

2. Grundlagen der gestörten Winkelkorrelationsspektroskopie (TDPAC - Time Differential Perturbed Angular Correlation)

In Mehrschichtsystemen können sich magnetische Eigenschaften von Atomlage zu Atomlage ändern und zwar sowohl innerhalb der ferromagnetischen Lagen als auch innerhalb der (nominell nicht-magnetischen) Lagen mit induzierten magnetischen Eigenschaften.

Mit konventionellen Meßmethoden sind diese Veränderungen kaum zugänglich. Werden geeignete radioaktive Probenatome verwendet, so lassen sich die magnetischen Eigenschaften atomlagenweise studieren, indem die kurzreichweitigen Hyperfeinwechselwirkungen an den Atomkernen der Probenatome gemessen werden. In dieser Arbeit befassen sich solche monolagenaufauflösenden Messungen mit der Untersuchung von magnetischen Hyperfeinfeldern auf ferromagnetischen Nickel-Oberflächen, in magnetisch-nichtmagnetischen Zweifach- und Dreifachschichten von Palladium und Nickel und abschließend mit einigen Fragestellungen bestimmter Fremdatome in ZnO.

Die elektronischen Zustände oder Konfiguration von Atomen, die auf einer Oberfläche oder als Fremdatome im Festkörper eingebaut sind, können durch eine ganze Reihe von verschiedenen Methoden untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Methoden standen bis vor kurzem allein, bis sich in den letzten 15 Jahren die elektronischen Strukturberechnungen so weit entwickelt haben, dass theoretische Modelle eine Verbindung zwischen den verschiedenen Experimenten aufbauen konnten. Für die hier beschriebenen Messungen ist es von großer Bedeutung, dass diese Berechnungen das elektrostatische Potenzial und die Spinpolarisation in der Nähe einzelner Atome angeben können. Im Grunde nutzen die Rechnungen das Streuverhalten der Valenzelektronen an dem Atompotenzial der Fremdatome. Da diese elektronischen Eigenschaften direkt mit den Bindungen im Gitter sowie den Hybridisierungen korreliert sind, kann man hoffen, dass die weiter wachsende Menge der experimentellen und theoretischen Ergebnisse es schließlich erlaubt, die elektronischen Eigenschaften in Festkörpern im Detail zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit, kommt die Methode der zeitdifferentiellen Beobachtung der gestörten γ -Winkelkorrelationen (TDPAC – Time Differential Perturbed Angular Correlation) zur Anwendung. Zu derselben Familie von nuklearen Techniken für die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkungen angeregter Atomkerne gehören NMR², ME³, PAD⁴ oder NO⁵. Alle diese Methoden basieren auf der Beobachtung der Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Kernmomenten von spezifischen

² Nuclear Magnetic Resonance

³ Mößbauer Effekt

⁴ Perturbed Angular Distribution

⁵ Nuclear Orientation

Untersuchungskernen mit den magnetischen oder elektrischen Feldern, die in der Umgebung dieser Sonden herrschen. Eine Übersicht der Methoden findet sich z.B. bei Schatz und Weidinger [Sch92], die Grundlagen der TDPAC werden dort auch ausführlich dargestellt.

Diese TDPAC-Methode erlaubt uns, den Tensor des elektrischen Feldgradienten und das Hyperfeinfeld der Gastatome auf einer Kristalloberfläche und in Festkörpern zu bestimmen. Prinzipiell misst man bei der PAC die zeitliche Änderung der γ -Ausstrahlcharakteristik zweier nacheinander emittierter γ -Quanten eines Sondenatomkerns. Das magnetische Kerndipolmoment des Sondenatoms tritt in Wechselwirkung mit den magnetischen Feldern, das elektrische Quadrupolmoment mit den elektrischen Feldgradienten (im Folgenden EFG genannt). Eine Besonderheit der TDPAC-Methode muss an dieser Stelle hervorgehoben werden: Bis auf wenige Ausnahmen wird die Hyperfeinwechselwirkung an einem Tochterkern gemessen, der als Zerfallsprodukt nach einem β -Zerfall erzeugt wird, während bei der Präparation der Sondenatome die chemischen Eigenschaften des radioaktiven Mutterisotops zum Tragen kommen.

2.1.1. Die ungestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Betrachten wir zunächst eine nukleare Sonde in einer feldfreien Umgebung. Ausgangspunkt der $\gamma\gamma$ -Kaskade in einem Kern ist der Anfangszustand $|I_i, M_i\rangle$ des Kerns (siehe Abbildung 2.1.1.).

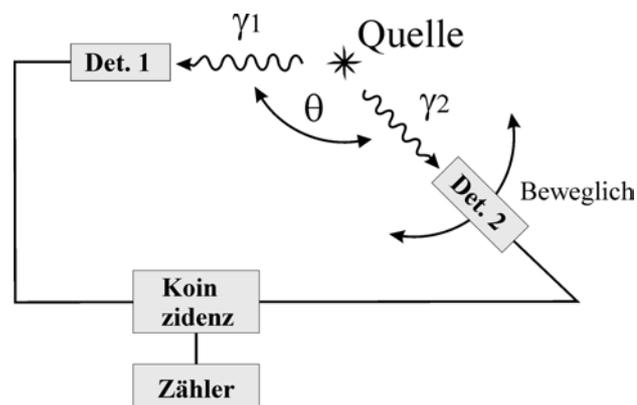


Abbildung 2.1.1.: Prinzip der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation der Messung.

Hierbei bezeichnet I_i den Kernspin und M_i die Projektion des Kernspins auf die Quantisierungsachse (im Allgemeinen auf die z -Achse). Mit der Emission des ersten γ -Quants mit den Quantenzahlen (L_1, m_1) geht das System in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ über. Dieser Zwischenzustand besitzt eine Lebensdauer τ und geht unter Aussendung des zweiten γ -Quants mit den Quantenzahlen (L_2, m_2) in den Endzustand $|I_f, M_f\rangle$ über.

Dabei stellen die L_i die Drehimpulsquantenzahlen bzw. die Multipolaritäten der emittierten γ -Quanten dar, und die Größen m_i bezeichnen die jeweiligen magnetischen Quantenzahlen bzw. die Projektionen des Drehimpulses auf die z -Achse.

Die Übergangsamplituden werden durch die Matrixelemente

$$\langle I, M, \mathbf{k}_1, \sigma_1 | \hat{H}_1 | I_i, M_i \rangle \text{ und } \langle I_f, M_f, \mathbf{k}_2, \sigma_2 | \hat{H}_2 | I, M \rangle \quad (2.1)$$

beschrieben.

\hat{H}_1 und \hat{H}_2 stellen die Hamiltonoperatoren für die Emissionen von γ_1 und γ_2 dar. Die Größe \mathbf{k} bezeichnet den Wellenvektor des emittierten γ -Quants und σ seine Polarisation. In der gebräuchlichen Darstellung der Methode werden diese Größen anstelle der Quantenzahlen L_1 , L_2 und m_1 , m_2 benutzt. Es wird die etwas kürzere Schreibweise $\langle M | \hat{H}_1 | M_i \rangle$ und $\langle M_f | \hat{H}_2 | M \rangle$ anstatt der Ausdrücke in Gleichung (2.1) verwendet.

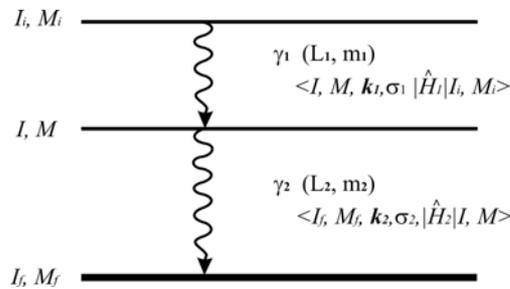


Abbildung 2.1.2.: Schematische Darstellung einer $\gamma\gamma$ -Kaskade mit Amplituden für die Übergangswahrscheinlichkeit.

In den TDPAC-Experimenten wird gemessen, in welche Richtungen \mathbf{k}_j ($j = 1, 2$) die γ -Quanten emittiert werden, an denen die Detektoren fest installiert sind. Die Drehimpulsquantenzahlen I_i , I und I_f der Kernzustände in der $\gamma\gamma$ -Kaskade sind bekannt [Fir96]. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei γ -Quanten einer Zerfallskaskade in die Richtungen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 emittiert werden, ergibt sich nun als Summe der Übergangsamplituden über alle möglichen auftretenden magnetischen Quantenzahlen M_i , M , M_f und für alle möglichen Polarisationen σ_1 und σ_2 (Winkelkorrelationsfunktion) [Sch92]:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | \hat{H}_2 | M \rangle \langle M | \hat{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.2)$$

Eine Berechnung der Matrixelemente und Ausführung der Summation führt zu folgender Form der Winkelkorrelation [Fra65]:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k \text{ gerade}}^{k_{\max}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.3)$$

Für den Laufindex k gilt: $0 \leq k \leq \text{Minimum von } (2I, L_1 + L_1', L_2 + L_2')$

Dabei ist θ der Winkel zwischen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 . P_k sind die Legendre-Polynome, I ist der Kernspin und $L_{1,2}$ bzw. $L'_{1,2}$ bezeichnen die Multipolaritäten der Übergänge.

Die Faktoren $A_k(1)$ und $A_k(2)$ sind reelle Zahlen und dementsprechend nur vom ersten und vom zweiten Übergang der γ -Quanten abhängig. Die Faktoren A_k sind tabelliert und z.B. in [Fer65] zu finden. Nach der Diskussion der ungestörten $\gamma\gamma$ -Korrelation zum allgemeinen Verständnis folgt nun die Darstellung der eigentlichen verwandten gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation.

2.1.2. Die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Wirkt auf die nukleare Sonde ein elektrisches oder magnetisches Feld ein, so muss bei der quantenmechanischen Formulierung ein zusätzlicher Term in den Hamiltonoperator eingefügt werden, der die Wechselwirkung der Kernniveaus $|I, M\rangle$ mit eben diesen Feldern beschreibt. Die Zeitentwicklung dieses Zwischenzustandes der $\gamma\gamma$ -Kaskade wird durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ beschrieben. Unter Einwirkung eines Hyperfeinfeldes auf die nukleare Sonde kommt es dabei zu einer Umordnung der magnetischen Unterzustände im Zwischenzustand. Die Winkelkorrelationsfunktion nimmt damit folgende Gestalt an [Sch92]:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | \hat{H}_2 \Lambda(t) | M \rangle \langle M | \hat{H}_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

Eine Berechnung der Summe mit Ausführung der Quadrierung durch Indexverdopplung führt zur allgemeinen Form der Winkelkorrelationsfunktion:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ N_1, N_2}} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-1/2} Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (2.5)$$

Die Faktoren Y_L^M sind die bekannten Kugelflächenfunktionen, und die Winkel θ und ϕ sind der Polar- und Azimutwinkel der Vektoren \mathbf{k}_j .

Der Faktor $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ wird als *Störfunktion* bezeichnet und hat folgendes Aussehen:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-)^{2I+M_a+M_b} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M_a' - M_a & N_1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M_b' - M_b & N_2 & \end{pmatrix} \times \quad (2.6)$$

$$\times \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M_b' | \Lambda(t) | M_a' \rangle^*$$

Hier bezeichnen $|M_b\rangle$, $|M_b'\rangle$, $|M_a\rangle$, $|M_a'\rangle$ Unterzustände des Zwischen-niveaus, und es gelten die Nebenbedingungen $k_j = 0, 2, 4, \dots, \text{Min}(2I, L_i + L_i')$ und $|Ni| \leq k_j$. Die großen Klammern

sind die 3j-Symbole, die aus den Clebsch-Gordon-Koeffizienten (Vektorkopplungskoeffizienten) berechnet werden.

Hat man es nicht mit einer kombinierten Wechselwirkung zu tun, so ergeben sich folgende Beziehungen für die Energieabstände der Niveaus:

a) elektrische Quadrupolwechselwirkung mit zylindersymmetrischem Feldgradienten:

$$E_Q(M) - E_Q(M') = 3\hbar\omega_Q |M^2 - M'^2|, \quad (2.7)$$

also

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_M (2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \times \exp\{-3i[M^2 - M'^2]\omega_Q t\} \quad (2.8)$$

und in vereinfachter Form:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_n s_{nN}^{k_1 k_2} \cos n\omega_0 t \quad (2.9)$$

mit

$$s_{nN}^{k_1 k_2} = \sum_M (2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Dabei ist ω_0 die kleinste nicht verschwindende Energiedifferenz zwischen den Unterzuständen. Es gilt:

$$\omega_0 = 3\omega_Q \text{ und } n = |M^2 - M'^2| \quad \text{für ganzzahlige } I,$$

$$\omega_0 = 6\omega_Q \text{ und } n = I/2 |M^2 - M'^2| \quad \text{für halbzahlige } I.$$

Die Koeffizienten $s_{nN}^{k_1 k_2}$ bestimmen das Gewicht, mit dem jede Frequenz vorkommt.

b) magnetische Dipolwechselwirkung:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_M (2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M' - M & N & \end{pmatrix} \times \exp\{-iN\omega_L t\} \quad (2.11)$$

Nach der Summierung unter Beachtung der Orthogonalitätsrelation für die 3j-Symbole ergibt sich:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \exp\{-iN\omega_L t\} \quad (2.12)$$

Steht das Magnetfeld senkrecht auf der Detektorebene, findet man einen besonders einfachen Ausdruck für die Winkelkorrelation:

$$W_{\perp}(\theta, t, B_z) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1) A_k(2) P_k[\cos(\theta - \omega_L t)] \quad (2.13)$$

Gebräuchlich ist die Abkürzung $A_k(1) A_k(2) = A_{kk}$.

Als Sonden eignen sich alle Isotope, die über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade zerfallen, bei der das isomere Zwischenniveau eine Lebensdauer τ hat, die zu kurzen Zeiten hin durch die Zeitauflösung der PAC-Elektronik, typischerweise nicht kürzer als 1 ns, und zu großen Zeiten hin durch das Anwachsen der Zahl an zufälligen Koinzidenzen, ungefähr einige μs , begrenzt ist. Zudem sollte das Zwischenniveau ein relativ großes Quadrupolmoment ($Q > 0.1$ barn), bzw. wenn magnetische Eigenschaften gemessen werden sollen, ein genügend großes magnetisches Dipolmoment ($\mu > 1 \mu_N$) aufweisen.

2.2. Aufnahme der TDPAC-Spektren

Für die Aufnahme der PAC-Spektren wurde eine Kombination von vier NaI-Detektoren (siehe Abbildung 2.3.2, ausführlich beschrieben bei [Gra96]) verwendet. Die Emission des ersten γ -Quants gibt ein Startsignal in einem der Detektoren, das zweite γ -Quant wird in einem anderen Detektor als Stoppsignal detektiert. Der Zeitunterschied zwischen Start und Stopp innerhalb eines vordefinierten Zeitfensters wird gemessen und in einem Vielkanalanalysator (MCA - **M**ulti-**C**hannel-**A**nalysier) gespeichert. Die Darstellung dieser zeitlich differentiellen Beobachtung der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation wird in der Abbildung 2.2.1 gezeigt.

Allerdings beobachtet man nicht die Koinzidenzzählrate als Funktion des Winkels, sondern als Funktion der Zeit, die zwischen dem Aussenden von γ_1 und γ_2 abgelaufen ist. Die entscheidende Eigenschaft dieser Apparatur ist deshalb eine genaue Zeitmessung. Das experimentelle Spektrum wird beschrieben durch:

$$C_{ij}(\theta, t) = C_{ij}^0 e^{-t/\tau} W_{ij}(\theta, t, V_{zz}, B_{HF}) + U_{ij} \quad (2.14)$$

mit $i, j = 1, 2, 3, 4$ als Indizes für Start- und Stoppdetektoren. $C_{ij}(\theta, t)$ entsprechen dem jeweiligen gemessenen Koinzidenzspektrum zweier Detektoren, $C_{ij}^0 e^{-t/\tau}$ entspricht dem zeitlichen Verlauf des Zerfallsspektrums ohne Störung, $W(\theta, t)$ dem Verlauf der Winkelkorrelationsfunktion und U_{ij} dem konstanten Untergrund. Der Winkel θ wird zwischen dem Startdetektor i und dem Stoppdetektor j gemessen. Aus den Koinzidenzspektren muss nun zur Bestimmung der relevanten Hyperfeinfrequenzen (ω_{Li} , ω_{Qi}) die Störfunktion $G_{eff}(\theta, t)$ extrahiert werden.

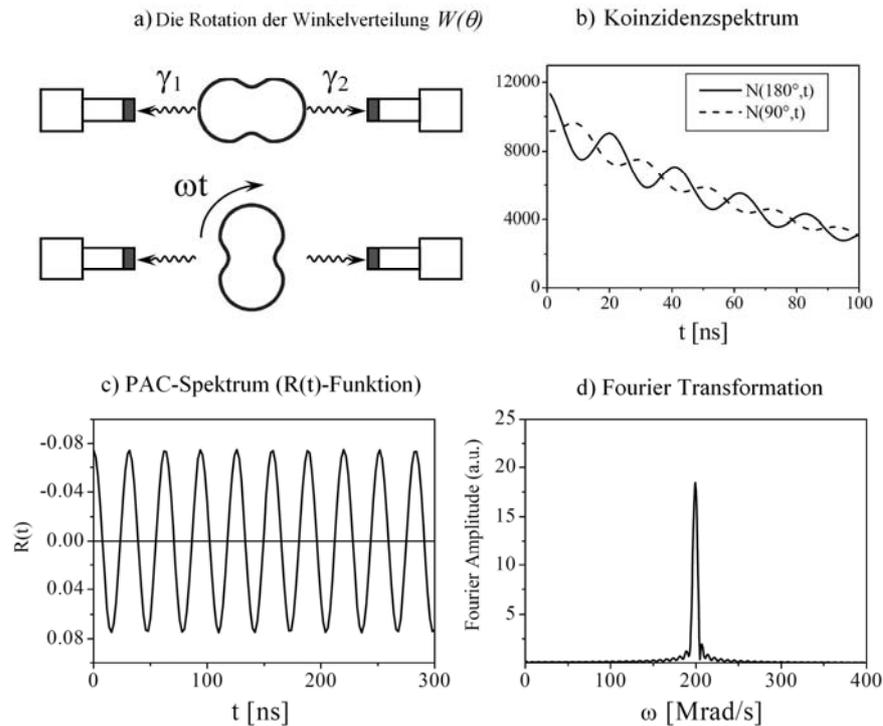


Abbildung 2.2.1: Grundzüge der TDPAC-Methode: (a) In einem klassischen Bild können die Hyperfeinwechselwirkungen als eine Präzession des Spins beschrieben werden. Diese Präzession lässt die Winkelkorrelationsfunktion $W(\theta, t)$ (im Bild hantelförmig) rotieren, (b) zeitabhängiges Koinzidenzspektrum bei verschiedenen Stellungen der Stopp-Detektoren $N(180^\circ, t)$ und $N(90^\circ, t)$; (c) $R(t)$ -Zeitspektrum (PAC-Spektrum) nach der Kombination der zwei Spektren aus b) (d) Fouriertransformation des PAC-Spektrums. Aus den gemessenen Frequenzen lässt sich das magnetische Hyperfeinfeld bestimmen.

Dazu wird ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Spektren gebildet, das sogenannte Standardzählratenverhältnis $R(t)$:

$$R(t) = 2 \frac{N(180) - N(90)}{N(180) + N(90)} \quad (2.15)$$

wobei $N(180)$ für die Koinzidenzspektren mit $\theta = 180^\circ$ und $N(90)$: für die Spektren mit $\theta = 90^\circ$ stehen.

Zur Bildung von $R(t)$ können einzelne Koinzidenzspektren zusammengefasst werden:

$$N_{90} = (N_{12}N_{21}N_{23}N_{32}N_{34}N_{43}N_{41}N_{14})^{1/8}, N_{180} = (N_{13}N_{31}N_{24}N_{42})^{1/4} \quad (2.16)$$

In N_{ij} bezeichnen die Indizes die Startdetektoren (i) und Stoppdetektoren (j), wie sie in der Abbildung 2.3.2 auf Seite 35 dargestellt sind.

Die Spektren müssen zur Bestimmung von $R(t)$ entsprechend präpariert werden. Um Phasengleichheit der einzelnen Spektren zu garantieren, müssen alle N_{ij} auf einen gemeinsamen Zeitnullpunkt t_0 geschoben werden. Weiterhin muss für jedes Einzelspektrum

der Untergrund U_{ij} abgezogen werden. Im letzten Schritt muss eine theoretische Kurve mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das gemessene Zählratenverhältnis $R(t)$ angepasst werden. Die parametrisierte Anpassungskurve für $R(t)$ enthält im Parametersatz unter anderem die gesuchten Frequenzen für die Hyperfeinwechselwirkungen. Mit dem für die Auswertung benutzten Programm DEPACK [Lin96] kann man Spektren reiner magnetischer, elektrostatischer oder auch kombinierter Wechselwirkungen analysieren. Als Ergebnis erhält man die Frequenzen ω_L , ω_Q , die Winkel der Felder relativ zur Probennormale, die Anteile, mit der die verschiedenen Frequenzen beitragen (Fraktionen), sowie einen Asymmetrieparameter η bei nicht-zylindersymmetrischen Feldgradienten, und schließlich die Dämpfung der Einhüllenden der PAC-Oszillation. Da man, wie bereits erwähnt, die Frequenzen extrahieren kann, diese aber ein Produkt aus Kern- und Elektronengrößen darstellen, können zur Bestimmung der Felder aus den Frequenzen nur Sonden benutzt werden, deren Kerneigenschaften wie Spin I , magnetisches Moment μ_N , Anisotropien A_{ij} und Kernquadrupolmoment Q bekannt sind.

2.3. Detektorkonfiguration

In der Praxis werden vier Detektoren verwendet, die in einer Ebene aufgebaut sind. Im Allgemeinen wird jeder Detektor mit allen anderen in einer Koinzidenzschaltung verbunden, und jeder kann entweder ein Start- oder ein Stoppsignal geben. Die vier Detektoren ermöglichen so eine maximale Zahl von 12 Start-/Stopp-Kombinationen (Koinzidenzen).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Detektorgeometrien benutzt, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

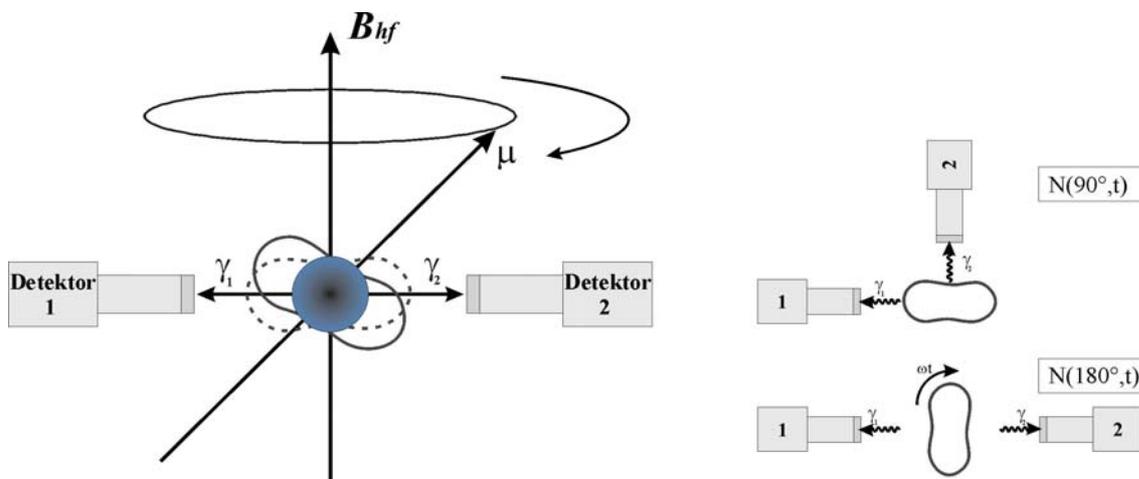


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung der Kernspinpräzession im Hyperfeinfeld B_{hf} aus der Sicht der Detektoren (links). Möglichen Start-Stopp-Konfigurationen der Standard-Detektorgeometrie sowie die rotierende Abstrahlcharakteristik für die γ -Emission (rechts).

2.3.1. Standardgeometrie (180°/90°-Detektorgeometrie)

In der Standardgeometrie [Butz89], werden die vier Detektoren so in einer Ebene positioniert, dass jeweils zwei benachbarte Detektoren in einem Winkel von 90° zueinander stehen, wobei θ der Winkel zwischen den Detektoren ist. Alle vier Detektoren sind im gleichen Abstand auf einen gemeinsamen Mittelpunkt ausgerichtet, in dem die zu messende Probe positioniert wird. Somit gibt es vier Detektorpaare die einen Winkel von 90° bilden und zwei, die unter einem Winkel von 180° zueinander stehen (siehe Abbildung 2.3.1).

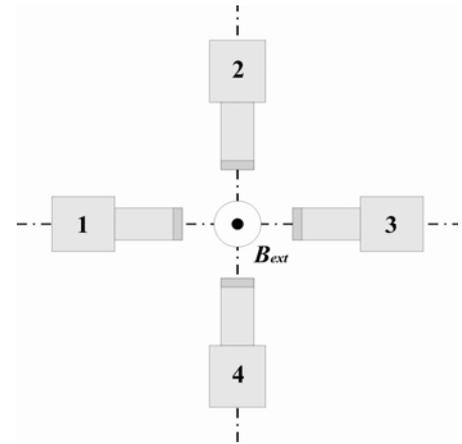


Abbildung 2.3.2: 180°/90°-Standarddetektorkonfiguration. Die Bestimmung des Vorzeichens des magnetischen Hyperfeinfelds ist mit dieser Detektorkonfiguration nicht möglich.

Ist das erste γ -Quant γ_1 in einem Detektor nachgewiesen worden, dann wird das zweite γ -Quant γ_2 in der Koinzidenz nicht isotrop abgestrahlt. Die relative Wahrscheinlichkeit für den Nachweis von γ_2 in einem Detektor, der zur Richtung von γ_1 einen Winkel von θ aufweist, wird durch die Winkelkorrelationsfunktion [Sch96] gegeben:

$$W(\theta) = \sum_{\substack{k_{\max} \\ k_{\text{gerade}}} A_{kk} P_k(\cos \theta).$$

Existiert ein Magnetfeld am Probenkernort, so ändert sich die Winkelverteilung mit der Zeit. Sie wird „gestört“. Unter Benutzung der Larmorfrequenz ω_L lässt sich die gestörte Winkelkorrelationsfunktion für ein Magnetfeld senkrecht zur Detektorebene mit $k_{\max} = 2$ folgendermaßen schreiben:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} P_2(\cos(\theta - \omega_L t)), \quad (2.17)$$

dabei sind $A_{22} = A_2(1) \cdot A_2(2)$ die messbaren Anisotropiekoeffizienten, und P_2 ist ein Legendre-Polynom.

Zur Darstellung der TDPAC-Oszillationsspektren $R(t)$ bildet man das Verhältnis gemessener $W(\theta, t)$ -Spektren, die durch 180°- bzw. 90°-Detektorkombinationen für Start- und Stoppsignale ermittelt wurden, bei magnetischer Wechselwirkung in der folgenden Form:

$$R(t) = \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + W(90^\circ, t)} = \frac{y-1}{y+1} = \frac{3A_{22} \cos 2\omega_L t}{4 + A_{22}}, \quad (2.18)$$

wobei als Abkürzung

$$y = \frac{W(180^\circ, t)}{W(90^\circ, t)} \quad (2.19)$$

definiert wird.

$W(\theta)$ sind die über die Messzeit angesammelten Ereignisse der jeweiligen Koinzidenzen (d.h. das Produkt aller Start- und Stoppkombinationen der relativen Winkel θ).

Die Drehrichtung der Winkelverteilung und damit das Vorzeichen des magnetischen Feldes kann in dieser Geometrie nicht gemessen werden, da die Kosinusfunktion gerade ist, d.h. $\cos(\theta) = \cos(-\theta)$.

In der Praxis wird zur Anpassung an die gemessenen Spektren folgender Ansatz verwendet [Sam03]:

$$N_{ij}(\theta, t) = N_{ij}^0 \cdot \exp\{-t / \tau_N\} \cdot W(\theta, t) + U, \quad (2.20)$$

wobei die Lebensdauer τ_N des Zwischenniveaus in das gemessene Spektrum eingeht.

U entspricht dem von der Zeit unabhängigen Untergrund.

Die Koinzidenzzählrate N_{ij}^0 zu der Zeit $t = 0$ zwischen dem Startdetektor i und Stoppdetektor j ist definiert als

$$N_{ij}^0 = \varepsilon_i^{start} \cdot \Omega_i^{start} \cdot w_i^{start} \cdot \varepsilon_i^{stop} \cdot \Omega_i^{stop} \cdot w_i^{stop} \cdot A := \chi_i^{start} \cdot \chi_i^{stop} \cdot A \quad (2.21)$$

ε_i ist hierbei der Wirkungsgrad des i ten-Detektors im Photopeak⁶, Ω_i ist der feste Raumwinkel des Detektors normiert auf 4π , w_i enthält die Anpassungen des Energiefensters, A bezeichnet die Aktivität der Quelle. Die Größe χ_i verbindet die einzelnen oben erwähnten Parameter in einem Produkt. Es folgt so direkt für die Größe y :

$$y = \frac{W(180^\circ, t)}{W(90^\circ, t)} = \frac{N(180^\circ, t)}{N(90^\circ, t)} = \frac{(N_{13} N_{13} N_{13} N_{13})^{1/4}}{(N_{12} N_{21} N_{23} N_{32} N_{34} N_{43} N_{14} N_{41})^{1/8}}. \quad (2.22)$$

Der Ausdruck N_{12} bezeichnet dabei ein Spektrum, das mit dem Start von γ_1 im Detektor 1 und dem Stopp mit γ_2 im Detektor 2 erhalten wurde. Damit werden alle 12 gemessenen Koinzidenzspektren zusammengefasst.

⁶ Der Photopeak kommt dadurch zustande, dass das γ -Quant in einem einzigen Prozess seine gesamte Energie an ein Elektron im Szintillator abgibt.

2.3.2. Vorzeichenempfindliche Detektorkonfiguration (135°/45°)

Zur Bestimmung des Vorzeichens eines magnetischen Hyperfeinfeldes wurde in dieser Arbeit eine 135°/45°-Detektorgeometrie verwendet (siehe Abb. 2.3.3).

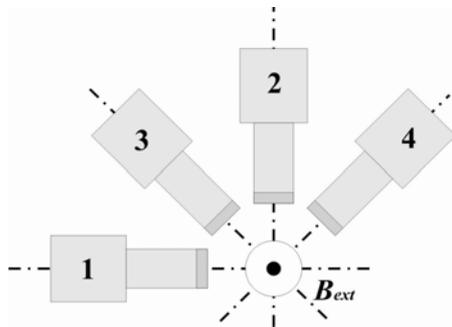


Abbildung 2.3.3: 135°/45°-Detektorkonfiguration: Die Detektoren sind im Winkel 135°/-135° angeordnet (man beachte, dass 135° = -45° und -135° = 45°). Diese Konfiguration erlaubt die Bestimmung des Vorzeichens.

Das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes $|\mathbf{B}_{hf}|$ kann in der 135°/45°-Detektorgeometrie gemessen werden, indem ein externes Magnetfeld \mathbf{B}_{ext} senkrecht zur Detektorebene an die Probe angelegt wird. $R(t)$ ist gleich für $\theta = \pm 45^\circ$, d.h. $W(135^\circ, t) \equiv W(-45^\circ, t)$ und $W(45^\circ, t) \equiv W(-135^\circ, t)$ [Man05]. Damit lautet die $R(t)$ -Funktion:

$$R(t) = \frac{W(135^\circ, t) - W(-135^\circ, t)}{W(135^\circ, t) + W(-135^\circ, t)} = \frac{y - 1}{y + 1} = \frac{3A_{22} \sin 2\omega_L t}{4 + A_{22}} \quad (2.23)$$

In der 135°/45°-Geometrie mit vier Detektoren (Abbildung 2.3.3) ist y durch

$$y = \frac{N(135^\circ, t)}{N(-135^\circ, t)} = \frac{(N_{14}N_{23}N_{31}N_{42})^{1/4}}{(N_{13}N_{24}N_{32}N_{41})^{1/4}} = \frac{W(135^\circ, t)}{W(-135^\circ, t)} \quad (2.24)$$

gegeben.

Das Vorzeichen der Funktion $\sin(\omega_L t)$ hängt von der Drehrichtung der mit der Larmorfrequenz ω_L rotierenden Winkelverteilung ab. Die $R(t)$ -Funktion ist bei Verwendung der 135°/45°-Geometrie somit proportional zur ungeraden $\sin(\omega_L t)$ -Funktion (Gleichung 2.23). Es besteht die damit einfache Möglichkeit, das Vorzeichen von $|\mathbf{B}_{hf}|$ aus dem Anstieg von $R(t)$ bei $t = 0$ zu bestimmen: Ist ω_L positiv, besitzt $R(t=0)$ einen positiven Anstieg, ist ω_L negativ, besitzt $R(t=0)$ einen negativen Anstieg. Hierbei ist vorausgesetzt, dass das externe Magnetfeld stark genug ist, die Richtung des Hyperfeinfeldes parallel zu seiner Achse zu stellen. In dem hier vorgestellten Experiment wird eine Anordnung der Detektoren benutzt, die gegenüber den gewöhnlich, z.B. in [Sam03] benutzten Detektorstellungen modifiziert ist. Eine detaillierte Beschreibung von Anordnungen und den dazugehörigen Auswertungen ist in [Sam03] nachzulesen.

Für die Bestimmung des Vorzeichens von $|\mathbf{B}_{hf}|$ ist es neben den oben beschriebenen Bedingungen notwendig, folgende Parameter zu kennen: Das Vorzeichen des

Anisotropiekoeffizienten A_{22} , die Richtung von \mathbf{B}_{ext} bezüglich der Probenoberfläche, das Vorzeichen des Kern-g-Faktors und die Start-Stopp-Definition im Rechte-Hand-System. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Das Vorzeichen ergibt sich aus dem Produkt dieser Zahlen [Sam03].

Zur Erzeugung des externen Magnetfeldes \mathbf{B}_{ext} wurde ein System, das im Wesentlichen aus zwei SmCo₅-Permanentmagneten besteht, in-situ installiert (siehe Abbildung 3.5.4 und 3.5.5).

Tabelle 2.1: Die Parameter die zur Bestimmung des Vorzeichens von B_{hf} nötig sind. (Tabelle reproduziert nach [Sam03]).

Parameter	^{111m} Cd	¹¹¹ In
Anisotropie $A_{22} > 0$	+ 1	- 1
g-Factor > 0	- 1	- 1
$B_{\text{ext}} > 0$ ($\uparrow z$)	+ 1	+ 1
Rechte-Hand-System	+ 1	+ 1
Steigung von R(t)	- 1	+ 1
B_{hf} -Vorzeichen	$\prod =$	+ 1

2.3.3. Definition von Winkeln relativ zum Laborsystem

In Abbildung 2.3.3 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 (α, β, γ) definiert (Abbildung 2.3.3, Mitte). Die Drehung des Laborsystems zur Überführung in das EFG-System erfolgt zuerst um die z -Achse (α), danach um die neuentstandene y' -Achse (β) und hiernach um die neuentstandene z'' -Achse (γ). Die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes wird mit Polar- und Azimutwinkeln (ψ, χ) hinsichtlich der V_{zz} -Richtung EFG definiert (Abbildung 2.3.3, rechts).

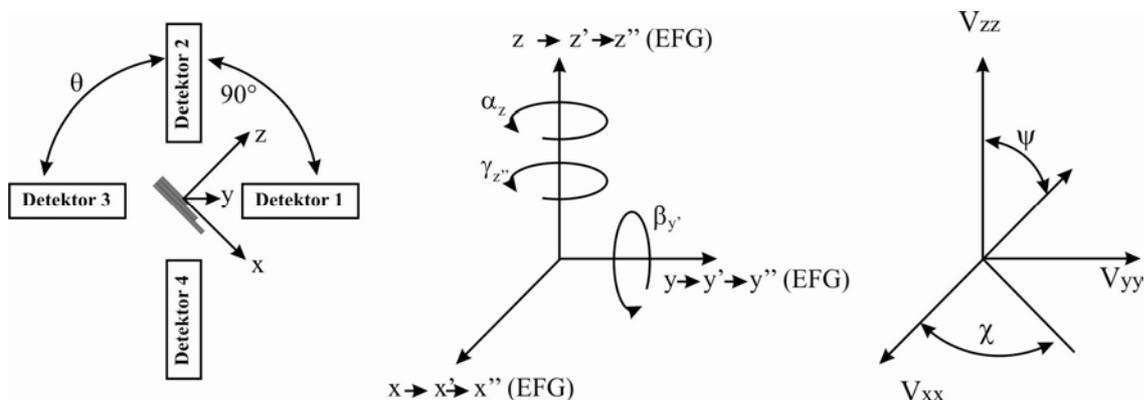


Abbildung 2.3.3: Von links nach rechts: 90°-Standard-Detektorgeometrie, Eulerwinkel des EFG, Polarwinkel zur Festlegung der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes hinsichtlich des EFG.

2.4. PAC-Kerne

Die Meßmethode TDPAC (Time Differential Perturbed Angular Correlation) beruht auf der zeitlich differenziellen Beobachtung der gestörten Winkelverteilung der γ -Strahlung, die von Kernisomeren ausgesendet wird. Diese können auch durch Kernreaktionen bevölkert und orientiert werden. Die angeregten Kernisomere gehen dann unter Emission von γ -Strahlung in energetisch niedrigere Zustände über.

Für die PAC-Spektroskopie gibt es eine Reihe von verwendbaren Isotopen. Die wichtigste Voraussetzung, um eine radioaktive Quelle für die TDPAC-Technik einsetzen zu können, ist das Vorhandensein eines isomeren Niveaus mit einer Lebensdauer im Bereich von 1 ns bis 10 μ s (siehe Kapitel 2.1.2). Zudem sollte dieses Zwischenniveau ein großes Quadrupolmoment, bzw. wenn magnetische Eigenschaften gemessen werden sollen, ein genügend großes magnetisches Dipolmoment aufweisen. Die Herstellungsmöglichkeiten der Sonden, auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Lebensdauer des Mutterisotops, haben eine entscheidende Bedeutung für die Durchführbarkeit der PAC-Messungen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Sonden sind $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, $^{111\text{m}}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$, $^{147}\text{Gd}/^{147}\text{Eu}$ und $^{149}\text{Gd}/^{149}\text{Eu}$. In der Schreibweise $^xA/^xB$ bedeuten die Zahlen die Isotopenmassen, dabei ist A das Mutterisotop, welches implantiert wird und B ist das Isotop, an dem die TDPAC-Messungen durchgeführt wird.

2.4.1. $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

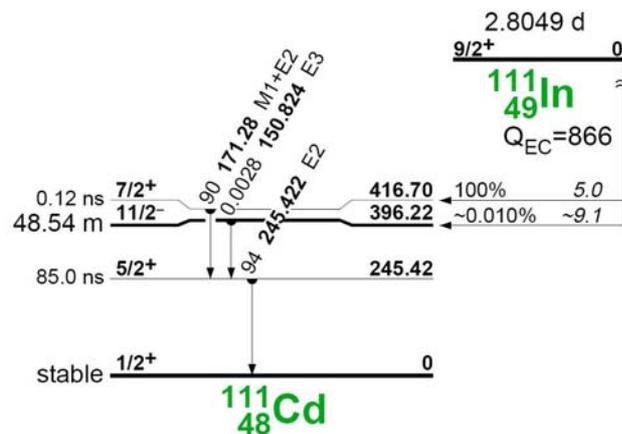


Abbildung 2.4.1: Zerfallsschema von ^{111}In (nach [Fir83]).

In Abbildung 2.4.1 ist das Zerfallsschema einer oft verwendeten PAC-Sonde dargestellt. Die Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ zerfällt vom Grundzustand des ^{111}In mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 2.81$ d zu ^{111}Cd . Dabei gehen etwa 99% aller Kerne über Elektroneneinfang (Electron Capture, EC) in den angeregten Zustand des ^{111}Cd mit dem Spin $7/2^+$ über, der bei einer

Energie von 417 keV über dem Grundzustand liegt. Dieser Zustand zerfällt sehr schnell ($t_{1/2} = 120$ ps) über eine γ -Emission ($E(\gamma_1) = 171$ keV) in den isomeren $5/2^+$ -Zustand. Die Halbwertszeit dieses Zwischenzustands beträgt $t_{1/2} = 85$ ns. Das Quadrupolmoment liegt bei $Q = 0.83$ barn, das magnetische Dipolmoment bei $\mu = -0.7656(25) \mu_N$ [Fir83]. Die Emission des zweiten γ -Quants γ_2 ($E(\gamma_2) = 245$ keV) führt schließlich in den stabilen $1/2^+$ -Grundzustand des ^{111}Cd . Sowohl durch seine Übergangswahrscheinlichkeit als auch durch die beteiligten Halbwertszeiten eignet sich $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ ausgezeichnet als Sonde für TDPAC-Messungen. Die radioaktive Sonden, sowohl ^{111}In als auch $^{111\text{m}}\text{Cd}$ wurden am Massenseparator ISOLDE durch einen Spallationprozess aus Urancarbid-Target hergestellt. Der aus dem Q-Wert des ^{111}In berechnete Rückstoß ist so gering, dass die Sonden nicht aus der nach der Präparation eingenommenen Platz gerissen werden.

2.4.2. $^{111\text{m}}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$

Eine schematische Darstellung des Zerfalls der PAC-Sonde $^{111\text{m}}\text{Cd}$ wird in Abbildung 2.4.2 gezeigt. Das Startniveau der isomeren PAC-Sonde $^{111\text{m}}\text{Cd}$ ist ein Zustand mit dem Kernspin $I = 11/2^+$, eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 48.6$ min besitzt und durch einen γ -Übergang hoher Multipolarität (E3) entwlktert wird. Dieses γ -Quant hat eine Energie von $E(\gamma_1) = 151$ keV. Der Zwischenzustand, an dem die PAC-Messung durchgeführt wird, ist derselbe wie im Falle des $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$: Er zerfällt unter Aussendung eines γ -Quants mit einer Energie $E(\gamma_2) = 245$ keV in den stabilen Grundzustand der Sonde. Vorteilhaft für PAC-Messungen mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$ sind die günstige Halbwertszeit des Mutterisotops $^{111\text{m}}\text{Cd}$ von $t_{1/2} = 49$ min. $^{111\text{m}}\text{Cd}$ ($I = 11/2^-$) kann am Massenseparator ISOLDE (Isotop Separator Online Device) am CERN in Genf/Schweiz in sehr hoher Reinheit hergestellt werden. Im Gegensatz zum Zerfall von ^{111}In ändert das Isotop seine chemischen Eigenschaften beim Zerfall nicht, was für Messungen von Vorteil ist, bei denen die Diffusionseigenschaften (und chemischen Eigenschaften) von Mutter- und Tochterisotop identisch sein müssen.

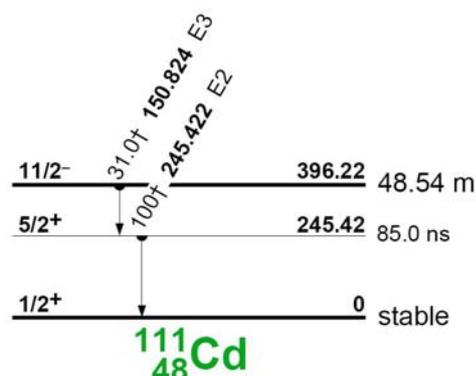


Abbildung 2.4.2: Zerfallsschema von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ (nach [Fir83]).

2.4.3. $^{147}\text{Gd} / ^{147}\text{Eu}$

Am Massenseparator ISOLDE kann durch Protonenbeschuss und nachfolgender Spallation von Ta aus einer Ta-Folie ^{147}Gd erzeugt werden. Dieses radioaktive Isotop zerfällt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 38.06$ Stunden durch Elektroneneinfang in den angeregten $9/2^-$ -Zustand des Tochterisotops ^{147}Eu , der bei 1554.3 keV über dem Grundzustand liegt. Unter Aussendung eines Start- γ -Quants mit der Energie $E(\gamma_1) = 929.01$ keV wird der isomere Zwischenzustand mit $I = 11/2^-$ bevölkert. Dessen Halbwertszeit beträgt $t_{1/2} = 0.765$ μs . Die Emission von γ_2 ($E(\gamma_2) = 396$ keV) führt schließlich in den $7/2^+$ -Zustand des ^{147}Eu . Von dort zerfällt der Kern in seinen $5/2^+$ -Grundzustand. Die Abbildung 2.4.3 zeigt eine schematische Darstellung des Zerfalls der TDPAC-Sonde ^{147}Eu .

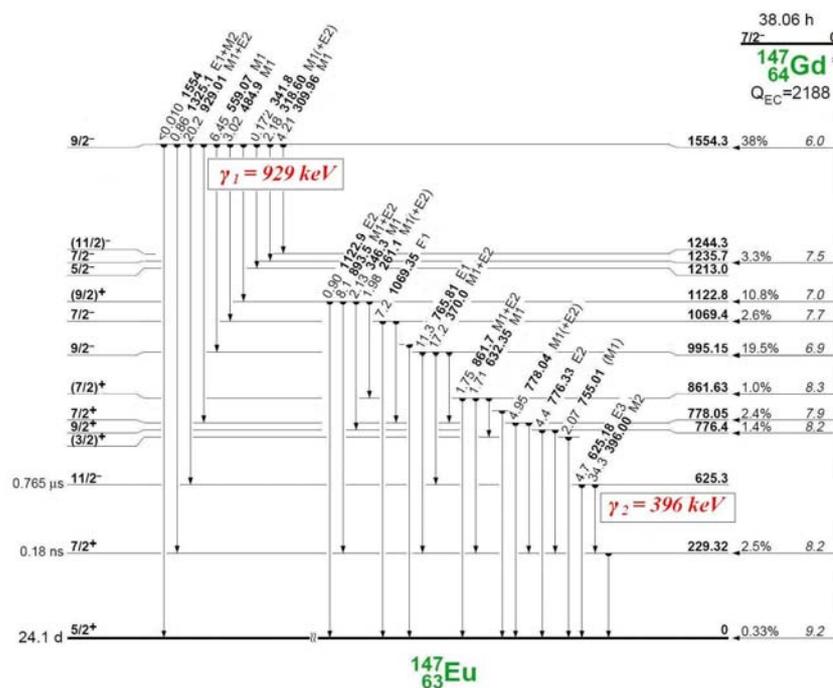


Abbildung 2.4.3: Zerfallsschema von ^{147}Gd (nach [Fir83]).

Die radioaktiven Kerne in Gebiet der Seltenen Erden zeigen einen großen Linienreichtum, der für PAC-Messungen ungünstig sein kann. Wie aus der Abbildung auch hervorgeht, ist das Verzweigungsverhältnis bei diesem Kern günstig (mit 38% wird der $9/2^-$ -Zustand durch β -Zerfall bevölkert). Das magnetische Moment des $11/2^-$ -Zwischenzustandes wird mit $\mu = 7.05\mu_N^7$ angegeben [Rag89]. Über die Größe eines Quadrupolmoments gibt es in der Literatur keine Aussage. In dieser Arbeit wird erstmalig über die eine quadrupolare Wechselwirkung mit diesem Niveau berichtet. Es steht allerdings aber noch eine Eichmessung zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten aus, um das Kern-Quadrupolmoment in die Tabelle eintragen zu können.

⁷ $\mu_N = \text{Kernmagneton} = 5.05079 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$

2.4.4. $^{149}\text{Gd} / ^{149}\text{Eu}$

Das Isotop ^{149}Gd kann über die Kernreaktion $^{140}\text{Ce}(^{12}\text{C},3\text{n})^{149}\text{Gd}$ am Beschleuniger ISL-Berlin unter Verwendung eines 66 MeV ^{12}C -Strahls hergestellt werden. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 9.28$ d über Elektroneneinfang zum ^{149}Eu . Eine schematische Darstellung des Zerfalls der TDPAC-Sonde ^{149}Eu zeigt Abbildung 2.4.4.

Unter Aussendung eines γ -Quants mit $E(\gamma_1) = 299$ keV geht das ^{149}Gd von dem Zustand $9/2^-$ in den $11/2^-$ -Zustand über, dem Zwischenzustand in der $\gamma\gamma$ -Kaskade, von dem die TDPAC Gebrauch macht. Die Halbwertszeit dieses Zwischenzustands beträgt $t_{1/2} = 2.45$ μs . Das zweite γ -Quant γ_2 , emittiert mit einer Energie von 347 keV, führt in den $7/2^+$ -Zustand, der unter Aussendung von γ_3 mit $E(\gamma_3) = 149.7$ keV in den Grundzustand von ^{149}Eu zerfällt.

Das Isotop ^{149}Gd kann ebenfalls durch Spallation von Ta am Massenseparator ISOLDE des CERN produziert werden. Das magnetische Kernmoment beträgt $\mu = 6.99$ μ_{N} [Rag89]. Das Verzweigungsverhältnis ist günstig, jedoch gibt es auch hier keine Angaben zum Quadrupolmoment in der Literatur.

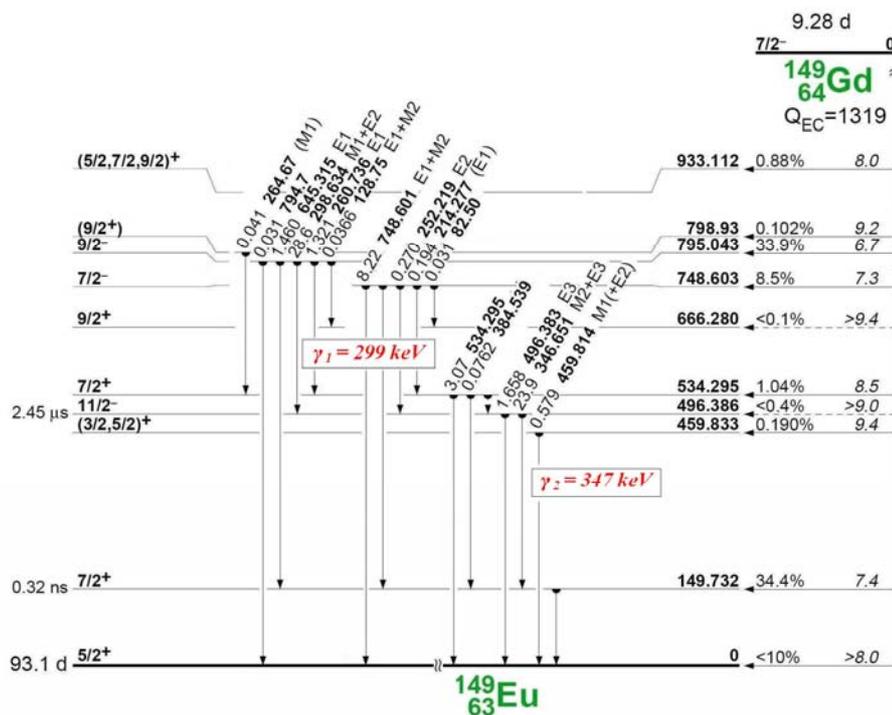


Abbildung 2.4.4: Zerfallsschema von ^{149}Gd (nach [Fir83]).

Bei allen TDPAC-Messungen an der UHV-Kammer an der ISOLDE werden die präparierten Ni- und Pd-Probeneinkristalle mit dem Manipulator in eine Quarzglasausbuchtung am Ende der Hauptkammer gefahren (siehe Abschnitt 3.1). Dies ermöglicht die Positionierung der Detektoren in unmittelbarer Probennähe und eine optische Kontrolle der Probenposition

relativ zu den um die Messposition angeordneten Detektoren. Die spezifische Absorption der γ -Strahlung ist für Quarzglas geringer als bei Verwendung von Edelstahl.

Ungünstig wäre es in dieser Anordnung, wenn der relativ große Q-Wert des Zerfalles von ^{147}Eu ausreichen würde, die Sonden vom Kristall auf die Glasnase zu transportieren. Der Rückstoß für die PAC-Sonden ist allerdings gering, da der Zerfall in einen hochaufgeregten Zustand von ^{147}Eu führt.

Tabelle 2.1: Charakterisierung der verwendeten PAC-Sonden

Mutterisotop	^{111}In	$^{111\text{m}}\text{Cd}$	^{147}Gd	^{149}Gd
Tochterisotop	^{111}Cd	^{111}Cd	^{147}Eu	^{149}Eu
Spin und Parität des Zwischenniveaus	$5/2^+$	$5/2^+$	$11/2^-$	$11/2^-$
Quadrupolmoment des Zwischenniveaus	0.83(13) barn	0.83(13) barn	-	-
Magnetisches Dipolmoment des Zwischenniveaus	$-0.7656(25) \mu_N$	$-0.7656(25) \mu_N$	$+7.05(3) \mu_N$	$+6.99(27) \mu_N$
γ_1 Übergang				
Energie	171 keV	150.6 keV	929keV	299 keV
Multipolarität	98% M1 2% E2	98% M1 2% E2	M1 E2	M1 E2
γ_2 Übergang				
Energie	247 keV	245.4 keV	396 keV	347 keV
Multipolarität	100% E2	100% E2	100% M2	M2 E3
Anisotropiekoeffizienten der Kaskade				
A_{22}	- 0.180	+ 0.175	- 0.423	- 0.423
A_{44}	+ 0.002	+ 0.0015	- 0.233	- 0.233
A_{24}	- 0.204	- 0.2061	- 0.063	- 0.063
A_{42}	- 0.0013	- 0.0013	- 0.034	- 0.034

Eine ausführliche Beschreibung der Probenpräparation und Charakterisierung der Substratoberfläche folgt nun.