

7. Untersuchungen von isolierten Eu-Atomen in ZnO-Kristallen und auf der Pd-Oberfläche

Von vorherigen Messungen mit Cd-Sonden ist bekannt, dass Cd-Atome in einer Pd-Monolage, die epitaktisch auf einer Ni-Oberfläche präpariert wurde, in Bezug auf die Schichtmorphologie identische Plätze einnehmen können [Pot98]. Das atomare Volumen von Pd ist größer als das von Ni. Bringt man eine Schicht Pd auf eine Ni-Oberfläche, wird eine Riffelung ("Korrugation") beobachtet [Pot98]. Das bedeutet, man könnte einzelne Atome in bestimmten regelmäßigen Abständen (Plätzen) ordnen. Es kam daraufhin zur Fragestellung, ob Atome der seltenen Erden, die selbst größere atomare Radien und starke elektronische magnetische Momente besitzen, ähnlich präpariert werden können, um "selbst organisierte" magnetische Strukturen zu erzeugen.

Wenn hierfür die magnetischen Atome benutzt würden, könnte man den selbstorganisierten lokalen Magnetismus beobachten. Die hierfür infrage kommenden Atome, die eigene starke magnetische Momente aufweisen, sind die der seltenen Erden, die ihre atomaren 4f-Momente behalten, die nicht durch die Bindung an die Oberfläche stark beeinflusst werden.

Am Anfang dieser Experimente steht also eine Vision von Dr. H.H. Bertschat, dass es möglich sein sollte, einzelne magnetische Atome an bestimmten Plätzen auf der Oberfläche zu lokalisieren; vielleicht wäre es sogar möglich, magnetische Atome, genauso wie für das nichtmagnetische Cd beobachtet, in eine Pd-Schicht hinein zu bringen und damit magnetische Schaltkreise oder Terrabitspeicher zu realisieren.

Dieselbe TDPAC-Messmethode wurde hier angewandt, die bereits bei den Messungen von Cd auf Ni zum Einsatz kam. Zuerst stand die Überlegung, welche seltenen Erden überhaupt in Frage kommen. Hier muss man bedenken, dass mehrere Probleme auftauchen. Ein erstes Problem wäre die Möglichkeit, dass das lokale Moment der seltenen Erden ein sehr viel stärkeres Hyperfeinfeld erzeugt als die polarisierten s-Elektronen in Cd. In diesem Falle kann die Polarisation des Kernmoments sehr schnell zerstört werden, weil die Hüllenfluktuation sehr stark negativ auf die Kernpolarisation wirken. Es wurden deshalb die Elemente ausgesucht, bei denen die lokalen Momente nicht so stark sind (z.B. bei Yterbium, Cer, Europium).

Eine zweite Voraussetzung ist die im Kapitel 2 erwähnte kernphysikalische Tauglichkeit des Isotops für eine TDPAC-Messung (Lebensdauer, γ -Energie usw.). Die Europium-Isotope ^{147}Eu und ^{149}Eu besitzen beispielsweise nutzbare Zwischenniveaus, die allerdings einen Spin $I = 11/2$ aufweist. Im Falle der kombinierten Wechselwirkung kommt es somit zu einer

größeren Anzahl von Übergängen $I(2I+1)$ und damit zu einer großer Anzahl von Frequenzen im $R(t)$ -Spektrum.

Das Element Eu ist auch empfindlich auf die Valenzfluktuationen. In diesem Fall bedeutet eine Valenzfluktuation, dass die 4f-Schale zwischen unterschiedlichen Besetzungen schwankt. Auch Valenzfluktuationen führen zu „Dämpfungen“ in PAC-Spektrum. Ziel der Messungen ist es also zunächst herauszufinden, ob es eine stabile Valenz gibt, und dann mit der Valenzbestimmung den Grundzustand zu finden und somit die magnetischen Eigenschaften der 4f-Schale des Eu-Atoms festzulegen. Eine Valenzänderung an Eu ist schon in Messungen von M. Dietrich *et al.* gesehen worden. In Zusammenarbeit mit K. Potzger vom Forschungszentrum-Rosendorf wurde die Idee entwickelt, einzelne magnetische Eu-Ionen in einer nicht kubischen Umgebung eines ZnO-Kristalles zu messen. Da in der Arbeitsgruppe am FZ-Rosendorf die Untersuchung der semimagnetischen Halbleiter einen aktuellen Forschungsgegenstand darstellt, fiel die Entscheidung auf das dort gegenwärtig untersuchte ZnO. Die Ergebnisse zu den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit Eu-Sonden durchgeführt wurden, sind in den nächsten Abschnitten zu sehen.

7.1. Paramagnetischer Verstärkungsfaktor und simulierte $R(t)$ -Spektren

Wie schon in Kapitel 1.2 erwähnt, gehört Eu zu den Elementen der seltenen Erden. In Abhängigkeit von der Besetzung der 4f-Schale kann Eu zwei- oder dreiwertig sein. Dreiwertiges Eu hat den Gesamtspin von $S = 3$ und einen Gesamtdrehimpuls von $L = 3$, wobei beide Momente zum nicht-magnetischen Grundzustand $J = 0$ (7F_0) koppeln. Der Magnetismus, der in diesem Fall beobachtet werden kann, stammt aus dem Van-Vleck-Beitrag. Der Van-Vleck-Beitrag entsteht dadurch, dass die Feinstruktur-Anteile mit $J = 1, 2$ bis $J = 6$ beigemischt werden. Diese Beimischung ist umso größer, je geringer der energetische Abstand der Niveaus untereinander ist. Besondere Bedeutung kommt dabei dem Abstand des ersten angeregten Zustandes ($J = 1$) zum Grundzustand zu.

Das zweiwertige Eu^{2+} , welches einem Gd^{3+} -Ion mit sieben Elektronen in der 4f-Schale entspricht, zeigt das magnetische Verhalten eines reinen Spinzustands, sein Grundzustand hat $J = 7/2$. Der nächste angeregte ${}^6P_{7/2}$ -Zustand liegt circa 45000 K (3.9 eV) darüber und ist somit thermisch nicht mehr besetzbar.

Erfolgreiche Experimente zur Bestimmung der Valenz von Eu in Platin und Cer haben M. Dietrich *et al.* [Die05] durchgeführt. Mit Hilfe des beobachteten paramagnetischen Verstärkungsfaktors wurde in den Experimenten die Eu-Valenz in diesen Materialien

bestimmt. Dieser Parameter ist als Verhältnis von dem gemessenen magnetischen Hyperfeinfeld (B_{gem}) zum angelegten externen Magnetfeld definiert:

$$\beta(T) = B_{gem} / B_{ext} = 1 + B_{int}/B_{ext}. \quad (7.1)$$

Für Eu in Cer wurde ein ungestörtes $S = J = 7/2$ Moment gefunden, dessen Temperaturverhalten einem Curie-Gesetz,

$$\beta(T) = 1 + C/T \quad (7.2)$$

folgt (siehe Abbildung 7.1.1). Hierbei ist C die Curie-Konstante, die sich entsprechend der Formel

$$C_{Cu} = g_J \mu_B (J+1) B_J(0) / 3k \quad (7.3)$$

aus dem Hüllmoment J , dem g -Faktor (hier $g_J = 2$) und dem magnetischen Hyperfeinfeld $B_J(0)$ bei 0 K zusammensetzt. Die Größe μ_B ist das Bohrsche Magneton und k ist die Boltzmann-Konstante. Die einzige Größe, die angepasst werden kann, ist das Hyperfeinfeld. Dafür ist bei Eu in Cer $B_J(0) \cong -14$ (2) T gefunden worden, was - verglichen mit dem Wert des freien Atoms von $B_J(0) = -32,4$ T (vgl. Tabelle 2.3, aus [Ste94]) - den Einfluss des Gitters manifestiert.

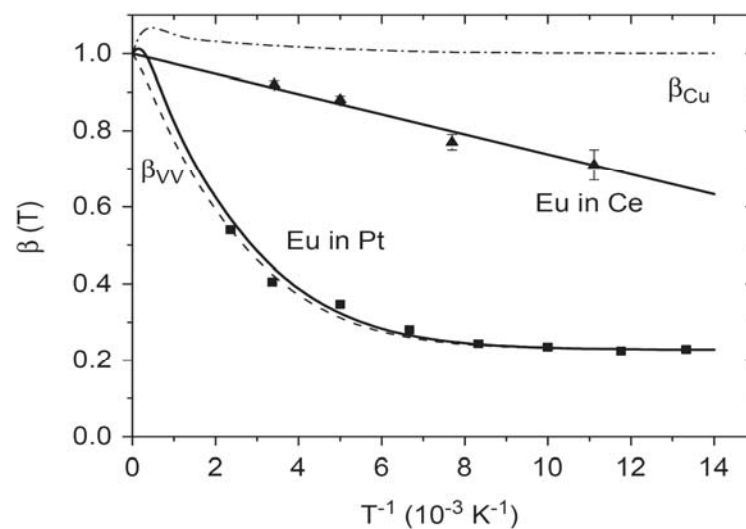


Abbildung 7.1.1: Der paramagnetische Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit der inversen Temperatur für Europium in Cer und in Platin. Die Gerade wird für zweiwertiges Eu in Ce mit dem Hyperfeinfeld von $B_J(0) = 14$ T erwartet. Die gekrümmte Linie gibt die Vorhersage für das Verhalten des stabilen dreiwertigen Europiums (Eu^{3+}) wider [Die05].

Der zweite Fall von M. Dietrich *et al.* betrifft Eu in Platin. Hier liegt eine dreiwertige Valenz vor, so dass der Grundzustand mit $J=0$ vorliegt. Der gesamte paramagnetischen

Verstärkungsfaktor $\beta_{Total}(T)$ setzt sich aus dem Curie-term $\beta_{Cu}(T)$ und dem Van-Vleck-Term $\beta_{VV}(T)$ zusammen:

$$\beta_{Total}(T) = \beta_{Cu}(T) + \beta_{VV}(T) . \quad (7.4)$$

Der Curie-Term wird aus den gewichteten Beiträgen der einzelnen Feinstruktur-niveaus berechnet:

$$\beta_{Cu}(T) = \frac{\left(\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) (C_{Cu}(J)/T) e^{-E_J/kT} \right)}{\left(\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) e^{-E_J/kT} \right)} \quad (7.5)$$

Hierbei sind E_J die energetischen Lagen der einzelnen Feinstrukturterme. Der Van-Vleck-Beitrag ist entsprechend der Formel

$$\beta_{VV}(T) = \frac{\left(\sum_{J=|L-S|+1}^{L+S} (C_{VV}(J)) e^{E_{J-1}/kT} - e^{-E_J/kT} \right)}{\left(\sum_{J=|L-S|+1}^{L+S} (2J+1) e^{-E_J/kT} \right)} \quad (7.6)$$

komplizierter. Die darin definierten Van-Vleck-Koeffizienten C_{VV} für die Feinstrukturzustände werden in der Arbeit von Dietrich *et al.* in Tabelle 1 angegeben und hier in der Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Die Zusammenstellung der Parameter für die Temperaturabhängigkeit des paramagnetischen Verstärkungsfaktors des dreiwertigen Europiums in Platin [Die05].

| J | E_J [meV] | $\langle J N J \rangle^{-1}$ | $B_J(0)$ [T] | C_{Cu} [J] | F [J] | $N_{J,J-1}$ | C_{VV} [J] ² |
|---|-------------|--------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|---------------------------|
| 0 | 0 | 0.322 | - | - | - | - | - |
| 1 | 52 | 0.333 | 31.5 | 17.8 | 8 | 0.93 | 0.77 |
| 2 | 131 | 0.356 | 67.3 | 57.7 | 15 | 1.05 | 1.10 |
| 3 | 229 | 0.389 | 110.3 | 128.0 | 20 | 1.20 | 1.34 |
| 4 | 355 | 0.433 | 163.9 | 241.6 | 22 | 1.37 | 1.31 |
| 5 | 469 | 0.489 | 231.1 | 451.4 | 20 | 1.57 | 1.50 |
| 6 | 593 | 0.556 | 351.1 | 670.4 | 13 | 1.78 | 1.02 |

¹ Geschätzt nach Elliot und Stevens [Ell53]

² mit $\chi_S = 4.4$ T/Spin

Die detaillierte Ableitung für diese Parameter findet sich in derselben Veröffentlichung. Für das Temperaturverhalten dieses Feinstruktursystems ergibt sich in der Darstellung über die inverse Temperatur ($1/T$) eine gekrümmte Kurve, die durch die Abstände der Feinstrukturterme als wichtigste Parameter bestimmt wird.

Die Interpretationen der Messungen von Eu in ZnO werden in Anlehnung an die in den Metallen gefundenen Parameter durchgeführt.

Gleich nach den ersten erfolgreichen Experimenten an Eu auf Pd-Oberflächen wurde für die geplanten Messungen an ZnO-Kristallen (siehe Kapitel 7.4) eine Reihe von Simulationen für PAC-Spektren durchgeführt. Diese Simulationen sind in der Abbildung 7.1.2 dargestellt.

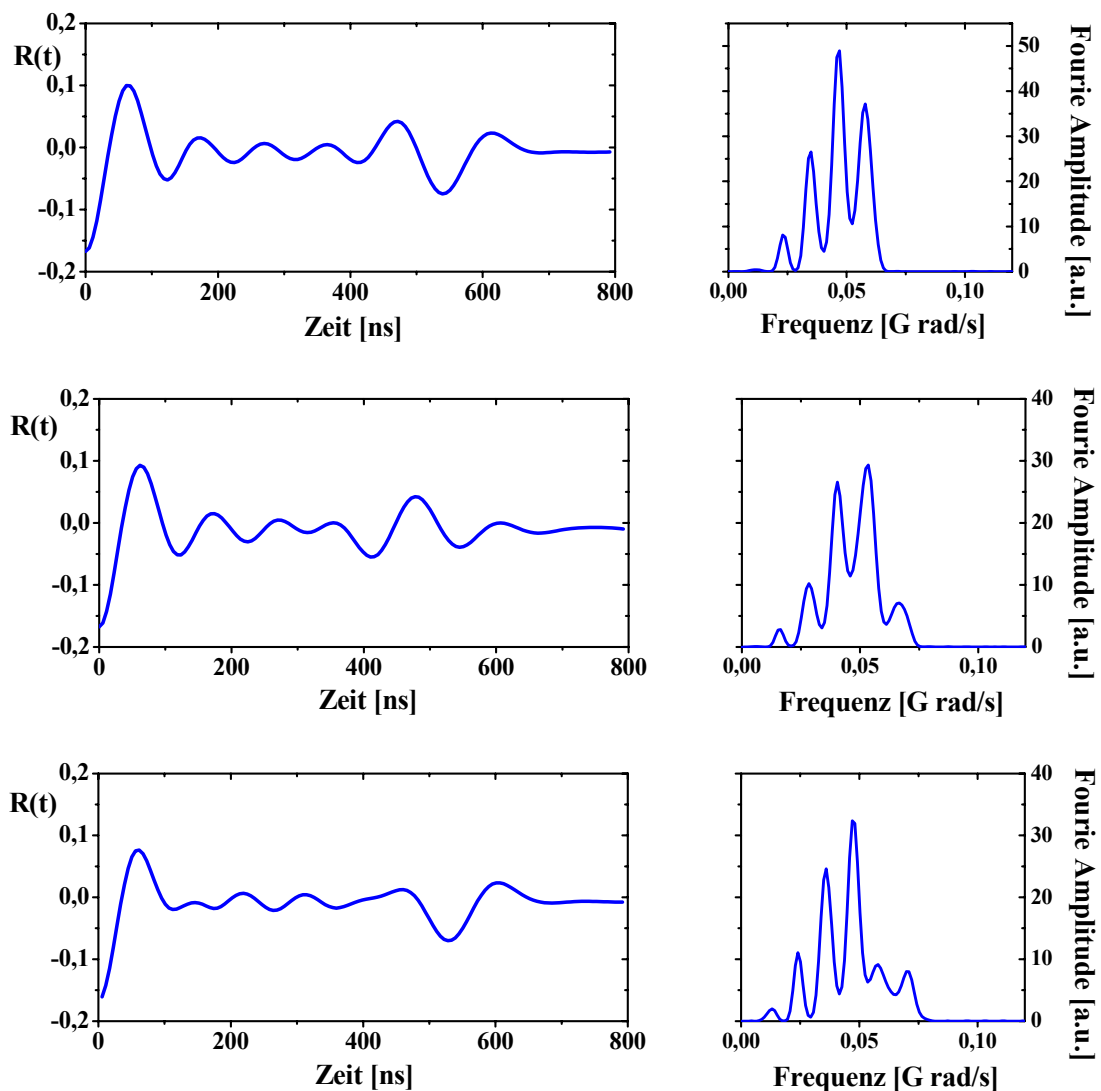


Abbildung 7.1.2: Simulierte $R(t)$ -Spektren (links) mit der entsprechenden Fouriertransformation (rechts) für die reine elektrische Quadrupolwechselwirkung (oben) und für die kombinierte Wechselwirkung mit verschiedenen paramagnetischen Verstärkungsfaktoren $\beta(T)$; $\beta(Eu^{3+}, 293 K) = 0.4$ (unten) und $\beta(Eu^{2+}, 293 K) = 0.9$ (Mitte). Dabei steht die z -Achse von V_{zz} in der Detektorebene unter 45° zu den Detektoren.

Mit den Kenntnissen der Publikationen von M. Dietrich *et al.* und einer detaillierten Betrachtung des Eu-Atoms wurden die Oszillationen für die Quadrupol- und die kombinierte Wechselwirkung voraus berechnet. Mit einem bekannten externen Magnetfeld wurden zwei Spektren simuliert, die in einem Fall on Eu^{3+} mit dem paramagnetischen Verstärkungsfaktor $\beta(\text{Eu}^{3+}, 293 \text{ K}) = 0.4$, und im anderen Fall dem zweiwertigen Eu mit $\beta(\text{Eu}^{3+}, 293 \text{ K}) = 0.9$ entsprechen. Für die Messungen an ZnO wurde dasselbe Magnetsystem benutzt, das in den Messungen von Dietrich *et al.* zum Einsatz kam. Ein kleiner FeNdB Permanentmagnet erzeugte das magnetische Außenfeld von $B_{\text{ext}}(293 \text{ K}) = 0.52 \text{ T}$.

Im Falle des ZnO wurde angenommen, dass für Eu auf dem regulären Gitterplatz ein zylindersymmetrischer Feldgradient in der z-Richtung des Kristalls vorliegt. Die Richtung des Feldgradienten wurde durch die Kristallorientierung in die Detektorebene gelegt und unter einem Winkel von 45° zu den Detektoren ausgerichtet. Das externe Magnetfeld steht senkrecht zur Detektorebene.

In der Abbildung 7.1.2 sieht man im oberen Teil das reine Quadrupolspektrum von Eu in einem Einkristall von ZnO. Im Vorgriff auf noch zu beschreibende Messungen wurden die gemessenen Quadrupolfrequenzen zu Grunde gelegt.

Bei der Simulation der kombinierten Wechselwirkung im mittleren Bild treten noch weitere Übergangfrequenzen auf, die zu einer Veränderung der erwarteten Spektren führen.

Bis zu $I(2I+1)$ Frequenzen können für einen Kernspin I auftreten, die verschiedene Amplituden haben können. Dies wurde mit einem modifiziertem Programm von Lindgren berechnet, das für einen Kernspin von $I = 11/2$ erweitert werden musste. Für diesen Kernspin sind das 66 Frequenzen. Die Spektren zeigen dann keine offenkundige Periodizität mehr, die beiden Fälle der Eu-Valenz sind aber noch unterscheidbar.

7.2. Implantation und Deposition der Eu-Sonden

Die Eu-Sonden ^{147}Eu und ^{149}Eu , wurden an der ISOLDE/CERN und am ISL-Berlin hergestellt. Zwei verschiedene Techniken ermöglichen es, die Sonden in den Kristall zu implantieren oder auf die Pd-Oberfläche zu deponieren. Die Oberflächenexperimente wurden ausschließlich in der ASPIC-Kammer an der ISOLDE durchgeführt, während die Experimente mit ZnO am ISL-Berlin unternommen wurden.

Beim Beschleuniger ISL wird das Isotop ^{149}Gd über die Kernreaktion $^{\text{nat}}\text{Ce} (^{12}\text{C}, 3n)^{149}\text{Gd}$ hergestellt. Die Einschussenergie für den ^{12}C -Strahl wurde auf 63.4 MeV festgelegt, um

optimale Bedingungen für die Produktion des ^{149}Gd -Kernes zu erreichen. Die Berechnung auf Grund von Massentabellen ist in der Tabelle 7.2 zu ersehen.

Bei der Kernreaktion tritt ein Rückstoß von 5.0 MeV auf, der groß genug ist, den Kern weit in das Gitter des Probenkristalls hineinzutreiben.

Bei der Sondenerzeugung mittels schwerioneninduzierter Compoundkernreaktion und anschließender Rückstoßimplantation wurde ein bereits existierender Bestrahlungsaufbau gemäß Abbildung 7.2.1 am Schwerionenbeschleuniger ISL verwendet. Der primäre Schwerionenstrahl trifft dabei auf eine dünne Targetfolie, die zur Wärmeabführung auf einem wassergekühlten Kupferblock montiert ist.

Tabelle 7.2: Berechnung der Energie des ^{12}C -Strahls für die Kernreaktion $^{140}\text{Ce}(^{12}\text{C}, 3n)^{149}\text{Gd}$

| | | Experimentelle Masse |
|--------------------------|-------------------|----------------------|
| Target | ^{140}Ce | -88.04 |
| Projektil | ^{12}C | 0 |
| Herausfliegende Teilchen | 3n | -45 |
| Zwischensumme | | -133.04 |
| Compound-Kern | ^{152}Gd | -(-74.69) |
| Resultat (Schwerpunkt) | | 58.35 |

Umrechnung:

$$\frac{M(\text{Compound})}{M(\text{Target})} = \frac{152}{140} \cong 1.086$$

$$\frac{C}{Gd} = \frac{12}{152} = 0.079$$

| | |
|------------------|----------|
| Einschussenergie | 63.4 MeV |
| Rückstoßenergie | 5.0 MeV |

Während die leichteren Projektilatome des Primärstrahls, die ohne Kernreaktion das Target passieren, nur wenig aufgestreut werden und die seitlich versetzten 10 mm x 10 mm großen ZnO-Proben nicht treffen, erfahren die schweren Kernreaktionsprodukte wegen ihrer kleineren kinetischen Energie und den größeren Kernladungszahl eine stärkere Aufstreuung. Sie verlassen das Target somit im Mittel unter einem größeren Winkel gegen die Strahlrichtung und werden größtenteils in die Proben implantiert.

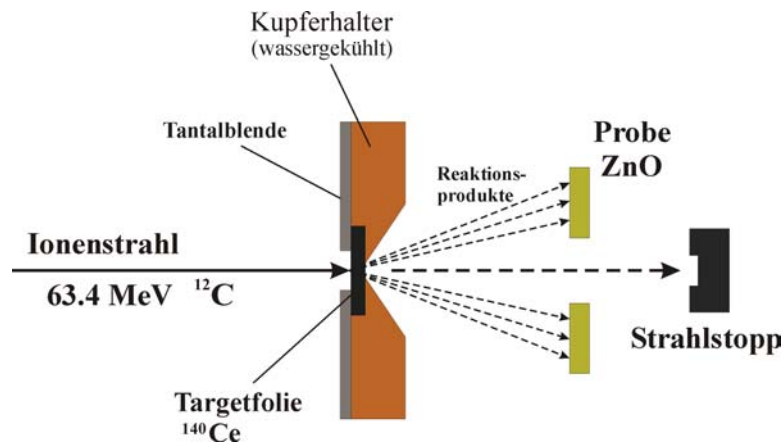


Abbildung 7.2.1: Schematischer Aufbau der Bestrahlungsapparatur für die Eu-Rückstoß-implantationstechnik.

Bei der Isolde wird ein Tantaltarget benutzt, in dem die Gd-Sonde durch eine Spallationsreaktion entsteht. Das Isotop wird aus der Ionenquelle mit 60 keV extrahiert und anschließend von unerwünschten Isotopen nach der Masse getrennt. Der Gd-Mutterkern wird durch einen Soft-Landing-Prozess auf die Kristalloberfläche deponiert (siehe Kapitel 3.2).

Anhand des Gammaspektrums in Abbildung 7.3.1 lassen sich die aus der Kernreaktion hervorgegangen Isotope identifizieren.

7.3. Gammaspektren von $^{147}\text{Gd}/^{147}\text{Eu}$

Mit Hilfe von Na(Tl)J- und Ge(Li)-Detektoren wurde geprüft, ob die geeigneten Sonden entstanden sind. Die Abbildung 7.3.1 zeigt ein Gammaspektrum, wie es der NaJ-Kristall nach der Implantation $^{147}\text{Gd}/^{147}\text{Eu}$ -Sonden zeigt. Entsprechend werden die von ^{147}Eu bei 929 keV emittierten γ -Quanten als Start, die bei 396 keV als Stopp- γ -Quanten durch einen „Fensterdiskriminator“ herausgeschnitten. Das Spektrum zeigt an, dass Isotope in ausreichender Reinheit geliefert wurden. Die Linien anderer Isotope, stören hier nicht.

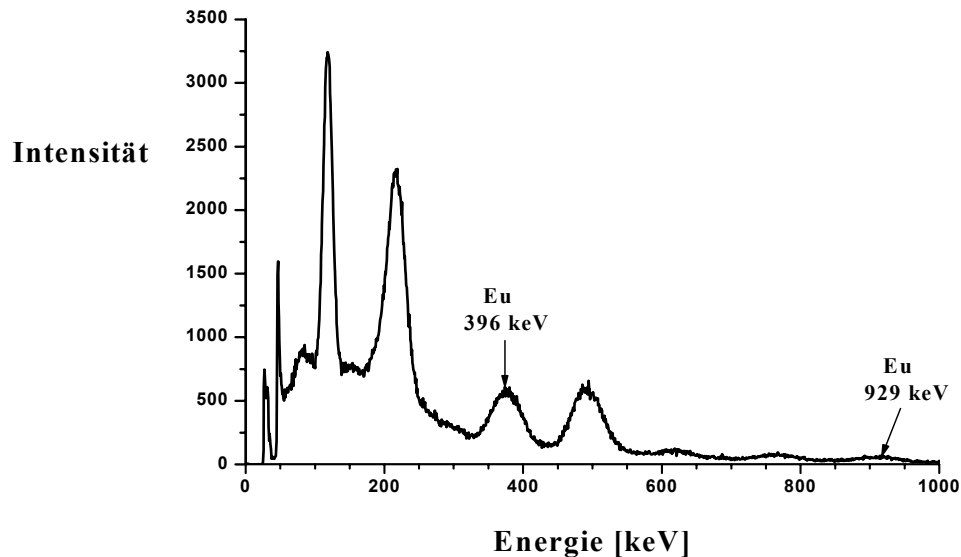


Abbildung 7.3.1: Gammaspektrum zur Identifizierung der implantierten $^{147}\text{Gd}/^{147}\text{Eu}$ -Sonden. Die Energie des Start- γ -Quants beträgt 929 keV und die des Stopp- γ -Quants 396 keV.

Im Laufe der Experimente wurde die ISOLDE-Ionenquelle durch Fluor kontaminiert, was zu Erzeugung von Fluorverbindungen führte, deren Massen der des ^{147}Gd entsprachen. Dadurch lag der Untergrund ungefähr um einen Faktor hundert über der Intensität der Messsignale. Da es nicht gelang, die Fluorkontamination zu vermeiden, waren weitere Experimente mit ^{147}Eu am Massenseparator nicht mehr möglich.

7.4. ZnO und Pd - Messergebnisse und ihre Interpretationen für die Eu-Sonden

Im diesem Kapitel wird eine Reihe von TDPAC-Messungen mit den radioaktiven Eu-Isotopen präsentiert, die in ZnO-Kristall implantiert und auf Pd-Oberflächen aufgebracht wurden. Jeder erhaltenen $R(t)$ -Funktion wurde mit Hilfe des Depack-Programms eine theoretische Anpassungskurve an die Messdaten erzeugt.

7.4.1. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung: ^{149}Eu in ZnO

Das Ergebnis eines der ersten Experimente, das für ^{149}Eu ein Spektrum mit einer Quadrupolwechselwirkung lieferte, ist in der Abbildung 7.4.1 zu sehen. Nach der Implantation von ^{149}Eu wurde der ZnO-Kristall für 15 Minuten bei etwa 800 K getempert. Die Messungen wurden dann bei Raumtemperatur durchgeführt. Die $R(t)$ -Funktion zeigt eine elektrische Quadrupolwechselwirkung.

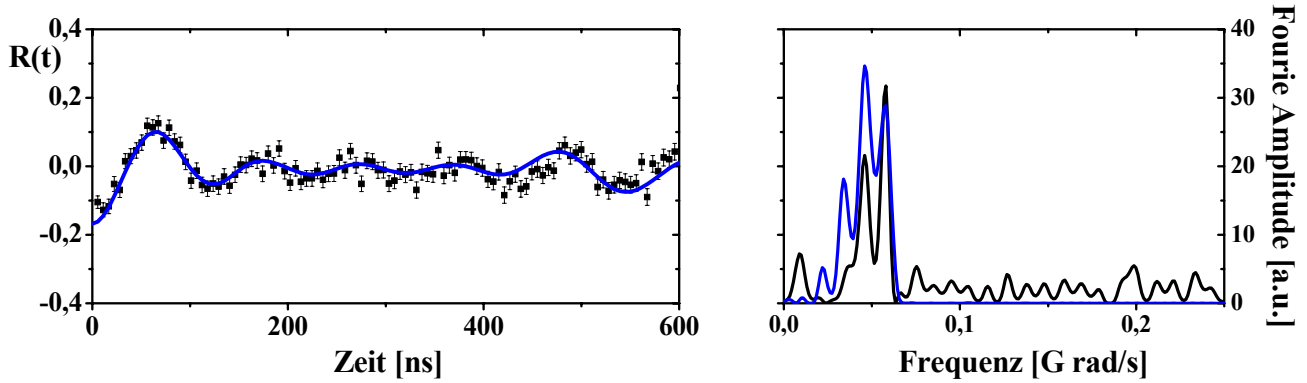


Abbildung 7.4.1: $R(t)$ -Spektrum und Anpassungsfunktion der elektrischen Quadrupolwechselwirkung von ^{149}Eu -Sonden in dem ZnO-Kristall bei Raumtemperatur (293 K).

Das TDPAC-Spektrum besitzt die typische Struktur für Zustände, die einen Spin von $11/2$ haben. Bei reiner Quadrupolwechselwirkung sind insgesamt sieben unterschiedliche Frequenzen möglich. Diese könnte man mit einer anderen Orientierung des Kristalls ($45^\circ/45^\circ$ -Ausrichtung; d.h. V_{zz} liegt nicht in der Detektorebene.) beobachten. Aus diesen Frequenzen kann noch kein Wert für V_{zz} gewonnen werden, weil das Kernquadrupolmoment nicht bekannt ist. Eine erfolgreiche Messung in einer "Eichsubstanz" konnte vor dem Schließen des ISL-Beschleunigers am HMI-Berlin nicht mehr durchgeführt werden. Bei der Anpassung an die Daten durch eine Fitfunktion wurde angenommen, dass es sich hier um einen zylindrischen Feldgradient handelt, dessen Vorzugsrichtung in die c -Richtung des Kristalls weist. Daraus könnte man ableiten, dass es sich hier um eine Besetzung eines regulären Gitterplatzes handelt.

Der ZnO-Einkristall war so ausgerichtet, dass seine c -Achse in der Detektorebene lag und unter einem Winkel von 45° zu den Detektoren 1 und 2 stand. In diesem Falle treten nur die erste fünf Frequenzen auf, die den energetischen Unterschieden von benachbarten Unterzuständen ($\Delta m = 1$) entsprechen. Die blau eingezeichnete Kurve in Abbildung 7.4.1 repräsentiert die Fitkurve für diesen Fall, wobei eine geringe Dämpfung der Oszillation mit berücksichtigt werden musste. Die erwarteten Frequenzen werden gut repräsentiert und für die niedrigste Wechselwirkungsfrequenz ergibt sich $\omega = 0.0115 (2)$ G rad/sec.

Der in Abbildung 7.4.1 erkennbare Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Amplituden der Frequenzen muss als Hinweis gedeutet werden, dass die oben angeführte Zuordnung zu einem einzigen bestimmten Gitterplatz für Eu nicht als gesichert angesehen werden kann. Als Ursachen für die Abweichungen könnten spekulativ eine Asymmetrie in der Ladungsverteilung ($\neq 0$), eine schwache magnetische Wechselwirkung, dynamische Effekte oder auch das Vorhandensein mehrerer lokaler Konfigurationen in Frage kommen. Jedoch

beweist die Existenz dieses Spektrum, dass die befürchteten Schwierigkeiten durch Valenzfluktuationen oder Spinfluktuationen nicht eingetreten sind.

Aus dem Feldgradienten alleine lässt sich kein Rückschluss auf die Valenz ableiten. Wenn wir von dem dreiwertigen Eu mit dem Grundzustand $J = 0$ ausgehen, dürfte der Feldgradient hauptsächlich durch das Gitter erzeugt werden (siehe Abbildung 7.4.2), da ein Grundzustand der 4f-Schale mit $J = 0$ keinen Feldgradienten erzeugen kann. Auch für zweiwertiges Eu liefert die 4f-Schale keinen Beitrag zum Feldgradienten, da sein Bahndrehimpuls $L = 0$ ist (vgl. Liste von [Ste94], Tabelle 1.2.3).

7.4.2. Kombinierte Wechselwirkung: ^{149}Eu in ZnO. Bestimmung der Valenz.

Dieselben Proben, die für die $R(t)$ -Spektren in den vorigen Abschnitten benutzt worden sind, wurden anschließend in einem Experiment mit externem Magnetfeld zur Bestimmung der Valenz von Eu im ZnO-Kristall verwendet. Die Bedingungen der Präparation und die experimentellen Einstellungen der Messapparatur wurden gegenüber der vorangegangenen Messung nicht verändert. Das heißt, die Probe wurde nach der ^{149}Eu -Implantation für 15 Minuten bis etwa 800 K getempert. Danach wurde der ZnO-Kristall in der TDPAC-Messapparatur montiert und die Messungen bei Zimmertemperatur mit einer Dauer von ca. 24 Stunden durchgeführt. Hierbei wurde ein externes Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 0.52$ T senkrecht zur Detektorebene angelegt und der Einkristall wurde genau so zu den Detektoren ausgerichtet wie bei der vorhergehenden Messung. Die simulierten Spektren auf Seite 101 werden für dieselbe Anordnung berechnet.

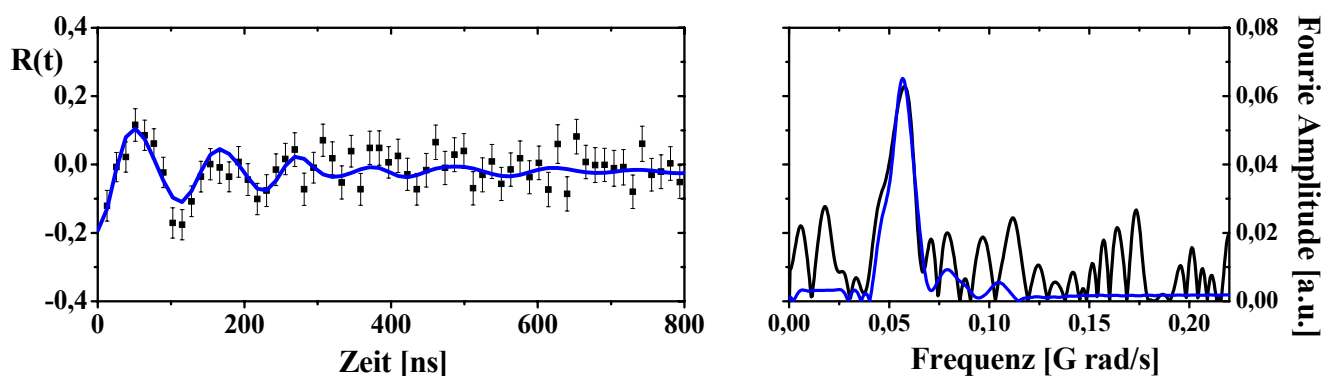


Abbildung 7.4.2: $R(t)$ -Spektrum und Anpassungskurve für ^{149}Eu in dem ZnO-Kristall mit einem externen Magnetfeld ($B_{\text{ext}} = 0.52$ T). Die Anpassungsfunktion bestätigt die Annahme von divalentem Europium (Eu^{2+}).

Das Ergebnis ist das Spektrum in Abbildung 7.4.2. Die Anpassungskurve ist nur verträglich mit der Annahme einer zweiwertigen Valenz des Europiums (siehe Simulationen in der

Abbildung 7.1.2). Das magnetische Hyperfeinfeld wird durch den Zustand mit $S = J = 7/2$ bestimmt, der ein Feld von $B_{\text{hf}} \approx -17$ (2) T liefert. Der Feldwert ist mit dem Feld von $B_{\text{hf}} \approx -14$ T verträglich, den M. Dietrich *et al.* für Eu in Cer angeben [Die05], stimmt allerdings gut überein mit dem Wert für Eu in Cer aus einer vorhergehenden Messung mit der TDPAD-Technik [Mah85].

Die Messungen fanden in einem Magneten statt, der eine Bestrahlung des ZnO mit Licht nicht ermöglichte, im Gegensatz zu den Quadrupolmessungen, bei denen der Kristall in einer durchsichtigen Halterung montiert war. Die absolute Größe des Feldgradienten kann nicht angegeben werden, da das Quadrupolmoment des Kernzustands von ^{149}Eu nicht bekannt ist.

Dies könnte jedoch durch ein Vergleichsexperiment mit einem anderen Eu Isotop bestimmt werden. Ein solches Experiment wurde parallel durchgeführt. Dabei wurde ^{149}Eu in Rhenium implantiert. Leider hat dieses Experiment bis jetzt keine verwertbaren Ergebnisse geliefert, da die Interpretation der gemessenen Spektren unmöglich war. In den erhaltenen Spektren konnte keine PAC-Oszillationen beobachtet werden. Der Grund ist bis jetzt nicht genau bekannt. Die Probe wurde nach der Implantation bis 500 K getempert, was wahrscheinlich nicht genügend war, um die Eu-Sonden auf die vorgesehenen Gitterplätze zu platzieren.

7.4.3. Das erste Experiment auf der Oberfläche: ^{147}Eu auf Pd(111)

An der Isolde wurde eine ganze Reihe von Experimenten mit ^{147}Eu -Sonden an Pd(111)-Oberflächen durchgeführt. Zuerst wurden das Soft-Landing auf eine sehr kalte Oberfläche ($T = 64$ K), die durch den He-Kryostaten gekühlt wurde, erprobt. Die Temperatur lag unterhalb der für Cd bestimmten Oberflächendiffusionstemperatur. Auch für Eu gehen wir davon aus, dass die Sonden auf ihrem Adatomplatz auf der Oberfläche verbleiben. Trotz einer sehr guten Messstatistik konnte in diesen Messungen keine PAC-Oszillationen beobachtet werden.

Im zweiten Experiment wurden bei Raumtemperatur ^{147}Eu -Sonden an eine Pd-(111)-Oberfläche aufgebracht und dann darüber 3 Pd-Monolagen aufgedampft. Damit sollte erreicht werden, dass die Gd-Sondenatome dicht unter der Terrassenoberfläche eingebaut werden. Das Spektrum, das aus dieser Messung hervorging, ist in der Abbildung 7.4.3 dargestellt.

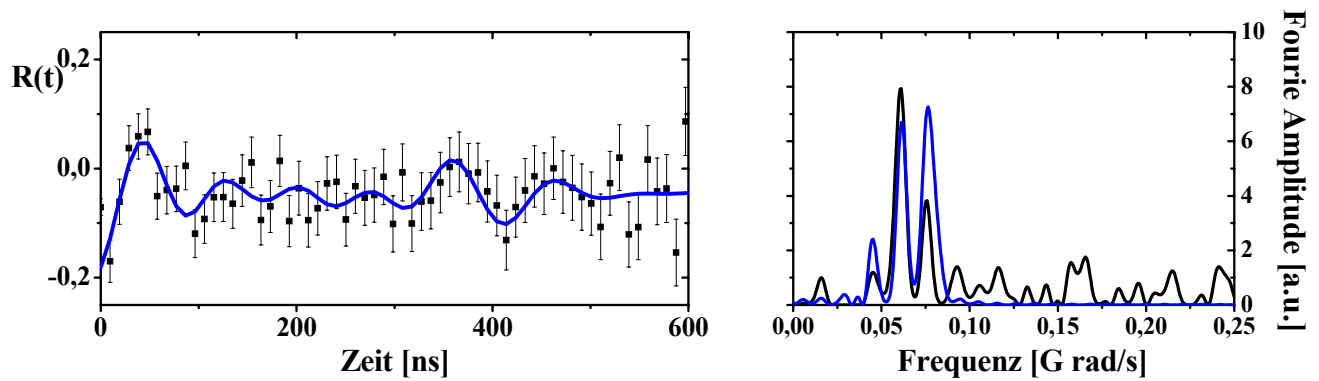


Abbildung 7.4.3: $R(t)$ -Spektrum mit Anpassungsfunktion der ^{147}Eu -Sonden in einer Pd(111)-Monolage bei einer Temperatur von 293 K.

Es handelt sich um das erste Quadrupol-Spektrum überhaupt von einem $11/2^-$ -Zustand eines Eu-Sondenatoms. Das in Abbildung 7.4.3 sichtbare Spektrum weist darauf hin, dass einige Sondenatome ihre kubische Umgebung im Kristall verlassen haben müssen und vermutlich einen Terrassenplatz an der Oberfläche gefunden haben.

Die Kristalloberfläche war so orientiert, dass die Flächennormale in der Detektorebene lag und ein Winkel von jeweils 45° zu den Detektoren einschloss. Das heißt, dass für die Anpassung ein zylindrischer Feldgradient benutzt wurde, dessen V_{zz} -Komponente senkrecht zur Oberfläche steht. Die Grundfrequenz, die aus der Anpassung gewonnen wurde, ist $\omega_0 = 0.0151(5)$ G rad/sec. Die Anpassung wurde unter Annahme vorgenommen, dass eine zylindersymmetrische Ladungsverteilung mit einem quadrupolaren Tensor vorliegt, dessen Hauptkomponente V_{zz} in der Detektorebene unter 45° zu den Detektoren liegt. Die in Abbildung 7.4.3 zu sehen Frequenzen bestätigen diese Annahme in Großen und Ganzen, mit der Einschränkung möglichen „Textur“ oder lokaler Gitterverzerrungen auf die aus der nicht perfekten Anpassung an die Amplituden geschlossen werden könnte.

Für die ^{147}Eu , ebenfalls wie beim ^{149}Eu -Fall, das Quadrupolmoment des Kernzustands ist nicht bekannt, somit die Werte des Feldgradient sind nicht möglich zu bestimmen.

