

## 2. Meßmethode Gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation)

Die theoretische Beschreibung der Richtungskorrelation einer Gamma-Gamma-Kaskade (auch  $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation genannt) wurde 1940 von D.R. Hamilton veröffentlicht [Hamilton 40]. Sieben Jahre danach wurde solch eine Korrelation mit einfachen Geräten (Geiger-Zählern mit schlechter Zeit- und Energieauflösung) erfolgreich gemessen [Brady 47]. Die experimentellen Bedingungen verbesserten sich mit der Entwicklung von Szintillations-Detektoren. Es gelang, extranukleare Felder, die Einfluss auf die Winkelkorrelation haben [Goertzel 46], mit einzubeziehen. Dies ergab eine Möglichkeit, Kern-g-Faktoren [Aeppli 51] und Kernquadrupolmomente [Albers-Schönberg 87] zu messen und Festkörpereigenschaften [Heer 59] zu erforschen. Die erste Arbeit über eine zeit-differentielle gestörte  $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) wurde in [Lehmann 55] veröffentlicht.

Da die energetischen Aufspaltungen entarteter Kernzustände durch Hyperfeinfelder sehr gering sind, müssen die dafür verantwortlichen Felder ( $B_{\text{hf}}$ , EFG) indirekt über Interferenzerscheinungen detektiert werden. Bei der PAC wird die zeitliche Änderung der  $\gamma$ -Ausstrahlcharakteristik oder auch Winkelkorrelation der aus dem Sondenkern emittierten  $\gamma$ -Quanten detektiert. Voraussetzung für die Beobachtung der gestörten  $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation ist eine anisotrope Emission aus einem isomeren Zwischenniveau. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen der PAC ist bei [Frauenfelder 65] zu finden. Bei den vorliegenden Messungen benutzte man zur Auswertung der Messdaten die *Depack*-Software von B. Lindgren [Lindgren 96]. Im folgenden Kapitel wird kurz auf die Physik der PAC-Methode eingegangen.

### 2.1 Ungestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Der Nachweis der Hyperfeinstruktur resultiert aus der Tatsache, dass ein Kern nicht punktförmig ist. Das einfachste Beispiel ist die Beschreibung der Kernladungsdichte innerhalb des Kernes als Ellipsoid (verlängertes oder abgeplattetes), das dem quadrupolaren Kernmoment  $Q$  entspricht. Daneben besitzt der Kern ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$ , das auf Spin- und Orbitalmomente im Kern zurückgeführt werden kann. Die Wechselwirkung der Kernmomente mit den elektromagnetischen Feldern (Kap 1), die durch Elektronen und Kerne in der Nähe des Sondenkernes erzeugt werden, wird als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Außer den internen Feldern atomarer Herkunft können externe Felder am

Kernmoment angreifen, die ebenfalls die Hyperfeinstruktur beeinflussen. Die Hyperfeinwechselwirkung verändert die Lage von Atomenergieniveaus auf einer Skala von etwa neV. Die Veränderung der Lage der Subniveaus des Kerns durch die Hyperfeinwechselwirkung wird mit der PAC-Spektroskopie, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, nachgewiesen und ausgenutzt.

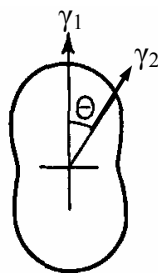
Bei der PAC werden zwei  $\gamma$ -Strahlen benutzt, die vom gleichen Kern ausgestrahlt werden und einen isomeren Zwischenzustand be- und entvölkern. Die Wahrscheinlichkeits-Verteilung  $W(\theta)$   $\gamma_2$  unter einem Winkel  $\theta$  relativ zur Abstrahlrichtung von  $\gamma_1$  zu messen, ist durch Legendre-Polynome gegeben<sup>1</sup>:

$$W(\theta) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1)A_k(2)P_k(\cos\theta) \quad (\text{G.l. 2.1}_1)$$

Im Speziellen ergibt für das  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Isotop [PAC 96]:

$$W(\theta) = 0.0732 + 0.019 \cos^2(\theta)$$

Durch Messen der  $\gamma$ -Intensität in der Stellung des Detektors 2 unter verschiedenen Winkeln zum Detektor 1 erhält man experimentell die Abstrahlcharakteristik für das Quant  $\gamma_2$ . Sie hat beispielsweise für die  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ - Sondenatome die Form einer Hantel (Abb. 2.1\_1.).



**Abb. 2.1\_1:** Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeit, dass die Ausstrahlung von  $\gamma_2$  unter einem Winkel  $\theta$  zu  $\gamma_1$  erfolgt für das Isotop  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ .

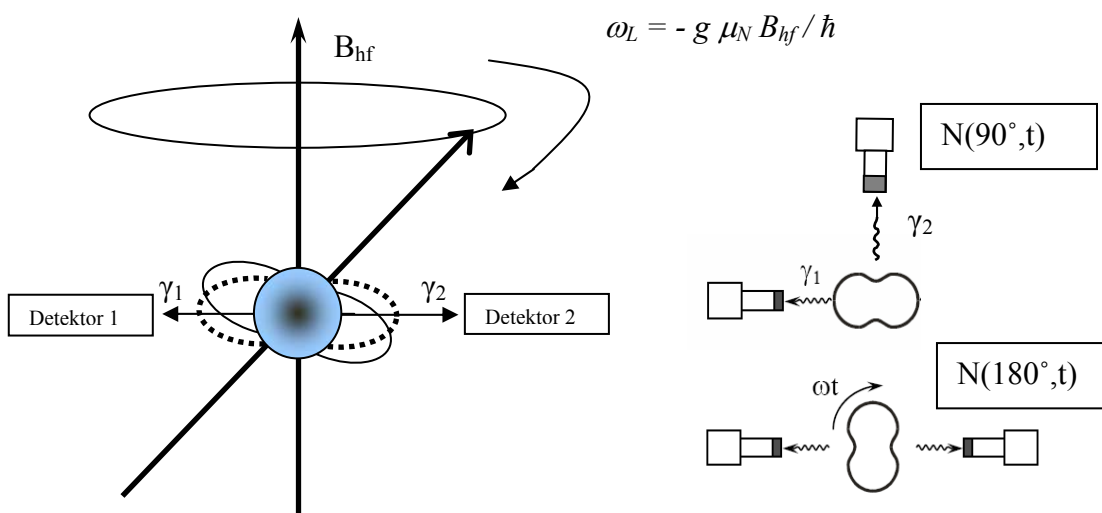
<sup>1</sup> Quantsmechanische Beschreibung ist im Allgemeinen auch in [Schwabl 92], [Nieto 95] und [Steffen 71] zu sehen.

## 2.2 Messung des Hyperfeinfeldes $B_{hf}$ mit Hilfe der PAC

Wenn der Kern (Kap. 1.2) sich in einem magnetischen Hyperfeinfeld  $B_{hf}$  befindet, und ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \boldsymbol{I}$ , mit  $\gamma = g \mu_N / \hbar$  ( $\gamma$ -gyromagnetisches Verhältnis,  $\mu_N$  – das Nuklearmagneton,  $g$  – „g-Faktor“) hat, wird die *Larmorfrequenz*  $\omega_L$  (Abb. 2.2\_1) (volle quantenmechanische Berechnung in [Schatz 96]) wie folgt gemessen:

$$\omega_L = -\gamma B_{hf} = -g \mu_N B_{hf} / \hbar \quad (\text{G.l. 2.2}_1)$$

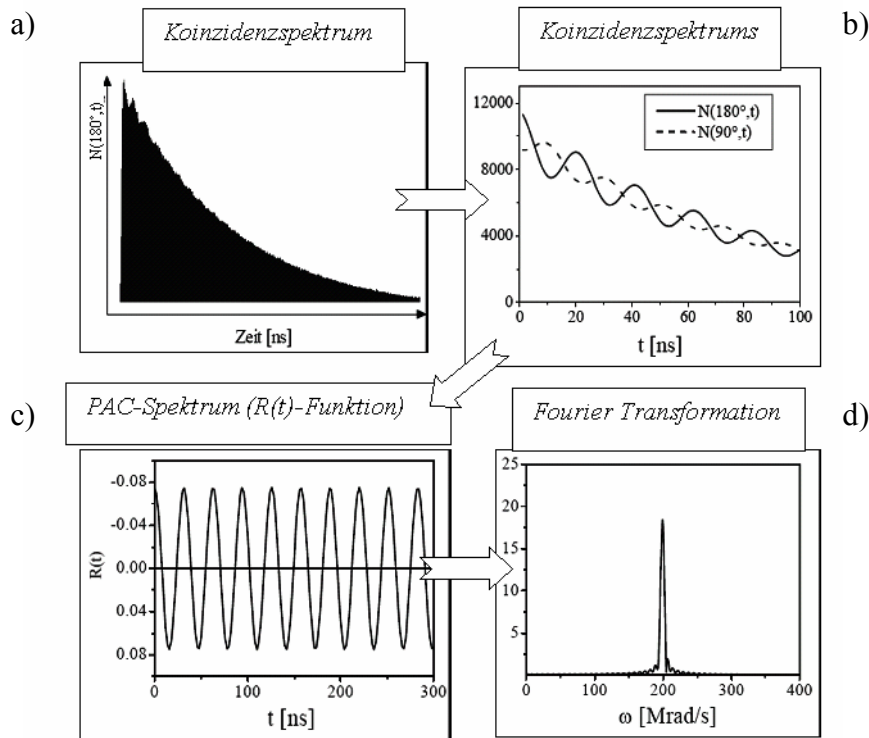
In einem klassischen Bild (Abb. 2.1\_1) kann man sich die Situation folgendermaßen vorstellen: Zuerst wird in einem Detektor das Quant  $\gamma_1$  registriert, und es sei damit eine Richtung festgelegt, auf die man später die Abstrahlrichtung des Quantes  $\gamma_2$  beziehen kann. Der Kern, der  $\gamma_2$  – Strahlen in eine bestimmte Richtung ausstrahlen könnte, präzidiert auf Grund der aus der Umgebung angreifenden magnetischen Kräfte. So rotiert die Abstrahlcharakteristik für  $\gamma_2$  mit der Lamor-Frequenz, und die in einem ortsfesten Detektor mit einem bestimmten Winkel zu Detektor 1 messbare Intensität vom Quant  $\gamma_2$  ändert sich periodisch.



**Abb. 2.2\_1:** Schematische Darstellung der Kernpräzession im Hyperfeinfeld  $B_{hf}$

In der Messung wird mit  $\gamma_1$  eine „Uhr“ gestartet, die vom zweiten Detektor angehalten wird, wenn ein Quant  $\gamma_2$  angekommen ist. Ereignisse dieser Art werden wiederholt, so dass sich das in Abb. 2.2\_2 gezeigte Koinzidenzspektrum ergibt, in dem die mit der Larmor-Frequenz oszillierende Intensität auf das mit der Lebensdauer des Zwischenniveaus abfallende Spektrum aufgeprägt ist.

In Abb. 2.2\_2 ist das Prinzip der Spektrenbearbeitung in der PAC dargestellt.



**Abb. 2.2\_2:** Grundregeln der PAC-Methode: (a) Koinzidenzspektrum mit  $\gamma_1$  als Start und  $\gamma_2$  als Stoppsignal (b) zeitabhängiges Koinzidenzspektrum bei verschiedenen Stellungen der Stopp-Detektoren  $N(180,t)$  und  $N(90,t)$ ; (c)  $R(t)$ -Zeitspektrum (PAC-Spektrum) nach der Kombination der zwei Spektren aus b) über die Beziehung laut Gl. 2.2\_2; (d) Fouriertransformation des PAC-Spektrums. Aus den gemessenen Frequenzen lässt sich mit Hilfe von Gl. 2.2\_1 das magnetische Hyperfeinfeld bestimmen.

Da die Hyperfeinwechselwirkung somit eine zeitliche Störung in der Abstrahlcharakteristik  $W(\theta)$ , wie sie in Gl. 2.1\_1 beschrieben ist, darstellt, wird diese ergänzt durch einen Störterm  $G(t)$  und nunmehr allgemein beschrieben durch:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{gerade}}^{k_{max}} A_k(1) A_k(2) G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

Laut [Butz 89] ist die Winkelkorrelationsfunktion  $W(\theta, t)$  bei einer Magnetisierung senkrecht zur Detektorebene, einem Kernspin von  $5/2$  (Abb. 2.1\_1 rechts oben) und einer Detektorengeometrie in der Anordnung  $180^\circ/90^\circ$  mit  $k_{max}=2$  proportional zu:

$$W(\theta, t) \propto 1 + A_{22} P_2(\cos(\theta - \omega_L t)),$$

mit  
 $A_{22}$  – maximale meßbare Anisotropie,

$P_2$  – Legendre Polynom

Zur Darstellung von  $R(t)$  bildet man das Verhältnis gemessener  $W(\theta,t)$ -Spektren, die durch  $180^\circ$ - bzw.  $90^\circ$ -Detektorkombinationen für Start- und Stoppsignal ermittelt wurden, in folgender Form:

$$R(t) = \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + W(90^\circ, t)} = \frac{3A_{22} \cos 2\omega_L t}{4 + A_{22}} \quad (\text{Gl. 2.2}_2)$$

Das Vorzeichen der Frequenz  $\omega_L$  kann in dieser Geometrie nicht gemessen werden, da die Kosinusfunktion gerade ist, d.h.  $\cos(\theta) = \cos(-\theta)$  (siehe auch Kap. 4.1.2.1).

### 2.3 Messung des Elektrischen Feldgradienten mit Hilfe der PAC

Die folgende Herleitung der Kernquadrupolwechselwirkung ist im wesentlichen Wortlaut der Arbeit [Weber 01] entnommen und gibt im wesentlichen das wider, was zum Verständnis des physikalischen Phänomens benötigt wird.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernquadrupolmoment  $\mathbf{Q}$  und dem Tensor der 2. Ortsableitung des elektrischen Potentials  $\hat{\Phi}$  der Elektronen am Kernort, die zur Hyperfeinaufspaltung führt, lässt sich als Produkt der beiden Tensoren:

$$\langle T_n^{(2)} \rangle = \hat{Q}, \quad \langle T_e^{(2)} \rangle = \hat{\Phi}$$

beschreiben. Die Hauptachsentransformation von  $\hat{\Phi}$  führt zur Diagonalisierung des Tensors, und das Ergebnis lässt sich zerlegen in:

$$\Phi_{ii} = V_{ii} + \frac{1}{3} \sum_i \Phi_{ii} \delta_{ii}$$

Die so definierte spurfreie Matrix  $V_{ii}$  ist der elektrische Feldgradient EFG, und der energetische Beitrag durch Quadrupolwechselwirkung beträgt:

$$\Delta E = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} \quad \text{mit} \quad \sum_i V_{ii} = 0$$

Zu  $V_{ii}$  tragen nur Ladungen bei, die sich nicht kubisch sind, d.h.,  $l_i > 0$ , da für s-Elektronen wegen sphärischer Symmetrie  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$  ist. Zur Berechnung von  $\Delta E$  beschreibt man den Tensor des EFG und des Kernquadrupolmoments aus praktischen Gründen in sphärischen Koordinaten. Der Hamiltonian ergibt dann:

$$H = \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q e Q_{2q} V_{2-q}$$

An isolierten Adatomen, die sich in  $C_{3v}$ - {(111)-Orientierung} bzw.  $C_{4v}$ - Symmetrie {(001)-Orientierung} befinden, sind die auftretenden EFGs axialsymmetrisch,  $\eta = 0$ , und der energetische Beitrag lautet:

$$\Delta E = \frac{\pi}{5} e Q_{20} V_{zz}$$

Die Berechnung der Matrixelemente  $Q_{20}$  erfolgt durch Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems und man erhält:

$$\Delta E = \frac{3m_l^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} = \hbar \omega_Q \{3m_l^2 - I(I+1)\}, \quad \omega_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$$

mit  $m_l$  der Magnetquantenzahl des Kernspins  $I$ . Das Kernniveau mit dem Spin  $I$  wird aufgespaltet in:

$I + 1$  Untenzustände für ganzzahligen Kernspin

$\frac{2I + 1}{2}$  Untenzustände für halbzahligen Kernspin

Die Übergangsenergien zwischen den aufgespaltenen Zuständen bei axialsymmetrischem EFG lauten:

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

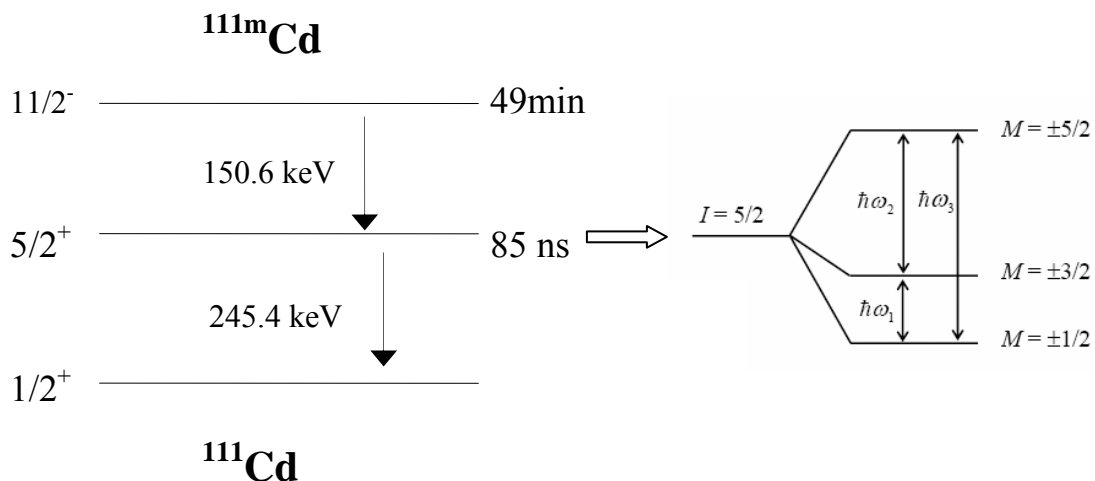
Die Übergangsfrequenzen stehen in einem ganzzahligen Verhältnis. Die kleinste auftretende Übergangsfrequenz lautet:

$$\omega_0 = 6\omega_Q \quad \text{für halbzahligen Kernspin } I \quad (G.l. 2.3\_1)$$

$$\omega_0 = 3\omega_Q \quad \text{für ganzzahligen Kernspin } I$$

Da der EFG empfindlich auf die Ladungsverteilung in der Nähe des Sondenkernortes reagiert, liegt seine Bedeutung in der Identifizierung der Lage des Kerns und damit des Atoms hinsichtlich seiner Umgebung. Im Wesentlichen wird der EFG von flachen Rumpf-, Semirumpf-, bzw. Valenzzuständen erzeugt, wobei p-Elektronen 5 mal stärkeren Einfluß als d-Elektronen haben, nimmt man gleiche Besetzung der Zustände an. Der Grund hierfür liegt in der  $1/r^3$ -Wichtung der radialen Matrixelemente: p-Zustände liegen dichter am Kern als d-Zustände.

Für das Isotop  $^{111m}\text{Cd}$  ergibt sich durch die Kernquadrupolwechselwirkung folgendes Niveauschema in einem Feldgradienten:



**Abb. 2.3\_1:** Niveauschema des Mutterisotops  $^{111m}\text{Cd}$  (links) und elektrische Quadrupolaufspaltung des  $I = 5/2$ -Niveaus in  $(2I+1)/2$  Unterzustände durch einen axialsymmetrischen Feldgradienten (rechts). Das PAC-Zwischenniveau ( $5/2^+$ ) kann auch von  $^{111}\text{Ag}$ - oder  $^{111}\text{In}$ - Mutterisotopen aus bevölkert werden.

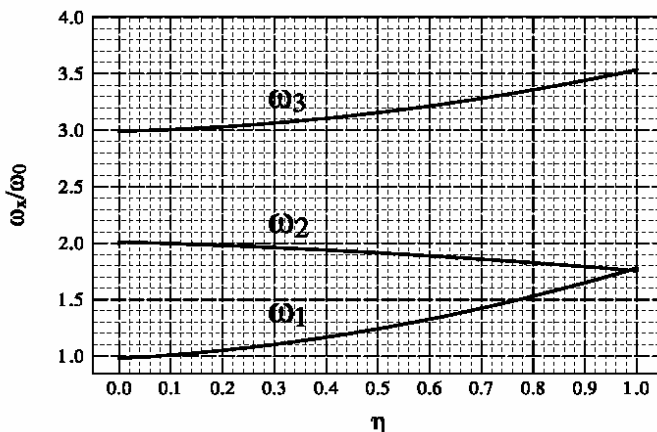
Der isomere Zwischenzustand von  $^{111m}\text{Cd}$  hat einen Spin von  $5/2$ . Unter dem Einfluss eines EFG spaltet sich dieser Zwischenzustand in drei Unterzustände entsprechend dem Quadrat der magnetischen Quantenzahlen  $m_I$  auf (Abb. 2.3.\_1). Das heißt, dass drei Übergänge zwischen diesen Niveaus mit verschiedenen Energien möglich sind. Die entsprechende Winkelkorrelationsfunktion  $W(\theta,t)$  für  $^{111m}\text{Cd}$  lautet [PAC 96]:

$$W(\theta,t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau_N}}}{\tau_N} (0,0796 + G(t) * (3 \cos^2 \theta - 1) * 0,0063)$$

mit der Störfunktion  $G(t)$ :

$$G(t) = A_0 + A_1 \cos(\omega_1 t) + A_2 \cos(\omega_2 t) + A_3 \cos(\omega_3 t)$$

Die Übergangs-Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , und  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  sind durch  $\omega_1 = \omega_0$ ,  $\omega_2 = 2\omega_0$ , und  $\omega_3 = 3\omega_0$  gegeben und entsprechen den Übergangsfrequenzen zwischen den verschiedenen m-Zuständen in Abb. 2.3\_1 rechts. Die Abhängigkeit der Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  vom Asymmetrieparameter  $\eta$  ist in Abb. 2.3\_2 gezeigt.



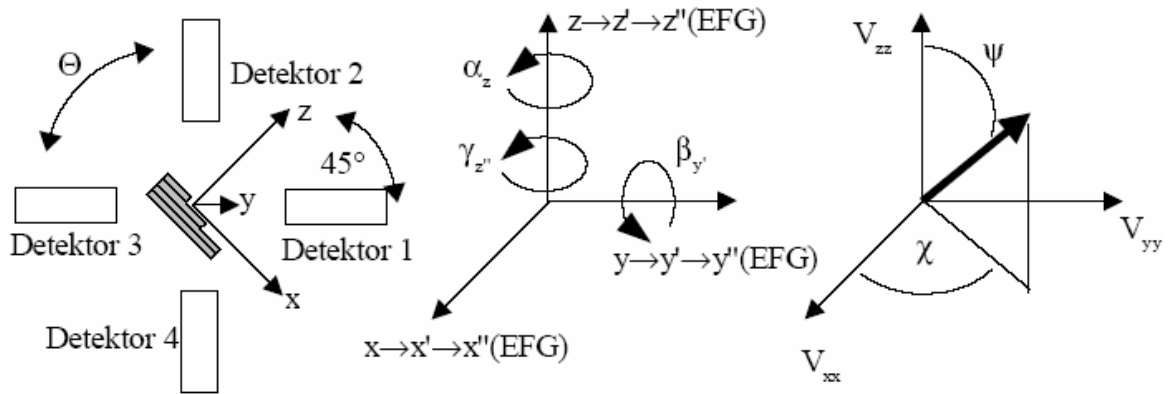
*Abb. 2.3\_2: Einfluss der Asymmetrie  $\eta$  auf die Übergangsfrequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  des Isotops  $^{111m}\text{Cd}$ ,  $\omega_0$  ist in dieser Abbildung konstant [PAC 96].*

Folglich ist es bei der Messung von  $G(t)$  möglich, den elektrische Feldgradient und die Asymmetrie  $\eta$  sehr genau festzustellen. Das  $R(t)$ -Spektrum und die Fouriertransformation werden genau wie im Fall magnetischer Wechselwirkung gewonnen.

#### 2.4. Definition von Winkeln relativ zum Laborsystem und die kombinierte Hyperfeinwechselwirkung

In Abb. 2.4\_1 links ist die Definition des Labor-Koordinatensystems  $(x, y, z)$  bezüglich der Detektorebene gezeigt. Die Ausrichtung des EFG hinsichtlich des Laborsystems wird über die Eulerschen Winkel  $(\alpha, \beta, \gamma)$  definiert (Abb. 2.4\_1, Mitte). Die Drehung des Laborsystems zur Überführung in das EFG-System erfolgt zuerst um die  $z$ -Achse ( $\alpha$ ), danach um die neuentstandene  $y'$ -Achse ( $\beta$ ) und hiernach um die neuentstandene  $z''$ -Achse ( $\gamma$ ). Die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes wird mit Polar- und Azimutwinkeln  $(\psi, \chi)$  hinsichtlich des EFG definiert (Abb. 2.4\_1, rechts).





**Abb. 2.4\_1:** Von links nach rechts: 45°-Standard-Detektorgeometrie, Eulerwinkel des EFG, Polarwinkel zur Festlegung der Richtung des MHF hinsichtlich des EFG. Die Stufung der Probe gibt die Orientierung des verwendeten vizinal geschnittenen Kristalls Ni(111) bezüglich der Detektorebene an.

In dieser Arbeit finden sich Fälle mit axialsymmetrischer als auch mit nicht axialsymmetrischer Wechselwirkung. Deswegen konnten die Hyperfeinparameter im Allgemeinen nur numerisch aus den gemessenen Übergangsfrequenzen ermittelt werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen traten **kombinierte**, also gleichzeitig magnetische Dipol- und elektrische Quadrupol - Wechselwirkungen auf. Mit Hilfe der **Depack**-Software von B. Lindgren [Lindgren 96] werden die Datensätze für den elektrischen Feldgradienten ( $|V_{zz}|$ ,  $\eta$ , Winkel zur Probe) und des magnetischen Hyperfeinfeldes ( $|B_{hf}|$ , Winkel zum EFG) numerisch aus dem gemessenen Standardzählratenverhältnis  $R(t)$  ermittelt. **Depack** passt die allgemeine Theoriefunktion mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $LSQF^l$ ) an die  $R(t)$ -Funktion an. Im Ergebnisteil werden die Parameter für die verschiedenen Absorptionsplätze angegeben.

## 2.5 Nukleare Eigenschaften der verwendeten Sonden

Es gibt eine Reihe von Isotopen, welche eine  $\gamma\gamma$ -Kaskade mit geeigneter Lebensdauer im Zwischenzustand ( $ns - \mu s$ ), leicht messbaren Zerfallsenergien und einen Spin größer als  $1/2$  besitzen. Diese Isotope sind für die PAC-Spektroskopie geeignet.

Ein radioaktives Atom wird aufgrund seiner chemischen und seiner Kerneigenschaften für ein spezifisches Experiment ausgewählt.

Ein Quellennuklid sollte einigen, gleichzeitig zu erfüllenden Bedingungen gehorchen:

1. Leicht zu erzeugen;
2. Hohe Intensität bei der Bevölkung und Entvölkung des Zwischenniveaus;
3. Vorhandensein einer Anisotropie in der Abstrahlcharakteristik der  $\gamma\gamma$ -Kaskade;
4. Die Energien von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sollten in einem Bereich von einigen hundert keV liegen und sollten in der Detektorelektronik gut unterscheidbar sein.
5. Das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Dipolmoment sollten groß genug für die Untersuchung des elektrischen Feldgradienten und magnetischen Untersuchungen sein;
6. Eine Lebenszeit des Zwischenniveaus von 10-1000 ns ist vorteilhaft.

In dieser Arbeit wurde mit den Isotopen aus Tabelle 2.5\_1 gearbeitet.

Sonde	$I^\pi$	Zerfallsschema	Momente des Zwischenzustandes / Anisotropieparameter $A_{\lambda\lambda'}$
$^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$		$g = -0.306, \quad \mu = -0.7656 \mu_N$	$ Q  = 0.83 b$
			$A_{22} = 0.17500$
			$A_{24} = 0.2061$
$^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$		$g = -0.306, \quad \mu = -0.7656 \mu_N$	$ Q  = 0.83 b$
			$A_{22} = -0.1800$
			$A_{24} = 0.204$

**Tabelle 2.5\_1:** Zerfallsschema und nukleare Eigenschaften der verwendeten Sondenkerne, [Lederer 78], [Vianden 83], [Yamazaki 67], [Lerf 87] und [Butz 96].

Der Übergang vom  $^{111}\text{In}$ -Mutterisotop zum angeregten  $7/2$ -Zustand des  $^{111}\text{Cd}$  (mit  $t_{1/2} = 0.12$  ns) erfolgt durch Elektroneneinfang (EC). Die  $\gamma\gamma$ -Kaskade beginnt im angeregten Zustand des  $^{111}\text{Cd}$  mit  $t_{1/2} = 0.12$  ns durch Abstrahlen von  $\gamma_1$  mit  $E_{\gamma_1} = 171.3$  keV und Bevölkung eines isomeren Zwischenniveaus. Das isomere Zwischenniveau wird nach  $t_{1/2} = 85$  ns durch Ausstrahlen von  $\gamma_2$  mit  $E_{\gamma_2} = 245.4$  keV entvölkert und der Kern erreicht den Grundzustand.

<sup>1</sup> Least Squares Fit

Bei  $^{111m}\text{Cd}$  beginnt die Messung mit der Abstrahlung von 150,6 keV aus dem Zerfall des  $11/2^-$ -isomeren Zustandes.

## 2.6 Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Sonde

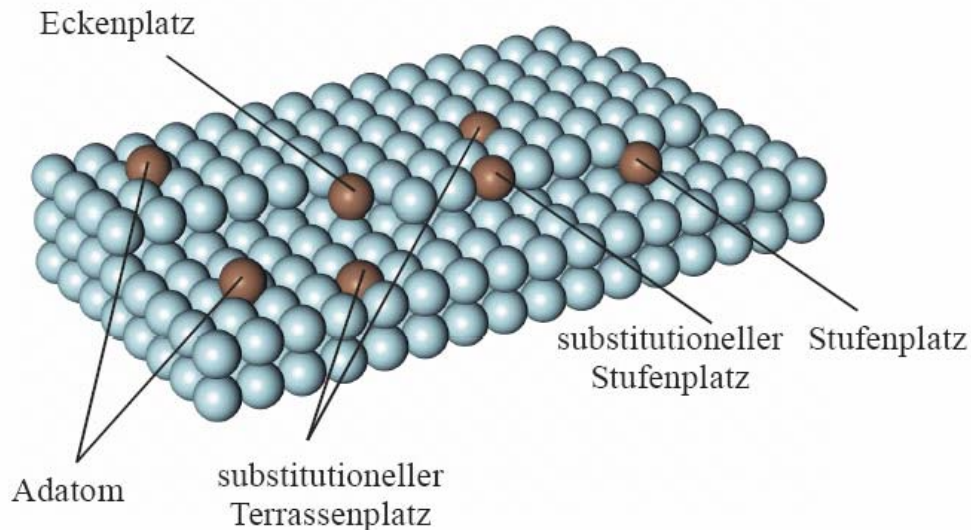
Bei der Oberflächenuntersuchung mit den PAC-Sonden leisteten die Doktorarbeiten von Hunger [Hunger 89], Voigt [Voigt 90], Finck [Fink 93], Granzer [Granzer 96] und Potzger [Poztger 01] einen bedeutenden Beitrag.

Die Probenpräparation wird mit dem Mutterisotop der zu messenden Sonde ( $^{111m}\text{Cd}$  und  $^{111}\text{In}$ ) durchgeführt. Das Verhalten auf der Oberfläche mit Rücksicht auf den Adsorptionsplatz - Diffusion oder Desorption - ist durch das Mutterisotop und seine chemischen Eigenschaften vor der  $\gamma$ -Kaskade bestimmt, während auf den PAC-Kern selbst die lokale Umgebung, der EFG und das magnetische Hyperfeinfeld wirken.

Bei der Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Adsorptionsplätze auf einer Oberfläche kann man diese Tatsache gezielt ausnutzen.

Nach Präparation des Einkristalls bleibt seine Oberfläche immer noch etwas rau, man kann Inseln, Stufen und Versetzungen feststellen. Dies ist am Beispiel einer Oberfläche eines Kristalls von primitiver kubischer Struktur in Abb. 2.6\_1 gezeigt. Eine Stufe von einatomarer Höhe ist deutlich zu erkennen.

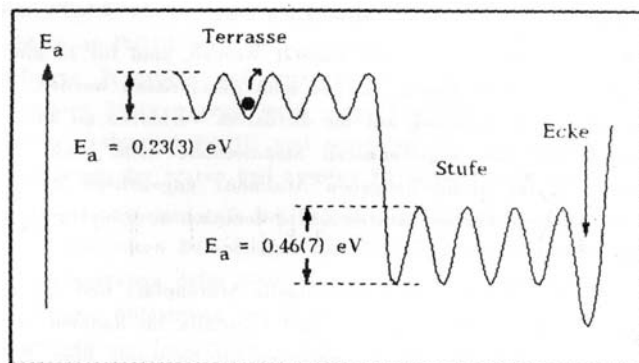
Diese Rauheiten machen es möglich, dass beim Aufdampfen der radioaktiven Sonden verschiedene Plätze präpariert werden können und in der anschließenden PAC-Messung aufgrund unterschiedlicher lokaler Umgebung der Isotope verschiedene EFGs und magnetische Hyperfeinfelder gemessen werden. Hunger [Hunger 89] und Voigt [Voigt 90] präparierten ebensolche verschiedene Adsorptionsplätze und untersuchten deren Hyperfeinwechselwirkungen. So konnte Hunger in seiner Arbeit [Hunger 89] temperaturabhängig alle fünf in Abb. 2.6\_1 dargestellten Plätze für  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf einer Pd(111)-Oberfläche präparieren und sie anhand des Betrags und der Richtung des EFG identifizieren.



**Abb. 2.6\_1:** Darstellung einer einkristallinen Oberfläche mit einer Stufe von einatomarer Höhe. Die hier dargestellten fünf verschiedenen Oberflächenpositionen konnten von Hunger auf Pd(111) präpariert und identifiziert werden.

Drei verschiedene Plätze wurden von Voigt auf der Ni(001)-Oberfläche durch Variation der Proben temperatur nach dem Aufbringen der Sonden präpariert: Bei Temperaturen bis zu 120 K dominiert der Adatomplatz, bei höheren Temperaturen (bis 250 K) diffundieren die In-Atome zu den Stufen und bei noch höheren Temperaturen wandern sie in die Stufen hinein und nehmen substitutionelle Terrassenplätze ein.

**Abb. 2.6\_2:** Schematische Darstellung der potentiellen Energie für ein In/Cd-Oberflächenatom auf einer Pd(111)-Oberfläche im Modell Nächster-Nachbar-Wechselwirkung (aus [Hunger 89]).



Das Migrationsverhalten der Sonde  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf einer Pd(111)-Oberfläche wurde hinsichtlich der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn, also Potentialen wie sie in Abb. 2.6\_2 dargestellt sind, beschrieben [Hunger 89]. Dabei geht man von additiven Bindungsenergien  $E_b$  zu den nächsten Atomen aus. Als Adatom sitzt das In-Atom auf einem dreifach koordinierten Platz mit der Bindungsenergie  $-3E_b$ . Wird eine der Bindungen gebrochen ( $E_b$ ) kommt es zur Diffusion auf der Terrasse bis ein Platz mit stärkerer Bindung (z.B. Stufe) eingenommen wird. Hier müssen zwei der drei Bindungen aufgebrochen werden ( $\sim 2.5 E_b$ ), um zu einer Diffusion entlang der Stufe zu führen, u.s.w.

Auf den Abbildungen 2.6\_3 bis Abb. 2.6\_9 sind bereits bekannte experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeiten der Diffusion von  $^{111m}\text{Cd}$  und  $^{111}\text{In}$  auf Pd und Ni dargestellt. Der Verlauf der Anteile ist zur Augenführung gestrichelt eingezeichnet. Man sieht in den Diagrammen, dass jeder Platz eine für ihn charakteristische Ausheiltemperatur auf den Metalloberflächen hat. Im folgenden werden die verschiedenen Adsorptionsplätze der Sonden auf einer Oberfläche mit Hilfe der Anzahl nächster Nachbarn (Koordinationszahl NN) beschrieben. Hierbei soll erwähnt werden, dass unterschiedliche Autoren, die in dieser Arbeit zitiert werden (E. Hunger, J. Voigt und K. Potzger), unterschiedliche Abkürzungen zur Beschreibung der Adsorptionsplätze benutzten:

**f<sub>1</sub> – f.T.      Der Muldenplatz, oder freier Terrassenplatz, Adatomplatz**

Er besitzt auf der  $(111)$ -Oberfläche drei nächste Nachbarn, auf der  $(001)$ - Oberfläche vier nächste Nachbarn.

Das Adatom auf der  $(111)$ -Oberfläche besitzt 3 nächste Nachbarn.

**Der freie äußere Eckenplatz**

auf der  $(111)$ -Oberfläche besitzt drei nächste Nachbarn (Kap. 4.1.).

**f<sub>2</sub> – f.K.      Der freie Kantenplatz**

Er besitzt auf  $(111)$ - und  $(001)$ -Oberflächen fünf nächste Nachbarn. Auf der  $(111)$ -Oberfläche kann man zwischen dem  $fcc$ -  $f_{21}$  und  $hcp$ -  $f_{22}$  Platz unterscheiden.

**f<sub>3</sub> – f.E      Der freie innere Eckenplatz**

Er besitzt auf  $(111)$ -Oberflächen sechs nächste Nachbarn, ebenso auf  $(001)$ - Oberflächen.

**f<sub>4</sub> – s.K.      Der substitutionelle Kantenplatz**

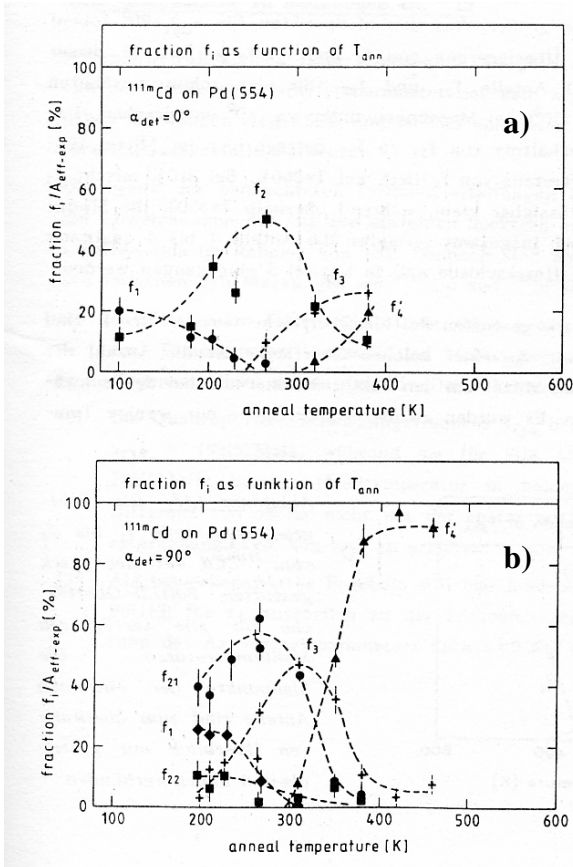
Er hat auf  $(001)$ - und  $(111)$ -Oberflächen sieben nächste Nachbarn. Auf  $(111)$ - Oberflächen treten sie wieder in  $hcp$ - und  $fcc$ -Form auf.

**Der substitutionelle Eckenplatz**

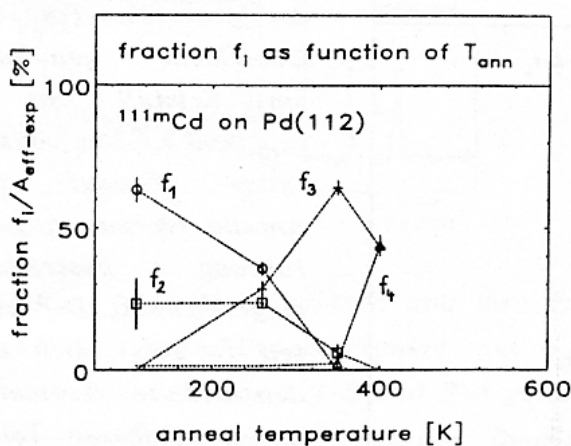
Er besitzt acht nächste Nachbarn.

**f<sub>5</sub> – s.T.      Der substitutionelle Terrassenplatz**

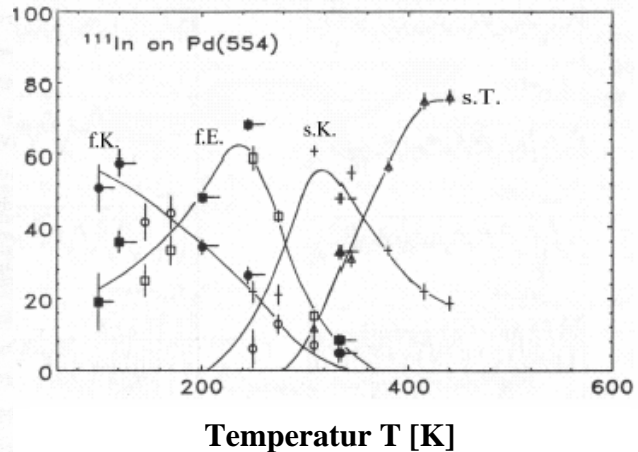
Er besitzt auf  $(111)$ -Oberflächen neun nächste Nachbarn und auf  $(001)$ -Oberflächen acht nächste Nachbarn.



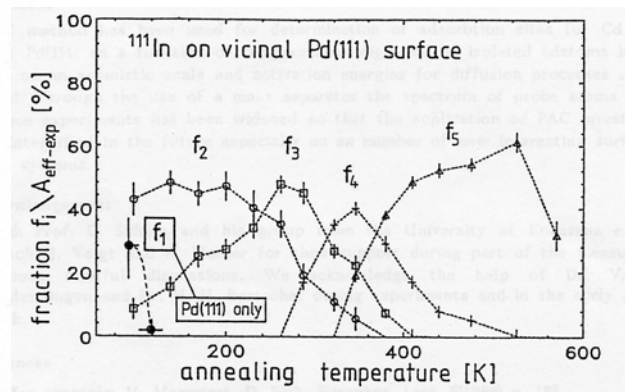
**Abb. 2.6\_3:** Anteile der Adsorptionsplätze von  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  auf der gestuften Pd(554) Oberfläche. Der Anteil  $f_2$  in a) setzt sich aus den unterscheidbaren Teilen  $f_{21}$  und  $f_{22}$  in b) zusammen [Hunger 89]



**Abb. 2.6\_5:** Anteile der Adsorptionsplätze ( $f_1=f.T.$ ,  $f_2=f.K.$ ,  $f_3=f.E.$ ,  $f_4=s.K.$ ) von  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  und auf stark gestuften Pd(112), gemessen von E. Hunger [Hunger 89].



**Abb. 2.6\_4:** Anteile der Adsorptionsplätze von  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf Pd(554), gemessen von E. Hunger [Hunger 89].



**Abb. 2.6\_6:** Anteile der Adsorptionsplätze ( $f_1=f.T.$ ,  $f_2=f.K.$ ,  $f_3=f.E.$ ,  $f_4=s.K.$ ,  $f_5=s.T.$ ) von  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf vizinalem Pd(111) (oder Pd(556)), gemessen von E. Hunger [Hunger 90a].



Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind folgende Daten (Abb. 2.6\_7- Abb. 2.6\_9):

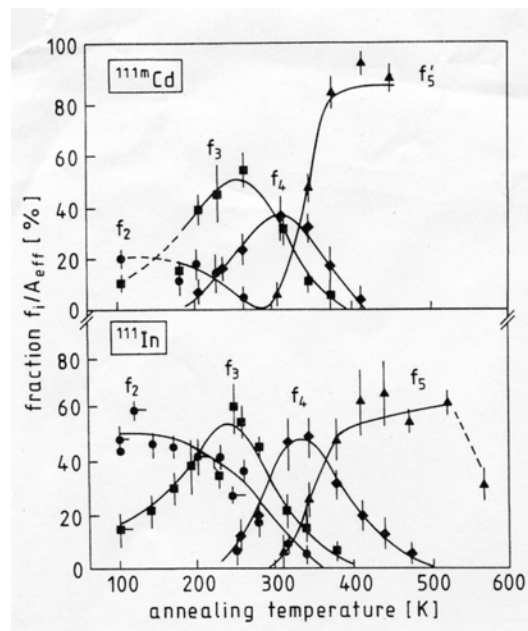


Abb. 2.6\_7: Anteile der Adsorptionsplätze ( $f_2 = f.K.$   $f_3 = f.E.$   $f_4 = s.K.$   $f_5 = s.T.$ ) von  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  und  $^{111\text{m}}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  auf Pd(111), gemessen von E. Hunger [Hunger 90].

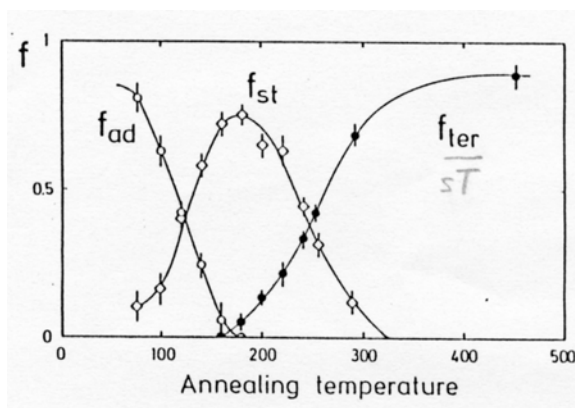


Abb. 2.6\_8: Verlauf der Anteile der verschiedenen Sondenplätze von  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf Ni(111) nach Anlassen der Probe auf die jeweiligen Temperaturen für 10 Minuten [Voigt 90]

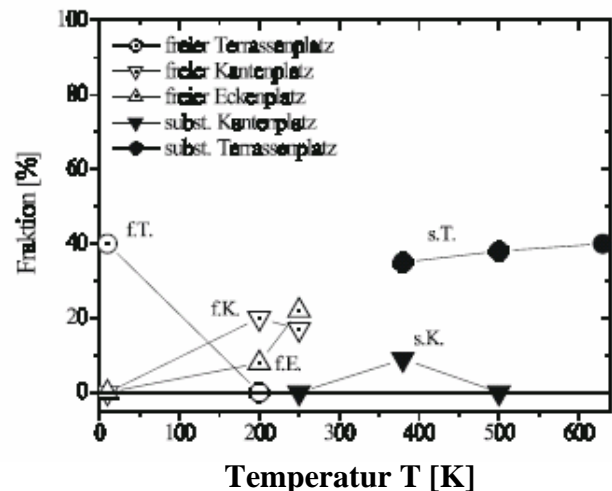


Abb. 2.6\_9: Anteile der freien Adsorptionsplätze von  $^{111\text{m}}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  auf  $\text{Ni}_V(111)$  und der substitutionellen Adsorptionsplätze von  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf Ni(111) an der Gesamtpopulation in Abhängigkeit von der Temperatur [Potzger 01]

Man kann in den Abbildungen zum Diffusionsverhalten der Sonden sehr gut erkennen, dass sich in dem hier dargestellten Temperaturbereich nur zwei Fraktionen im Experiment sauber separat präparieren lassen. Es sind dies der Adatomplatz bei sehr tiefer Temperatur bzw. der

substitutionelle Terrassenplatz am anderen Ende des Temperaturbereiches. Bei allen anderen Experimenten, die innerhalb des Temperaturbereiches durchgeführt werden, treten Mischungen von verschiedenen Fraktionen auf.

Daher ist es wichtig, das Diffusionsverhaltens der Sonden auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen, um die Messdaten richtig zu interpretieren und den Adsorptionsplatz korrekt zu identifizieren.