 1\ 1]$ -Raumrichtung eingezeichnet, die radioaktive Sonde ist blau gekennzeichnet, das Neutrino durch Schlangenlinie, der Rückstoß durch Pfeil.

das Mößbauerspektrum abbildet und entsprechend der Defektbildungswahrscheinlichkeit einen Defekt anzeigt. Falls die Sonde aber bereits vor der Ausheilung zum Sb zerfallen ist, hat es bereits den Rückstoß von 12eV erfahren. Unabhängig davon, ob der Prozess zu einem Defekt geführt hat oder nicht, wird sich nach der Ausheilung dieses Sb-Atom auf einem Sb-Platz befinden. Diese Sonde, die nun noch zum Sn ohne Auswirkung auf ihre Gitterposition zerfällt, entsendet ein γ -Quant, das im Mößbauerspektrum auf jeden Fall keine Defektsituation anzeigt. Bei der Bestimmung der Defektbildungswahrscheinlichkeit müssen diese beiden Klassen von Sonden, die in jedem Spektrum enthalten sind, unterschieden werden (s. *Zeitverhalten der Intensität*).

Die viel längere Halbwertszeit des metastabilen Zustandes ^{119m}Te und die viel größere Sondenausbeute bei Protonenbestrahlung machen es möglich, durch Abwarten des Zerfalls von ^{119g}Te die radioaktiven ^{119m}Te isoliert zu untersuchen. In den Spektren, die ausschließlich den Zerfall des metastabilen Te enthielten, zeigte sich keine Defektsignatur, im Gegensatz zu den

Spektren, die den Zerfall des Te vom Grundzustand her enthielten. Da der einzige Unterschied beider Isotope in der Rückstoßenergie der Übergänge besteht, die im ersten Fall unterhalb, im zweiten oberhalb der Verlagerungsschwellenenergie liegt, kann die Defektbildung nicht auf eine unzureichende Ausheilbarkeit von Te in InSb zurückgeführt werden. Vielmehr sind sie eine Folge des Neutrino-Rückstoßes [Wen95].

Im folgenden werden für die Untersuchung von InSb nur Spektren protonenaktivierter Proben herangezogen. Ihre Messzeiten liegen derartig, dass in ihnen praktisch nur Zerfälle vom Grundzustand des Te enthalten sind. Der Vorteil dieser Aktivierung liegt hier ausschließlich in der um ca. eine Größenordnung besseren Statistik der Spektren gegenüber denen der durch Schwerionen aktivierten Proben.

Im CdTe sind Sonden im Te-Zustand isochemisch zur Umgebungsmatrix. Die Frage, ob sich ein bereits zum Sb zerfallenes Atom substitutionell in CdTe ausheilen lässt, klären erst die Spektren, die an Sb ausgeheilte Sonden enthalten, im Vergleich zu den Spektren, die an Te ausgeheilte Sonden enthalten.

Die Position der Sonde wird durch die chemischen Eigenschaften der Vorläuferisotope und den Rückstoßübertrag beim Zerfall bestimmt, die Informationen gelangen erst über die Hyperfeinwechselwirkung des Sn nach außen. Diese Informationen sind die Verschiebungen des Energieniveaus des angeregten Sn-Zustandes. Abb.6 zeigt in Vergrößerung diesen letzten Kernübergang, den

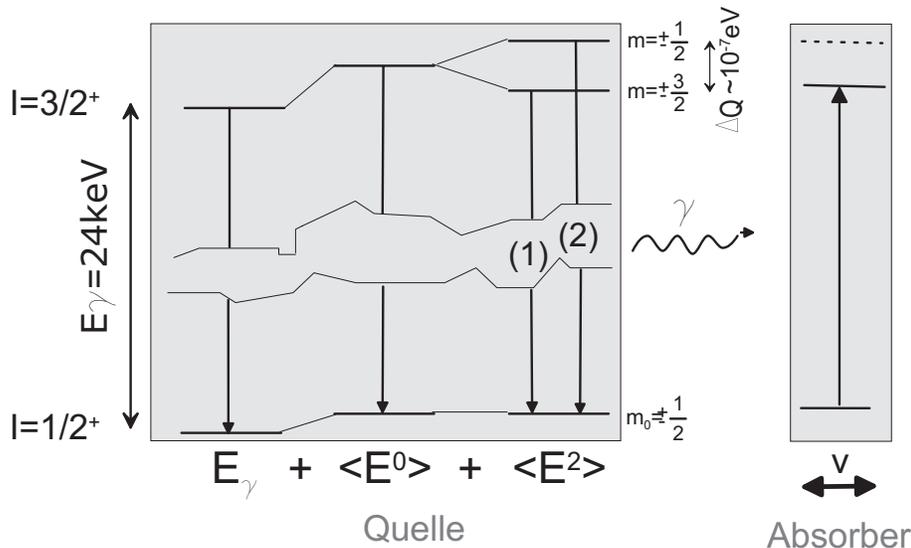


Abbildung 6: Niveauschema der Hyperfeinwechselwirkung von ^{119}Sn in nichtkubischem Kristallfeld

eigentlichen Mößbauerübergang; das Bild fasst alle experimentell möglichen Hyperfeinparameter zusammen. Die Sn Sonde (links) befindet sich in einer nichtkubischen, nichtmagnetischen Defektsituation, in der die Grundenergie­differenz vom angeregten Kernzustand zum Grundzustand, $E_\gamma = 24\text{keV}$, sowohl eine Isomerieverschiebung als relative Energieänderung der Zustände erfährt $\langle E^0 \rangle$ als auch eine Quadrupolaufspaltung, die die Entartung des angeregten Zustandes teilweise aufhebt und ihn in zwei Unterniveaus $m = \pm\frac{3}{2}$ und $m = \pm\frac{1}{2}$ aufspaltet. Die beiden Übergänge (1) und (2) formen eine Energieaufspaltung, die sich im Spektrum als sogenanntes Dublett zeigt. Beide Linien oder Schultern des Dubletts haben gleiche Intensität. Diese für die Experimentauswertung wichtige Tatsache wird im Anhang A begründet. In jedem Spektrum gibt der Mittelpunkt des Dubletts die Isomerieverschiebung an. Der Absorber (rechts) wird mit konstanter Beschleunigung, also kontinuierlich wechselnder Geschwindigkeit, zur Quelle hin- und wegbewegt. Infolge der Dopplerverschiebung der Energie kann so der Absorber bei der Geschwindigkeit v die Energieverschiebung ΔE resonant absorbieren.

$$\Delta E = E_\gamma \frac{\Delta v}{c}$$

wenn

$$\Delta v = |v - v_0|$$

und v_0 die Geschwindigkeit für die resonante Absorption von E_γ ist. Für ^{119}Sn gilt experimentell $1 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \cong 80\text{neV}$ und

$$\Delta E_{IS} = \alpha_0 \cdot (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) \quad (9)$$

mit

$$\alpha_0 : \text{Sondenkoeffizient} \quad (10)$$

Für ^{119}Sn ist

$$\alpha_0 = 0.071 a_0^3 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \quad [\text{Lan92}]$$

Da bei Einsatz desselben Absorbers bei fester Temperatur $|\psi_a|^2$ konstant ist, bleibt als variable Größe die Änderung der s-Elektronendichte der Quelle $|\psi_s|^2$. Aus (9) folgt, dass in einem Quellexperiment die gemessene Isomerieverschiebung umgekehrtes Vorzeichen zur Definition der Isomerieverschiebung hat. Wenn nicht anders angegeben, hat die Quelle (Probe) stets eine

Temperatur von 4.2K, der Absorber (Detektor) Raumtemperatur (293K). Der Absorber besteht aus CaSnO_3 , das relativ zu vollständig ionischem Sn (SnO_2) eine Isomerieverschiebung von $\sim 0 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ hat, genauso wie BaSnO_3 [SS72].

Für die Quadrupolaufspaltung von ^{119}Sn gilt experimentell

$$\Delta E_Q = \frac{c e Q V_{zz}}{2E_\gamma} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right]$$

mit dem Kernquadrupolmoment

$$Q = 12.8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

Die Isomerieverschiebung gibt Auskunft über die Bindungsart und den Ladungszustand der Sn Sonde; hiermit unterscheiden sich besonders der interstitielle von dem substitutionellen Platz. Im Zwischengitter nimmt auf Grund der veränderten Bindungssituation die Valenzelektronenkonfiguration relativ zum regulären Gitterplatz mit kovalenter sp^3 -Konfiguration die Kontaktelektronendichte in der Regel zu, da sie sich der des freien Atoms nähert ($5s^2 5p^2$).

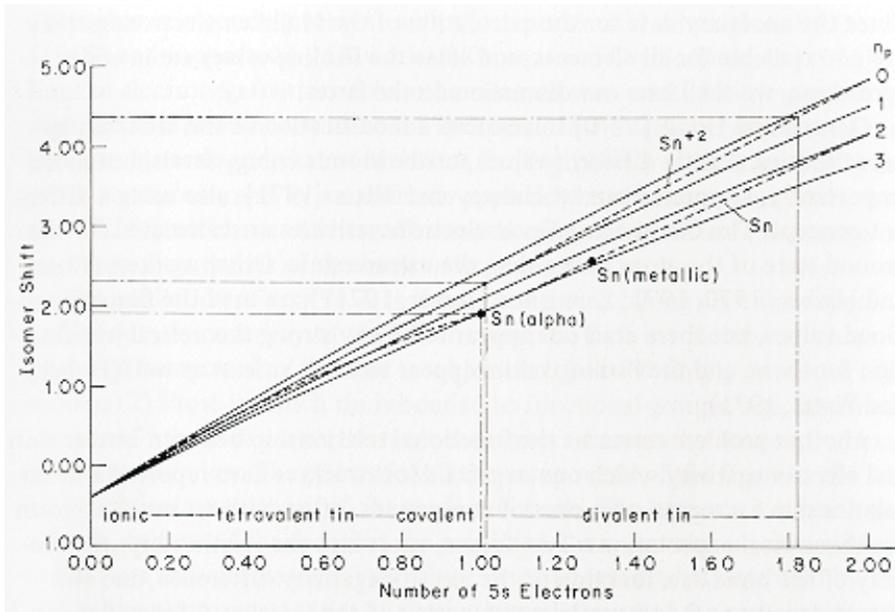


Abbildung 7: Graphische Darstellung von (11): ^{119}Sn Isomerieverschiebung als Funktion der 5s und 5p Elektronen relativ zu CaSnO_3 , nach [She78].

Der IS -Wert kovalenter Bindung in III-V Verbindungshalbleitern und IV-Elementhalbleitern liegt bei $IS \in [1.7, 2.1] \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, vgl. Abb.7. Eine sehr geringe Isomerieverschiebung deutet auf tetravalentes Zinn (Sn^{4+}) hin, da sich hier die Valenzelektronen in mehr ionischer Bindung vom Kern entfernt aufhalten, eine sehr große Isomerieverschiebung ($\gg 2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) dagegen auf divalentes Sn, da die Konfiguration $5s^2$ zwar eine höher besetzte s-Schale als die kovalente Hybridisierung hat, der Abschirmeffekt durch die p-Elektronen jedoch wegfällt [SW78]. Semiempirisch wurde der Zusammenhang zwischen der effektiven Zahl n_s der $5s$ und der effektiven Zahl n_p der $5p$ -Elektronen von ^{119}Sn relativ zu CaSnO_3 gefunden, wenn sich die Quelle in einer Umgebung der Temperatur 4.2K und der Absorber in einer Umgebung mit Raumtemperatur befindet [She78]

$$IS = -0.38 + 3.10n_s - 0.20n_s^2 - 0.17n_s n_p \left[\frac{\text{mm}}{\text{s}} \right] \quad (11)$$

Abb.7 stellt den Zusammenhang graphisch dar. In IV Element- und III-V Verbindungshalbleitern konnte ein fast linearer Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung der substitutionellen Sn-Sonde und Gitterkonstante nachgewiesen werden, siehe Abb.8. Die Abweichungen, besonders bei V-Platz Besetzung, werden dem Einfluss der Ionizität der Bindung zugeschrieben [WPD83]. Entsprechend ist diese Abweichung bei InSb mit seiner geringen Ionizität besonders klein, so dass aus der Isomerieverschiebung die Gitterplatzbesetzung der Sonde nicht zu unterscheiden ist.

Die Quadrupolaufspaltung des ^{119}Sn -Niveaus ist wegen des relativ kleinen Quadrupolmoments Q kleiner als etwa bei ^{57}Fe . Große Feldgradienten lassen sich damit jedoch gut bestimmen, weshalb diese Sonde, wie sich zeigen wird, gerade für die Untersuchungen an InSb und CdTe geeignet ist.

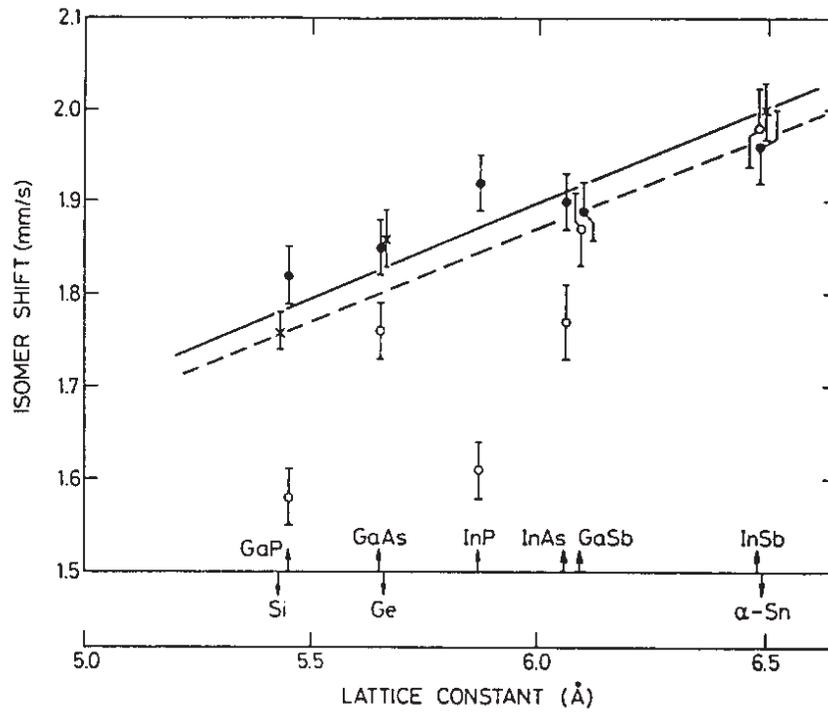


Abbildung 8: ^{119}Sn Isomerieverschiebung vs Gitterkonstante des Wirtmaterials, bei 77K, relativ zum CaSnO_3 . (●) V-Plätze, (○) III-Plätze, (x) Gruppe IV-Elementhalbleiter. Nach [WPD83].

Präzision und Auflösung der Spektren

Eine resonante Emission und Absorption der γ -Strahlung setzt voraus, dass das Atom in keinem der beiden Übergänge Energie durch einen Rückstoß verliert. Beim Mobbauer-Effekt ist das der Fall, wenn die Rückstoßenergie des γ -Überganges für die Erzeugung eines Phonons nicht ausreicht. Die Wahrscheinlichkeit dafür hängt vom Verhältnis der Rückstoßenergie ($E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = 2.57\text{meV}$ für ^{119}Sn , mit M : Kernmasse) zu der Ankopplung des ^{119}Sn im Wirtsgitter ab, die wiederum eine Funktion der Grenzfrequenz zur Phononerzeugung ω_D und damit der Debye-Temperatur Θ_D ist. Beides drückt sich im Wellenvektor k des γ -Quants und der mittleren quadratischen Verschiebung der Sonde $\langle x^2 \rangle$ aus

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$$

mit

$$k = \frac{E_\gamma}{\hbar c}$$

Der sogenannte *Debye-Waller-Faktor* f bestimmt also wesentlich das Signal-Untergrund-Verhältnis der Spektren. Da k gegeben ist, kann $\langle x^2 \rangle$ am besten durch Kühlung des Wirtsgitters auf tiefe Temperaturen verkleinert werden. In diesem Temperaturbereich, $T \ll \Theta_D$, ist f näherungsweise

$$f_{LT} = e^{-\frac{3E_\gamma^2}{4Mc^2 k_B \Theta_D}}$$

Die beiden verwendeten Messtemperaturen 4.2K und 77K liegen in diesem Bereich.

Die Debye-Temperatur des Sn-Atoms im InSb oder CdTe Wirtsgitter, Θ'_D hängt von der Debye-Temperatur des Wirtsgitters selbst, Θ_D , und der kopelnden Bindung der Sonde im Gitter ab. Das Einstein-Debye-Modell liefert als Beziehung [GHN78]

$$\frac{\Theta'_D}{\Theta_D} = \left(\frac{M \Phi'}{M' \Phi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mit Φ , M den Kraftkonstanten bzw. Massen des ungestörten Wirtsgitters und denen des Fremdatoms, Φ' , M' , in diesem Gitter. Nimmt man die Kraftkonstanten als gleich an, ergibt sich aus dieser Beziehung, der Debye-Temperaturen für InSb und CdTe bei 4.2 K ($\Theta_D(\text{InSb}) \sim 160\text{K}$, $\Theta_D(\text{CdTe}) \sim$

140K) und der exakten Formel für den Debye-Waller-Faktor aus dem Debye-Modell

$$f = \exp \left[-\frac{6E_r}{k_B \Theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right]$$

eine Näherungswert für f in den durchgeführten Experimenten in CdTe, deren Abhängigkeit von der Messtemperatur Abb.9 zeigt.

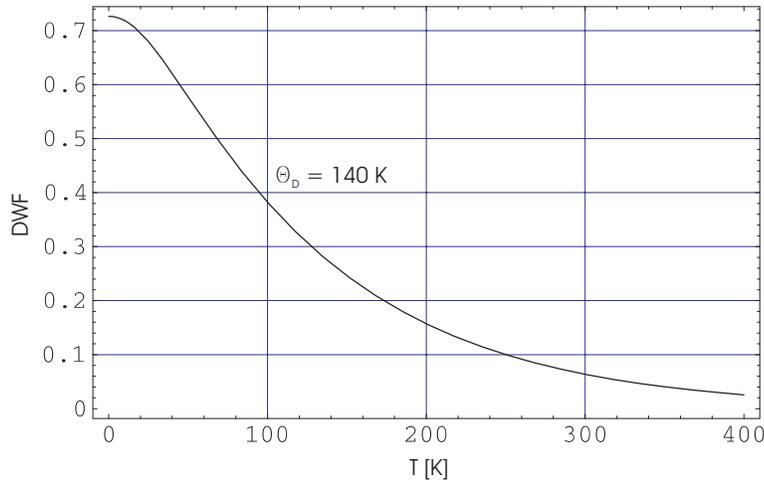


Abbildung 9: Näherung des Debye-Waller-Faktors der Sonde ^{119}Sn in den Wirtsgittern InSb und CdTe bei Annahme gleicher Massen der beteiligten Atome und $\Theta_D = 140\text{K}$.

Ein angeregter Kernzustand mit einer mittleren Lebensdauer τ hat eine Energieunschärfe Γ , die nach der Heisenbergschen Unschärferelation größer als ein Minimum sein muss

$$\Gamma \geq \frac{\hbar}{\tau}$$

Eine Resonanzlinie hat die Gestalt einer Lorentzkurve

$$I(v) = \frac{I_0}{1 + \frac{4}{\Gamma^2}(v - v_0)^2}$$

[Weg65], mit I_0 der Intensität bei der Resonanzgeschwindigkeit v_0 , und $I(v)$ der Intensität bei der Geschwindigkeit v . Sie entsteht aus der Faltung von

Emissions- und Absorptionslinie. Ihre minimale Breite ist daher der zweifache Minimalwert der natürlichen Breite

$$\Gamma_0 = 2 \frac{c}{E_\gamma} \frac{\hbar}{\tau}$$

Für $^{119}\text{Sn}^*$ mit $\tau = 25.8\text{ns}$ und $E_\gamma = 23.87\text{keV}$ ist $\Gamma_0 = 0.642\frac{\text{mm}}{\text{s}}$, was einer Energieauflösung von $E_{\text{min}} = 51.4\text{neV}$ entspricht.

Wichtige Eigenschaften des ^{119}Sn -Isotops als Mößbauersonde sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

E_γ [keV]	I_e	I_g	α	σ_0 [10^{-20}cm^2]	τ [ns]	Γ_0 [$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$]
23.87	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	5.12	140	25.8	0.642

Tabelle 3: Eigenschaften von ^{119}Sn als Mößbauerisotop nach [Lan92]. $\alpha = \frac{N_e}{N_\gamma}$ ist der innere Konversionskoeffizient von emittierten Elektronen zu γ -Quanten (s.(A.1)), σ_0 der resonante Wirkungsquerschnitt, in den I_e , I_a (Kernspins von Grund- und angeregtem Zustand, s. Abb.6), α und E_γ eingehen.

Halbleiterproben werden zumeist in Quellexperimenten untersucht (s. *Experimentdurchführung*), da hier eine um zwei Größenordnungen geringere Konzentration an implantierten Mößbauersonden ($\sim 10^{14} - 10^{16}\text{cm}^{-3}$) ein ähnliches Signal-Untergrund Verhältnis erzielt wie ein Absorberexperiment. Die Selbstabsorption der γ -Strahlung kann dann vernachlässigt werden. Die sogenannte Resonanzfläche A bezeichnet in diesem Fall die Güte des Mößbauerspektrums aus allen verfügbaren Eigenschaften der verwendeten Sonde

$$A = \frac{1}{4} \pi \Gamma_0 \sigma_0 f_s f_a n$$

mit

σ_0 : resonanter Wirkungsquerschnitt
 f_s, f_a : Debye-Waller-Faktoren von Quelle bzw. Absorber

Im Experiment verschlechtert im allgemeinen noch Untergrundstrahlung aus anderen Kernübergängen das Signal-Untergrund Verhältnis, besonders Röntgenstrahlung. Das betrifft auch die Linienbreite, die wegen Material- und

Detektoreigenschaften immer größer als die kleinste Breite Γ_0 ist, in den vorliegenden Experimenten an InSb und CdTe um ca. 30%. Eine Kalibration des Detektors mit einer Standardquelle bekannter Linienbreite erfasst aber alle Effekte und kann bei einem unbekanntem Material als Referenz herangezogen werden.

Ein weiterer Beitrag für die Zunahme der Linienbreite ist der sogenannte Cosinuseffekt ([Wen95]). Er beruht auf der Tatsache, dass die Quelle die γ -Quanten isotrop emittiert, der Detektor sich aber linear auf der optische Achse zur Quelle bewegt. Die detektierten Dopplergeschwindigkeiten sind daher jeweils nur die Komponenten in Richtung der Achse, also kleiner als die eigentlich emittierten. Dieser Effekt nimmt mit größeren räumlichen Ausdehnungen von Probe und Detektor sowie kleinerem Abstand zwischen ihnen zu. Die Messung der Linienbreite in Abhängigkeit vom Abstand mit einer Standardquelle kalibriert den Effekt für die gegebene Messanordnung; mit ihr kann auch ein optimaler Abstand als Kompromiss zwischen Linienauflösung und Zählrate gefunden werden (siehe *Experimentdurchführung: Experimentaufbau; Abb.15*).

Zeitverhalten der Linienintensität

Das angeregte Mößbauerniveau $^{119}\text{Sn}^*$ hat eine Lebensdauer von 25.8ns, die Messelektronik verarbeitet die detektierten Signale innerhalb von ca. $100\mu\text{s}$. Experimentell fallen deswegen der Übergang Sb \rightarrow Sn, der interne Sn-Kernübergang und die Emission und Absorption eines γ -Quants zeitlich zusammen. Zur Identifizierung eines γ -Quants wird daher der Zeitpunkt des Sb \rightarrow Sn Überganges und dessen Vorgeschichte bestimmt.

Die Bestrahlungsdauer t_b und die nachfolgenden Zeitpunkte von Ausheilung a und Temperungen t_1, t_2 legen eindeutig die Aktivitäten der Sonden zu jedem Zeitpunkt fest. Abb.10 gibt einen Überblick über die relativen Aktivitäten der Sonden über die gesamte Dauer eines Experimentes.

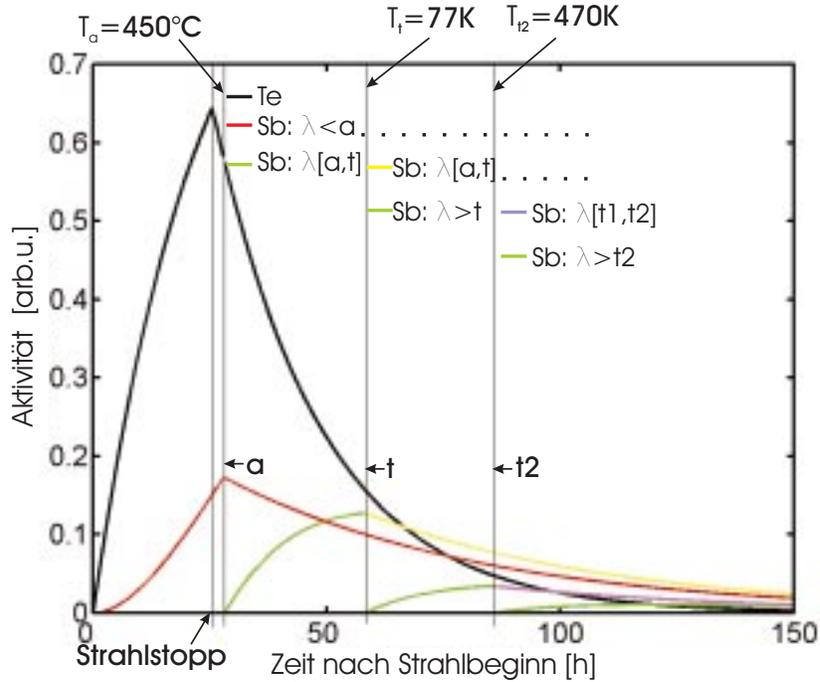


Abbildung 10: Beispiel eines Experimentes mit den Aktivitäten der beteiligten Sonden. a: Ausheilzeitpunkt, t: Temperzeitpunkt, t2: Zeitpunkt des zweiten Temprens. Die Aktivität des Te wandelt sich in die für die Auswertung wichtigen unterschiedlichen Klassen von Sb-Aktivitäten um; aus ihnen ergeben sich die jeweiligen Sn-Sondenanteile durch Integration über die betreffenden Messintervalle. $\lambda = \lambda_{Sb}$. In jedem Messabschnitt kommt eine neue Klasse hinzu, nämlich die Atome, die den Te Zustand erst in diesem Zeitabschnitt verlassen (grüne Linien). Eine gepunktete Linie in der Legende bedeutet, dass die jeweilige Klasse auch in den folgenden Messabschnitten weiterbesteht.

Ein Experiment besteht aus Präparations- und Messphase. In der Präparationsphase wird die Probe durch Sondenimplantation aktiviert und für die Ausheilung vorbereitet. Die Kernreaktion hat eine zweistufige Zerfallskette zur Folge



Die erste Zerfallsstufe besteht aus zwei Ästen, die zum Sb führen, nämlich vom Grundzustand Te und vom metastabilen Te Zustand. λ_{Te} besteht somit aus λ_{gTe} , der Zerfallskonstante des Grundzustandes, und λ_{mTe} , der Zerfallskonstante des metastabilen Zustandes. Wenn σ_{gTe} die relative Produktionsrate des Te Grundzustandes ist, σ_{mTe} die des metastabilen Zustandes (vergleiche (7) und (8)) und σ_{Sb} die der Sb-Kerne, gilt während der Implan-

tation

$$\dot{N}_{g\text{Te}} = -\lambda_{g\text{Te}}N_{\text{Te}} + \sigma_{g\text{Te}}$$

$$\dot{N}_{m\text{Te}} = -\lambda_{m\text{Te}}N_{\text{Te}} + \sigma_{m\text{Te}}$$

$$\dot{N}_{\text{Sb}} = \lambda_{\text{Te}}N_{\text{Te}} - \lambda_{\text{Sb}}N_{\text{Sb}} + \sigma_{\text{Sb}}$$

und für die Aktivitäten der Atome

$$A_{g\text{Te}}(\mathbf{t}) = \sigma_{g\text{Te}} (1 - e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}})$$

$$A_{m\text{Te}}(\mathbf{t}) = \sigma_{m\text{Te}} (1 - e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}})$$

$$A_{\text{Sb}}(\mathbf{t}) = (\sigma_{g\text{Te}} + \sigma_{m\text{Te}} + \sigma_{\text{Sb}}) (1 - e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}}) \\ + \lambda_{\text{Sb}} \frac{\sigma_{g\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}}) + \lambda_{\text{Sb}} \frac{\sigma_{m\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}})$$

Die Produktionsrate des Sb ist verschwindend klein: $\sigma_{\text{Sb}} \sim 0$. Für die Sondenanteile während der Implantation gilt damit

$$N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}) = \frac{\sigma_{g\text{Te}}}{\lambda_{g\text{Te}}} (1 - e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}})$$

$$N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}) = \frac{\sigma_{m\text{Te}}}{\lambda_{m\text{Te}}} (1 - e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}})$$

$$N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}) = \frac{\sigma_{\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}}) \\ + \frac{\sigma_{g\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}}) + \frac{\sigma_{m\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}})$$

Der schon während der Bestrahlung entstandene Anteil $N_{\text{Sb}}(\mathbf{t})$ erhöht sich noch in der Zeit zwischen Strahlstopp und Ausheilung. Für diesen Abschnitt mit der Zeitvariable \mathbf{t} gilt, wenn \mathbf{t}_b die Dauer der Bestrahlung ist und gilt $\mathbf{t}_b \equiv \mathbf{t}_0$:

$$N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}) = N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}_b)e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}}$$

$$N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}) = N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}_b)e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}}$$

$$N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}) = N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}_b)e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} + N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}_b) \frac{\lambda_{g\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}}) \\ + N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}_b) \frac{\lambda_{m\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}} - e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}})$$

Mit der Ausheilung endet die Präparationsphase, und die Messphase beginnt. Wegen der relativ langen Messzeiten von über 10 Stunden werden bei der mathematischen Errechnung des Zeitverhaltens die Dauer der Ausheilung (10min) vernachlässigt und als Zeitpunkt aufgefasst, der mit dem Zeitpunkt der Abkühlung der Probe auf LHe-Temperatur zusammenfällt; ebenso werden die Zeiten der Temperungen (jeweils 10min) als Zeitpunkte behandelt. Die Messphase gliedert sich in mehrere Abschnitte, die sich nach der Anzahl der Temperschritte richtet. Maximal wurde eine Probe zweimal getempert. In diesem Fall gliedert sich die Messphase in drei Abschnitte:

- den Zeitabschnitt nach der Ausheilung, vor dem ersten Tempern,
- den Zeitabschnitt nach dem ersten, vor dem zweiten Tempern
- den Zeitabschnitt nach dem zweiten Tempern.

Wird nur einmal oder gar nicht getempert, reduzieren sich die Abschnitte auf die beiden ersten Abschnitte beziehungsweise den ersten Abschnitt. Die Bezeichnungen werden auch für diese Fälle beibehalten. Die Zerfallskette (12) lässt sich in einem System von Differentialgleichungen ausdrücken

$$\begin{aligned}
 \dot{N}_{g\text{Te}} &= -\lambda_{g\text{Te}}N_{g\text{Te}} \\
 \dot{N}_{m\text{Te}} &= -\lambda_{m\text{Te}}N_{m\text{Te}} \\
 \dot{N}_{\text{Sb}} &= \lambda_{g\text{Te}}N_{g\text{Te}} + \lambda_{m\text{Te}}N_{m\text{Te}} - \lambda_{\text{Sb}}N_{\text{Sb}} \\
 \dot{N}_{\text{Sn}} &= \lambda_{\text{Sb}}N_{\text{Sb}}
 \end{aligned}$$

Aus der einzigen Randbedingung, dass bei $t = 0$ die Te-Anteile $N_{g\text{Te}}(0)$ beziehungsweise $N_{m\text{Te}}(0)$ betragen, folgen die relativen Mengen der Zerfallsprodukte zu einer bestimmten Zeit t als Lösung des Differentialgleichungssystems [MK92]. In der Messphase müssen die Zerfallskanäle nach dem Ausgangsisotop, ^gTe und ^mTe , unterschieden werden; der Index g kennzeichnet den Zerfallskanal, der beim Te Grundzustand (^gTe) gestartet ist, der Index m den Kanal, der vom metastabilen Zustand (^mTe) gestartet ist. Die Lösung

lautet somit

$$\begin{aligned}
 N_{g\text{Te}}(t) &= N_{g\text{Te}}(0) e^{-\lambda_{g\text{Te}}t} \\
 N_{m\text{Te}}(t) &= N_{m\text{Te}}(0) e^{-\lambda_{m\text{Te}}t} \\
 N_{g\text{Sb}}(t) &= N_{g\text{Te}}(0) \frac{\lambda_{g\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (e^{-\lambda_{g\text{Te}}t} - e^{-\lambda_{\text{Sb}}t}) \\
 N_{m\text{Sb}}(t) &= N_{m\text{Te}}(0) \frac{\lambda_{m\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (e^{-\lambda_{m\text{Te}}t} - e^{-\lambda_{\text{Sb}}t}) \\
 N_{g\text{Sn}}(t) &= N_{g\text{Te}}(0) \left[1 + \frac{1}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (\lambda_{g\text{Te}} e^{-\lambda_{\text{Sb}}t} - \lambda_{\text{Sb}} e^{-\lambda_{g\text{Te}}t}) \right] \quad (13) \\
 N_{m\text{Sn}}(t) &= N_{m\text{Te}}(0) \left[1 + \frac{1}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (\lambda_{m\text{Te}} e^{-\lambda_{\text{Sb}}t} - \lambda_{\text{Sb}} e^{-\lambda_{m\text{Te}}t}) \right] \quad (14)
 \end{aligned}$$

Nur bei protoneninduzierter Probenaktivierung spielen beide Zerfallskanäle eine Rolle, weil ihre Ausgangszustände in etwa gleich bevölkert werden, siehe (7). Dagegen ist die relative Produktionsraten des Te im metastabilen Zustand bei Aktivierung durch Schwerionen (8) vernachlässigbar klein. In diesem Fall genügt die Berücksichtigung von (13).

Für die Interpretation der Spektren ist der Bevölkerungskanal und -zeitpunkt des Sb relevant. Das folgt einfach aus der Überlegung, dass die in den Spektren enthaltenen γ -Ereignisse Sb \rightarrow Sn Übergänge repräsentieren, die sich in ihren Rückstoßenergien und Vorgeschichten unterscheiden. Allein der Übergang $^g\text{Sb} \rightarrow ^g\text{Sn}$ überträgt auf das Atom eine Rückstoßenergie, die ausreicht, um mit einer merklichen Wahrscheinlichkeit einen Defekt zu erzeugen. Die Vorgeschichten unterscheiden sich darin, *wann* der Sb-Zustand in Bezug zur Ausheilung oder zu einer Temperung bevölkert worden ist. Es hängt von den relativen zeitlichen Lagen von Rückstoß und Ausheilung ab, ob der Defekt noch im Spektrum sichtbar ist. Wurde der ^gSb Zustand *vor* der Ausheilung bevölkert, wird der Defekt mit Sicherheit ausgeheilt sein, beziehungsweise wurde er vor einer Temperung bevölkert, wird er mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ausgeheilt sein. Wurde der ^gSb -Zustand *nach* der Ausheilung oder nach einer Temperung bevölkert, existiert der gebildete Defekt auch im Spektrum noch. Alle ^mSb Zustände sind, unabhängig von dem Zeitpunkt ihrer Bevölkering, ausgeheilt, wie auf Grund der geringen Rückstoßenergie angenommen werden kann (vergleiche Abb.4).

Unten wird die Auswertung der Sondenanteile an einem Beispiel verdeutlicht.

Die Sondenanteile werden also durch den Zeitpunkt der Sb-Bevölkering ge-

kennzeichnet und durch die relative Menge der Sn-Atome nach (13) und (14) errechnet. Im folgenden bedeuten

- $< a$: Anteil der γ -Übergänge (= Anteil radioaktiver $^{90}\text{Sn} + ^{119}\text{Sn}$ -Atome), deren ^{90}Sb und ^{119}Sb -Vorläuferzustände vor dem Ausheilen bevölkert worden sind
- $[a, t]$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{90}Sn -Atom), deren ^{90}Sb -Vorläuferzustand zwischen Ausheilen und erstem Tempern bevölkert worden ist
- $> t$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{90}Sn -Atome), deren ^{90}Sb -Vorläuferzustand nach dem ersten Tempern bevölkert worden ist (falls eine zweite Temperung stattgefunden hat, wird dieser Anteil $[t, t_2]$ genannt als Anteil der Übergänge, deren ^{90}Sb -Vorläuferzustand zwischen erstem und zweitem Tempern bevölkert worden ist)
- (falls eine zweite Temperung stattgefunden hat:) $> t_2$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{90}Sn -Atome), deren ^{90}Sb -Vorläuferzustand nach dem zweiten Tempern bevölkert worden ist.

Diese Einteilung reicht für die Aktivierung über Schwerionenreaktion aus; bei Protonenaktivierung sind für alle Atome, die nach der Ausheilung zum Sb zerfallen, zusätzlich noch die Zerfälle vom metastabilen Te her aufzuschließen. Dabei ist

- $m[a, t]$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{119}Sn -Atom), deren ^{119}Sb -Vorläuferzustand zwischen Ausheilen und erstem Tempern bevölkert worden ist
- $m > t$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{119}Sn -Atome), deren ^{119}Sb -Vorläuferzustand nach dem ersten Tempern bevölkert worden ist (falls eine zweite Temperung stattgefunden hat, wird dieser Anteil $m[t, t_2]$ genannt als Anteil der Übergänge, deren ^{119}Sb -Vorläuferzustand zwischen erstem und zweitem Tempern bevölkert worden ist)
- (falls eine zweite Temperung stattgefunden hat:) $m > t_2$: Anteil der γ -Übergänge (= ^{119}Sn -Atome), deren ^{119}Sb -Vorläuferzustand nach dem zweiten Tempern bevölkert worden ist.

Die Sondenanteile in einer Probe berechnen sich nach folgenden Gleichungen. Es sei hier

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{t}) &\equiv 1 - e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} \\ \beta(\mathbf{t}) &\equiv 1 + \frac{1}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{g\text{Te}}} (\lambda_{g\text{Te}} e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - \lambda_{\text{Sb}} e^{-\lambda_{g\text{Te}}\mathbf{t}}) \\ \gamma(\mathbf{t}) &\equiv 1 + \frac{1}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{m\text{Te}}} (\lambda_{m\text{Te}} e^{-\lambda_{\text{Sb}}\mathbf{t}} - \lambda_{\text{Sb}} e^{-\lambda_{m\text{Te}}\mathbf{t}}) \end{aligned}$$

Es bezeichnet \mathbf{t}_a den Zeitpunkt des Ausheilens, \mathbf{t}_t den Zeitpunkt des ersten Temperns und \mathbf{t}_{t2} den Zeitpunkt des zweiten Temperns, die Zeitvariable \mathbf{t} bezieht sich auf den Startpunkt des jeweiligen Abschnitts (Nullpunkt). Die Sondenanteile in der Probe zu einer bestimmten Zeit im Zeitabschnitt zwischen Ausheilung und (erstem) Tempern sind damit

$$\begin{pmatrix} < a \\ [a, t] \\ m[a, t] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 \\ 0 & \beta(\mathbf{t}) & 0 \\ 0 & 0 & \gamma(\mathbf{t}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}_a) \\ N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}_a) \\ N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}_a) \end{pmatrix}$$

im Zeitabschnitt zwischen erstem und zweitem Tempern

$$\begin{pmatrix} < a \\ [a, t] \\ > t \\ m[a, t] \\ m > t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta(\mathbf{t}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma(\mathbf{t}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}_t) \\ [a, t](\mathbf{t}_t) \\ N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}_t) \\ m[a, t](\mathbf{t}_t) \\ N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}_t) \end{pmatrix}$$

und im Zeitabschnitt nach dem zweiten Tempern

$$\begin{pmatrix} < a \\ [a, t] \\ [t, t2] \\ > t2 \\ m[a, t] \\ m[t, t2] \\ m > t2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta(\mathbf{t}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha(\mathbf{t}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma(\mathbf{t}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\text{Sb}}(\mathbf{t}_{t2}) \\ [a, t](\mathbf{t}_{t2}) \\ > t(\mathbf{t}_{t2}) \\ N_{g\text{Te}}(\mathbf{t}_{t2}) \\ m[a, t](\mathbf{t}_{t2}) \\ > t(\mathbf{t}_{t2}) \\ N_{m\text{Te}}(\mathbf{t}_{t2}) \end{pmatrix}$$

Ein Spektrum wird immer innerhalb eines Messintervalls aufgenommen; die Anteile eines *Spektrums* berechnen sich deswegen aus der Differenz zwischen den Anteilen, die in der Probe beim Messstart vorliegen und den Anteilen, die beim Messstop vorliegen. Diese Anteile können nach dem Gleichungssystem für jeden Messabschnitt bestimmt werden.

Die CdTe Proben wurden über die Schwerionenreaktion aktiviert, so dass nach (8) fast nur der Grundzustand des Te bevölkert wurde und darum alle Anteile des metastabilen Zerfallskanals vernachlässigt werden können. Entsprechend verringert sich die Anzahl der Sondenklassen jeweils um den Beitrag des metastabilen Kanals. Die InSb Proben wurden durch Protonenbeschuss aktiviert, so dass beide Zerfallskanäle berücksichtigt werden müssen; auch hier tragen aber praktisch nur die Zerfälle vom Grundzustand zur Defektbildung bei.

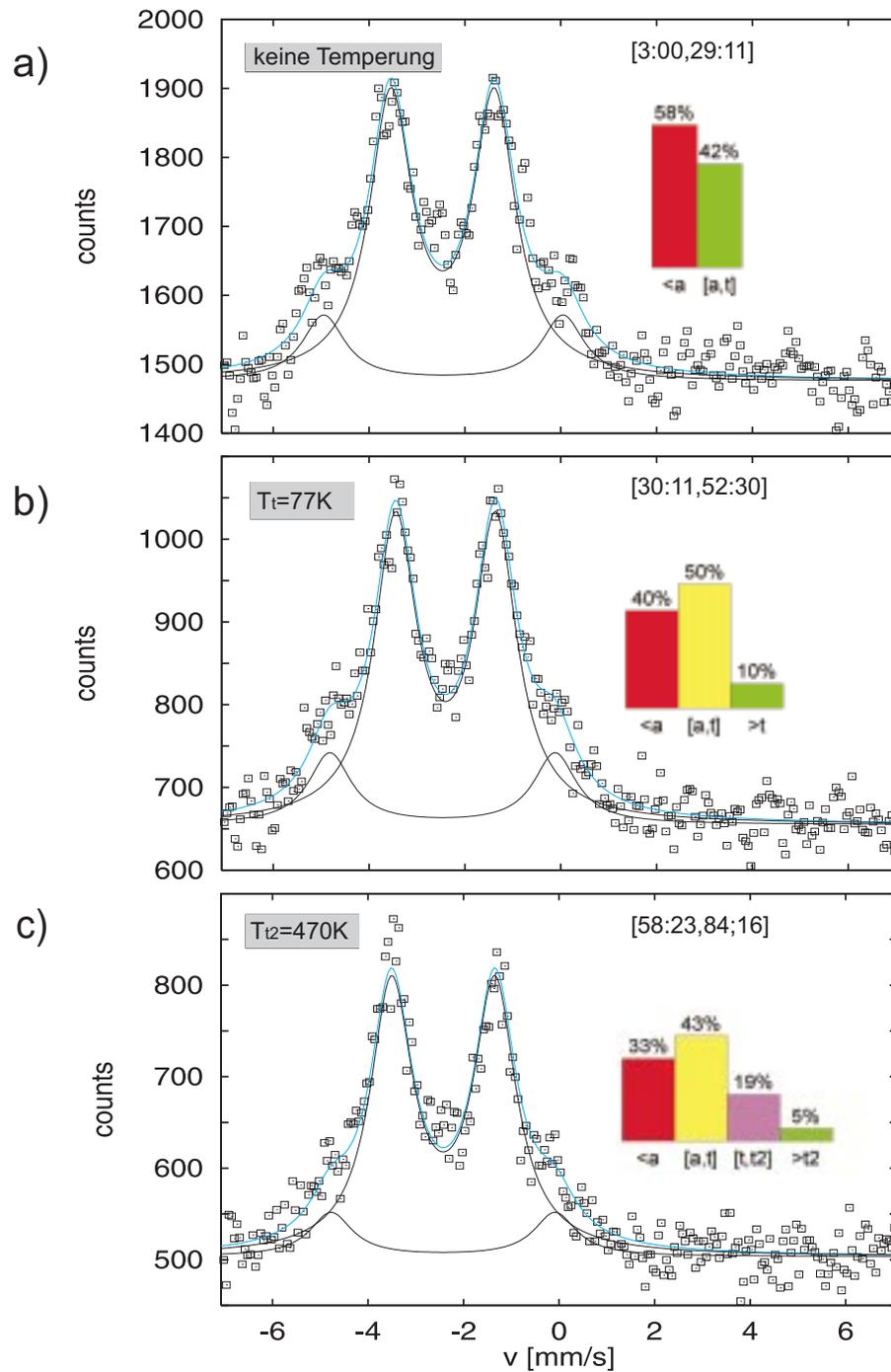


Abbildung 11: Mößbauerspektren a) nach Implantationsausheilung, vor erstem Tempern
 b) nach erstem Tempern, c) nach zweitem Tempern
 Erläuterung der Sondenanteile (Balken): siehe Text

Als Beispiel für die Bestimmung der Spektrenanteile genügt die Betrachtung eines Experimentes an CdTe. Die drei Diagramme in Abb.11a)-c) zeigen Mößbauerspektren, wie sie im Experiment aufgenommen worden sind. Über den Spektren sind in eckigen Klammern jeweils die Zeitintervalle in Stunden:Minuten ab Ausheilzeitpunkt angegeben, in denen die Spektren gemessen worden sind ([start,stop]); die Spektren beinhalten praktisch die gesamte Messzeit ab 3h nach Ausheilung (Abb.11a)) bis 84h nach Ausheilung (Abb.11b)). Während der Messzeit befand sich die CdTe-Probe auf 4.2K, der Detektor auf Raumtemperatur. Zwischen dem ersten und zweiten Spektrum, bei t=30:00h nach Ausheilung, wurde die Probe im Kryostat 10min lang bei $T = 77\text{K}$ getempert. Zwischen dem zweiten und dritten Spektrum, bei t=57:30h nach Ausheilung, wurde die Probe in CdTe:Te-Atmosphäre 10 min lang bei $T = 470\text{K}$ getempert.

Die in den Spektren gemessenen ${}^9\text{Sb}/\text{Sn}$ -Übergänge der implantierten Sondenatome müssen hinsichtlich ihrer Vorgeschichte unterschieden werden. Im ersten Spektrum (Abb.11a)) sind sie in zwei Klassen eingeteilt. Hier lag ein Teil der Sonden zum Zeitpunkt der Ausheilung als Te vor, hat *danach* den Rückstoß erhalten und eventuell - mit der noch zu bestimmenden Wahrscheinlichkeit - einen Defekt bilden können. Er ist als grüner Balken dargestellt und bildet $[a, t]$. Ein anderer Teil lag zum Zeitpunkt der Ausheilung bereits als Sb vor und hat mit Sicherheit keinen Defekt mehr erzeugen können. Er ist als roter Balken dargestellt und bildet den Anteil $< a$. Die Defektbildungswahrscheinlichkeit P kann nun bestimmt werden aus dem Quotienten des Spektrenanteils der Defekte und dem Anteil der Atome, die einen Defekt gebildet haben können, also

$$P = \frac{\text{Intensität der Defektlinie}(\equiv \text{Spektrenanteil})}{[a, t]}$$

Im zweiten Spektrum (Abb.11b)), das heißt also nach dem ersten Tempern, aber vor dem zweiten Tempern, müssen drei Klassen von Sondenatomen unterschieden werden. Die Unterscheidung wird insbesondere zur Bestimmung der Temperaturstabilität der Defekte nötig. Zunächst einmal gibt es auch jetzt noch einen geringen Anteil Sonden, der sich beim Temperzeitpunkt im Te-Zustand befand ($> t$); er durchläuft somit noch den Te/Sb-Übergang und ist zur Defektbildung fähig. Möchte man aber nur den Spektrenanteil erhalten, der von den *vorher* gebildeten Defekten übrig geblieben ist, müssen die neuen Defektbeiträge von dem gemessenen Spektrenanteil subtrahiert werden. Dieser Beitrag ergibt sich als Produkt der defektfähigen Atome $> t$ und der Defektbildungswahrscheinlichkeit P . Der dann noch übrige Spektrenanteil ist zurückzuführen auf die *vorher* defektfähigen Atome, also $[a, t]$.

Durch diesen Anteil Atome ist der ermittelte Spektrenanteil noch zu teilen. Schließlich gibt es auch jetzt noch einen Anteil Atome, die bereits vor dem Ausheilen zum Sb zerfallen sind und folglich nicht zur Defektbildung beigetragen haben $< a$.

Zur Bestimmung eines kalibrierten Defektanteiles vor und nach einem Temperenschritt sind nun folgende Korrekturen nötig:

Vor dem Tempern:

$$y_0 = \frac{\text{Spektrenanteil}}{[a, t]} (\equiv P)$$

Nach dem Tempern:

$$y = \frac{\text{Spektrenanteil} - P \cdot > t}{[a, t]}$$

Zur endgültigen Normierung ist der Defektanteil ohne Temperung auf 100% zu setzen. Entsprechend ist y daraufhin noch durch y_0 zu teilen, um den Prozentsatz zu ermitteln, der von den Defekten vor Temperung noch nach der Temperung übrig geblieben ist.

Im dritten Spektrum (Abb.11c), das heißt also nach dem zweiten Tempern, müssen vier Klassen von Sondenatomen unterschieden werden. Zunächst einmal gibt es auch jetzt noch einen geringen Anteil Sonden, der sich bei diesem zweiten Temperzeitpunkt im Te-Zustand befand ($> t_2$). Analog zum Fall nach dem ersten Tempern müssen wieder die von diesen Sonden gebildeten Defektbeiträge von den gemessenen Spektrenanteilen subtrahiert werden, um eine Aussage über die Temperstabilität der Defekte treffen zu können. Darüber hinaus ist ein Anteil Atome nach dem Ausheilen, aber vor dem ersten Tempern zum Sb zerfallen ($[a, t]$). Diese Atome sind bereits dem ersten Tempern unterzogen worden. Da sie vor dem zweiten Tempern nur als teilweise ausgeheilt vorlagen, sind sie nicht mit den Atomen gleichzusetzen, die bereits vor der Ausheilung zum Sb zerfallen waren und auch hier als nicht-defektfähige Atome eingehen ($< a$). Schließlich gibt es noch einen Anteil Atome, die nach dem ersten, aber vor dem zweiten Tempern zum Sb zerfallen sind ($[t, t_2]$). Diese Atome haben, von der ersten Temperung unberührt, die Defekte bilden können, die dann in der zweiten Temperung hinsichtlich ihrer Stabilität eigentlich untersucht werden sollen.

Die logische Unterscheidung der beiden Klassen $[a, t]$ und $[t, t_2]$ trifft im vorliegenden Fall nicht zu. Zwar ist in den Spektren nur eine Defektsignatur (großes Dublett) sichtbar, doch liegen im Kristall verschiedene Defekttypen

vor, deren Ausheilverhalten zum Ausheilen dieser einen Defektlinie beiträgt, doch unterschiedlich ist. Ferner steigt die Stabilität eines Defekttyps mit seiner Ausheiltemperatur. Eine deutlich höhere Tempertemperatur schließt daher den Effekt jeder tieferen Tempertemperatur mit ein. Im vorliegenden Experiment lag die Temperatur der zweiten Temperung deutlich über der Temperatur der ersten Temperung. Die vorher ausgeheilten Defekte dürfen also bei der Auswertung des Effektes der zweiten Temperung mitgerechnet werden.

Aus diesem Grund genügt es, den Defektspektrenanteil wieder nur um die neu entstandenen Defekte zu korrigieren $P \cdot > t2$ und auf die Anteile $[a, t] + [t, t2]$ zu beziehen.

Die Korrektur nach dem zweiten Tempern nimmt damit folgende Form an:

$$y = \frac{\text{Spektranteil} - P \cdot > t2}{[a, t] + [t, t2]}$$

Auch hier ist zur endgültigen Normierung y noch durch y_0 (s.oben) zu teilen. Als Ergebnis erhält man den Prozentsatz der Defekte, der bezogen auf das ungetemperte Spektrum nach Anwendung der zweiten Tempertemperatur noch übrig geblieben ist.

