

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im  
Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

Hyperfeinwechselwirkungen  
von  $^{100}\text{Pd}$   
in Ru,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{RuGa}_3$

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von  
Krystyna Müller

Bonn, Dezember 2009



Anfertigung mit der Genehmigung  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

**Referent** Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden  
**Koreferent** Prof. Dr. Karl Maier

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 30.12.2009



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Messmethode</b>	<b>5</b>
1.1 $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation . . . . .	5
1.1.1 Ungestörte Winkelkorrelation . . . . .	6
1.1.2 Gestörte Winkelkorrelation . . . . .	8
1.2 Aufbau der Messapparatur . . . . .	13
1.2.1 LSO-Anlage . . . . .	13
1.2.2 Magnettopf . . . . .	15
1.3 Datenanalyse . . . . .	17
1.3.1 R-Wert . . . . .	17
1.3.2 Auswertung der R-Wert-Spektren . . . . .	19
<b>2 Sonde</b>	<b>21</b>
2.1 Anforderung an einen PAC-Sondenkern . . . . .	21
2.2 Sondenkern $^{100}\text{Pd}$ . . . . .	22
2.3 Erzeugung und Einbau der Sonde . . . . .	24
2.3.1 Herstellung der Sonde $^{100}\text{Pd}$ . . . . .	24
2.3.2 Implantation . . . . .	33
<b>3 Probenpräparation</b>	<b>37</b>
3.1 Ruthenium . . . . .	38
3.1.1 Wirtsmaterial . . . . .	38
3.1.2 Probenherstellung . . . . .	39
3.1.3 Sondenerzeugung . . . . .	39
3.1.4 Ausheilen von Strahlenschäden . . . . .	40
3.2 $\text{RuO}_2$ . . . . .	41
3.2.1 Wirtsmaterial . . . . .	41
3.2.2 Probenherstellung . . . . .	41
3.3 $\text{RuGa}_3$ . . . . .	43
3.3.1 Wirtsmaterial . . . . .	43
3.3.2 Sondenerzeugung . . . . .	44
3.3.3 Synthese . . . . .	44
3.4 Zinkfolie . . . . .	49

3.4.1	Probenherstellung . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Messungen</b>	<b>51</b>
4.1	Einstellen der Messapparatur . . . . .	51
4.2	$^{100}\text{Pd}$ in Ru und $\text{RuO}_2$ . . . . .	53
4.2.1	Quadrupolwechselwirkung . . . . .	53
4.2.2	Externes Magnetfeld . . . . .	58
4.3	$^{100}\text{Pd}$ in $\text{RuGa}_3$ . . . . .	63
4.4	Implantationen . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>69</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>71</b>

# Einleitung

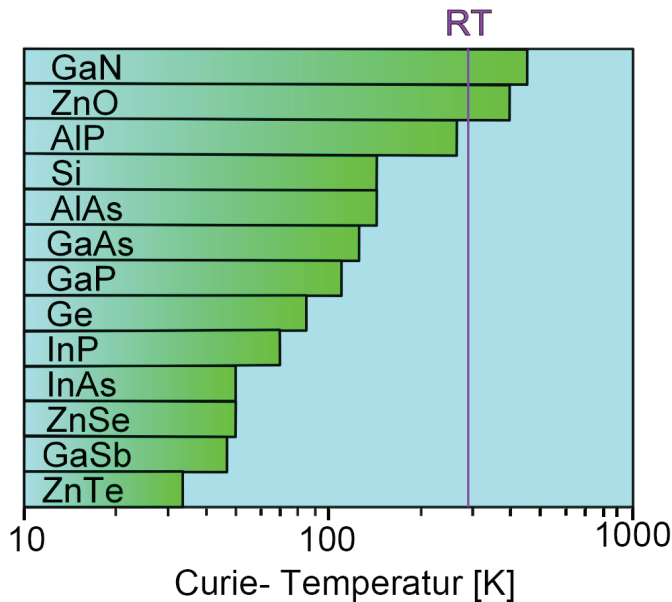
Halbleiterbauelemente wie Computerprozessoren, Halbleiterlaser, LEDs und ferromagnetische metallische Bauelemente, zum Beispiel Datenspeicher in Computerfestplatten, sind aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken.

Die Halbleiter-Elektronik basiert auf Transport und Manipulation von Ladung und nutzt dafür ausschließlich die Ladung der Leitungselektronen als Informationseinheit. Halbleiter sind als elektronische und optoelektronische Bauelemente so erfolgreich, da sie die Möglichkeit einer kontinuierlichen Variation der Ladungsträgerdichte bieten. Außerdem lässt sich die Bandlücke in weiten Bereichen anpassen, wodurch zum Beispiel bei LEDs die Farbe des ausgesandten Lichtes beeinflusst werden kann. Bei magnetischen Systemen hingegen wird der Spin der Elektronen zur lokalen Ausrichtung und Erzeugung von magnetischen Mustern genutzt. Der Spin kann zwei elementare Spinrichtungen einnehmen (up oder down), was ihn zu einem Einsatz als binären Informationsträger prädestiniert (alltägliches Beispiel: Festplatten). Hierfür werden ferromagnetische Metalle eingesetzt, die günstige magnetische Eigenschaften wie eine hohe Curie-Temperatur und hohe Spinpolarisation aufweisen.

Beide Eigenschaften des Elektrons, die dynamischen Eigenschaften der Elektronen-Ladung und die statischen Eigenschaften des Elektronen-Spins, zur Informationsdarstellung und -verarbeitung vereint zu nutzen, könnten ferromagnetische Halbleiter ermöglichen, die als neuartige Materialien die Vorteile von Halbleitern und magnetischen Materialien kombinieren.

Kommerziell genutzte Halbleiter sind jedoch gewöhnlich nicht magnetisch, wodurch eine Ausrichtung der Spins nicht erhalten bleibt.

Im Jahr 2000 haben T.Dietl et al. [DIE00] die Curie-Temperaturen für verschiedene dotierte Halbleiter theoretisch berechnet (Abbildung 1). Demzufolge sollen Halbleiter, die mit wenigen Atomprozent magnetischer Ionen, wie zum Beispiel Mangan (Mn), Kobalt (Co) oder Nickel (Ni), dotiert sind, ferromagnetisches Verhalten aufweisen.



**Abbildung 1:** Theoretisch berechnete Werte der Curie-Temperatur von verschiedenen Halbleitern, die mit fünf Atomprozent magnetischer Ionen dotiert wurden. Den Rechnungen zufolge sollen GaN und ZnO noch bei Raumtemperatur ferromagnetisches Verhalten aufweisen. Die Werte in der Abbildung basieren auf den Daten von [DIE00].

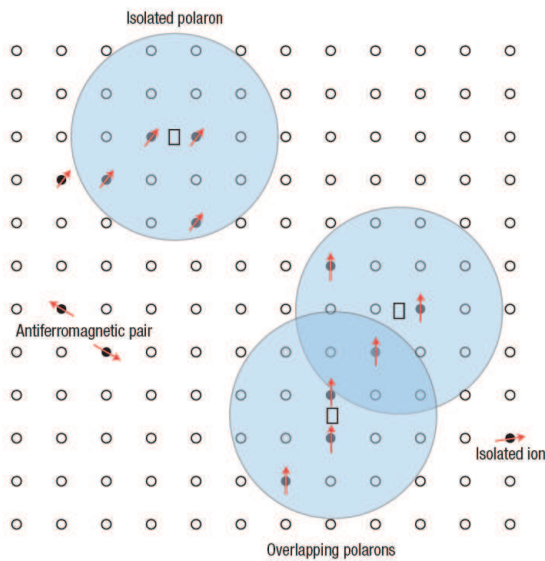
Für mit ferromagnetischem Mangan dotiertes Gallium-Arsenid wurde bereits erfolgreich gezeigt, dass dieser Halbleiter dauerhaft ferromagnetische Eigenschaften besitzt [ZAB08]. Allerdings ist dieser künstlich erzeugte Magnetismus nur bis zu einer Temperatur von etwa 160K (-113°C) stabil. Für technische Anwendungen sind diese Temperaturen jedoch zu tief.

Damit magnetische Halbleiter Anwendung in der Technik bzw. im alltäglichen Leben finden können, muss die magnetische Wechselwirkung so stark sein, dass sie auch bei Raumtemperatur erhalten bleibt. Den theoretischen Vorhersagen von [DIE00] zufolge versprechen dies sowohl Galliumnitrid (GaN) als auch Zinkoxid (ZnO) (Abbildung 1).

Eine mögliche Ursache für das Auftreten von Ferromagnetismus in verdünnten magnetischen Halbleitern wird in dem von Coey et al. [COE05] ausgearbeiteten Modell auf gebundene ferromagnetische Polaronen zurückgeführt.

In Abbildung 2 ist die Kristallstruktur eines Halbleiters wie der des Zinkoxids dargestellt, die mit wenigen Atomprozent ferromagnetischer Übergangsmetall-Ionen (wie Kobalt) dotiert wurde. Sauerstoff-Leerstellen ( $\square$ ) in Zusammenhang mit eingefangenen ferromagnetischen Dotierungsatomen bauen um sich herum Polaronen (blaue Bereiche) auf. Innerhalb dieser Bereiche richten sich die Spins der Dotierungsatome parallel aus. Kommt es zu Überlappungen dieser polarisierenden Bereiche, so koppeln die magnetischen Momente untereinander. Durch diese gebundenen magnetischen Polaronen können ausgedehnte ferromagnetische Domänen innerhalb der





**Abbildung 2:** Im Polaronen-Modell nach [COE05] wird das ferromagnetische Verhalten von Cobalt dotiertem Zinkoxid auf gebundene magnetische Polaronen zurückgeführt. Sauerstoff-Fehlstellen ( $\square$ ) erzeugen Bereiche, innerhalb derer die Spins der Dotierungsatome (Punkt mit rotem Pfeil) polarisiert werden. Überlappen solche Polaronen (blauer Bereich), können große ferromagnetische Domänen entstehen. Isolierte Dotierungsatome, die sich außerhalb von Polaronen befinden, tragen nicht zu ferromagnetischer Kopplung bei.

Kristalle entstehen. Isolierte magnetische Dotierungsatome, die sich außerhalb magnetischer Polaronen befinden, tragen nicht zur ferromagnetischen Kopplung bei.

Zur Untersuchung von magnetischen Feldern eignet sich die gestörte Winkelkorrelation PAC. Mit dieser Methode können sowohl magnetische als auch elektrische Hyperfeinfelder untersucht werden, die sich in der Nähe des Sondenkerns befinden. Sie ist in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar und ermöglicht so, die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens zu untersuchen. Zudem können mit der PAC Informationen über Störstellen und Implantationsschäden gewonnen werden, was zur Beschreibung der Ursache für den künstlich erzeugten Magnetismus nützlich sein könnte. Geeignet für die Untersuchungen ist eine magnetisch sensitive, dem Kobalt ähnliche Sonde. Hierbei bietet sich  $^{100}\text{Pd}$  an, welches als Sonde besonders sensitiv für magnetische Felder ist. Palladium ist ein Element, das wie Kobalt zur Eisen-Platin-Gruppe zählt und somit durch die gleiche Anzahl an Valenzelektronen ähnliche chemische Eigenschaften besitzt.

Um flexibel beliebige Halbleiter untersuchen zu können, ist eine Implantation der Sonde in den zu untersuchenden Festkörper notwendig.  $^{100}\text{Pd}$  wurde bereits an der Australian National University Canberra erfolgreich eingesetzt, wo nach einer Schwerionenreaktion eine Rückstoßimplantation der Sonde stattfindet. Die bei der Implantation auftretenden Energien von einigen MeV sind jedoch zu hoch für die Anwendung in dünnen Schichten. Dafür wären jedoch die am Bonner Isotopenseparator verfügbaren Energien von 80-160 keV ideal.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte  $^{100}\text{Pd}$  am Bonner Isochron-Zyklotron erzeugt und Erfahrungen im Umgang mit der Sonde gesammelt werden. Des Weiteren sollten

erste Schritte auf dem Weg zur Implantation von  $^{100}\text{Pd}$  am Bonner Isotopenseparator unternommen werden.

Im ersten Kapitel wird die kernphysikalische Messmethode der gestörten Winkelkorrelation vorgestellt, mit der im vierten Kapitel die Untersuchungen verschiedener Proben vorgenommen werden. Das zweite Kapitel befasst sich mit der Erzeugung der Sonde, über deren Einbau im dritten Kapitel berichtet wird. Hier werden unterschiedliche Probenpräparationen vorgestellt, anhand derer die gewählte Sondenproduktion und Einbaumöglichkeiten der Sonde in das Wirtsgitter getestet wurden. Abschließend folgen eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick.

# Kapitel 1

## Messmethode

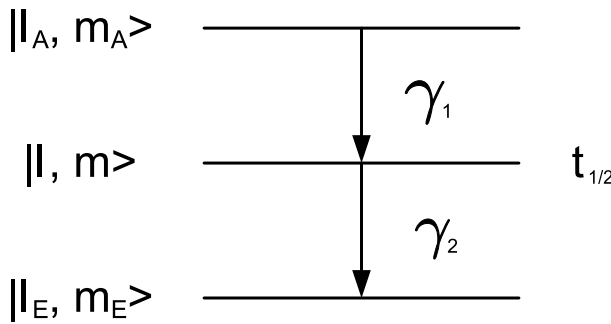
### 1.1 $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation

In dieser Arbeit wird zur Untersuchung der Proben die Messmethode der  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC - Perturbed Angular Correlation) eingesetzt. Bei dieser kernphysikalischen Methode werden geeignete radioaktive Atome als Sonden in den zu untersuchenden Festkörper eingebracht. Durch die elektromagnetische Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Kernmomenten der Sonde ( $Q, \mu$ ) und den elektrischen und magnetischen Feldern am Sondenort entsteht eine Präzession der  $\gamma$ -Ausstrahlcharakteristik. Diese zeitliche Änderung der Strahlcharakteristik kann gemessen werden, wodurch Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und -felder in der nächsten Umgebung der Sondenatome möglich sind.

Im folgenden soll nur ein kurzer Überblick über die Grundlagen der Theorie gegeben werden; eine ausführliche Beschreibung ist in [SCH97, FRA65, BUT87] zu finden.

### 1.1.1 Ungestörte Winkelkorrelation

Bei der PAC werden zwei korrelierte  $\gamma$ -Quanten eines Sondenkerns genutzt. Erforderlich für eine Beobachtung der PAC ist hierbei eine anisotrope Emission des zweiten  $\gamma$ -Quants ( $\gamma_2$ ) bezüglich des ersten  $\gamma$ -Quants ( $\gamma_1$ ). Normalerweise ist in einem Ensemble radioaktiver Kerne keine Vorzugsrichtung des Spins vorhanden und so die Ausstrahlung der  $\gamma$ -Quanten isotrop. Um eine Anisotropie der Winkelverteilung zu erzeugen, werden Sonden ausgewählt, die während ihres Zerfalls eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade im Tochterkern durchlaufen (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Grundlage einer PAC-Messung ist ein Kern, der über eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade zerfällt. Der Anfangszustand geht unter Aussenden eines ersten  $\gamma$ -Quants ( $\gamma_1$ ) in einen für die PAC relevanten Zwischenzustand über. Dieser zerfällt mit einer endlichen Halbwertszeit  $t_{1/2}$  durch Emission eines  $\gamma_2$  in den Endzustand.

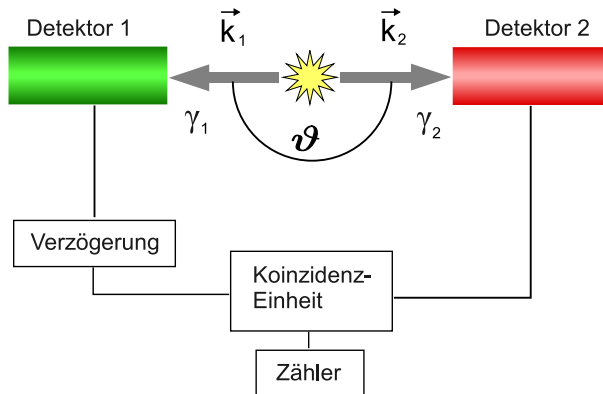
Der Anfangszustand  $|I_A, m_A\rangle$  zerfällt nach dem Aussenden von  $\gamma_1$  in den Zwischenzustand der Kaskade  $|I, m\rangle$  mit endlicher Lebensdauer, woraufhin dieser unter Emission von  $\gamma_2$  in den Endzustand  $|I_E, m_E\rangle$  übergeht.

Der Nachweis des  $\gamma_1$ -Quants in Richtung  $\vec{k}_1$  (Abbildung 1.2) selektiert eine Teilmenge von Kernen gleichorientierter Kernspins. Quantenmechanisch gesehen werden dadurch die magnetischen  $m$ -Unterzustände des Zwischenlevels ungleichmäßig besetzt. Aufgrund der Spinerhaltung bezüglich der  $\gamma_1$ -Ausstrahlrichtung  $\vec{k}_1$  führt dies zu einer anisotropen Aussendung von  $\gamma_2$  und damit zu einer räumlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung. Für die Wahrscheinlichkeit  $W$ , dass zwei Quanten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  in die Richtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  ausgestrahlt werden, gilt:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_A, m_E} \left| \sum_m \langle m_E | H_2 | m \rangle \langle m | H_1 | m_A \rangle \right|^2 \quad (1.1)$$

In dieser Summe sind  $H_1$  und  $H_2$  die Wechselwirkungsoperatoren der einzelnen Übergänge.

Der Winkel  $\vartheta$ , der in Abbildung 1.2 ersichtlich ist und den Winkel der Emissionsrichtung des zweiten  $\gamma$ -Quants  $\vec{k}_2$  bezüglich der des ersten  $\gamma$ -Quants  $\vec{k}_1$  angibt, ist durch die Zylindersymmetrie bezüglich  $\vec{k}_1$  zur Beschreibung der Winkelverteilung ausreichend.



**Abbildung 1.2:** Prinzip einer Winkelkorrelationsapparatur. Die beim Durchlaufen der Kaskade ausgesandten korrelierten  $\gamma$ -Quanten können für eine Koinzidenzmessung genutzt werden. Das erste Quant ( $\gamma_1$ ) wird als Start-Signal und das im Winkel  $\vartheta$  ausgestrahlte zweite Quant ( $\gamma_2$ ) als Stopp-Signal für eine Lebensdauer-messung eingesetzt.

Somit ergibt sich durch Berechnung eine Winkelkorrelationsfunktion, die sich durch Legendre-Polynome ausdrücken lässt:

$$W(\vartheta) = \sum_{k=0}^{k_{max}} A_k(1)A_k(2)P_k(\cos\vartheta) \quad (1.2)$$

$A_k(1)$  und  $A_k(2)$  sind die Anisotropiekoeffizienten, wobei der erste Koeffizient nur vom ersten Übergang und der zweite nur vom zweiten Übergang abhängt.

Der Laufindex  $k$  ist aufgrund der Drehimpulserhaltung auf folgende Werte beschränkt:  $0 \leq k \leq \min(2I, l_1+l_1', l_2+l_2')$ .  $l_1, l_1', l_2, l_2'$  bezeichnen die Multipolaritäten der Übergänge. Durch die Paritätserhaltung kann  $k$  desweiteren nur gerade Werte annehmen.

### 1.1.2 Gestörte Winkelkorrelation

Im Gegensatz zur ungestörten Winkelkorrelation, wo man davon ausgeht, dass der Kern im Zwischenniveau keine Störung erfährt oder die Lebensdauer zu kurz ist, um von einer Störung beeinflusst zu werden, wird im gestörten Fall berücksichtigt, dass am Ort der Sonde sowohl interne elektrische und magnetische Felder atomarer Herkunft (z.B. Gitterdefekte, wie Leerstellen oder Fremdatome) als auch externe Felder vorhanden sein können.

Wirkt auf den Spin des Sondenkerns während seiner Lebensdauer im Zwischenzustand der Kaskade eine Hyperfeinwechselwirkung, so führt dies zu einer zeitlichen Störung, die durch eine Präzession der Ausstrahlcharakteristik sichtbar wird. Die Störung kommt dadurch zustande, dass die Kernmomente der Sonde mit den elektrischen und magnetischen Feldern am Ort der Sonde wechselwirken. Klassisch führt diese Hyperfeinwechselwirkung zu einer Präzession des Kernspins um die Richtung des Feldes. Quantenmechanisch entspricht dies einer periodischen Umbesetzung der  $m$ -Unterzustände, die durch das Feld energetisch aufgespalten werden. Diese Umbesetzungen des ursprünglichen Zwischenzustands  $|m_a\rangle$  lassen sich mit Hilfe eines Zeitentwicklungsoperators  $\Lambda(t)$  beschreiben:

$$|m_a\rangle \rightarrow \lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} |m_b\rangle \langle m_b|\lambda(t)|m_a\rangle \quad (1.3)$$

Baut man diese Hyperfeinstörung nun in die ungestörte Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  ein, ergibt sich folgende Formel für eine gestörte Winkelkorrelationsfunktion:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_A, m_E} \left| \sum_{m_a, m_b} \langle m_E|H_2|m_b\rangle \langle m_b|\lambda(t)|m_a\rangle \langle m_a|H_1|m_A\rangle \right|^2 \quad (1.4)$$

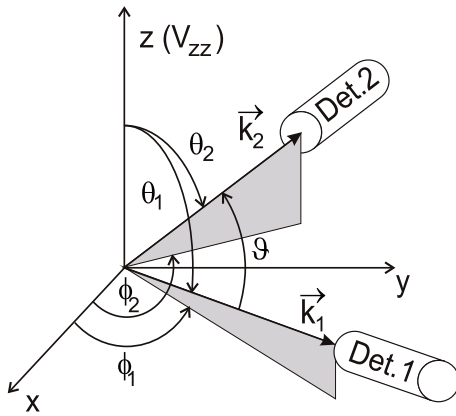
Es folgt folgende allgemeingültige Winkelkorrelation:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1, k_2, \\ N_1, N_2}} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (1.5)$$

mit der Störfunktion  $G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t)$ , die die gesamte Information über die Störung bzw. die Wirkung des äußeren Feldes auf die Sonde enthält.

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{\substack{m_a, m_b, \\ m'_a, m'_b}} (-1)^{2I+m_a+m_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b|\lambda(t)|m_a\rangle \langle m'_b|\lambda(t)|m'_a\rangle^* \quad (1.6)$$

Es gelten weiterhin die Nebenbedingungen für  $\vec{k}$  aus Gleichung 1.2. Des weiteren gilt für den Index  $N$  :  $|N_i| \leq k_i$  und  $N_i = m_i - m'_i$ .  $Y_{l_i}^{N_i}$  sind die Kugelflächenfunktionen.



**Abbildung 1.3:** Darstellung der verwendeten Winkel bezüglich der Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$ . Diese Abbildung wurde [LOR02] entnommen.

Die Winkel  $\Theta_i$  und  $\Phi_i$  sind aus Abbildung 1.3 ersichtlich.

Es gibt einige Spezialfälle, die hier im folgenden behandelt werden. Für statische und axialsymmetrische Wechselwirkung vereinfachen sich die Betrachtungen merklich, weshalb sich hier auf diese beschränkt wird.

### Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die Verteilung der elektrischen Ladung der Gitteratome erzeugt ein statisches Feld  $\vec{E}$  am Sondenort. Dieses Feld kann nach Multipolen entwickelt werden. Es stellt sich heraus, dass der erste relevante Term der Quadrupolterm ist. Somit folgt für die Wechselwirkungsenergie:

$$E_Q = \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} \quad (1.7)$$

$Q_{ij}$  ist das Kernquadrupolmoment der Sonde, welches mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG)  $V_{ij}$  wechselwirkt. Der Kernspin rotiert um die Richtung des EFG und führt zu einer Energieaufspaltung der Unterzustände (Hyperfine Wechselwirkung). Der elektrische Feldgradient ist ein Tensor, der sich als zweite partielle Ableitung des elektrischen Potentials darstellen lässt:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (1.8)$$

Am Sondenort befindet sich keine felderzeugende Ladung, wodurch die Laplace-Gleichung gilt:

$$\Delta \phi = 0 \quad \rightarrow \quad \sum V_{ii} = 0 \quad (1.9)$$

was zu einem spurlosen EFG ( $\sum V_{ii} = 0$ ) führt. Beachtet man nun, dass bei einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung  $x, y, z$  äquivalent sind ( $V_{zz} = V_{yy} = V_{xx}$ ), folgt, dass der EFG am Sondenort gleich Null ist und somit für kubische Kristallstrukturen keine Wechselwirkung stattfindet. Aufgrund der Spurlosigkeit des Feldgradienten kann dieser durch geeignete Wahl der Hauptachsen diagonalisiert werden:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (1.10)$$

Führt man nun eine neue Größe ein, den Asymmetrieparameter  $\eta$ ,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (1.11)$$

so reichen bereits  $V_{zz}$  und  $\eta$  zur Beschreibung des EFG aus.

Anhand des Hamilton-Operators

$$H_Q = \frac{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_x^2 + I_y^2)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} \quad (1.12)$$

lässt sich die Wechselwirkungsenergie zwischen EFG und Q bestimmen.

Für einen axialsymmetrischen EFG, bei dem  $V_{xx}$  gleich  $V_{yy}$  gilt und somit  $\eta = 0$ , ist der Hamilton-Operator diagonal und besitzt somit folgende Eigenwerte für einen Kernzustand  $|I, m\rangle$ :

$$E_Q(m) = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} \quad (1.13)$$

Die Niveaus  $\pm m$  bleiben also durch die  $m^2$ -Abhängigkeit von  $E_Q$  weiterhin entartet. Damit gilt für die Energieaufspaltung zweier Unterzustände:

$$E_Q(m) - E_Q(m') = 3|m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q \quad (1.14)$$

mit der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$ , mit der sich der Spin um das Feld dreht.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (1.15)$$

Für die niedrigsten Übergangsfrequenzen zwischen zwei Unterzuständen gilt:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 3\omega_Q && \text{ganzzahliger Kernspin } I \\ \omega_0 &= 6\omega_Q && \text{halbzahliger Kernspin } I \end{aligned} \quad (1.16)$$

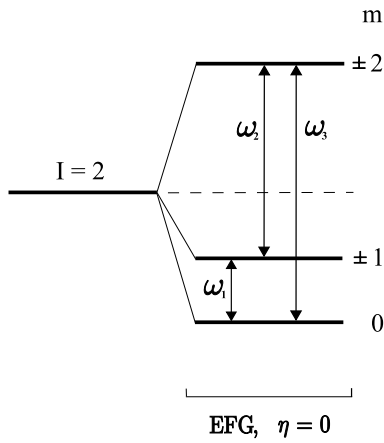
Hierbei gilt  $\omega_0 = n\omega_Q$  mit  $n = |m^2 - m'^2|$  für ganzzahligen Spin und  $n = \frac{1}{2}|m^2 - m'^2|$  für halbzahligen Spin.

Für die hier verwendete Sonde  $^{100}\text{Pd}$  mit  $I = 2$  folgt somit:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 1\omega_0 = 3\omega_Q \\ \omega_3 &= 3\omega_0 = 9\omega_Q \\ \omega_4 &= 4\omega_0 = 12\omega_Q \end{aligned} \quad (1.17)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass das Verhältnis der Übergangsfrequenzen 1:3:4 vorliegt.





**Abbildung 1.4:** Hyperfeinstrukturaufspaltung eines Kernzustands mit dem Spin  $I = 2$  durch einen axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten. Die Energie-Entartung der  $m$ -Unterniveaus wird nur teilweise aufgehoben.

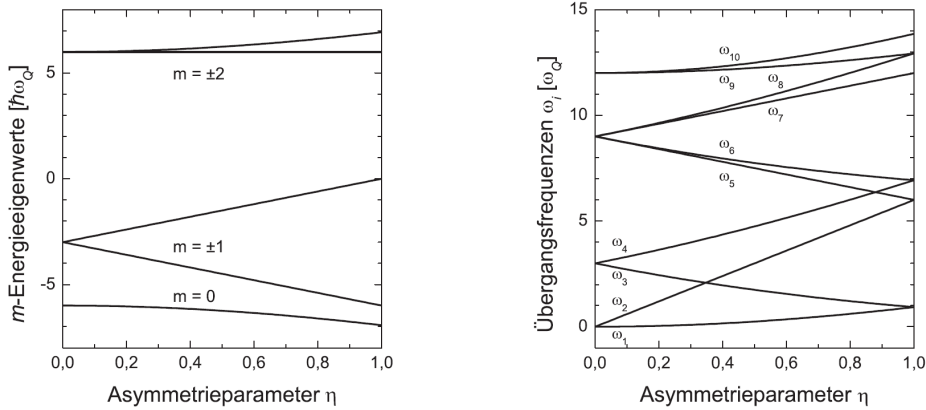
Diese Frequenzen können gemessen werden und ermöglichen so die Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkung im Zwischenzustand. Wie häufig in der Literatur verwendet, kann  $\omega_Q$  durch die Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q$  ersetzt werden.

$$\nu_Q = \frac{4I(2I - 1)}{2\pi} \omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (1.18)$$

Für Spin  $I = 2$  gilt:

$$\nu_Q = \frac{12}{\pi} \omega_Q = \frac{4}{\pi} \omega_0 \quad (1.19)$$

Im Fall eines nicht axialsymmetrischen Gitters führt der nicht verschwindende Asymmetrieparameter zu einem komplizierten Spektrum und man erhält bis zu zehn Übergangsfrequenzen.



**Abbildung 1.5:** Bei einem wirkenden EFG kommt es bei einem nicht verschwindenden Asymmetrieparameter zu einer vollständigen Aufhebung der  $m$ -Entartung. Die Abbildung stammt aus [NED07]

### Magnetische Dipolwechselwirkung

Ein magnetisches Feld verursacht ein Kreiseln des magnetischen Moments  $\mu$  um die Richtung des magnetischen Feldes und führt somit zu einer Präzession der Ausstrahlcharakteristik. Ein solches magnetisches Feld kann seinen Ursprung in einem von außen angelegten Magnetfeld haben oder wie in magnetischen Substanzen (Ferromagneten) auch atomaren Ursprungs sein.

Die Wechselwirkungsenergie

$$E_{\text{magn}} = \vec{\mu} \vec{B} \quad \vec{\mu} = g\mu_K \vec{I} \quad (1.20)$$

hebt die energetische m-Entartung der Kernniveaus auf. Legt man das Magnetfeld in z-Richtung, wobei die Aussendung von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  in der x-y- Ebene liegen, so ergibt sich:

$$E_{\text{magn}}(m) = -g\mu_K B_z \quad (1.21)$$

und für die Energieaufspaltungen zweier Unterniveaus gilt:

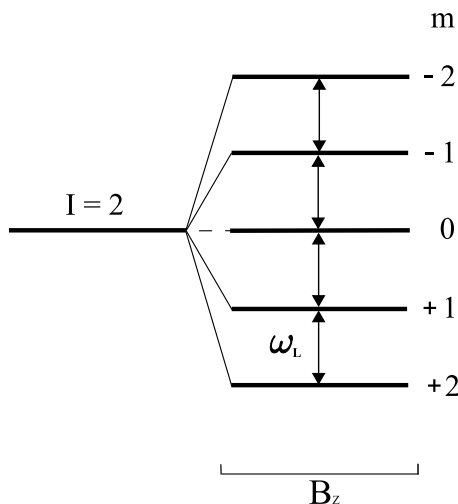
$$E_{\text{magn}}(m) - E_{\text{magn}}(m') = -(m - m')g\mu_K B_z = N\hbar\omega_L \quad (1.22)$$

mit  $N = m - m'$ ,  $g$  dem g-Faktor,  $\mu_K$  dem Kernmagneton und der Larmorfrequenz

$$\omega_L = -g\left(\frac{\mu_K}{\hbar}\right)B_z \quad (1.23)$$

mit der der Kernspin um das Magnetfeld präzidiert.

Die so verursachte Aufspaltung der m-Unterniveaus, die in Abbildung 1.6 veranschaulicht ist, ist äquidistant. Ein Magnetfeld führt somit nur zu einer einzigen Wechselwirkungsfrequenz, die der Larmorfrequenz entspricht.



**Abbildung 1.6:** Äquidistante Aufspaltung der m-Unterniveaus in einem Magnetfeld. Dargestellt ist die Aufspaltung für einen Zustand mit Spin  $I = 2$ , wie es bei  $^{100}\text{Pd}$  der Fall ist.

## 1.2 Aufbau der Messapparatur

Zur Untersuchung der Proben werden in dieser Arbeit zwei Messapparaturen verwendet, die 3-Detektor-Anlage und die LSO-Anlage.

Die Funktion der 3-Detektor-Anlage wurde bereits in mehreren Arbeiten beschrieben. Darum soll hier ein Verweis auf eine ausführliche Beschreibung in [SAN09] genügen und nur die LSO-Anlage beschrieben werden.

### 1.2.1 LSO-Anlage

In dem hier verwendeten PAC-Versuchsaufbau steht die Probe inmitten von vier Detektoren (Abbildung 1.7). Diese stehen in einer Ebene jeweils im  $90^\circ$ -Winkel zum nächsten Detektor. Mit diesen vier Detektoren können durch entsprechende Kombination der Detektoren als Start- und Stopp-Detektor zwölf Spektren aufgenommen werden. Die Spektren werden dem Winkel zwischen Start- und Stopp-Detektor entsprechend in  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Spektrum aufgeteilt. In diesem Fall sind es vier  $180^\circ$ - und acht  $90^\circ$ - Spektren.

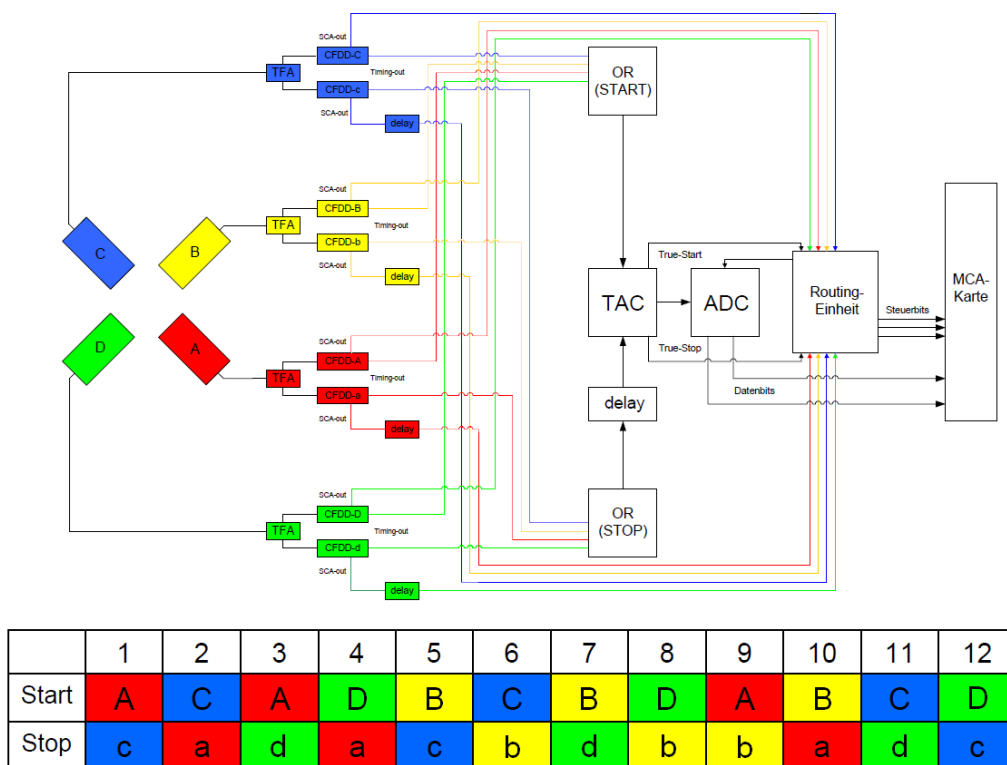


Abbildung 1.7: Aufbau und Detektorkombination der LSO-Anlage

Die Szintillationskristalle der Detektoren bestehen aus LSO ( $\text{LuSi}_2\text{O}_5$ : Lutetium-Oxyorthosilikat). Meist werden für PAC-Messungen Bariumfluorid-Kristalle ( $\text{BaF}_2$ )

eingesetzt, da sie für Koinzidenzmessungen eine gute Zeitaufösung bieten. Bariumfluorid besitzt zwei Szintillationskomponenten (eine schnelle und eine langsame Komponente), so dass für die Fast-Slow-Koinzidenz lange Verzögerungskabel erforderlich sind. Bei LSO hingegen ist nur eine Szintillationskomponente vorhanden. Dadurch sind sowohl Zeit- als auch Energieinformationen in einem Signal vorhanden, was den Einsatz eines CFDD ermöglicht, der ein Verzögerungskabel überflüssig macht. Zum anderen hat LSO eine höhere Energieaufösung und eine höhere Ansprechwahrscheinlichkeit, wie in [VAL05] genauer nachzulesen ist. Die Kristalle besitzen eine kegelstumpfförmige Form, was ein näheres Zusammenrücken der Detektoren in Richtung Probe ermöglicht.

Wird ein  $\gamma$ -Quant durch einen Detektor detektiert, so wird das Signal als erstes durch einen TFA (Timing Filter Amplifier) verstärkt. Das verstärkte Signal wird geteilt und auf zwei CFDDs (Constant Fraction Differential Discriminator) gegeben. Dieser CFDD erzeugt aus dem Signal ein Zeit- und ein Energiesignal und leitet diese in den jeweiligen Kreis weiter. Die Energiesignale durchlaufen im CFDD einen SCA (Single Channel Analyzer), wo sie nach Energie als Start- oder Stopp-Signal selektiert werden.

Der Zeitkreis dient zur Erfassung der genauen Zeitdifferenz der Ereignisse. Alle Stopp-Zeitsignale und alle Start-Zeitsignale werden jeweils über ein OR-Gatter zusammengeführt. Das Signal vom Or(Start) läuft direkt auf den TAC (Time to Amplitude Converter) und startet diesen. Die Stopp-Signale werden verzögert, bevor sie auf den TAC treffen und diesen stoppen. Das TAC-Ausgangssignal ist nun proportional zur vergangenen Zeit zwischen der Detektion von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ . Diese Zeitinformation wird an den ADC (Analog to Digital Converter) weiter gegeben und digitalisiert.

Der Energiekreis ist zur Bestimmung der Energie der Ereignisse bestimmt. Die Energiesignale, die nach Durchlaufen der CFDDs nur noch aus Signalen mit entsprechender Start- oder Stopp- Energie bestehen, werden je nach Start oder Stopp auf eine Routingeinheit geführt, die bei einer auftretenden Koinzidenz den ADC freischaltet. Somit wird die dazugehörige Zeitmessung vom ADC an eine MCA-Karte (Multi Channel Analyzer) geleitet, die zusätzlich von der Routingeinheit Informationen über die Detektorkombination erhält und so die Ereignisse in die entsprechenden Spektren und Kanäle einordnen kann.

Unter Verwendung von  $^{100}\text{Pd}$  als Sonde ergeben sich einige Änderungen. Die Energien der Start- (75 keV) und Stopp-Quanten (84 keV) liegen so nah beieinander (Kapitel 2.2), dass sie von der Anlage nicht einzeln aufgelöst werden können. So wird ein detektiertes  $\gamma$  gleichzeitig als Start- und Stopp-Signal an die Routingeinheit weitergegeben, wo nun vier Signale in Koinzidenz anliegen. Die Routingeinheit deutet nur als wahre Koinzidenz, wenn genau zwei Ereignisse in Koinzidenz anliegen, was dazu führt, dass die Signale fälschlicherweise als zufällige Koinzidenzen verworfen werden. Um dies zu vermeiden, werden zwei Detektoren ausgewählt, die nur als Start-Detektor (grün und blau) fungieren und zwei, die nur als Stopp-Detektor (rot

und gelb) eingesetzt werden. Dies führt aber auch dazu, dass nur vier statt der zwölf Spektren genutzt werden (Spektrum: 2,4,6,8).

Da Start- und Stopp-Signal nicht unterschieden werden können, führt dies aber auch zu um den Zeitnullpunkt symmetrischen Spektren, wodurch schließlich doch acht Spektren zur Auswertung zur Verfügung stehen.

### 1.2.2 Magnettopf

In dieser Arbeit werden sowohl die elektrische Quadrupol- als auch die magnetische Dipolwechselwirkung untersucht. Da hier keine ferromagnetischen Proben verwendet werden, wird ein Magnetfeld am Sondenort durch ein externes Magnetfeld erzeugt.

Um ein homogenes Magnetfeld zu realisieren, wird hier ein Magnettopf verwendet. Dieser ist bereits vorhanden und besteht aus:

- zwei kleinen zylinderförmigen Permanent-Magneten mit einer Stärke  $B = 0,5 \text{ T}$
- einem Trovidur-Einsatz, der die Probe fixiert und die beiden Magnete auf einen Abstand von 6 mm hält
- einem dünnen äußeren Eisenmantel (Rumpf + 2 Deckel), der das Magnetfeld homogen von einem Magneten zum anderen leitet. Dies ist notwendig, da die Photomultiplier keinem Magnetfeld ausgesetzt werden dürfen.

Problem bei dem vorhandenen Magnettopf ist, dass die hier für die PAC verwendeten  $\gamma$ -Quanten mit 75 keV und 84 keV recht gering sind und daher durch den Eisenmantel absorbiert werden könnten. Für die Verwendung von  $^{100}\text{Pd}$  als Sonde müssen demnach einige Veränderungen vorgenommen werden.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung des Magnettopfes. Die Probe (rot) ist inmitten eines Magnetfeldes positioniert, das durch zylinderförmige Magnete (grün) erzeugt wird. Die Magnete und die Probe werden durch einen schwarzen Trovidur-Einsatz gehalten. Die kegelförmigen Aussparungen im Einsatz und im äußeren Mantel werden in Richtung der Detektoren orientiert. Das Magnetfeld ist somit senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet.

Es muss gewährleistet werden, dass die  $\gamma$ -Quanten von der Probe auf dem Weg zum Detektor keiner Absorption unterliegen. Es soll so wenig Material wie möglich entfernt werden, aber dennoch den kompletten Raumwinkel zu den Detektoren freigeben. Zusätzlich wurde der Hohlraum für die Proben im Trovidureinsatz auf die verwendete Probengeometrie optimiert und durch die Ausrichtung des Probenschlitzes eine Raghavan-Geometrie erstellt, was für monokristalline Proben wichtig ist.

Außerdem wurde am Boden des unteren Eisendeckels eine Schraubung angebracht, um den Magnettopf auf eine bereits vorhandene Halterung befestigen zu können. Um unterschiedlich starke Magnetfelder für die Untersuchungen einsetzen zu können, werden weitere Permanent-Magneten mit unterschiedlichen Stärken beschafft, die eine für den Magnettopf geeignete Geometrie besitzen. Dieser Magnettopf kann nun zwischen den Detektoren in den Versuchsaufbau eingebracht werden.

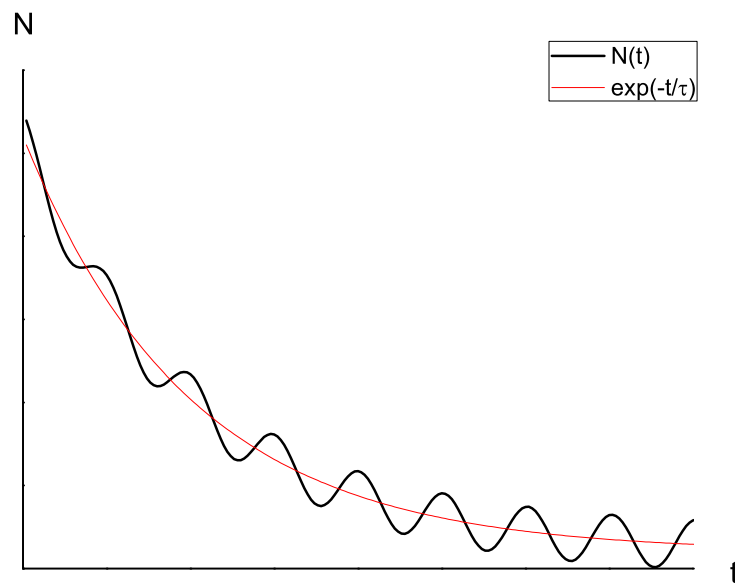
## 1.3 Datenanalyse

### 1.3.1 R-Wert

Für die Zählrate eines aufgenommenen Koinzidenzspektrums  $N(\vartheta, t)$  gilt:

$$N_{ij}(\vartheta, t) = N_0 e^{(-\frac{t}{\tau})} W(\vartheta, t) + U \quad (1.24)$$

$\vartheta$  ist der Winkel zwischen den beiden angesprochenen  $\gamma$ -Detektoren und  $t$  die Zeit, die zwischen der Detektion von Start- und Stop-Signal vergangen ist.



**Abbildung 1.9:** In dieser Simulation eines typischen PAC-Spektrums wird die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stopp-Signal gegen die Koinzidenzzählrate aufgetragen. Dieses Koinzidenzspektrum besteht aus einer Lebensdauerkurve des Zwischen-niveaus (rot) und einer Modulation der Koinzidenzzählrate mit einer Störfunktion.

Dieses Spektrum stellt die Lebensdauerkurve (Exponentialfunktion) des Zwischen-niveaus der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade dar, welche mit der gestörten Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vartheta, t)$  moduliert ist.  $U$  ist der Untergrund, der durch zufällige Koinzidenzen entstanden ist.  $N_0$  ist die Zählrate im Zeitnullpunkt.

Nach Korrektur des Untergrundes und unter Verwendung der genäherten Winkelkorrelationsfunktion für statisch und axialsymmetrisch orientierte Feldgradienten:

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} G_{22} P_2(\cos(\vartheta)) \quad (1.25)$$

folgt für das Koinzidenzspektrum:

$$N(\vartheta, t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} (1 + A_{22} G_{22} P_2(\cos(\vartheta))) \quad (1.26)$$

Durch Verrechnung der 90°- bzw. 180°-Spektren zum R-Wert

$$R(t) = 2 \frac{\overline{N}(180^\circ, t) - \overline{N}(90^\circ, t)}{\overline{N}(180^\circ, t) + 2\overline{N}(90^\circ, t)} \quad (1.27)$$

lässt sich die Zerfallskurve herausrechnen. Die Ansprechwahrscheinlichkeit und der Raumwinkel lassen sich eliminieren, wenn die geometrischen Mittel von  $\overline{N}(90^\circ, t)$  und  $\overline{N}(180^\circ, t)$  verwendet werden, wodurch ungenaue Zentrierung und unterschiedliche Absorption an Einfluss verlieren.

Für den R-Wert ergibt sich abschließend folgende Form:

$$R(t) = A_{22} G_{22}(t) \quad (1.28)$$

Somit haben wir einen Wert erhalten, der nur noch von der Anisotropie  $A_{22}$  und dem Störfaktor  $G_{22}(t)$  abhängt. Anhand des Störfaktors erhält man nun die gewünschten Informationen über die Wechselwirkung und kann somit Rückschlüsse auf die lokalen Felder ziehen. Untergrundkorrektur und R-Wert-Bildung werden mit dem Programm Showfit [RUS01] vorgenommen.

### Besonderheiten unter Verwendung der Sonde $^{100}\text{Pd}$

Bei der zuvor beschriebenen R-Wert-Bildung werden die in Abbildung 1.9 nach rechts abfallenden Spektren ausgewertet. So würden bei  $^{100}\text{Pd}$  nur die rechten Flanken der Spektren und somit nur vier der acht gewonnenen Spektren zur Auswertung genutzt werden.

Da bei Einsatz der hier verwendeten Sonde aber symmetrische Spektren gewonnen werden, bietet sich die Möglichkeit, auch die linken Flanken der Spektren zur Auswertung zu nutzen, um so eine doppelte Statistik zu gewinnen. Dies kann mit dem gewöhnlich verwendeten Programm nicht realisiert werden. Darum wird in dieser Arbeit auch auf das Programm SANDRA (Simply ANother Distinguished R-Value Application) zurückgegriffen. Dieses von P. Keßler entwickelte Programm ermöglicht es, jeweils beide Spektren zur R-Wert-Berechnung zu nutzen.



### 1.3.2 Auswertung der R-Wert-Spektren

In dem zu untersuchenden Festkörper sind die Sondenatome normalerweise an verschiedenen Plätzen und Umgebungen im Gitter eingebaut und somit unterschiedlichen Wechselwirkungen ausgesetzt. Dementsprechend setzt sich die Störfunktion  $G$  aus mehreren Anteilen  $G_i$  zusammen.

$$G(t) = \sum f_i G_i(t) \quad \sum f_i = 1 \quad (1.29)$$

Die Anpassung an die Messwerte wird durch das Fit-Programm Nightmare [NED07] vorgenommen. Hier können folgende Größen angepaßt werden:

- die Anteile  $f_i$ ,  
die den Anteil der Sondenatome darstellen, die sich in der Umgebung  $i$  befinden
- die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  und die Larmorfrequenz  $\omega_L$ ,  
aus denen man die Informationen über die Stärke der im Kristall wirkenden Felder gewinnen kann
- die Dämpfung  $\delta$ ,  
die durch Gitterverzerrungen und entfernte Defekte nicht einheitlicher EFGs hervorgerufen werden kann, ist ein Maß dafür, wie einheitlich die Sondenumgebung ist
- Asymmetrieparameter  $\eta$ ,  
Grad der Asymmetrie eines nicht axialsymmetrischen Feldgradienten
- Winkel  $\Theta$ ,  
den Winkel des EFG bezüglich des Startdetektors
- additive Konstante,  
durch die der Ausgleich einer Fehljustierung der Probe oder eine  $\gamma$ -Absorption innerhalb der Probe möglich ist
- multiplikative Konstante,  
durch die eine Korrektur vorgenommen werden kann, falls der Anisotropiekoeffizient nur ungenau bestimmt wurde

Der theoretische Anisotropiekoeffizient  $A_{ij}$  des Kernzerfalls gilt nur für punktförmige Detektoren. Dies ist bei realen Detektoren nicht der Fall. Der  $A_{ij}$  wird durch die räumliche Ausdehnung der Detektoren und durch den Abstand zwischen Probe und Detektor reduziert.

Eine entsprechende Korrektur wird mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation vorgenommen [KNI95].



# Kapitel 2

## Sonde

### 2.1 Anforderung an einen PAC-Sondenkern

Ein radioaktives Isotop sollte mehrere Voraussetzungen erfüllen, um sich als PAC-Sonde zu eignen:

- Der Zerfall muss über eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade stattfinden
- Die Lebensdauer des Zwischenniveaus sollte zum einen lang genug sein, um eine Wechselwirkung innerhalb der Zeitaufösung der Messapparatur zu ermöglichen, zum anderen aber nicht zu lang, um den durch zufällige Koinzidenzen entstandenen Untergrund gering zu halten.  
Typische Werte:  $t_{1/2} = \text{ns}-\mu\text{s}$
- Das elektrische Quadrupolmoment  $Q$  und das magnetische Kerndipolmoment  $\mu$  sollten groß genug sein, damit die zugehörige Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_Q$  und  $\omega_L$  innerhalb des durch die Lebensdauer des Zwischenzustands vorgegebenen Beobachtungszeitraums gut messbar ist. Zu groß sollten die Momente aber auch nicht sein, damit die Frequenzen von der Messapparatur noch aufgelöst werden können.  
Typische Werte:  $\omega = \text{Mrad/s}$  ,  $Q \geq 0,1 \text{ b}$  ,  $\mu \geq 1 \mu_K$
- Der Anisotropiekoeffizient  $A_{ij}$  der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade des Sondenkerns sollte möglichst groß sein, um eine gut beobachtbare Störfunktion zu erhalten.
- Die Energien der emittierten  $\gamma$ -Quanten sollte nicht zu gering sein, damit nicht zu viele  $\gamma$ -Quanten durch Absorption in der Probe selbst oder an Teilen des Messaufbaus verloren gehen.  
Typische Werte:  $E_\gamma > 30 \text{ keV}$
- Die Lebensdauer des Mutterisotops muss lang genug sein, damit nach Transport und Vorbereitungen noch genügend Aktivität übrig ist, um eine ausreichende Messzeit zu gewährleisten.  
Typische Werte:  $t_{1/2} = \text{h-d}$

## 2.2 Sondenkern $^{100}\text{Pd}$

In dieser Arbeit werden alle Untersuchungen mit der Sonde  $^{100}\text{Pd}$  vorgenommen. Sie zerfällt mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 3,63 \text{ d}$  zu 100% über Elektroneneinfang (EC) in angeregte Zustände des  $^{100}\text{Rh}$ .

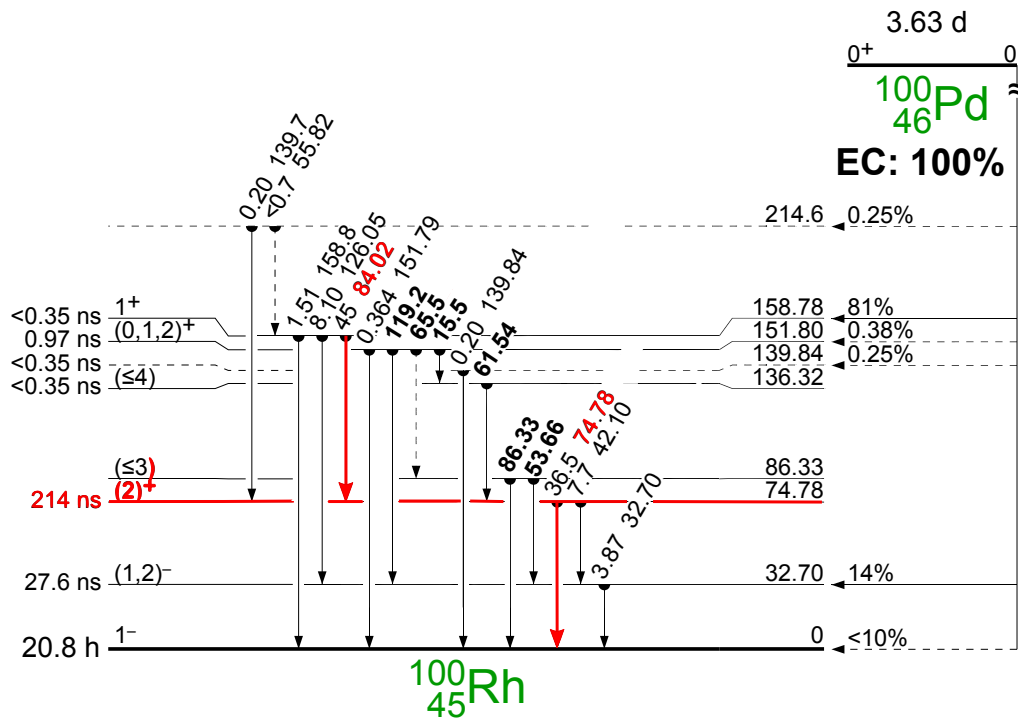
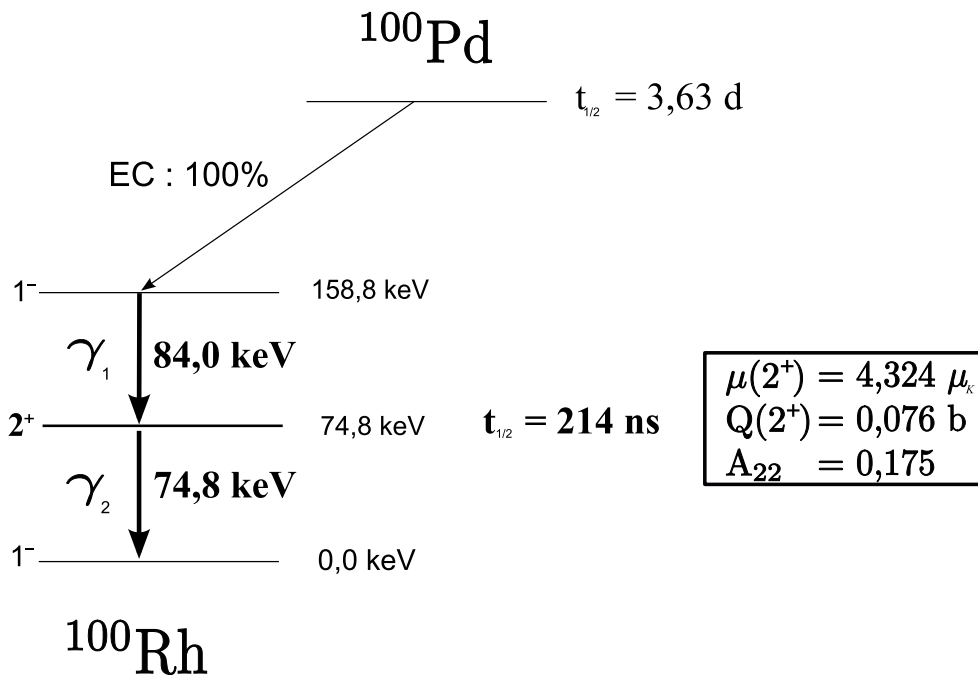


Abbildung 2.1: Zerfallsschema von  $^{100}\text{Pd}$ . Entnommen aus [TOI96]

Beim Übergang des Tochterkerns in den Grundzustand durchlaufen ca 36% der Zerfälle eine für die PAC gut geeignete Kaskade (Abbildung 2.2). Die Kaskade beginnt mit einem Übergang von einem 158,6 keV Niveau durch Aussenden eines  $\gamma$ -Quants ( $\gamma_1$ ) mit einer Energie von 84 keV in ein 74,8 keV Niveau. Dieses für die PAC relevante Zwischenniveau besitzt eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 214 \text{ ns}$  und einen ganzzahligen Spin  $I = 2$ . Schließlich geht der Zustand durch Emission eines zweiten  $\gamma$ -Quants ( $\gamma_2$ ) in den Grundzustand des  $^{100}\text{Rh}$  über.

Das Zwischenniveau der Kaskade besitzt ein großes magnetisches Moment von  $\mu = 4,324 \mu_K$ , ein kleines Quadrupolmoment  $Q = 0,076 \text{ barn}$  und einen positiven Anisotropiekoeffizienten von  $A_{22} = 0,175$  [SCH97].



**Abbildung 2.2:** Graphische Darstellung der verwendeten  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade. Das  $^{100}\text{Pd}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3,6 d über EC in einen angeregten Zustand des  $^{100}\text{Rh}$ . Dieser geht über eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade in den Grundzustand des  $^{100}\text{Rh}$  über.

Aufgrund des großen magnetischen Moments und eines kleinen Quadrupolmoments eignet sich die Sonde besonders gut zur Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen in Festkörpern.

$^{100}\text{Pd}$  weist aber auch einige Besonderheiten auf. Die Energien der  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Quanten sind niederenergetisch und liegen zu nah beieinander, um von der Anlage einzeln aufgelöst zu werden. Eine Unterscheidung von Start- und Stopp-Signal ist daher nicht möglich, was zu einem symmetrischen Zeitspektrum um  $t = 0$  führt. Des weiteren führt bei der Quadrupolwechselwirkung der ganzzahlige Spin bei nicht axialer Symmetrie ( $\eta \neq 0$ ) zu einem komplexen Spektrum, welches aus bis zu zehn Übergangsfrequenzen besteht.

Zu beachten ist außerdem, dass  $^{100}\text{Pd}$  nicht in einen stabilen Tochterkern übergeht, sondern zu einem Radioisotop  $^{100}\text{Rh}$  zerfällt, welches mit einer Halbwertszeit von 20,8 h über Aussendung hochenergetischer Strahlung in das stabile  $^{100}\text{Ru}$  zerfällt. Problematisch ist die Gewinnung des reinen Isotops. Es kann durch verschiedene Kernreaktionen erzeugt werden, die darauf folgende Separation, die für eine Implantation notwendig ist, erweist sich jedoch als schwierig.

## 2.3 Erzeugung und Einbau der Sonde

Um eine Probe mit der PAC untersuchen zu können, setzt dies die Existenz eines geeigneten Sondenkerns in der Probe voraus. Das Einbringen einer Sonde in den zu untersuchenden Festkörper kann auf verschiedene Arten erfolgen: durch Implantation, Diffusion oder durch Kernreaktionen.

Die Implantation bietet den Vorteil, Sonden in beliebige Festkörper einbringen zu können. Durch die Implantation entstehen jedoch Implantationsschäden, die mit der PAC-Methode direkt untersucht werden können.

Bei der Kernreaktion werden die Atome in der Probe selbst zu Sondenatomen umgewandelt, wodurch die Auswahl der Wirtsgitter stark eingeschränkt ist. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Sonden direkt in der Probe erzeugt und im Gitter eingebaut werden, wodurch ein weiterer Vorgang zum Einbringen der Sonden überflüssig wird.

### 2.3.1 Herstellung der Sonde $^{100}\text{Pd}$

Üblicherweise erfolgt die Erzeugung von  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden durch die Kernreaktionen  $^{103}\text{Rh}(p,4n)^{100}\text{Pd}$  und  $^{103}\text{Rh}(d,5n)^{100}\text{Pd}$ . Natürliches Rhodium besteht als eins von 22 existierenden Reinelementen zu 100% aus  $^{103}\text{Rh}$  und eignet sich dadurch besonders gut als Ausgangselement. So enthält stabiles Rhodium nur ein Isotop mit Masse 103, mit dem das Teilchen reagiert, wodurch radioaktive Nebenprodukte minimiert werden können. Durch die unterschiedliche Massenzahl des Ausgangsisotops und der Sonde wird die Separation vereinfacht.

Zur Erzeugung von  $^{100}\text{Pd}$  steht am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn das Bonner Isochron-Zyklotron zur Verfügung. Dieser Teilchenbeschleuniger bietet folgende beschleunigte Ionen [ZYK06]:

Ion	Ion	Energie [MeV]
<b>p</b>	$^1\text{H}^{1+}$	<b>7 - 14</b>
<b>d</b>	$^2\text{H}^{1+}$	<b>14 - 28</b>
3Helium	$^3\text{He}^{2+}$	21 - 42
<b><math>\alpha</math></b>	$^4\text{He}^{2+}$	<b>28 - 56</b>
Kohlenstoff	$^{12}\text{C}^{4+}$	81 - 84
Stickstoff	$^{14}\text{N}^{5+}$	94 - 110
Sauerstoff	$^{16}\text{O}^{6+}$	107 - 140

Für die oben genannten Kernreaktionen zur Erzeugung von  $^{100}\text{Pd}$  sind Teilchenenergien ( $E_p = 40$  MeV [HAA73] und  $E_d \geq 50$  MeV [SCH97]) notwendig, die am Bonner Zyklotron nicht zu realisieren sind. Es bietet sich jedoch die Möglichkeit,  $^{100}\text{Pd}$  über eine  $\alpha$ -Bestrahlung zu erzeugen, was zu Ruthenium als Ausgangselement führt.

### Kernreaktion

In dieser Arbeit fällt die Wahl der Kernreaktion zur Erzeugung der  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden auf



welche im Zuge dieser Arbeit auf Eignung für die Sondenproduktion untersucht wird.

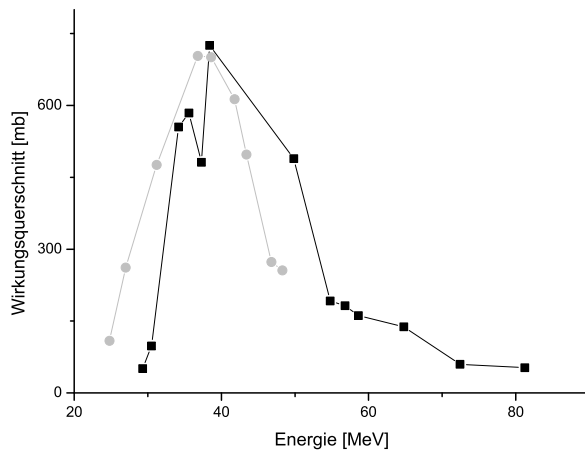
Der stabile  $^{99}\text{Ru}$ -Kern wird mit einem  $\alpha$ -Teilchen beschossen und fusioniert zu  $^{103}\text{Pd}$ . Der Kern befindet sich nun in einem angeregten Zustand mit geringer Bindungsenergie. Die anschließende Abdampfung von drei Neutronen, durch die der Kern in einen fester gebundenen  $^{100}\text{Pd}$ -Kern übergeht, setzt eine Mindestenergie des  $\alpha$ -Teilchens von 30 MeV voraus.

99Ag 124 s EC	100Ag 2,01min EC	101Ag 11,1 min EC	102Ag 12,9 min EC	103Ag 65,7 min EC	104Ag 69,2 min EC	105Ag 41,29 d EC	106Ag 23,96 min EC:99,5,β-:0,5	107Ag stabil 51,84%
98Pd 17,7 min EC	99Pd 21,4 min EC	100Pd 3,63 d EC	101Pd 8,47 h EC	102Pd stabil 1,02%	103Pd 16,99 d EC	104Pd stabil 11,14%	105Pd stabil 22,33%	106Pd stabil 27,33%
97Rh 30,7 min EC	98Rh 8,72 min EC	99Rh 16,2 d EC	100Rh 20,8 h EC	101Rh 3,11 d EC	102Rh 207 d EC:78%,β-:22%	103Rh stabil 100%	104Rh 42,3 s β-:99,5,EC:0,5	105Rh 35,36 h β-
96Ru stabil 5,54%	97Ru 2,9 d EC	98Ru stabil 1,87%	99Ru stabil 12,76%	100Ru stabil 12,60%	101Ru stabil 17,06%	102Ru stabil 31,55%	103Ru 39,26 d β-	104Ru stabil 18,62
95Tc 20 h EC	96Tc 4,28 d EC	97Tc 4,21E+6 y EC	98Tc 4,2E+6 y β-	99Tc 2,11E+5 Y β-	100Tc 15,46 s β-	101Tc 14,22 min β-	102Tc 5,28 s β-	103Tc 54,2s β-

**Abbildung 2.3:** Die Kernreaktion zur Herstellung von  $^{100}\text{Pd}$  ist anhand eines Auszugs einer Isotopentabelle veranschaulicht. Die Farbcodierung entspricht der Lebensdauer des Isotops, wobei ein heller Farbton mit einer kurzen Lebensdauer korrespondiert und eine dunkle Farbnuance auf eine längere Lebensdauer hindeutet. Die stabilen Isotope sind in schwarz dargestellt. Die Daten sind [KAR06] entnommen.

### Experimentelle Umsetzung

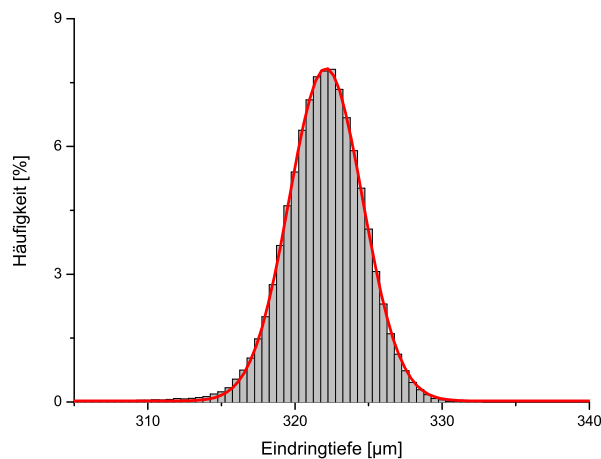
Als Quelle für das  $^{99}\text{Ru}$  dient natürliches Ruthenium, welches zu 12,76% aus dem gewünschten Isotop besteht. Das natürliche Ruthenium wird mit  $\alpha$ -Teilchen bestrahlt. Als Energie wird  $E = 50$  MeV gewählt, was in Abbildung 2.4 veranschaulicht wird. Dort ist der Wirkungsquerschnitt der vergleichbaren  $^{103}\text{Rh}(\alpha,3n)^{104}\text{Ag}$ -Reaktion gegen die Energie der  $\alpha$ -Teilchen aufgetragen (ein Wirkungsquerschnitt der  $^{99}\text{Rh}(\alpha,3n)^{100}\text{Pd}$ -Reaktion steht nicht zur Verfügung). In grau sind die Messwerte von [Oza80] aufgetragen. Der schwarze Graph basiert auf den Werten von [New81].



**Abbildung 2.4:** Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion  $^{103}\text{Rh}(\alpha,3n)^{104}\text{Ag}$ . Der graue Graph basiert auf den Messwerten von [OZA80], der schwarze auf denen von [NEW81]. Die Mindestenergie für eine solche Reaktion beträgt  $E_{min} \approx 30$  MeV. Der maximale Wirkungsquerschnitt liegt bei  $E_{max} \approx 40$  MeV.

Der maximale Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion liegt bei einer Energie von etwa  $E = 40$  MeV. Mit einer Wahl von  $E = 50$  MeV ist der vollständige Peak des Wirkungsquerschnitts abgedeckt, da die  $\alpha$ -Teilchen durch Streuprozesse in der Probe Energie verlieren, wodurch nicht immer die gesamte Energie zur Produktion beiträgt.

Die Eindringtiefe der  $\alpha$ -Strahlung in die Probe kann mit dem Monte-Carlo-Simulationsprogramm SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) berechnet werden.



**Abbildung 2.5:** Die Abbildung zeigt ein mit SRIM simuliertes Reichweitenprofil für ein 2-Schichtsystem aus  $30 \mu\text{m}$  dickem Aluminium mit darauf folgendem Ruthenium. Es wird eine Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen einer Energie von  $E = 50$  MeV simuliert.

In der Simulation muss berücksichtigt werden, dass sich die Probe während der Bestrahlung in einer  $30 \mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie befindet. Es wird ein 2-Schichtsystem aus Aluminium und dem darauf folgenden Ruthenium simuliert. Unter diesen Bedingungen folgt eine mittlere Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen in die Rutheniumprobe von  $\bar{d} = 292 \mu\text{m}$ .



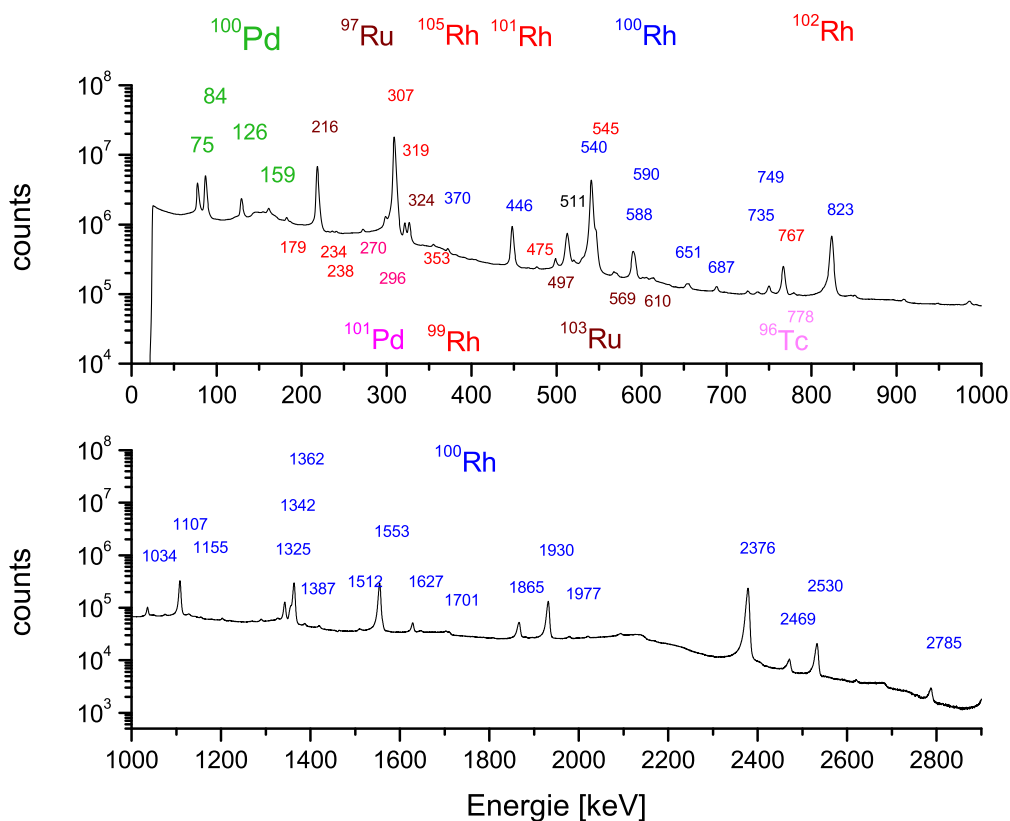
### Reaktionsprodukte der $\alpha$ -Bestrahlung

Natürliches Ruthenium besteht aus mehreren Isotopen, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Isotop	$^{96}\text{Ru}$	$^{98}\text{Ru}$	$^{99}\text{Ru}$	$^{100}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}$	$^{102}\text{Ru}$	$^{104}\text{Ru}$
Häufigkeit[%]	5,54	1,87	<b>12,76</b>	12,60	17,06	31,55	18,62

**Tabelle 2.1:** Isotopenverhältnis natürlichen Rutheniums [KAR06]

Aus diesen Isotopen können bei der  $\alpha$ -Bestrahlung durch  $(\alpha,n)$ ,  $(\alpha,p)$ ... $(\alpha,3n)$ ,  $(\alpha,3p)$ -Reaktionen andere Isotope (radioaktiv oder stabil) erzeugt werden. Diese Vielzahl an radioaktiven Isotopen, die als Nebenprodukte der Bestrahlung entstanden sind, trägt zur Aktivität bei und führt so zu folgendem in Abbildung 2.6 dargestellten Energiespektrum der Probe.



**Abbildung 2.6:** Energiespektrum der Ru-Probe zwei Tage nach  $\alpha$ -Bestrahlung. Im Spektrum sind eindeutig die charakteristischen Linien des gewünschten  $^{100}\text{Pd}$  zu identifizieren. Der Großteil der Strahlung oberhalb einer Energie von 1000 keV ist auf dessen Tochterisotop  $^{100}\text{Rh}$  zurückzuführen. Die restliche Strahlung lässt auf eine Reihe anderer radioaktiver Isotope schließen, die als Nebenprodukte der  $\alpha$ -Bestrahlung entstanden sind.

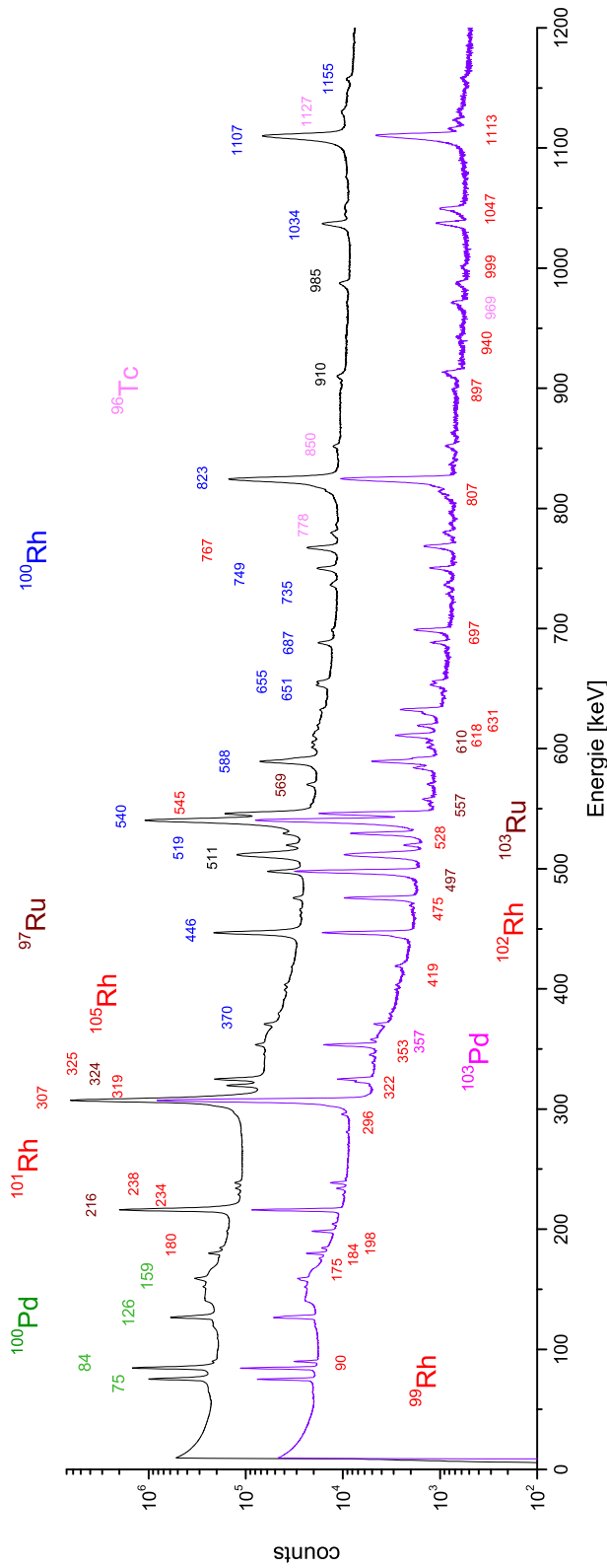
Im Energiespektrum, das zwei Tage nach  $\alpha$ -Bestrahlung aufgenommen wird, sind bei niedrigen Energien zwischen 70-160 keV die charakteristischen Linien des gewünschten  $^{100}\text{Pd}$  zu erkennen. In diesem Energiebereich ist es das einzige zu diesem Zeitpunkt nachzuweisende Isotop. Dies ist sehr erfreulich, da später bei der Einstellung der Energiefenster scheinbar keine charakteristische Strahlung anderer Isotope in diesem Bereich vorhanden sein wird.  $^{100}\text{Pd}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3,6 d zu  $^{100}\text{Rh}$ . Dieses Tochterisotop ist selbst auch radioaktiv und zerfällt über EC mit einer Halbwertszeit von 20,8 h in das stabile  $^{100}\text{Ru}$ -Isotop. Die ausgesandte Strahlung ist im Vergleich zur Strahlung des Sondenisotops hochenergetisch. Der Großteil der Strahlung über 500 keV (und oberhalb von 1000 keV fast vollständig) lässt sich auf dieses Zerfallsprodukt zurückführen. Die restliche Strahlung lässt sich mit ein paar anderen Radioisotopen assoziieren (siehe Tabelle 2.3). Aussagen über kurzlebige oder stabile Nebenprodukte, die bei der Bestrahlung entstanden sind, können hier nicht getroffen werden.

Im Energiespektrum ist neben den charakteristischen Linien auch ein kontinuierlicher Untergrund zu erkennen. Dieser ist auf Comptonstreuung zurückzuführen und entsteht durch in Materie gestreute  $\gamma$ -Quanten, die einen Teil ihrer Energie in Form von kinetischer Energie an die Kristallatome des Detektormaterials abgeben. Durch die Winkelabhängigkeit des Energieübertrags entstehen neben dem Comptonuntergrund in den Energiespektren charakteristische Compton-Kanten. Dieser Effekt nimmt zu niedrigeren Energien hin zu. Zudem muss berücksichtigt werden, dass mit zunehmender Energie die Nachweiswahrscheinlichkeit des Germaniumdetektors abnimmt.

Die Probe wird nach der Bestrahlung circa vier Tage abklingen gelassen, damit alle kurzlebigen Isotope verschwunden sind und nicht unnötig zur Strahlung beitragen. Dies kann vorgenommen werden, da  $^{100}\text{Pd}$  eine Halbwertszeit von 3,6 Tagen besitzt und der Vorteil in diesem Fall überwiegt.

Um beurteilen zu können, welchen Anteil die Nebenprodukte und die Strahlung des Zerfallsprodukts von  $^{100}\text{Pd}$  ( $^{100}\text{Rh}$ ) an der gesamten Strahlung während der PAC-Messungen ausmachen, werden am fünften Tag nach Ende der Bestrahlung, was dem Anfang einer typischen PAC-Messung entspricht, und am 21. Tag Energiespektren aufgenommen. Sie werden zu Vergleichszwecken in eine Graphik (Abbildung 2.7) aufgetragen. Außerdem können anhand dessen die Halbwertszeiten der radioaktiven Isotope besser eingeschätzt werden, die dann bei der Identifikation der dazu gehörigen Isotope hilfreich sind. In diesem Fall wird die Energie nur bis zu 1200 keV betrachtet, da oberhalb dieser Energie die Strahlung fast ausschließlich aus der des  $^{100}\text{Rh}$  besteht.

Nach einer Abklingzeit von vier Tagen sind im wesentlichen nur noch  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{100}\text{Rh}$ ,  $^{101}\text{Rh}$  und  $^{97}\text{Ru}$  im Spektrum zu beobachten. Im Vergleich der beiden Energiespektren fällt auf, dass wie erwartet nach 21 Tagen langlebige Isotope zum Vorschein kommen, die zuvor noch von der Strahlung kurzlebigerer Isotope und deren Comp-



**Abbildung 2.7:** In der Graphik sind zwei Energiespektren der selben Ru-Metall-Probe dargestellt. Das schwarze Energiespektrum wurde fünf Tage nach  $\alpha$ -Bestrahlung gemessen. Das Energiespektrum, das 21 Tage nach Bestrahlung aufgenommen wurde, ist violett eingefärbt. Diese gewählten Tage entsprechen ungefähr Anfang und Ende einer PAC-Messung. Nach einer Abklingzeit von vier Tagen sind im wesentlichen nur noch  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{100}\text{Rh}$ ,  $^{101}\text{Rh}$  und  $^{97}\text{Ru}$  im Energiespektrum zu beobachten. Im Vergleich beider Spektren fällt auf, dass nach 21 Tagen die charakteristischen Linien langlebiger Isotope ( $^{99}\text{Rh}$ ,  $^{102}\text{Rh}$  und  $^{103}\text{Ru}$ ) sichtbar werden, die bei der Messung am fünften Tag größtenteils durch die Strahlung von Radioisotopen mit kürzeren Halbwertszeiten und Comptonuntergrund überlagert waren. Von Bedeutung ist vor allem, dass im Energiebereich der Strahlung des  $^{100}\text{Pd}$  (auf den die Energiefenster für die PAC-Messungen eingestellt werden), welches am fünften Tag frei von anderer charakteristischer Strahlung zu sein scheint, am 21. Tag eine charakteristische Linie (90 keV) des  $^{99}\text{Rh}$  sichtbar wird. Die den Energielinien zugeordneten Isotope sind in Tabelle 2.3 aufgelistet, und der Strahlungsanteil der Isotope, die den größten Beitrag zur Strahlung leisten, ist in Tabelle 2.2 zu finden.

tonuntergrund überlagert waren. So fällt auch auf, dass im Energiebereich des  $^{100}\text{Pd}$  eine charakteristische Linie (90 keV) des  $^{99}\text{Rh}$  ( $t_{1/2} = 16,1$  d) auftaucht und bei den Messungen zur Strahlung im eingestellten Energiefenster der Anlage beiträgt und so den Untergrund erhöht. Isotope mit geringer Halbwertszeit wie  $^{105}\text{Rh}$  (319 keV,  $t_{1/2} = 35$  h) sind im Energiespektrum nicht mehr aufzufinden. Dass  $^{100}\text{Rh}$  trotz einer Halbwertszeit von 20,8 h noch zur Strahlung beiträgt, ist darin begründet, dass es als Tochterisotop des  $^{100}\text{Pd}$  immer wieder neu produziert wird.

Alle in Abbildung 2.6 und 2.7 identifizierten Energien mit deren zugeordneten Isotopen, Zerfallsmodus und Halbwertszeiten sind im Anhang in Tabelle 2.3 aufgelistet. Aus diesen Messungen wird der Anteil der einzelnen Isotope an der gesamten Bestrahlung abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zu sehen.

Isotop	5.Tag	21.Tag
$^{100}\text{Pd}$	13(2)%	10(2)%
$^{100}\text{Rh}$	26(4)%	12(2)%
$^{101}\text{Rh}$	46(7)%	69(9)%

**Tabelle 2.2:** Prozentualer Anteil der Isotope (mit den intensivsten Linien) an der Gesamtstrahlung. Berechnet aus den in Abbildung 2.7 dargestellten Spektren.

Es fällt auf, dass  $^{100}\text{Pd}$  während der ganzen Messdauer einen annäherungsweise gleichbleibenden Anteil an der Gesamtstrahlung besitzt. Der Anteil des  $^{100}\text{Rh}$  nimmt über die Zeit wie erwartet bis auf einen dem  $^{100}\text{Pd}$  vergleichbaren Anteil ab. Daraus lässt sich schließen, dass dieses Isotop anfangs sowohl als Nebenprodukt der  $\alpha$ -Bestrahlung als auch als Zerfallsprodukt erzeugt wurde, wohingegen es nach mehreren Tagen durch seine geringe Halbwertszeit nur noch als Zerfallsprodukt zur Strahlung beiträgt. Der hohe Anteil des  $^{101}\text{Rh}$  ist darin begründet, dass dieses Isotop bei der  $\alpha$ -Bestrahlung, aber vermutlich größtenteils als Zerfallsprodukt des kurzlebigen  $^{101}\text{Pd}$  entsteht, welches durch zahlreiche Kernreaktionen erzeugt werden kann. Der Strahlungsanteil des  $^{101}\text{Rh}$  nimmt aufgrund der höheren Halbwertszeit von 4,34 d mit zunehmender Messzeit zu.

Während der Messungen stammt ungefähr 10% der gesamten Strahlung aus  $^{100}\text{Pd}$ -Zerfällen, von denen ungefähr 75% auf der Kaskade zugehörig sind. Den gleichen Prozentsatz macht das Zerfallsprodukt des erwünschten Isotops an der Strahlung aus. Auch wenn ungefähr 20% der Strahlung ursprünglich aus dem  $^{100}\text{Pd}$ -Zerfall stammen, so sind doch nur 7 % der gesamten Strahlung der benötigten Kaskade zugehörig und so für eine PAC-Messung zu verwenden.

Isotop	$\gamma$ -Energie [keV]	Halbwertszeit	Tochternuklid	Zerfallsmodus
$^{100}_{46}\text{Pd}$	75, 84, 126, 152, 159	3,63 d	$^{100}_{45}\text{Rh}$	EC = 100%
$^{100}_{45}\text{Rh}$	302, 370, 446, 519, 540, 588, 591, 605, 651, 655, 687, 735, 749, 817, 823, 1034, 1107, 1155, 1326, 1342, 1362, 1387, 1512, 1553, 1628, 1701, 1865, 1930, 1977, 2376, 2469, 2530, 2785	20,8 h	$^{100}_{44}\text{Ru}$ (stabil)	EC = 100%
$^{97}_{44}\text{Ru}$	216, 324, 569	2,9 d	$^{97}_{43}\text{Tc}$	EC = 100%
$^{101}_{46}\text{Pd}$	270, 296, 566, 590, 724	8,47 h	$^{101}_{45}\text{Rh}$	EC = 100%
$^{101}_{45}\text{Rh}$	180, 184, 198, 234, 238, 307, 419, 545	4,34 d	$^{101}_{44}\text{Ru}$ (stabil)	EC = 100%
$^{99}_{45}\text{Rh}$	90, 175, 296, 322, 353, 443, 528, 618, 807, 897, 940, 999	16,1 d	$^{99}_{44}\text{Ru}$ (stabil)	$\beta^+$ = 100%
$^{103}_{46}\text{Pd}$	295, 357, 497	16,99 d	$^{103}_{45}\text{Rh}$ (stabil)	$\beta^-$ = 100%
$^{103}_{44}\text{Ru}$	444, 497, 557, 610	39,26 d	$^{103}_{45}\text{Rh}$ (stabil)	$\beta^-$ = 100%
$^{102}_{45}\text{Rh}$	475, 631, 697, 767, 1047, 1103, 1113	2,9 y	$^{102}_{44}\text{Ru}$ (stabil)	EC = 99,77%
$^{105}_{45}\text{Rh}$	306, 319	35,36 h	$^{105}_{46}\text{Pd}$ (stabil)	$\beta^-$ = 100%
$^{96}_{43}\text{Tc}$	778, 813, 850, 1127	4,28 d	$^{96}_{42}\text{Mo}$ (stabil)	EC = 100%

**Tabelle 2.3:** Erzeugte Isotope, deren Zerfallsstrahlung im Energiespektrum in Abbildung 2.6 und 2.7 gefunden wurde. [TOI96]

Die verbleibenden 90% der Strahlung (80% Nebenprodukte der  $\alpha$ -Bestrahlung + 10%  $^{100}\text{Pd}$ -Zerfallsprodukt) erhöhen durch zufällige Koinzidenzen (besonders durch den auf diese Strahlung zurückzuführenden Comptonuntergrund) den Untergrund der PAC-Messung und steigern zusätzlich die Totzeit der Detektoren, die Zeitspanne nach einer Detektion, in welcher der Detektor für einen weiteren Nachweis eines Quants noch nicht bereit ist. Aus diesem Grund lässt sich die Koinzidenzzählrate nicht beliebig erhöhen, denn mit der Erhöhung der Aktivität nimmt auch die Strahlung der Neben- und Zerfallsprodukte und damit die Totzeit der Detektoren zu. Die erreichbare Koinzidenzzählrate liegt im Vergleich zu einer Koinzidenzzählrate einer Probe mit implantierten Sonden daher deutlich niedriger. Bei einer Implantation können zwar die Nebenprodukte vermieden werden (80% der Strahlung), die Strahlung des Tochterkerns  $^{100}\text{Rh}$  (10%) ist jedoch auch hier vorhanden.

Man könnte sich jedoch die Tatsache zunutze machen, dass die Energie der für die PAC-Messung verwendeten  $\gamma$ -Quanten in einem Bereich fast frei von anderer charakteristischer Strahlung liegt, da die Zerfallsstrahlung der Nebenprodukte höhere Energien aufweist. So könnte durch einen dünneren Szintillationskristall der Detektor nur sensitiv für den gewünschten Energiebereich gemacht werden. Die Strahlung der Nebenprodukte würde nicht mehr zur Totzeit beitragen, was eine höhere Aktivität der Sonde und eine höhere Zählrate ermöglichen würde.

### 2.3.2 Implantation

Bei der Ionenimplantation werden Fremdatome in ein Wirtsmaterial eingebracht, wodurch sich die Materialeigenschaften des Grundmaterials ändern lassen. Eine wichtige Anwendung besitzt die Ionenimplantation in der Halbleitertechnik. Dort wird sie zur Dotierung von Halbleitern verwendet, wo sie hauptsächlich zur Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit in mikroelektronischen Bauelementen eingesetzt wird.

Neben Vorteilen wie großer Homogenität und Reproduzierbarkeit hat die Ionenimplantation aber auch Nachteile. Beim Eindringen der Fremdatome in den Kristall schlagen diese durch Energieübertrag Gitteratome aus der Kristallstruktur. Diese Gitterdefekte zu untersuchen, ist ein wichtiger Forschungsbereich für die PAC-Methode.

#### Prinzip der Ionenimplantation

In dieser Arbeit werden die Implantationen am Bonner Isotopenseparator durchgeführt (siehe Abbildung 2.8).

Die Erzeugung der Ionen erfolgt in einer Ionenquelle, in der die Atome aus geeignetem Quellenmaterial ausgedampft und durch Elektronenstoß ionisiert werden.

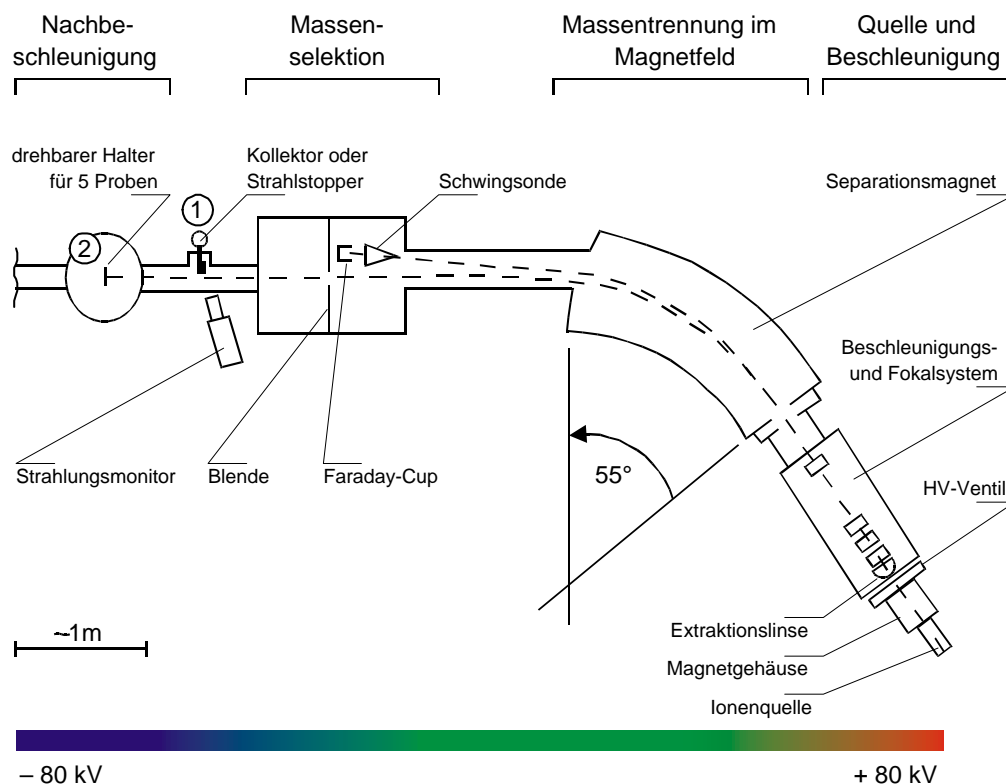
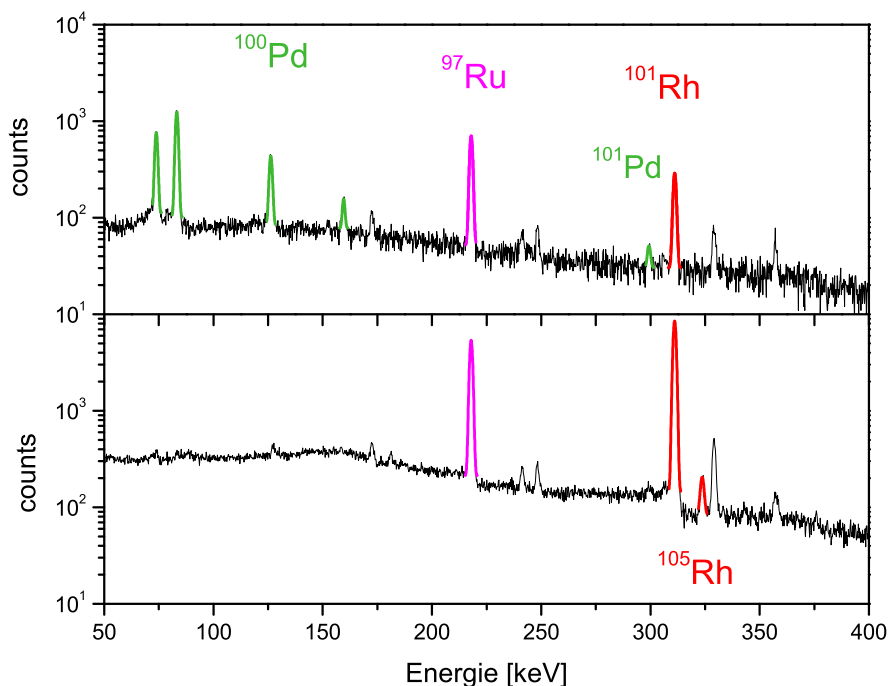


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des Bonner-Isotopenseparators [NED07]

Die darauf folgende Extraktion findet durch eine angelegte Hochspannung statt, welche die Teilchen mit 80 keV in Richtung der Separationsmagneten beschleunigt. Durch das Magnetfeld werden die Ionen nach ihrer Masse getrennt. Eine dahinter liegende Blende separiert die Teilchen unerwünschter Isotopenmasse. Dies kann durch Element- und Isotop-spezifische Intensitätsmaxima an der Blende nachgewiesen werden. Die Isotope erwünschter Masse werden durch einen Blendenschlitz durchgelassen und treffen mit einer maximalen Energie von  $E = 80$  keV am Implantationsplatz ① auf die Probe. Zur Erlangung einer höheren Implantationsenergie können die Isotope durch eine Nachbeschleunigung auf 160 keV beschleunigt und an Platz ② in die Probe eingebracht werden. An diesem Platz können fünf Proben gleichzeitig eingebaut und nacheinander bestrahlt werden.

### Quellenmaterial

Bei einer thermischen Behandlung einer aktivierten  $\text{RuO}_2$ -Probe fiel auf, dass Pd innerhalb von zwölf Stunden bei einer Temperatur von  $1370^\circ\text{C}$  vollständig ausdampft, der Großteil der anderen Isotope jedoch weiterhin in der Probe verbleibt.



**Abbildung 2.9:** Energiespektren einer  $\text{RuO}_2$ -Probe, die für zwölf Stunden bei  $1370^\circ\text{C}$  geheizt wurde. In der oberen Abbildung ist das Energiespektrum der ausgedampften Isotope dargestellt. Das Energiespektrum der Probe nach dem Heizvorgang ist in der unteren Abbildung zu sehen. Es ist sehr gut zu erkennen, dass das Pd vollständig und nur ein Bruchteil der anderen Isotope ausgedampft ist.



In Abbildung 2.9 sind die nach dem Heizvorgang aufgenommenen Energiespektren dargestellt. Die obere Graphik zeigt das Energiespektrum der im kalten Bereich des Ofens kondensierten Isotope. Im unteren Spektrum ist das Energiespektrum der thermisch behandelten Probe dargestellt. Es wird nur der relevante Energiebereich bis zu 400 keV gezeigt, in dem ausreichend aussagekräftige Isotope zu erkennen sind. Im oberen Energiespektrum sind eindeutig die Linien des  $^{100}\text{Pd}$  und  $^{101}\text{Pd}$  zu erkennen, die im unteren Spektrum gänzlich fehlen. Des Weiteren kann im oberen Energiespektrum eine Linie mit dem  $^{101}\text{Rh}$ -Isotop assoziiert werden. Wie in Abbildung 2.7 ersichtlich ist, sollte bei einer nicht behandelten aktivierten Probe am fünften Tag nach Bestrahlung das Verhältnis der Intensitäten der 84 keV Linie von  $^{100}\text{Pd}$  zu der 307 keV Linie des  $^{101}\text{Rh}$  ungefähr 1:7 sein. In dem ausgedampften Spektrum ist aber ein Verhältnis von 4:1 zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass Rhodium bei diesen Temperaturen nicht im gleichen Maße ausdampft wie Palladium. Weiterhin ist im unteren Energiespektrum zu erkennen, dass ein Großteil des  $^{101}\text{Rh}$  in der Probe verblieben ist. Zudem ist im unteren Spektrum eine Linie zu identifizieren, die auf das  $^{105}\text{Rh}$  hindeutet, welches im oberen Spektrum überhaupt nicht vertreten zu sein scheint. Das gleiche Verhalten ist auch bei Ruthenium zu beobachten. Vergleicht man die unterschiedlichen Temperaturen von Pd ( $T = 1400\text{ °C}$ ), Rh ( $T = 1950\text{ °C}$ ) und Ru ( $T = 2230\text{ °C}$ ), bei denen die Elemente einen Dampfdruck von 0,13 Pa aufweisen [DAN67], so bestätigt dies, dass Pd wesentlich früher ausdampft als Rh und Ru. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke ist es also gelungen, Palladium aus der Probe auszudampfen.

Diese Beobachtung gab Anlass, diesen Vorgang mit aktiviertem  $\text{RuO}_2$  für die Separation in der Ionenquelle zu nutzen. Diese Separation der Elemente vor der Massenseparation ist notwendig, da es bei der Massenseparation nicht möglich ist, das in der Probe vorhandene  $^{100}\text{Rh}$  von  $^{100}\text{Pd}$  zu trennen.

Für diese Separation aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke werden in der Ionenquelle Temperaturen benötigt, die den Einsatz einer Hochtemperatur-Ionenquelle erfordert. Mit der gewöhnlich am Bonner Isotopenseparator verwendete Nielsen-Quelle, mit der seit Jahren erfolgreiche Implantationen von Indium durchgeführt werden, können so hohe Temperaturen nicht erzeugt werden. Aus diesem Grund wird für diesen Vorgang die Sidenius-Quelle eingesetzt.

### Herstellung des Quellenmaterials

$\text{RuO}_2$  wird zu einer Pille gepresst. Da die Pille sehr porös ist und beim Ausbau aus der Presse wieder in Einzelteile zerfällt, lassen sich nur Pillenbruchstücke gewinnen. Auf diese Weise werden Proben mit einer Masse von  $m = 0,02\text{ g}$  gewonnen. Die Erzeugung der Sonde findet, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, durch eine  $^{99}\text{Ru}(\alpha,3n)^{100}\text{Pd}$  statt. In diesem Fall wird Rutheniumdioxid aufgrund der zuvor gewonnenen Erkenntnisse als Ausgangsmaterial eingesetzt.

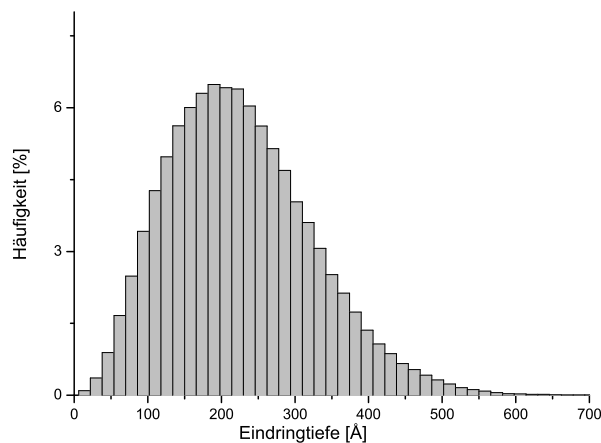
Bei der  $\alpha$ -Bestrahlung wird ein Strom von  $I = 800\text{ nA}$  und eine Strahlzeit von  $t = 36\text{ h}$  gewählt. Auch hier werden wieder durch die Bestrahlung weitere

unerwünschte Isotope erzeugt. Durch den vorhandenen Sauerstoff entstehen kurzlebige Isotope, die durch ihre deutlich unterschiedliche Masse zu  $^{100}\text{Pd}$  bei der Separation jedoch keine Rolle spielen.

### Implantationsvorgang

Die zuvor bestrahlte  $\text{RuO}_2$ -Probe dient nun im Isotopenseparator als Lieferant für das benötigte  $^{100}\text{Pd}$ . Durch Ausdampfen bei geeigneter Temperatur findet in der Ionenquelle eine Separation des Palladiums von Ruthenium und Rhodium statt. Eine darauf folgende Massenseparation der Isotope mit  $A = 100$  von den Isotopen mit  $A \neq 100$  trennt das  $^{100}\text{Pd}$  von den restlichen Isotopen. Anschließend wird das separierte Isotop direkt in den zu untersuchenden Festkörper implantiert.

Die Implantation findet am Bonner Isotopenseparator an Platz ① mit einer maximalen Einschussenergie von  $E = 80 \text{ keV}$  senkrecht zur Probenoberfläche statt. Informationen über die Eindringtiefe der implantierten Sonden können wie bereits für die  $\alpha$ -Bestrahlung mit dem Simulationsprogramm SRIM gewonnen werden.



**Abbildung 2.10:** Simulation eines Implantationsprofils von Pd in Zink mit einer Einschussenergie von  $E = 80 \text{ keV}$

Anhand dieser Simulation ergibt sich eine mittlere Eindringtiefe von  $\bar{d} = 218 \text{ Å}$  und einer Standardabweichung des Implantationspeaks von  $98 \text{ Å}$ .

# Kapitel 3

## Probenpräparation

In dieser Arbeit werden verschiedene Wirtsgitter und Probenpräparationen verwendet, um die gewählte Methode der Sondenherstellung und unterschiedliche Einbaumöglichkeiten der Sonde in das Wirtsgitter zu testen.

Für einen besseren Überblick werden hier vorab in Kurzform die unterschiedlichen Herstellungen der Proben in Tabelle 3.1 zusammengefasst und knapp beschrieben.

Wirtskristall	Quellenmaterial	Einbau der Sonde durch
Ru	Ru	Kernreaktion
RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	Kernreaktion
RuGa <sub>3</sub>	Ru	Kristallisation
Zn	RuO <sub>2</sub>	Implantation

**Tabelle 3.1:** Überblick der genutzten Probenpräparationen

Bei Ru und RuO<sub>2</sub> werden die Sondenatome durch die gewählte Kernreaktion aus den Gitteratomen in der Probe selbst erzeugt.

Zur Herstellung der RuGa<sub>3</sub>-Probe wird zunächst die Sondenherstellung wie zuvor vorgenommen, indem eine Rutheniumprobe aktiviert wird. Der Einbau der Sonden in das Gitter findet jedoch bei einer nachfolgenden Synthese durch Kristallisation statt. Abschließend wird eine Zinkfolie verwendet, bei der Implantationsversuche vorgenommen werden.

## 3.1 Ruthenium

### 3.1.1 Wirtsmaterial

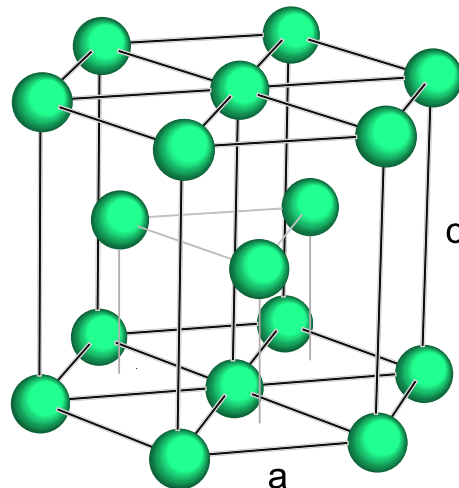
Da bei der Verwendung von  $^{100}\text{Pd}$  als Sonde die Separation des  $^{100}\text{Pd}$  von den anderen Isotopen in Bonn schwierig ist, wird hier ein Wirtsmaterial verwendet, in welchem sich durch Kernreaktionen  $^{100}\text{Pd}$  direkt erzeugen lässt und so eine Separation und Implantation vorerst umgangen werden kann. Dadurch fällt die Wahl auf natürliches Ruthenium, aus welchem über die Reaktion  $(\alpha,3n)$   $^{100}\text{Pd}$  direkt in der Probe erzeugt werden kann. Von Vorteil ist zudem die hexagonale Kristallstruktur (Abbildung 3.1), die es der PAC ermöglicht, den auf die elektrische Ladung der umgebenden Gitteratome zurückzuführenden elektrischen Feldgradienten zu messen. Wie in Kapitel 1.1.2 näher erläutert, führt eine hoch symmetrische Kristallstruktur zu einem EFG von Null am Ort der Sonde. Dies gilt auch für hexagonale Strukturen, die ein ideales Verhältnis der Gitterkonstanten aufweisen.

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{ideal} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63 \quad \left(\frac{c}{a}\right)_{\text{Ru}} = \frac{4,28}{2,71} = 1,58 \quad (3.1)$$

[KOP04],[STR57]. Ruthenium weicht von diesem idealen Wert nur leicht ab, wodurch ein nur schwacher Feldgradient erwartet wird.

### Eigenschaften

Ruthenium mit der Ordnungszahl  $Z = 44$  ist ein Übergangsmetall der Platingruppe, welches mit einem Massenanteil von 0,02 ppm [BIN99] an der Erdhülle als eines der seltensten Elemente die 71. Stelle in der Elementhäufigkeit der Erde einnimmt. Es



**Abbildung 3.1:** Hexagonale Kristallstruktur von Ruthenium mit den Gitterparametern  $a = 2,71 \text{ \AA}$  und  $c = 4,28 \text{ \AA}$  [STR57]. Die Atomgröße ist zur besseren Übersicht proportional verkleinert dargestellt.

besitzt eine Dichte von  $\rho = 12,41 \text{ g/cm}^3$ , einen Schmelzpunkt von  $T_M = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt bei  $T_B = 3900 \text{ }^\circ\text{C}$  [DTV00]. Ruthenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung, wie sie Abbildung 3.1 zeigt. In Kontakt mit Säuren ist Ruthenium unterhalb von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  beständig. (Dies wird später bei der Synthese von  $\text{RuGa}_3$  von Bedeutung sein.)

### Anwendungen

Momentan wird an der Entwicklung von Solarzellen mit einer Rutheniumschicht gearbeitet, die durch ihren höheren Wirkungsgrad Silizium-Zellen teilweise ersetzen könnten. Bei Festplatten wird Ruthenium als wenige Atomlagen dicke Beschichtung eingesetzt. In der Halbleiterelektronik findet Ruthenium Anwendung in der Miniarisierung von integrierten Schaltkreisen.

### Vorsichtsmaßnahmen

Ruthenium kann bei Kontakt Hautflecken erzeugen. Bei der Aufnahme über Nahrungsmittel kann es sich in Knochen anreichern. Es sollte als giftig und krebserregend behandelt werden.

## 3.1.2 Probenherstellung

Die Herstellung der Proben erfolgt hier auf zwei Arten.

Die ersten Proben wurden aus Ru-Pulver mit 99,9% Reinheit gewonnen. Das Pulver wird dabei mit einer Presse unter einer Belastung von 16 kN zu Pillen mit einem Durchmesser von  $d = 5 \text{ mm}$  und einer Dicke von  $h \approx 0,6 \text{ mm}$  gepresst.

Die so gewonnene Pulver-Pille hat ungefähr eine halb so hohe Dichte wie metallisches Ruthenium. Sie sind sehr porös und der weitere Umgang mit der Pille muss bis zur Bestrahlung mit Vorsicht vorgenommen werden. Um die Pillenherstellung und die weitere Verwendung zu vereinfachen, werden später die Proben aus einer Ruthenium-Schmelzzigarre eines Durchmessers von  $d = 6 \text{ mm}$  und einer Länge von  $l = 15 \text{ mm}$  mit einer Reinheit von 99,9% hergestellt. Mit einer Diamantdrahtsäge werden kleine Plättchen mit einer Dicke von  $h \approx 0,6 \text{ mm}$  abgetrennt.

## 3.1.3 Sondenerzeugung

Die Erzeugung der Sonden wird, wie im Kapitel 2.3.1 beschrieben, vorgenommen. Dazu wird die zuvor hergestellte Probe einer  $\alpha$ -Bestrahlung mit folgenden Parametern unterzogen:  $E = 50 \text{ MeV}$ ,  $I = 300 \text{ nA}$  und  $t = 0,5 \text{ h}$ . Strom  $I$  und Bestrahlungszeit  $t$  werden entsprechend der für die PAC-Anlage geeigneten Aktivität gewählt.

Bei  $\alpha$ -Beschuss erhalten die zu  $^{100}\text{Pd}$  fusionierten Kerne einen Rückstoß und werden wie bei einer Implantation in das Gitter eingebaut. Da Ruthenium und Palladium eine vergleichbare Atomgröße besitzen ( $r_{\text{Ru-Atom}} = 132 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Pd-Atom}} = 137 \text{ pm}$ ) [DTV00], wird erwartet, dass die Sonde sich substitutionell in das Gitter einbaut.

### 3.1.4 Ausheilen von Strahlenschäden

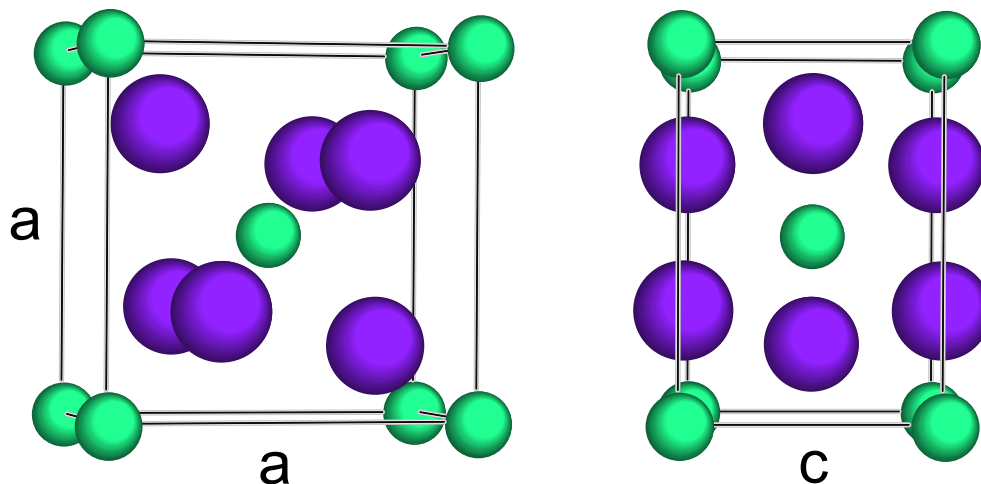
Die Implantation von Sonden in einen Festkörper oder wie hier die  $\alpha$ -Bestrahlung des Festkörpers kann zu einer Schädigung der Kristallstruktur führen. Diese Strahlenschäden können thermisch ausgeheilt werden. Durch Kurzzeittempern in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) [MAR90] wird die Probe kurzfristig so erhitzt, dass sich die Kristallstruktur reorganisieren kann.

Die Probe wird dafür zwischen Proximity-Caps gelegt, die ein Ausdampfen des  $^{100}\text{Pd}$  verhindern sollen. Hierfür wird Saphir gewählt, da es besonders hitzebeständig ist. Die zwischen den Caps eingebettete Probe wird in zwei Graphit-Streifen gelegt und diese zwischen zwei Kupferelektroden befestigt. Die Mitte der Graphit-Streifen kann durch Anlegen einer Spannung innerhalb weniger Sekunden auf hohe Werte geheizt werden. Während des Tempervorgangs kann die Temperatur mit einem Thermoelement überwacht werden, welches durch eine kleine Bohrung im unteren Graphit-Streifen in eine Position nahe der Probe gebracht wird. Diese Temperaturüberwachung lässt sich nur bis  $1100^\circ\text{C}$  anwenden. Für höhere Temperaturen, wie sie hier bei Ruthenium mit  $1400^\circ\text{C}$  benötigt werden, wird eine externe Steuerung (Thyrovar) eingesetzt und zur Temperaturkontrolle ein Pyrometer verwendet. Der Tempervorgang kann sowohl unter Vakuum als auch bei Stickstofffluss erfolgen. In diesem Fall wird bei Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) für ca 10 min getempert. Temperdaten werden nach [HAA72] gewählt.

## 3.2 $\text{RuO}_2$

### 3.2.1 Wirtsmaterial

Rutheniumdioxid ist eine Verbindung, die durch das vorhandene Ruthenium die Möglichkeit bietet,  $^{100}\text{Pd}$ -Sondenatome durch die gewählte Kernreaktion herzustellen. Zudem kristallisiert  $\text{RuO}_2$  tetragonal (Abbildung 3.2), wodurch ein EFG erwartet werden kann. Die Ruthenium-Metallatome besitzen sechs Sauerstoffatome als nächste Nachbarn, wohingegen diese nur von drei Rutheniumatomen umgeben sind.



**Abbildung 3.2:** Tetragonale Kristallstruktur von Rutheniumdioxid mit den Gitterparametern  $a = 4,51 \text{ \AA}$  und  $c = 3,11 \text{ \AA}$  [DAN67]. Die Atomgröße ist zur besseren Übersicht proportional verkleinert dargestellt. Die in grün dargestellten Rutheniumatome besitzen jeweils sechs Sauerstoffatome (violett) als nächste Nachbarn, wohingegen diese nur von drei Rutheniumatomen umgeben sind.

Rutheniumdioxid besitzt eine molare Masse von  $M = 133,07 \text{ g/mol}$  und hat mit  $\rho = 6,97 \text{ g/cm}^3$  eine fast nur halb so hohe Dichte wie Ruthenium.

Die wohl wichtigste Anwendung besitzt Rutheniumdioxid als Katalysator in Brennstoffzellen. Des weiteren eignet sich  $\text{RuO}_2$  durch seine reversible Lithium-Aufnahme- und Abgabefähigkeit als Elektrodenmaterial für Batterien mit hoher Speicherkapazität.

### 3.2.2 Probenherstellung

Das  $\text{RuO}_2$ -Pulver wird unter einer Belastung von 16 kN zu einer Pille gepresst. Da die Pulver-Pille sehr porös ist und beim Ausbau aus der Presse wieder zerfällt, lassen sich nur Bruchstücke gewinnen.

Bei der  $\alpha$ -Bestrahlung der Rutheniumdioxid-Probe werden wie bei der Ruthenium-Probe aus den Rutheniumatomen durch Kernreaktion  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden erzeugt, die

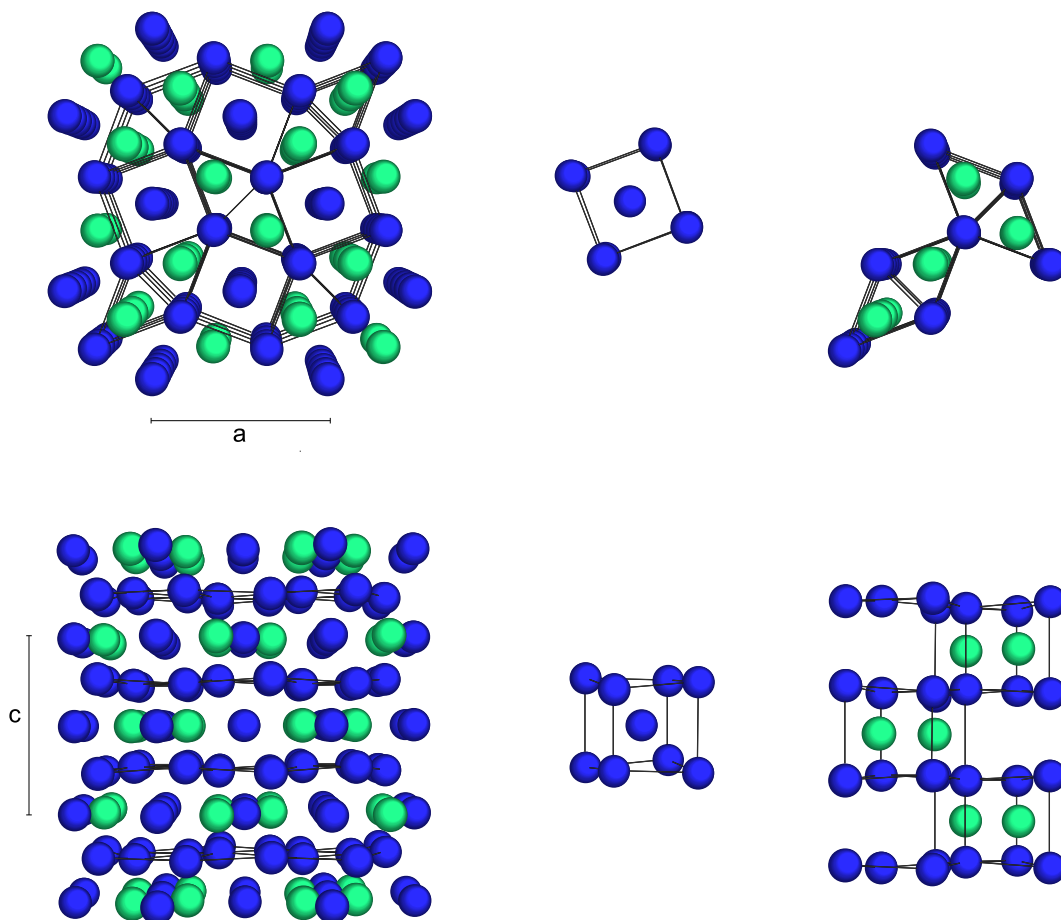
durch den Zusammenstoß einen Impuls erhalten und im Gitter eingebaut werden. Da Palladium ( $r_{\text{Pd-Ion}} = 86 \text{ pm}$ ) einen vergleichbaren Ionenradius zu Ruthenium ( $r_{\text{Ru-Ion}} = 62 \text{ pm}$ ) besitzt, das Sauerstoffatom aber einen ungefähr doppelt so großen Ionenradius ( $r_{\text{O-Ion}} = 140 \text{ pm}$ ) aufweist, ist es am wahrscheinlichsten, dass sich die Sonden auf die Gitterplätze der Rutheniumatome einbauen.



## 3.3 $RuGa_3$

### 3.3.1 Wirtsmaterial

Die Rutheniumverbindung  $RuGa_3$  wird als Probenmaterial gewählt, da sie nicht nur ein Halbleiter ist, der das für die Sondenproduktion benötigte Ruthenium enthält, sondern hier der Einbau der Sonden in das Gitter auch durch Kristallisation stattfinden kann. Zudem könnte  $RuGa_3$  mit einer komplizierten tetragonalen Kristallstruktur, die in Abbildung 3.3 veranschaulicht ist, einen höheren Feldgradienten als Ruthenium bieten.



**Abbildung 3.3:** Tetragonale Kristallstruktur von  $RuGa_3$  mit den Gitterparametern  $a = 6,47 \text{ \AA}$  und  $c = 6,71 \text{ \AA}$ . Für eine bessere Übersicht sind die Atomgrößen in der Graphik proportional auf die Hälfte reduziert. Die schwarzen Verbindungslinien dienen nur zur besseren Veranschaulichung. Die hier blau dargestellten Galliumatome spannen leicht deformierte Würfel und rhombische Prismen auf. Weitere Galliumatome befinden sich jeweils im Zentrum der Würfel. Die grün dargestellten Rutheniumatome besetzen paarweise die Hälfte der rhombischen Prismen. Daten über die Kristallstruktur wurden [HAU02] entnommen.

Der Kristall setzt sich aus leicht deformierten Würfeln und rhombischen Prismen zusammen, die durch Galliumatome aufgespannt werden. Im Zentrum der Würfel befindet sich jeweils ein weiteres Galliumatom. Die Hälfte der Prismen ist mit einem Paar von Rutheniumatomen besetzt, wobei die Prismen, die gefüllt werden, von Ebene zu Ebene alternierend wechseln.

Normalerweise stellen Verbindungen aus intermetallischen und metallischen Komponenten metallische Leiter dar. Es gibt jedoch einige Ausnahmen, die halbleitende Eigenschaften zeigen, so wie auch  $\text{RuGa}_3$ . Die theoretisch berechnete Bandlücke beträgt nach [HAU02]  $E_{\text{Gap}}^{\text{theo}} = 0,3 \text{ eV}$ . Diese Bandlücke liegt im Energiebereich von Infrarot.

### 3.3.2 Sondenerzeugung

Für den Vorgang der Sondenerzeugung wird eine Ruthenium-Probe verwendet. Die Sondenerzeugung wird vor der Synthese vorgenommen und nicht, wie es zunächst nahe liegen würde, nach der Synthese direkt in der  $\text{RuGa}_3$ -Probe selbst. Die Wahl dieser Reihenfolge ist darin begründet, dass bei der  $\alpha$ -Bestrahlung auch das Gallium aktiviert werden würde, wodurch unnötige Isotope mit Halbwertszeiten bis zu 80 Tagen erzeugt werden würden. Da Gallium in der Probe dreimal so häufig vorkommt wie das Ruthenium, würden die durch das Gallium erzeugten Nebenprodukte überwiegen und den Untergrund deutlich erhöhen.

Als Ruthenium-Probe wird eine Pulver-Pille gewählt, da diese eine geringere Dichte als die Proben aus der Ruthenium-Schmelzzigarre besitzt. Dies ist bei der folgenden Synthese von Vorteil, da so die Galliumatome besser in die Ruthenium-Probe diffundieren können.

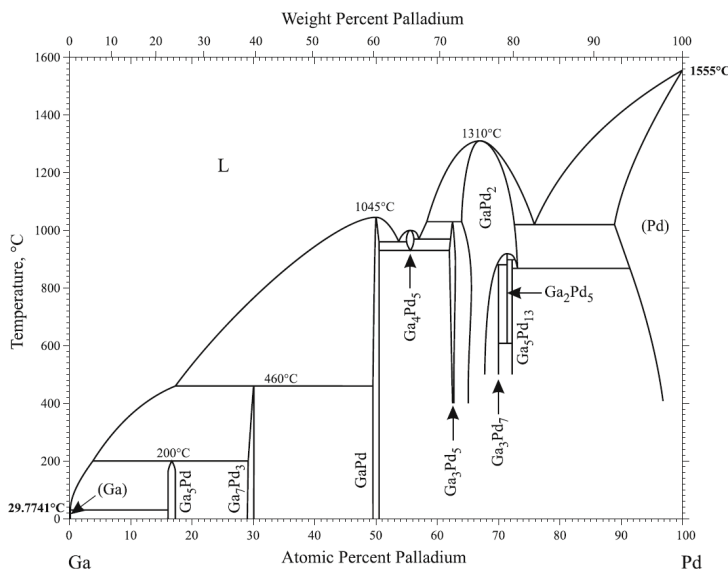
Die  $\alpha$ -Bestrahlung erfolgt bei einem Strom von  $I = 100 \text{ nA}$  und einer Strahlzeit von  $t = 4,5 \text{ h}$ . Der Strom muss in diesem Fall auf  $100 \text{ nA}$  verringert werden, da erfahrungsgemäß bei einem Strom von  $300 \text{ nA}$  in der Probe eine Temperatur herrscht, welche die Probe sintert. Die gepressten Pulver-Pillen werden durch die dort auftretende Wärme, die unterhalb der Schmelztemperaturen liegt, verdichtet und ausgehärtet, was -wie bereits zuvor erwähnt- von Nachteil wäre, da dies das Eindringen der Galliumatome in das Ruthenium bei der Synthese erschweren würde. Zum anderen ist es notwendig, die Bestrahlungszeit nicht nur dem Strom entsprechend zu verlängern, sondern diese zusätzlich auszudehnen, um nach der anschließenden Synthese von ca einer Woche ( $\approx 2 t_{1/2}$ ) eine den anderen Proben vergleichbare Aktivität zu erzielen.

### 3.3.3 Synthese

Die folgende Synthese wird nach [HAU02] vorgenommen.

## Mischung

Die bestrahlte Ruthenium-Pulver-Pille, die nun die PAC-Sonden beinhaltet, wird mit dem reinen Element Gallium in fester Form (99,999%) im molaren Verhältnis von 1:10 gemischt. Das Mischverhältnis 1:10 anstatt der nötigen 1:3 wird aus folgendem Grund gewählt: Bei einer Verbindung im Verhältnis von 1:3 ist eine Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  nötig, um die Verbindung zu schmelzen. Verwendet man jedoch ein Mischverhältnis von 1:10, fällt die Schmelztemperatur unter  $800^\circ\text{C}$ . Dies ist in dem zu Ga-Ru ähnlichen Phasendiagramm in Abbildung 3.4 [KHA74] ersichtlich (Ein Phasendiagramm für Ga-Ru steht nicht zur Verfügung). So wird in der Synthese Gallium nicht nur als Reaktant, sondern auch als Flussmittel verwendet, wodurch für einen folgenden Heizvorgang eine viel geringere Temperatur benötigt wird.



**Abbildung 3.4:** In der Abbildung ist ein dem Ga-Ru ähnliches (Ga-Pd) Phasendiagramm zu sehen. Es ist gut ersichtlich, dass bei steigendem Galliumanteil die Schmelztemperatur der Verbindung stark abnimmt. Die Graphik ist [KHA74] entnommen.

Diese Mischung wird in einer Quarzampulle unter Vakuum ( $8,8 \cdot 10^{-2}$  mbar) verschlossen.

## Einbau der Sonden durch Kristallisation

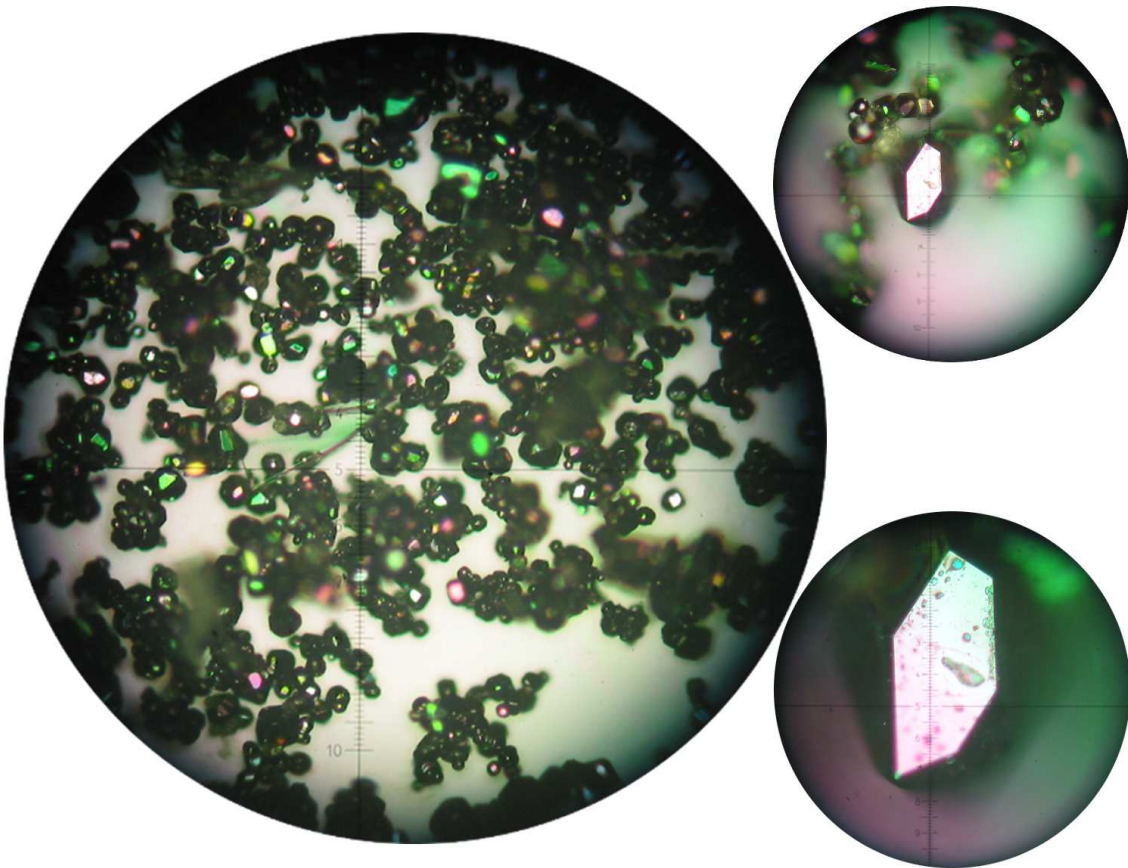
Die Kristallisation der Probe zu  $RuGa_3$  findet durch einen Heizvorgang statt. Die Probe wird mit  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  bis auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt, wo sie für 24 Stunden bei konstanter Temperatur gehalten wird, bis die Probe abschließend mit  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Bei der Kristallisation der Probe zu  $RuGa_3$  findet der Einbau der Sonden in das Gitter statt. Da sich bei diesem Vorgang die Atome neu organisieren, verschwinden so auch zuvor entstandene Strahlenschäden.

### Lösen und Filtern

Nach dem Heizvorgang wird die Ampulle vorsichtig geöffnet und das überschüssige Gallium mit 3M HCl (3 Mol HCl pro Liter Wasser) gelöst. Die Überreste werden gefiltert und mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

### Kristalle

Zur Charakterisierung der Endprodukte werden Aufnahmen mit einem Licht-Mikroskop erstellt, die in Abbildung 3.5 dargestellt sind.



**Abbildung 3.5:** In der Abbildung sind Licht-Mikroskop-Aufnahmen von kleinen  $\text{RuGa}_3$  Einkristallen zu sehen, die mit unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen wurden. Das große Bild zeigt mehrere kleine Einkristalle mit einem transparenten Quarz-Bruchstück in der Mitte. Im Bild rechts unten ist ein Einkristall mit einer 500-fachen Vergrößerung dargestellt. Der Einkristall weist eine Größe von ungefähr 0,15 mm auf.

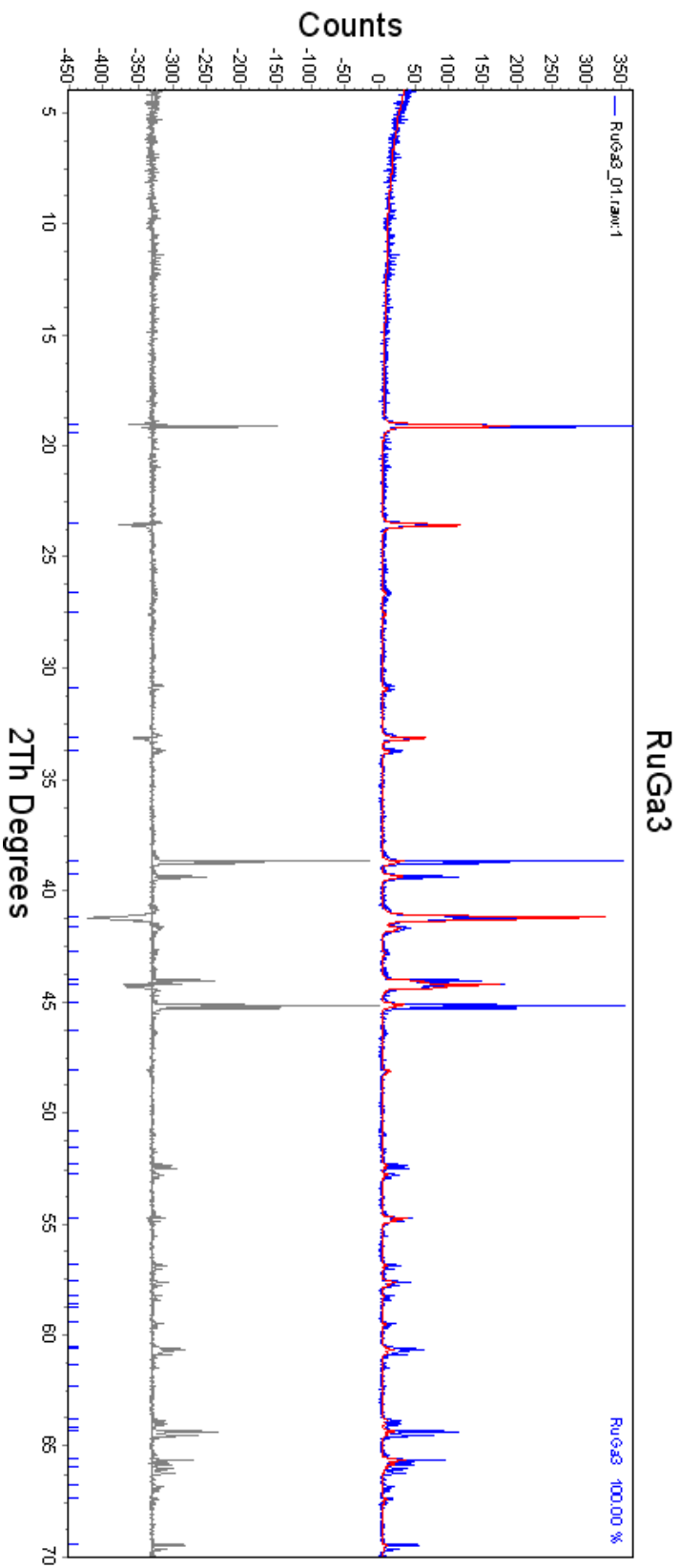
In der Abbildung sind drei Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Im großen Bild ist eine Vielzahl von silber-grauen Einkristallen mit einem transparenten Bruchstück der zuvor verwendeten Quarzampulle zu erkennen. Sie

wurde mit einer 100-fachen Vergrößerung aufgenommen, bei der ein großer Teilstrich  $50 \mu\text{m}$  (kleiner Teilstrich  $\hat{=} 10 \mu\text{m}$ ) entspricht. Eine Aufnahme mit einer 200-fachen Vergrößerung ist im rechten oberen Bild gezeigt, bei der ein großer Teilstrich  $25 \mu\text{m}$  darstellt. Das rechte untere Bild zeigt einen 500-fach vergrößerten Einkristall, der eine Größe von  $0,15 \text{ mm}$  aufweist.

Um sicherzustellen, dass die erzeugten Kristalle auch wirklich nur in der  $\text{RuGa}_3$ -Phase vorhanden sind, wird die Probe anhand von Röntgen-Pulver-Diffraktometrie in der Arbeitsgruppe Kristallographie des Steinmann-Instituts für Geologie, Mineralogie, Paläontologie der Uni Bonn untersucht.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.6 abgebildet. In der oberen Graphik sind zwei Spektren überlagert dargestellt. Das blaue Spektrum zeigt das theoretische Spektrum für eine reine  $\text{RuGa}_3$ -Probe. Das rote Spektrum stellt die Messwerte der hergestellten Probe dar.

Für eine Bestimmung des Kristalls werden die Positionen der Röntgen-Diffraktometrie-Reflexe, die hier als Peaks sichtbar sind, untersucht. Um eine Übereinstimmung besser erkennen zu können, wird ein Differenzspektrum erstellt, welches hier in der unteren Graphik abgebildet ist. Die Peaks im Differenzspektrum kommen durch Abweichungen in der Intensität zustande, die für eine Bestimmung der Substanz jedoch nicht relevant sind. In diesem Spektrum ist ersichtlich, dass an jeder Stelle die Positionen der Peaks von gemessenem und theoretischem Spektrum übereinstimmen. Die Untersuchungen bestätigen, dass die hergestellte Substanz zu 100% aus einphasigem  $\text{RuGa}_3$  besteht. Die Reinheit lässt sich mit dieser Methode bis auf 0,5 Gewichtsprozent bestimmen.



**Abbildung 3.6:** In der oberen Graphik sind zwei Spektren überlagert dargestellt. Das blaue Spektrum zeigt das theoretische Spektrum für eine reine RuGa<sub>3</sub>-Probe. Das rote Spektrum stellt die Messwerte der hergestellten Probe dar. Für eine Bestimmung des Kristalls werden die Positionen der Röntgen-Diffraktometrie-Reflexe (Peaks) untersucht. Um eine Übereinstimmung besser erkennen zu können, wird ein Differenzspektrum erstellt. In diesem Fall stimmen die Positionen der Peaks von gemessenem und theoretischem Spektrum an jedem Ort überein. Dies ist die Bestätigung, dass die untersuchte Probe reines RuGa<sub>3</sub> ist. Die Reinheit lässt sich mit dieser Methode bis auf 0,5 Gewichtsprozent bestimmen.

## 3.4 Zinkfolie

Aus Messungen an der Australian National University, Canberra ist bekannt, dass die bei einer Implantation von  $^{100}\text{Pd}$  in Zink entstandenen Gitter-Schäden während der Implantationen ausheilen. So eignet sich Zink besonders gut für Implantationsversuche, da das Risiko von nicht vollständig ausgeheilten Strahlungsschäden, die zu einer gestörten Sondenumgebung führen würden und die Frequenzen der Sonden auf ungestörten Gitterplätzen überlagern könnten, hier nicht besteht.

Zink mit der Ordnungszahl  $Z = 30$  ist ein Element der Übergangsmetalle. Mit einem Massenanteil an der obersten Erdkruste von 120 ppm [Bin99] zählt es zu den häufigeren Elementen. Es besitzt eine Dichte von  $7,13 \text{ g/cm}^3$  und eine hexagonale Kristallstruktur. Der Schmelzpunkt von  $419,6^\circ\text{C}$  und der Siedepunkt von  $907^\circ\text{C}$  liegen [DTV00], verglichen mit den anderen Übergangsmetallen, recht niedrig.

Eine wichtige Verwendung besitzt Zink im Bereich der nicht wiederaufladbaren Batterien. Hier wird das metallische Zink für negative Elektroden eingesetzt (Anoden). So können gut umweltverträgliche günstige Batterien produziert werden. Des Weiteren dient Zink zur Verzinkung von Stahl.

### 3.4.1 Probenherstellung

Aus einer  $25 \mu\text{m}$  dicken Zinkfolie wird mit einem Skalpell eine  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  große Probe ausgeschnitten. Kurz vor der Implantation wird die an der Luft gebildete Schutzschicht aus Zinkoxid entfernt. Dazu wird mit einem Skalpell leicht die oberste Schicht der Zinkfolie abgekratzt.

Die Bestrahlung und Implantation erfolgen wie im Abschnitt 2.3.2 zuvor beschrieben. Es werden Implantationen mit bis zu zwei Stunden Bestrahlungszeit vorgenommen.





# Kapitel 4

## Messungen

### 4.1 Einstellen der Messapparatur

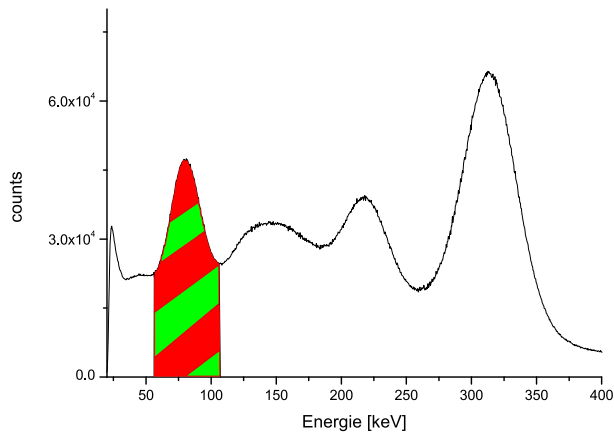
Die Messungen dieser Arbeit werden ausschließlich mit polykristallinen Proben vorgenommen, wodurch die Ausrichtung der Probe zu den Detektoren nicht relevant ist. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass die Probe in der Mitte des Aufbaus der vier Detektoren positioniert wird und somit der Abstand zu allen Detektoren gleich groß ist.

Beim Einsatz von  $^{100}\text{Pd}$  als Sonde ergeben sich einige Besonderheiten bei der Einstellung der Messapparatur im Vergleich zu anderen gewöhnlich verwendeten Sonden. Wie bereits erläutert, können Start- und Stopp-Energie durch die Anlage nicht getrennt aufgelöst werden, wodurch zwei Detektoren ausgewählt werden, die je ausschließlich als logischer Start und zwei, die als logischer Stopp eingesetzt werden. Dies führt dazu, dass von den gewöhnlich zwölf zur Verfügung stehenden Spektren nur vier genutzt werden, aber auch zu einem um den Zeitnullpunkt symmetrischen Spektrum, wodurch schlussendlich doch acht Spektren gewonnen werden können.

Die Einstellung der Energiefenster der SCA's sind in Abbildung 4.1 exemplarisch dargestellt. Es ist ein typisches mit der PAC-Anlage aufgenommenes Energiespektrum von  $^{100}\text{Pd}$  in Ruthenium zu sehen.

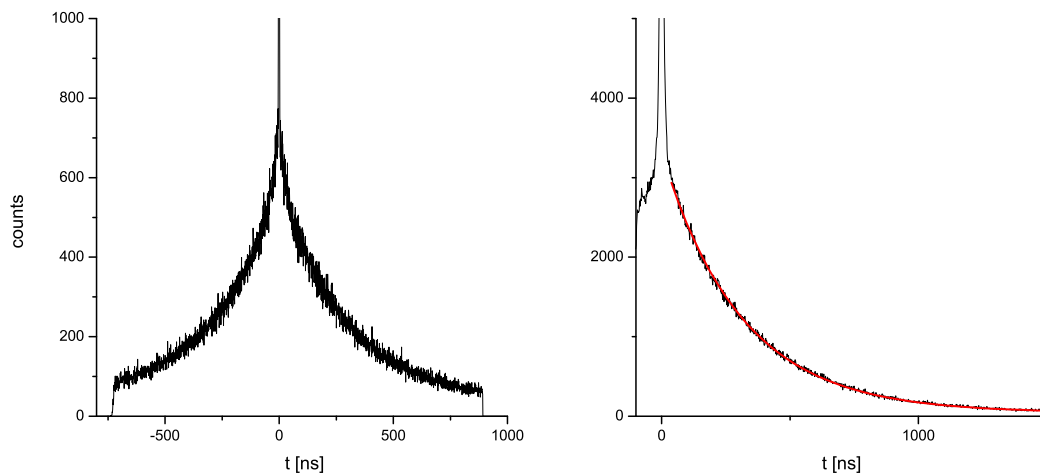
Bei niedrigen Energien ist ein Peak zu erkennen, der auf Röntgenstrahlung zurückzuführen ist. Der darauf folgende Peak im Bereich von 80 keV ist der für die Fenstereinstellung relevante Bereich. Da die der Kaskade zugehörigen 75 keV und 84 keV Energien von der Anlage nicht getrennt aufgelöst werden können, werden die Start- und die Stopp-Fenster auf den selben Energiebereich eingestellt. Das mit diesen Einstellungen gewonnene Lebensdauerspektrum ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

Das Spektrum links wurde mit der 3-Detektor-Anlage aufgenommen. Ein Spektrum mit größerem Zeitbereich, wie es an der LSO-Anlage aufgenommen wurde, ist im rechten Bild zu erkennen. Am Zeitnullpunkt des Lebensdauerspektrums ist ein prompter Beitrag zu erkennen. Die dort einlaufenden Ereignisse stammen von



**Abbildung 4.1:** Energiespektrum einer aktivierten Ruthenium-Probe mit darin enthaltenen  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden. Farblich dargestellt sind die Einstellungen der Energiefenster der SCA's. Da die Anlage die Start- (84 keV) und Stopp-Energien (74 keV) nicht voneinander getrennt auflösen kann, werden hier alle genutzten Energiefenster auf den selben Energiebereich eingestellt.

Compton gestreuten  $\gamma$ -Quanten, die durch die zahlreichen  $\gamma$ -Übergänge der Sonde und der Nebenprodukte entstanden sind. Die Breite (FWHM) beträgt circa 2 ns. An die Spektren mit langem Zeitbereich angelegte exponentielle Fits liefern eine Halbwertszeit des Zwischenniveaus der Kaskade von 215(5) ns. Dieser Wert stimmt gut mit dem Literaturwert von 214 ns überein. Der pro Spektrum betrachtete Zeitbereich beträgt hier ungefähr vier bzw. sieben Halbwertszeiten.

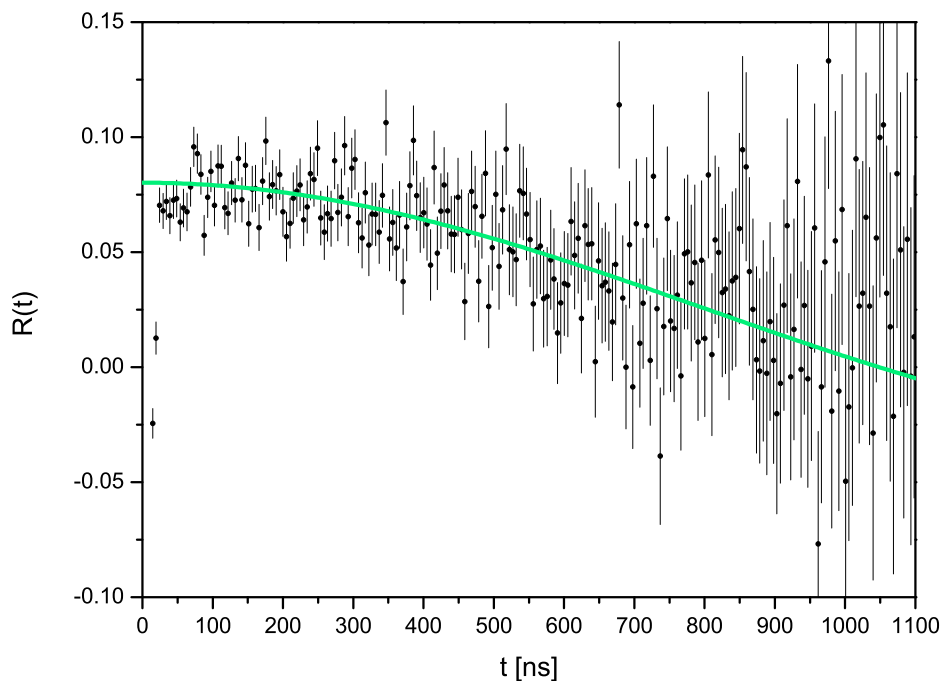


**Abbildung 4.2:** Typisches symmetrisches Lebensdauerspektrum einer PAC-Messung von  $^{100}\text{Pd}$ . Im rechten Bild ist die rechte Flanke eines Spektrums zu sehen, an die eine Zerfallskurve gefittet wurde.

## 4.2 $^{100}\text{Pd}$ in Ru und $\text{RuO}_2$

### 4.2.1 Quadrupolwechselwirkung

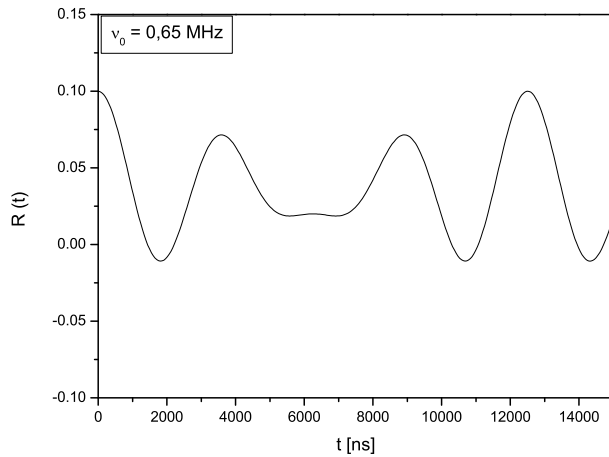
Abbildung 4.3 zeigt das R-Wert-Spektrum einer Ruthenium-Probe, in der durch Kernreaktion  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden erzeugt wurden. Die für eine Auswertung relevanten Daten sind durch die verfügbare Statistik auf 1000 ns begrenzt. Dies entspricht ungefähr fünf Halbwertszeiten des Zwischenniveaus. Ab hier dominieren die zufälligen Koinzidenzen. Die ab diesem Bereich unzureichende Statistik spiegelt sich in den Fehlerangaben wider. Zudem sind in den ersten ns Abweichungen von dem zu erwartenden Verlauf der Messwerte zu erkennen. In diesem Bereich lassen die Messwerte einen Anstieg des R-Wertes von negativen Werten aus vermuten, korrekterweise sollte durch die positive Anisotropie der Kaskade die Kurve am Zeitnullpunkt jedoch von positiven Werten aus abfallen. Diese Abweichungen sind auf den prompten Anteil im Lebensdauerspektrum zurückzuführen, wo er die ersten ns des Spektrums überlagert. Die Datenpunkte in diesem Bereich sind also nicht relevant und werden bei der Anpassung der Kurve ausgelassen.



**Abbildung 4.3:** PAC-Spektrum einer aktivierten Ruthenium-Probe. Es ist eine langsame Wechselwirkungsfrequenz zu erkennen.

Das in Abbildung 4.3 dargestellte Spektrum lässt sich mit einem Anteil  $f_0$  von Sondenkernen beschreiben, die einem einheitlichen, axialsymmetrischen elektrischen

Feldgradienten ausgesetzt sind. Wie in Kapitel 3.1.1 bereits vermutet, ergibt sich eine geringe Wechselwirkungsfrequenz. Wie in Abbildung 4.4 ersichtlich wird, lässt sich durch diese kleine Gitterfrequenz in dem zur Auswertung zur Verfügung stehenden Zeitfenster weniger als ein Zehntel der Periode beobachten. Aufgrund dessen können nur schwierig Aussagen über die Dämpfung gemacht werden.



**Abbildung 4.4:** Simulation eines PAC-Spektrums von  $^{100}\text{Pd}$  in Ruthenium mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von  $\nu_0 = 0,65$  MHz. Es ist ersichtlich, dass in dem hier zur Verfügung stehenden Zeitfenster von 1000 ns etwa nur ein Zehntel der Periode beobachtet werden kann.

Da sowohl Palladium als auch Ruthenium zu den Übergangsmetallen zählen, ist es wahrscheinlich, dass das  $^{100}\text{Pd}$  schon bei der Bestrahlung substitutionell ins Rutheniumgitter eingebaut wird. Dies wird bei der Anpassung berücksichtigt, indem der Anteil  $f_0$  bei 100% konstant gehalten wird. Zudem wird eine Dämpfung von Null angenommen, da von ungestörten Gitterumgebungen ausgegangen werden kann. Mit diesen Voraussetzungen ergeben sich durch Anpassung folgende Werte (Tabelle 4.1).

$\nu_Q$ [MHz]	0,7(2)
$f_0$ [%]	100
$\delta_0$ [%]	0
$\eta_0$	0
Add. Konstante	0,02
$A_{22}^{App}$	0,1

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der Anpassung für eine Messung in Ru-Metall

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die Quadrupolkopplungskonstante ein Wert von  $\nu_Q = 0,7(2)$  MHz. Da nur ein Bruchteil der Periode beobachtet werden kann, wird die Bestimmung der Frequenz erschwert und es ergibt sich eine relativ große Unsicherheit der Fit-Ergebnisse.

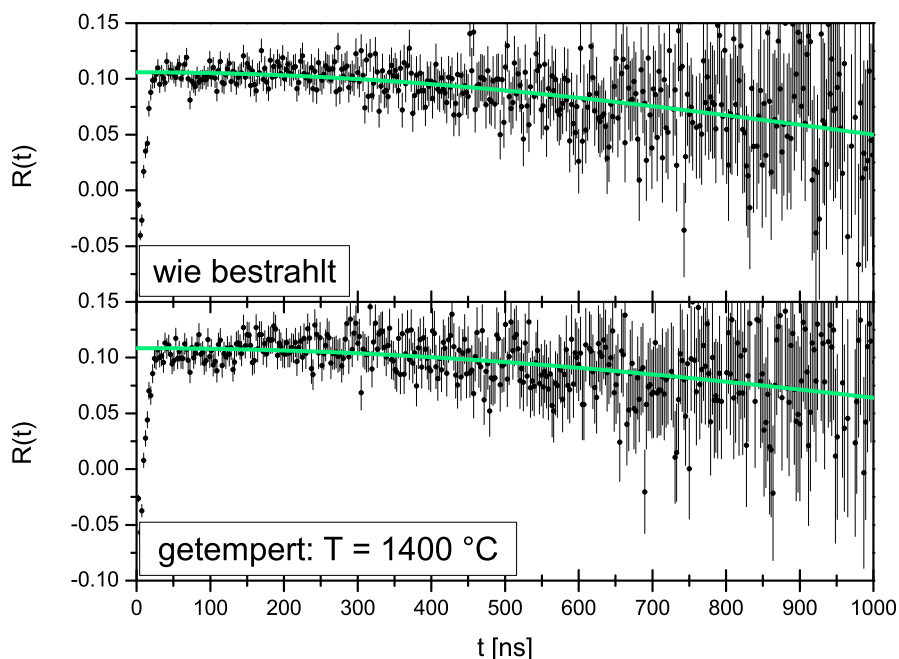
Die verhältnismäßig geringe Anisotropie ist vermutlich auf eine winkelabhängige Absorption in der Probe zurückzuführen. Bei  $\alpha$ -Bestrahlung besitzen die  $\alpha$ -Teilchen eine mittlere Eindringtiefe von ungefähr 0,3 mm, wo der größte Anteil der Sonden erzeugt wird. Weicht die Dicke der Probe zu stark von 0,6 mm ab, müssen die

$\gamma$ -Quanten in eine Richtung einen größeren Weg durch die Probe zurücklegen. Dadurch detektieren die Detektoren, die dieser Seite der Probe zugewandt sind, weniger  $\gamma$ -Quanten. Dies wird bei der Anpassung durch eine additive Konstante berücksichtigt, die in diesem Fall 0,02 beträgt.

Der Asymmetrieparameter von  $\eta = 0$  weist auf eine axialsymmetrische Anordnung der elektrischen Ladungen um den Sondenkern hin, wie dies aufgrund der Kristallstruktur bereits erwartet wurde.

1973 wurden schon einmal Messungen der Quadrupolwechselwirkungen in Ruthenium mit der Sonde  $^{100}\text{Pd}$  durchgeführt [HAA73] und zu  $\nu_Q = 1,0(3)$  MHz bestimmt. Auch hier fällt der große Fehler auf. Im Rahmen der Fehler können die Messungen in dieser Arbeit diesen Wert bestätigen.

Um die zuvor getroffenen Annahmen zu überprüfen, soll in einer weiteren Messung der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Ruthenium-Probe untersucht werden. In Abbildung 4.5 sind zwei PAC-Spektren derselben Probe gezeigt. Das obere Spektrum stammt von einer PAC-Messung direkt nach der  $\alpha$ -Bestrahlung. Das untere Spektrum zeigt den R-Wert nach einem thermischen Ausheilschritt für zehn Minuten bei  $1400^\circ\text{C}$ . Die Ergebnisse der Anpassung sind zum Vergleich in Tabelle 4.2 gegenübergestellt.



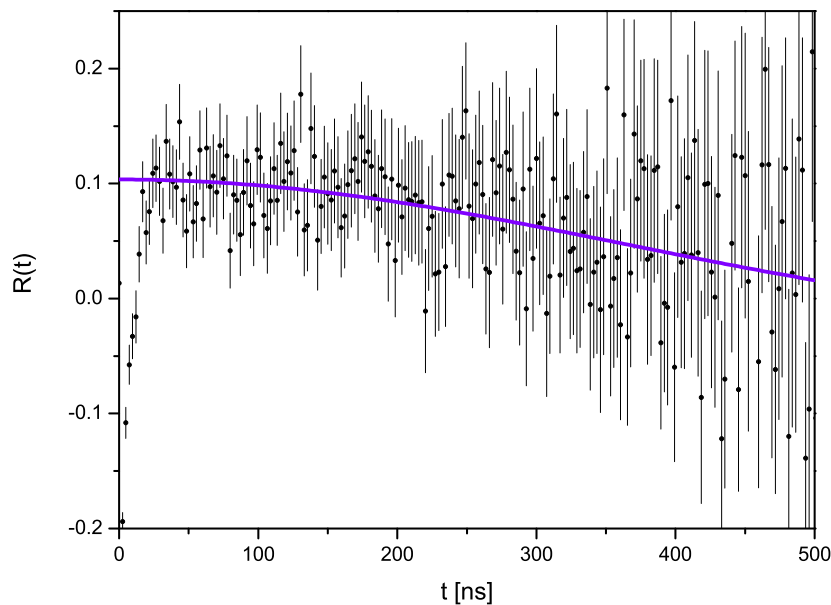
**Abbildung 4.5:** Oben: PAC-Spektrum für  $^{100}\text{Pd}$  in einer Ru-Metall-Probe nach der Bestrahlung. Unten: PAC-Spektrum nach einem Ausheilschritt. Es sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

	wie bestrahlt	getempert
$\nu_Q$ [MHZ]	0,5(2)	0,5(2)
$f_0$ [%]	96(1)	98(1)
$\delta_0$ [%]	0	0

**Tabelle 4.2:** Fit-Ergebnisse für  $^{100}\text{Pd}$  in Ru-Metall für eine Messung nach der  $\alpha$ -Bestrahlung und nach einer thermischen Behandlung bei  $1400^\circ\text{C}$ .

Auch wenn konkrete Aussagen über den Anteil der Sondenkerne, die einer ungestörten Gitterumgebung zugeordnet werden, schwierig sind, so lässt sich beim Vergleich der Anpassungsergebnisse doch festhalten, dass die Werte für den Anteil der ungestörten Sonden und der Wert für die Dämpfung keine wesentlichen Änderungen vor und nach dem Tempervorgang aufweisen. Diese Messungen bestätigen die Annahme, dass sich  $^{100}\text{Pd}$  schon vor dem Ausheilschritt in einheitlichen, ungestörten Gitterumgebungen befindet und eine thermische Behandlung zum Ausheilen von Strahlenschäden nach  $\alpha$ -Bestrahlung bei Ruthenium nicht notwendig zu sein scheint. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der  $\alpha$ -Bestrahlung eine Erwärmung der Probe stattfindet, welche zum Ausheilen der Strahlenschäden führt.

Zum Vergleich werden auch Messungen in Rutheniumdioxid durchgeführt. Auch hier ist eine nur geringe Wechselwirkungsfrequenz zu erkennen, die das Auswerten erschwert, wozu auch die insgesamt schlechte Statistik beiträgt.



**Abbildung 4.6:** PAC-Spektrum für  $^{100}\text{Pd}$  in einer  $\text{RuO}_2$ -Probe. Es ist eine langsame Wechselwirkungsfrequenz zu erkennen.

Da Palladium und Ruthenium ähnliche Ionenradien besitzen, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass sich die Sonden auf einen Ruthenium-Gitterplatz einbauen. Mit diesen Voraussetzungen lässt sich die Quadrupolkopplungskonstante zu  $\nu_Q = 1,4(3)$  MHz bestimmen. Die Messungen ergeben, dass in Rutheniumdioxid eine fast doppelt so hohe Wechselwirkungsfrequenz auftritt wie in Ruthenium-Metall. Zudem weisen die Messungen auf einen Asymmetrieparameter hin, der hier zu  $\eta = 1,0(5)$  bestimmt wird. Simulationen im Punktladungsmodell [ASS85] für das tetragonale  $\text{RuO}_2$ -Gitter ergeben einen Wert von  $\eta = 0,73$ .

### 4.2.2 Externes Magnetfeld

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz von externen Magnetfeldern in Ru und RuO<sub>2</sub> untersucht.

Die verwendeten Magnetfelder werden vor den Messungen durch eine Hall-Sonde vermessen. Dabei fällt auf, dass die durch zwei Permanent-Magnete im Magnettopf erzeugten Felder leicht inhomogen sind, was bei der Fehlerangabe berücksichtigt wird. Die mit der Hall-Sonde gemessenen Werte sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

	B [T]
Magnete 1	0,48(5)
Magnete 2	0,40(4)
Magnete 3	0,25(3)
Magnete 4	0,03(1)

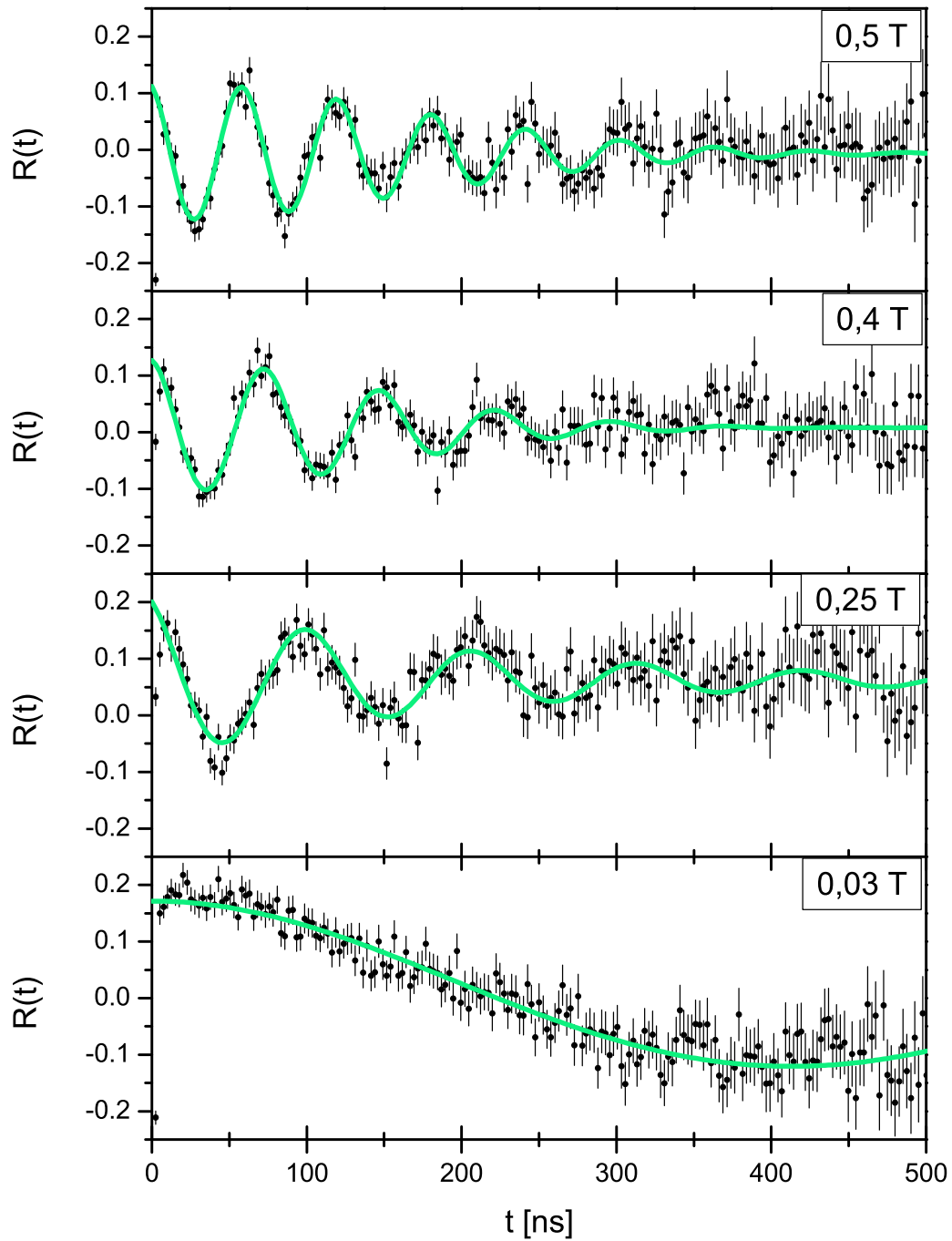
**Tabelle 4.3:** Werte für die verwendeten Magnetfelder, die durch verschiedene Paare von Permanent-Magneten erzeugt werden. Die Messung wurde mit einer Hall-Sonde vorgenommen.

Wird dieselbe Rutheniumprobe im Magnettopf (Kapitel 1.2.2) nacheinander unterschiedlich starken Magnetfeldern senkrecht zur Detektorebene ausgesetzt, so beobachtet man die in Abbildung 4.7 gezeigten PAC-Spektren. Die anhand dieser Messungen gewonnenen Fit-Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Bei der Anpassung wird die Quadrupolkopplungskonstante bei einem Mittelwert der zuvor gemessenen Ergebnisse für Ru-Metall  $\overline{\nu_Q} = 0,65$  MHz und der Asymmetrieparameter  $\eta = 0$  konstant gehalten.

$ B_{\text{Hall}} $ [T]	0,48(5)	0,40(4)	0,25(3)	0,03(1)
$\omega_L$ [Mrad/s]	51,1(2)	41,9(3)	29,2(3)	4(1)
$ B_{\text{PAC}} $ [T]	0,494(2)	0,405(2)	0,285(2)	0,04(1)
$f_0$ [%]	100	100	100	100
$\delta_0$ [%]	5,7(3)	8,6(7)	8,4(5)	8
Add. Konstante	0	0	0,06	0,025
$A_{22}^{\text{App}}$	0,12	0,12	0,12	0,12

**Tabelle 4.4:** Fit-Ergebnisse der Messungen mit <sup>100</sup>Pd in Ru mit unterschiedlich starken Magnetfeldern





**Abbildung 4.7:** PAC-Spektren von Messungen mit  $^{100}\text{Pd}$  in Ru-Metall in unterschiedlich starken, externen Magnetfeldern. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Wechselwirkungs-frequenz vom Magnetfeld zu erkennen. Mit zunehmendem Magnetfeld nimmt auch die Larmorfrequenz zu.

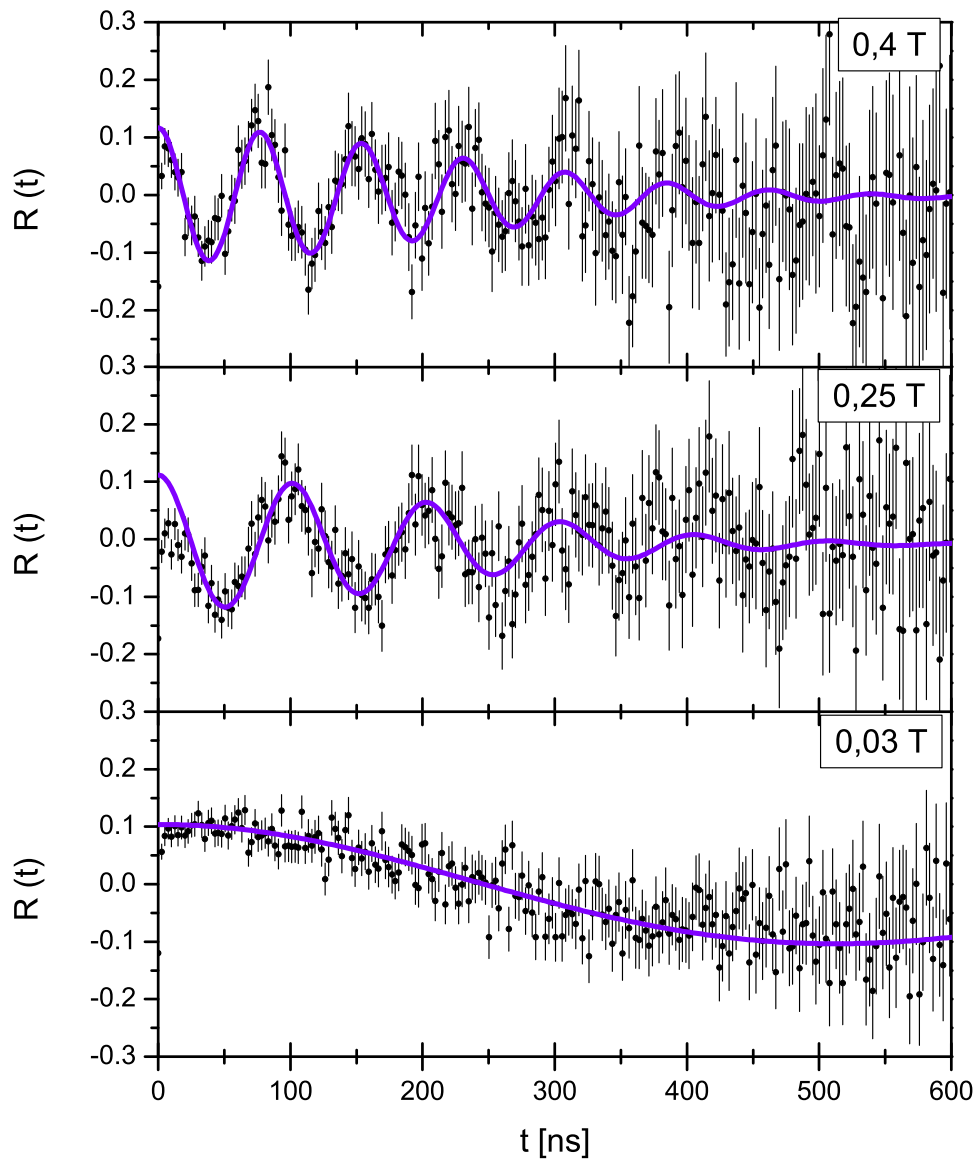
Die gleichen Messungen werden in einer RuO<sub>2</sub>-Pulver-Probe wiederholt und sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Fit-Ergebnisse zu den Messungen der magnetischen Hyperfeinfelder am Ort der Sonde sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst und zum Vergleich in Tabelle 4.6 den Messergebnissen in der Ruthenium-Probe gegenübergestellt. Auch hier wird bei der Anpassung die Quadrupolkopplungskonstante bei dem zuvor bestimmten Wert von  $\nu_Q = 1,4(3)$  MHz konstant gehalten. Aufgrund der nur schwachen Gitterfrequenzen von Ru und RuO<sub>2</sub> kann man davon ausgehen, dass bei diesen Messungen die magnetische Wechselwirkung im Spektrum dominiert.

$ B_{\text{Hall}} $ [T]	0,40(4)	0,25(3)	0,03(1)
$\omega_L$ [Mrad/s]	40,65(3)	29,5(3)	3(1)
$ B_{\text{PAC}} $ [T]	0,397(3)	0,288(2)	0,03(1)
$\delta_0$ [%]	4,7(7)	6,3(9)	5
$f_0$ [%]	1	1	1
Add. Konstante	0	-0,02	-0,02
$A_{22}^{\text{App}}$	0,12	0,12	0,12

**Tabelle 4.5:** Ergebnisse der Messungen in RuO<sub>2</sub> in unterschiedlich starken externen Magnetfeldern

$B_{\text{Hall}}$ [T]	$B_{\text{PAC}}(\text{Ru})$ [T]	$B_{\text{PAC}}(\text{RuO}_2)$ [T]
0,48(5)	0,494(2)	-
0,40(4)	0,405(2)	0,397(3)
0,25(3)	0,285(2)	0,288(2)
0,03(1)	0,04(1)	0,03(1)

**Tabelle 4.6:** Vergleich der auf unterschiedliche Weise gemessenen Werte für die Magnetfelder



**Abbildung 4.8:** PAC-Spektren einer aktivierten Rutheniumdioxid-Probe mit darin enthaltenen  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden in unterschiedlich starken externen Magnetfeldern. Genau wie bei den zuvor durchgeführten Messungen in Ruthenium lässt sich hier eine deutliche Abhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz von den angelegten Magnetfeldern beobachten.

Die Messungen zeigen wie erwartet eine Abhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenz von externen Magnetfeldern. Aufgrund der Wechselwirkungsfrequenz lässt sich nun das in der Probe wirkende Magnetfeld bestimmen. Die mit der PAC-Methode in Ru und RuO<sub>2</sub> gemessenen Felder in der Probe stimmen im Rahmen der Fehler miteinander gut überein und entsprechen dem durch die Hall-Sonde gemessenen externen Magnetfeld. Ruthenium und Rutheniumdioxid besitzen demzufolge wie erwartet keinen eigenen internen Magnetismus bei Raumtemperatur.

Diamagnetismus und Paramagnetismus der Probe führen bei einem angelegten externen Magnetfeld zu einer Abschwächung bzw. Verstärkung des Magnetfeldes in der Probe. Ruthenium-Metall und Rutheniumdioxid sind paramagnetisch. Dass dieser Paramagnetismus nur sehr schwach ( $\chi_{RuO_2} = 162 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\chi_{Ru} = 43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  [DAN67]) ist, kann mit den Messungen bestätigt werden, da keine merklichen Auswirkungen auf die Larmorfrequenz beobachtbar sind.

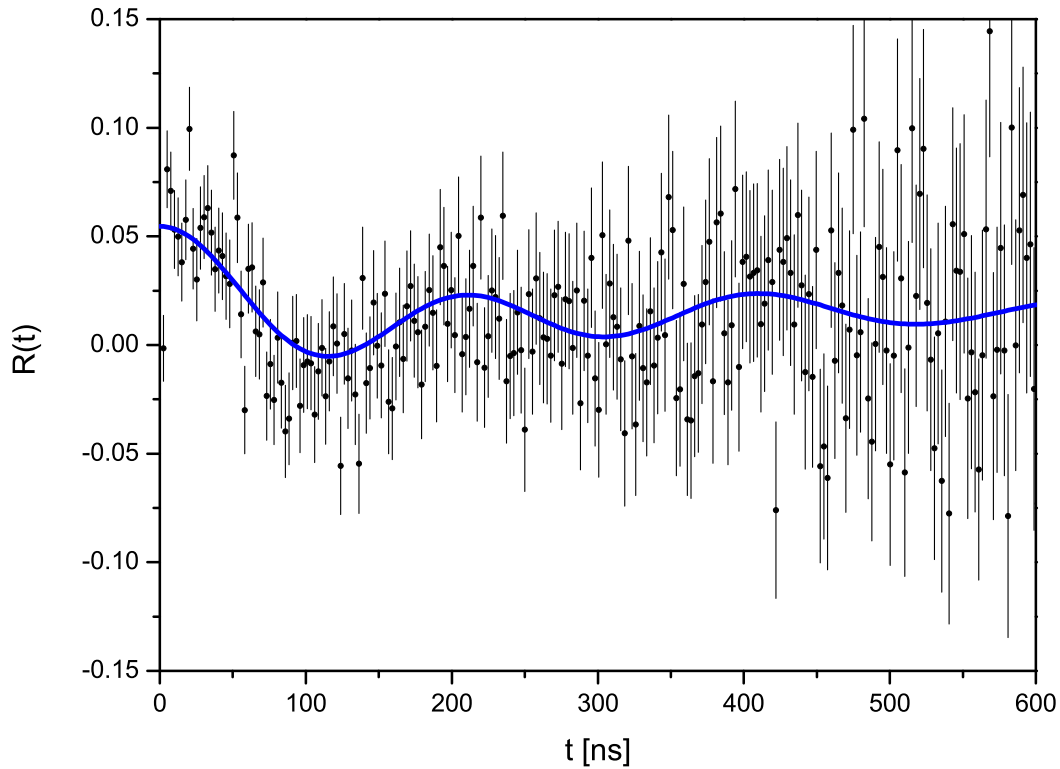
Aufgrund der hohen Wechselwirkungsfrequenz lassen sich für diese Messungen sowohl die Larmorfrequenz als auch die Anisotropie und die Dämpfung gut bestimmen. Durch die zu beobachtende volle Anisotropie kann darauf geschlossen werden, dass alle Sonden ungestört dem Magnetfeld ausgesetzt sind. Die Dämpfung von ungefähr 8% bestätigt die zuvor gemessene Inhomogenität des Magnetfeldes.

Bei manchen Spektren ist zu erkennen, dass die Fits am Nullpunkt oberhalb der zu  $A_{22} = 0,12$  bestimmten Anisotropie liegen. Dies weist auf eine geometrische Fehljustierung der Probe hin, die das Spektrum verschiebt. Es kann bei der Anpassung durch eine additive Konstante berücksichtigt werden, die in den Tabellen 4.4 und 4.5 zu finden ist.

Bei den Messungen mit einem Magnetfeld von 0,03 T kann auch hier, wie zuvor bei der Bestimmung der Quadrupolwechselwirkung, keine volle Periode beobachtet werden. Die Dämpfung lässt sich daher nur schwer bestimmen. Sie wird für die Anpassungen bei einem den anderen Messungen vergleichbaren Wert konstant gehalten. Es kommt, verglichen mit den Messungen in größeren Magnetfeldern, zu größeren Abweichungen bei der Bestimmung der Larmorfrequenz.

### 4.3 $^{100}\text{Pd}$ in $\text{RuGa}_3$

Die  $\text{RuGa}_3$ -Probe liegt nach der Synthese, in der die  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden durch Kristallisation eingebaut wurden, in Pulverform vor und wird mittig zwischen die Detektoren positioniert. Die Fit-Ergebnisse zu dieser Messung sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und in Abbildung 4.9 dargestellt.



**Abbildung 4.9:** PAC-Spektrum einer  $\text{RuGa}_3$ -Probe, in der durch Kristallisation bei einer Synthese die  $^{100}\text{Pd}$ -Sonden im Gitter eingebaut wurden. Eine Quadrupolwechselwirkungs-frequenz ist deutlich zu erkennen.

$\nu_Q$ [MHz]	9,5(4)
$f_0$ [%]	46(5)
$\delta_0$ [%]	10(4)
$\eta_0$	0,64(8)
Add. Konstante	0,01
$A_{22}^{App}$	0,12

**Tabelle 4.7:** Ergebnisse der Anpassung für eine Messung von  $^{100}\text{Pd}$  in  $\text{RuGa}_3$

Wie in Kapitel 3.3.1 bereits vermutet, weist  $\text{RuGa}_3$  einen großen EFG und damit eine wesentlich höhere Gitterfrequenz als Ruthenium auf, die eine recht genaue Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten  $\nu_Q = 9,5(4)$  MHz ermöglicht. Damit kann der elektrische Feldgradient zu  $V_{ZZ} = 23(1) \cdot 10^{15}$  V/cm<sup>2</sup> berechnet werden.

Der Asymmetrieparameter  $\eta = 0,64(8)$  kann aufgrund der starken Dämpfung nur ungenau bestimmt werden, da der für die Bestimmung relevante Bereich bei 400 ns liegt. Eine Simulation im Punktladungsmodell für das tetragonale  $\text{RuGa}_3$ -Gitter ergibt einen Wert von  $\eta = 0,44$ .

Bei der in Abbildung 4.9 dargestellten Messung wurde eine Probe untersucht, bei deren Synthese ein Großteil der Aktivität nicht aus dem Filter entfernt werden konnte. So war in diesem Fall die Probe einschließlich des Filters in den Versuchsaufbau eingebracht und untersucht worden, was auf Grund der ungünstigen Geometrie zu einer reduzierten Amplitude führt. Grundlage des zu  $A_{22} = 0,12$  berechneten Anisotropiekoeffizienten war die Annahme einer punktförmigen Probe, die hier nicht gegeben ist. So können nur ungenaue Aussagen über den Anteil der Sonden mit einheitlicher Sondenumgebung gemacht werden.

## 4.4 Implantationen

Für die Implantationen wird eine Zinkfolie als Target verwendet, da die Quadrupolwechselwirkung für  $^{100}\text{Pd}$  in Zn bekannt ist [VIA74] und so die eventuellen Ergebnisse verglichen werden könnten.

Die Implantationen werden mit einer Aktivität des  $^{100}\text{Pd}$  im Quellenmaterial von ungefähr 5 MBq vorgenommen. Die ersten Implantationsversuche mussten vorzeitig auf Grund technischer Probleme abgebrochen werden. Im Laufe des Jahres werden immer längere Implantationszeiten realisiert. Bei dem in Abbildung 4.10 gezeigten  $\gamma$ -Spektrum wurde der Implantationsstrahl für ungefähr zwei Stunden auf die Probe gerichtet. Die während der Implantation herrschende Temperatur in der Ionenquelle kann nur grob auf  $1450^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden.

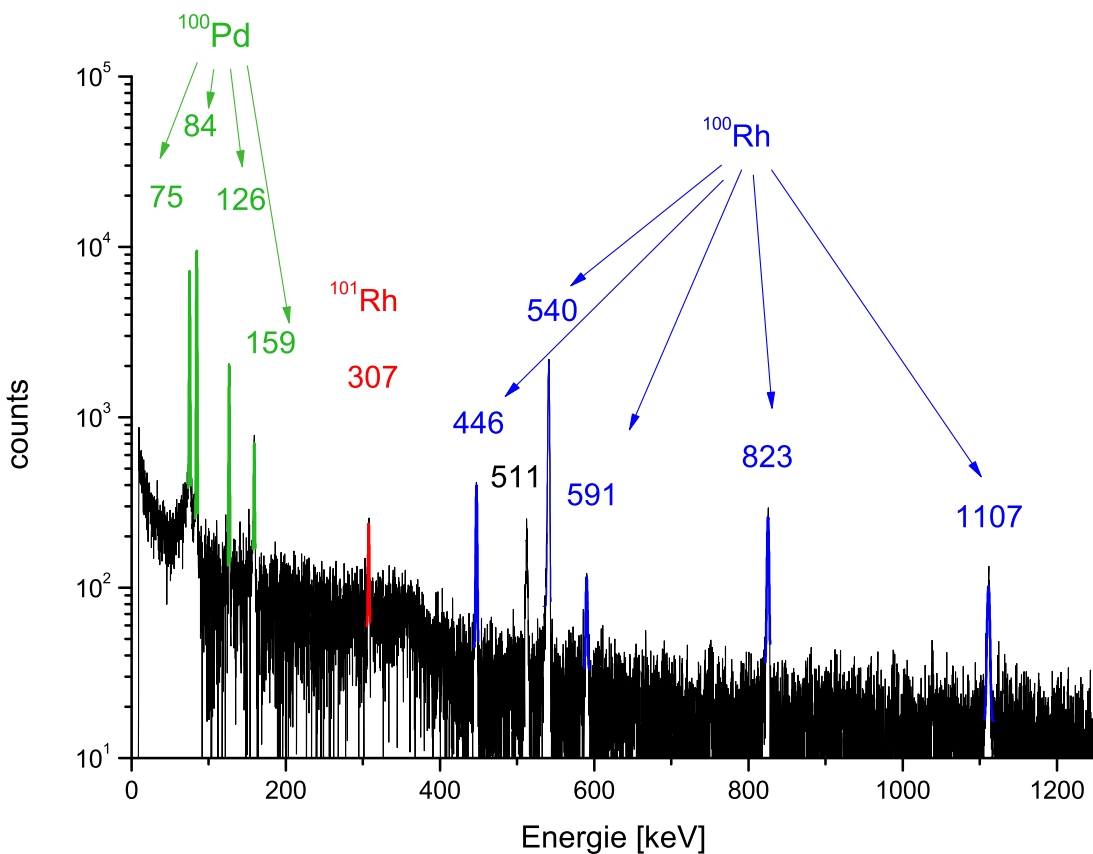


Abbildung 4.10: Energiespektrum einer Zinkfolie mit implantiertem  $^{100}\text{Pd}$

Im Energiespektrum, das eineinhalb Tage nach Implantation mit einem Germanium-Detektor aufgenommen wurde, sind eindeutig die Linien des  $^{100}\text{Pd}$  zu erkennen. Außer dem erwünschten Isotop sind aber auch Linien zu erkennen, die auf geringe Mengen von  $^{101}\text{Rh}$  und  $^{100}\text{Rh}$  hindeuten. Die anhand dieser Messung berechneten

Aktivitäten der einzelnen Isotope für den Tag der Messung sind in Tabelle 4.8 zu finden. Ebenfalls in der Tabelle zu finden ist die Anzahl der Atome der jeweiligen Elemente, die anhand der Aktivität berechnet wurden.

Isotop	A [Bq] nach 1,5 d	Anzahl der Atome in der Probe
$^{100}\text{Pd}$	5,7(6)	$3,1(4)\cdot 10^6$
$^{100}\text{Rh}$	4,5(5)	$4,9(5)\cdot 10^5$
$^{101}\text{Rh}$	0,5(1)	$2,7(3)\cdot 10^5$

**Tabelle 4.8:** Anzahl und Aktivität der Radioisotope eineinhalb Tage nach Implantation

Berechnet man nach [KRI07] die Aktivität, die das  $^{100}\text{Rh}$  eineinhalb Tage nach Implantation aufweisen würde, wenn es vollständig auf den Zerfall des Mutterisotops zurückzuführen wäre, so ergibt sich eine Aktivität von  $A = 4,6$  Bq. Dieser Wert entspricht der gesamten gemessenen Aktivität, woraus geschlossen werden kann, dass die in der Probe vorhandenen  $^{100}\text{Rh}$ -Atome alle durch Zerfall des implantierten  $^{100}\text{Pd}$  und nicht durch Implantation in die Probe gelangt sind.

$^{101}\text{Rh}$  ( $t_{1/2} = 4,34$  d) ist das Tochterisotop des kurzlebigen  $^{101}\text{Pd}$  ( $t_{1/2} = 8,47$  h). Es ist wahrscheinlich, dass auch dieses Isotop durch Zerfall in die Probe gelangt ist. Vor allem, dass offensichtlich kein  $^{100}\text{Rh}$  implantiert wurde, lässt darauf schließen, dass die Diskriminierung des Rhodiums und Rutheniums in der Ionenquelle erfolgreich war. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich, dass bei der Implantation  $3,6\cdot 10^6$   $^{100}\text{Pd}$ -Atome und  $3,5\cdot 10^5$   $^{101}\text{Pd}$ -Atome implantiert wurden. Mit einer Aktivität am Implantationstag von 8 Bq ergibt sich eine Effizienz der  $^{100}\text{Pd}$ -Implantation von  $1,6\cdot 10^{-6}$ .

Für eine PAC-Messung ist die implantierte Aktivität noch zu gering. Die Experimente zeigen jedoch, dass eine Implantation mit diesem Verfahren möglich ist und bieten eine gute Basis für weitere Versuche und Verbesserungen.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung des Sondenkerns  $^{100}\text{Pd}$  und dessen Einbau in Festkörper für Untersuchungen mit der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation. Dies soll sowohl Produktion als auch Einsatz dieser Sonde in Bonn ermöglichen.

Für die Sondenproduktion wurde die Kernreaktion  $^{99}\text{Ru}(\alpha,3n)^{100}\text{Pd}$  gewählt und auf ihre Eignung für die Sondenproduktion getestet. Zudem sollte der Umgang mit verschiedenen Targetmaterialien und unterschiedliche Möglichkeiten zum Einbringen der Sonde in die Proben getestet werden. Ziel ist es, eine effiziente Implantation der Sonde  $^{100}\text{Pd}$  am Bonner Isotopenseparator zu ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass sich die gewählte Methode zur Sondenerzeugung in Bonn gut eignet. Das Einbringen der Sonden in die Probe direkt bei der Erzeugung durch Kernreaktion erweist sich für PAC-Messungen, wie sie hier am Beispiel von Ru und  $\text{RuO}_2$  vorgenommen wurden, als erfolgreich. Auch der Sondereinbau durch Kristallisation, wie es bei der Synthese von  $\text{RuGa}_3$  geschehen ist, war erfolgreich. Zudem sind auf diese Weise erste PAC-Messungen im Halbleiter  $\text{RuGa}_3$  durchgeführt worden. Die auf die elektrische Ladung der umgebenden Gitteratome zurückzuführende Quadrupolkopplungskonstante konnte bei Raumtemperatur zu  $\nu_Q = 9,5(4)$  MHz gemessen und ein erster Wert für den elektrischen Feldgradienten  $V_{ZZ} = 23(1) \cdot 10^{15}$  V/cm<sup>2</sup> bestimmt werden.

Weiterhin wurde die Sonde zur Messung von Magnetfeldern eingesetzt. Dafür wurde ein für  $^{100}\text{Pd}$  geeigneter Magnettopf optimiert, der die Absorption der für die PAC relevanten niederenergetischen  $\gamma$ -Quanten minimiert. Auf diese Weise wurden unterschiedliche Magnetfelder realisiert, anhand derer die Sensitivität der Sonde auf Magnetfelder getestet wurde. Die durch die PAC-Messungen gewonnenen Werte für das externe Magnetfeld ergeben im Rahmen der Fehler vollständige Übereinstimmungen mit den Messwerten einer verwendeten Hall-Sonde.

Zudem wurde im Laufe dieser Arbeit eine Möglichkeit gefunden, Palladium aufgrund von unterschiedlichen Dampfdrücken von Ruthenium und Rhodium zu trennen, was

für die Separation in der Ionenquelle genutzt werden konnte. Mit diesem Vorgang konnten erste Implantationen mit hier erzeugtem  $^{100}\text{Pd}$  am Bonner Isotopenseparator durchgeführt werden. Auf den implantierten Proben lässt sich das gewünschte Isotop nachweisen, was sich jedoch noch als zu gering für PAC-Messungen erweist. Dies ist eine gute Grundlage, um weitere Implantationsversuche vorzunehmen. In einem neuen Anlauf sollte jedoch die Aktivität des Quellenmaterials erhöht werden, um zu prüfen, ob damit höhere Aktivitäten auf der Probe erzielt werden können.

Das gleiche gilt auch für Messungen in  $\text{RuGa}_3$ . Dort sind wesentlich höhere Aktivitäten denkbar, die eine bessere Statistik ermöglichen würden und eine genauere Bestimmung des Asymmetrieparameters bieten könnten.

Allerdings sollte die bisher durch die Totzeit der Anlage limitierte Koinzidenzzählrate durch den Einsatz von dünneren Szintillationskristallen merklich reduziert werden. Die dünneren Kristalle würden nur niederenergetische Quanten detektieren, die Strahlung der Nebenprodukte der Bestrahlung und des Grundzustands der Sonde selbst, die alle höhere Energien aufweisen, würden nicht weiter zur Totzeit beitragen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass im Rahmen dieser Arbeit in Bonn erste erfolgreiche Messungen mit der Sonde  $^{100}\text{Pd}$  durchgeführt wurden. Die Auswertungsprogramme wurden auf die speziellen Eigenschaften der Sonde angepasst und die Grundlagen für die Implantation von  $^{100}\text{Pd}$  am Bonner Isotopenseparator gelegt.

# Literaturverzeichnis

- [ASS85] **M. Aßmann**; Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell; Staatsexamensarbeit, Universität Bonn (1985)
- [BIN99] **H. Binder**; Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten (1999)
- [BUT89] **T. Butz**; Analytic Perturbation Functions for Static Interactions in Perturbed Angular Correlation of  $\gamma$ -Rays; Hyp. Int. 52, 189-223 (1989)
- [COE05] **Coey et al.**; Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides; Nat. Mater 4 (2005)
- [DAN67] **D'Ans, Lax**; Taschenbuch für Chemiker und Physiker; Band 1, 3. Auflage (1967)
- [DIE00] **T. Dietl et al.**; Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors; Science Vol 287 (2000)
- [DTV00] **H. Breuer**; dtv-Atlas Chemie; Band 1, 9. Auflage (2000)
- [FRA65] **H. Frauenfelder, R.M. Steffen**; Alpha-,Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy; Vol. 2, Hrsg. K. Siegbahn, Amsterdam (1965)
- [HAA73] **H. Haas and D. A. Shirley**; Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed angular correlation; J. Chem. Phys. 88, 8 (1973)
- [HAU02] **U. Häussermann, M. Boström, P. Viklund, Ö. Rapp, T. Björnängen**; FeGa<sub>3</sub> and RuGa<sub>3</sub>:Semiconducting Intermetallic Compounds; J. Solid State Chem. 165, 94-99 (2002)
- [KAR06] **J. Magill, G. Pfennig, J. Galy**; Karlsruher Nuklidkarte; 7. Auflage (2006)
- [KHA74] **K. Khalaff, K. Schubert**; J. Less-Common Met. 69, P15 (1978)
- [KNI95] **W. Knichel**; Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur, VAX Quellcode Version (1995)

- [KOP04] **K. Kopitzki, P. Herzog**; Einführung in die Festkörperphysik (2004)
- [KRI07] **H. Krieger**; Grundlage der Strahlenphysik und des Strahlenschutzes; 2. Auflage (2007)
- [LOR02] **K. Lorenz**; Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden; Dissertation, Universität Bonn (2002)
- [MAR90] **G. Marx**; Aufbau und Test einer Kurzzeit-Temper-Anlage; Diplomarbeit, Universität Bonn (1990)
- [NED02] **R. Nédélec**; Rückstoßimplantation von  $^{48}\text{Cr}$  und erste PAC Messungen mit der Sonde  $^{48}\text{Cr}/^{48}\text{V}$ ; Diplomarbeit, Universität Bonn (2002)
- [NEW81] **G.W.A. Newton, V.J. Robinson, E.M. Shaw**;  $^{103}\text{Rh}(\alpha, \text{xn})^{107-x}\text{Ag}$  reactions; J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 2227 (1981)
- [OZA80] **M.J. Ozafran, M.E. Vazquez, M. de la Vega Vedoya, S.J. Nassiff**; Excitation Functions and Thick Target Yield of  $(\alpha, \text{xn})$  and  $(\alpha, \alpha \text{xn})$  Reactions on  $^{103}\text{Rh}$ ; Radiochem. Radioanal. Lett. 43, 265 (1980)
- [RUS01] **F. Ruske**; Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode, Diplomarbeit, Universität Bonn (2001)
- [SAN09] **N. Santen**; Dotierungsabhängigkeit des elastischen Verhaltens von Silizium; Dissertation, Universität Bonn (2009)
- [SCH97] **G. Schatz, A. Weidinger**; Nukleare Festkörperphysik; B.G. Teubner, 3.Auflage (1997)
- [STR57] **H. Strunz**; Mineralogische Tabelle (1957)
- [TOI96] **R. Firestone, V. Shirley**; Table of Isotopes (1996)
- [VAL05] **R. Valentini**; LSO Szintillationskristalle für PAC Applikationen; Diplomarbeit, Universität Bonn (2005)
- [VIA74] **K. Krien, J.C. Bibiloni, R. Vianden, A. Hanser**; Temperature dependence of the quadrupole interaction of  $^{100}\text{Rh}$  in a Zn lattice; Z. Phys. 266, 195 (1974)
- [ZAB08] **H. Zabel**; Ferromagnetische Halbleiter: Traum oder Wirklichkeit?; Rubin-Wissenschaftsmagazin, Frühjahr (2008)
- [ZYK06] **S. Lehmann**; <http://zyklotron.hiskp.uni-bonn.de/zyklo/index.html> (2006)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre und die dazu beigetragen haben, dass das letzte Jahr für mich ein schönes und unvergessliches Jahr geworden ist.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Reiner Vianden, der es mir ermöglicht hat, diese Diplomarbeit zu schreiben und ein Teil seiner wunderbaren Gruppe zu sein. Danke, dass Sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und immer gute Laune verbreitet haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Karl Maier möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Bei meiner ganzen Gruppe möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und die tolle Atmosphäre bedanken, die mich jeden Tag mit Freude zur Uni gehen ließ. Der größte Dank in dieser Gruppe gilt Patrick Keßler, der mir bei allen Hilferufen sofort zur Seite stand und mich vor allem in den letzten Wochen unermüdlich versucht hat aufzumuntern. Bei Thomas Geruschke möchte ich mich dafür bedanken, dass er immer eine Antwort auf meine Fragen hatte und dafür, dass er immer mit viel Geschick meine Quarzampullen geschmolzen hat. Danken will ich Nicole Santen dafür, dass sie mir im ganzen letzten Jahr ein großes Vorbild an Disziplin und Zielstrebigkeit war. Weiterhin möchte ich Maqsud Rasulbaev dafür danken, dass er mich in der Kunst des Pillenpressens unterrichtet und in die Nutzung des Zyklotrons eingeführt hat. Michael Steffens bin ich zu Dank verpflichtet, weil er es immer wieder geschafft hat, Meinungsverschiedenheiten zwischen mir und meinem PC auf friedliche Art und Weise zu lösen. Jakob Penner möchte ich für sein Geschick mit Nightmare danken. Auch Riccardo Valentini danke ich für seine herzliche italienische Art und für das geschickte Händchen mit der Diamantdrahtsäge. Jens Niederhausen will ich dafür danken, dass er schon allein durch seine Anwesenheit gute Laune verbreitet. Ebenfalls bedanke ich mich bei Sahar Hamidi für ihre herzliche und beruhigende Art. Katalin Biro danke ich für die tolle Zeit, vor allem als Zimmergenossin bei der Frühjahrstagung in Dresden.

Herzlicher Dank gilt auch Yamil Chain, die mich in manche Geheimnisse von Chemikerinnen eingeweiht hat. Teresa Negrini gilt mein Dank für ihre moralische Unterstützung vor allem in der Phase kurz vor unseren Kolloquien. Reinhard Sattong

möchte ich dafür danken, dass er es geschafft hat, meine Einkristalle ins rechte Licht zu rücken, und für die tolle Zeit bei der Summer-School in Bad Honnef.

Priv. Doz. Dr. Paul-Dieter Eversheim und den Operateuren des Isochron-Zyklotron (Bert Kann, Stefan Birkenbach, Siggie Lehmann, Achim Henny und Olli Rast) gilt mein Dank dafür, dass sie mich als Hilfsoperateurin herzlich in ihr Team aufgenommen und mir als Experimentatorin auch kurzfristig Strahlzeiten ermöglicht haben. Weiterhin möchte ich dem Team des Bonner Isotopenseparators (Cornelia Noll, Albert Dahl und Siegfried Hinderlich) für die Implantationen danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Peithmann und den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt für die Verwirklichung meines Magnettopfes.

Ebenso soll der Dank Herrn Barbier und Herrn Dr. Euler der Kristallographie gelten, die immer freundlich und hilfsbereit auch kurzfristig meine erzeugten Produkte untersucht haben.

Ganz besonderer Dank gilt auch Frau M. Mluddek, Frau U. Gremse † und Herrn F.J. Müller, die mich als Lehrer für Mathematik und Physik begeistert haben und ohne die ich diesen Weg wohl nie eingeschlagen hätte.

Der größte und liebevollste Dank gilt meiner Familie und meinem Freund, die mich während meines Studiums bedingungslos unterstützt, mich in den Prüfungs- und Stressphasen tapfer ertragen und immer an mich geglaubt haben. Danke, dass Ihr immer für mich da seid.