

**Elektrische Feldgradienten
in reinen und dotierten
Seltenen-Erd-Sesquioxiden
an der Sonde ^{111}Cd**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Doru Constantin Lupascu
aus Lübeck

Göttingen 1995

Lupascu, Doru Constantin:

Elektrische Feldgradienten in reinen und dotierten Seltenen-
Erd-Sesquioxiden an der Sonde 111Cd / vorgelegt von Doru
Constantin Lupascu. - Göttingen : Cuvillier, 1995

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 1995

ISBN 3-89588-213-5

D7

Referent:	Prof. Dr. K.-P. Lieb
Korreferent:	Prof. Dr. W. Schröter
Tag der mündlichen Prüfung:	20.4.1995

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 1995
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-43218
Telefax: 0551-41860

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 1995

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89588-213-5

Für Kathrin

Inhaltsverzeichnis:

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	2
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1. PAC-Methode	7
2.1.1 Grundlage der Meßmethode	7
2.1.2 Allgemeiner Ausdruck für die Winkelkorrelation	10
2.1.3 Statische Wechselwirkung	12
2.1.4 Spektren in Einkristallen	14
2.1.5 Störfunktion für dynamische Wechselwirkungen	18
2.2. Nachwirkungen des Elektroneneinfangs	20
2.2.1 Die Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeit	21
2.2.2 Einsprungsituation für die dynamische Wechselwirkung	24
2.2.3 Simulation verschiedener Einsprungsituationen	25
2.2.4 Ein analytischer Ansatz für die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs	34
2.2.5 Umrechnung des "statischen" Anteils auf Sprungraten	36
2.2.6 Vergleich mit früheren Beschreibungen	38
3 Meßaufbau und Datenauswertung	39
3.1 Verwendete Meßapparaturen	40
3.2 Datenauswertung und Einflüsse apparativer Größen	44
4 Bemerkungen zu den Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle	45
4.1 Einige Eigenschaften der Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle	46
4.2 Verwendetes Probenmaterial und Probenvorbehandlung	51

5 Die kubische Kristallmodifikation (C-Phase):.....	
Temperaturabhängige Koordinatenverfeinerung ...	52
5.1 Elektrische Feldgradienten in Er_2O_3 und Ho_2O_3	54
5.2 Koordinatenverfeinerung mit Hilfe des Punktladungsmodells.....	56
5.3 Vergleich mit Einkristallspektren.....	60
6 Die monokline Kristallmodifikation (B-Phase):...	
Selektive Platzbesetzung	62
6.1 Platzbesetzung des ^{111}In in der monoklinen Kristallphase.....	63
6.2 Temperaturabhängigkeit des dominierenden Feldgradienten	68
6.3 Auftreten weiterer Feldgradienten.....	72
7 Die hexagonale Kristallmodifikation (A-Phase):..	
Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in La_2O_3	74
7.1 Einflüsse des Festkörpers auf die Nachwirkungen	
des Elektroneneinfangs	76
7.1.1 Transportprozesse und Quellen.....	76
7.1.2 Defekte in La_2O_3	79
7.2 Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungen.....	
des Elektroneneinfangs in La_2O_3.....	80
7.2.1 Meßspektren an den Sonden ^{111}In und ^{111}Cd	80
7.2.2 Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten	83
7.2.3 Relaxationsraten im Hochtemperaturbereich	87
7.2.4 Relaxationsraten im Niedertemperaturbereich	92
7.2.5 Vergleich mit der kubischen Kristallphase	95
7.3 Defekte in reinem und dotiertem La_2O_3	99
7.3.1 Einfang intrinsischer Defekte bei hohen Temperaturen	100
7.3.2 Beobachtete Feldgradienten bei Dotierung.....	103
7.3.3 Einfluß eines Donators am Beispiel Cer.....	118
7.3.4 Akzeptordotierung und Kompensation.....	122
7.3.5 Einflüsse auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs	125
8 Diskussion.....	128
Anhang.....	133
Literaturverzeichnis.....	137

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Feldgradienten in den drei bei Raumtemperatur existierenden Kristallmodifikationen der Seltenen-Erd-Metall-Sesquioxide (M_2O_3) als Funktion der Temperatur gemessen und analysiert. Die Messungen wurden mit Hilfe der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode an den Sonden ^{111}In und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ nach Ionenimplantation durchgeführt. Zwei wesentliche Aspekte wurden dabei geklärt: Die Größe der Feldgradienten und deren Dämpfung durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs.

Die Größe und Temperaturabhängigkeit der beobachteten Feldgradienten läßt sich in der kubischen Kristallmodifikation gut durch das Punktladungsmodell beschreiben. Lediglich sehr kleine Änderungen der Ionenpositionen mußten in Betracht gezogen werden, um die beobachteten Änderungen der Feldgradienten zu erklären. Die vom Punktladungsmodell vorhergesagte Orientierung der Feldgradienten im Gitter wurde durch Einkristallmessungen verifiziert.

In der monoklinen Kristallmodifikation wurde ein dominierender Feldgradient beobachtet, obwohl drei kristallografisch unterscheidbare Sondenplätze möglich sind. Mit Hilfe des Punktladungsmodells und Symmetrieüberlegungen war eine Platzzuweisung möglich. Der einfache lineare Abfall der beobachteten Tensorkomponenten des Feldgradienten wurde durch die Gitterausdehnung bei minimalen Änderungen der Ionenpositionen erklärt.

In der hexagonalen Kristallmodifikation war die Größe des beobachteten Feldgradienten nicht mehr durch das Punktladungsmodell erklärbar. Große Beiträge kovalenter Elektronen waren nötig, den viermal größer gemessenen als berechneten Feldgradienten zu erklären. Der lineare Abfall des beobachteten Feldgradienten wurde wiederum auf die Gitterausdehnung zurückgeführt. La_2O_3 zeichnete sich durch einen Knick in dieser linearen Temperaturabhängigkeit bei Raumtemperatur aus. Dieser wurde ansatzweise mit der Stabilisierung der d -Elektronenbeiträge zu einer kovalenten Bindung der Metallionen des Gitters begründet.

Der zweite wichtige Aspekt dieser Arbeit war die Erklärung der temperaturabhängigen Dämpfung der Spektren in La_2O_3 durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs. Es konnte durch Simulationen gezeigt werden, daß ein ungedämpfter statischer Anteil im gemessenen Spektrum für große Zeiten das entscheidende Kriterium für die Beobachtung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs ist. Die Amplitude dieses Anteils wurde eindeutig mit Sprungraten für den Einfang eines Elektrons durch das Sondenion aus dem Festkörper in Verbindung gebracht.

Anhand der mit diesem Ansatz gewonnenen Sprungraten werden unterschiedliche Ladungstransportprozesse in La_2O_3 diskutiert. Die Untersuchung von mit Barium, Cer

und Magnesium dotierten Proben erlaubte die Identifikation derjenigen Prozesse, die die Elektronenverfügbarkeit am Sondenion erhöhen. Es konnte gezeigt werden, daß ein Tunnelprozess zwischen nächsten Nachbarn in Oxiden, deren Metallionen abgeschlossene Elektronenschalen haben, nicht möglich ist. Wohl aber scheinen langreichweitige Transportprozesse von Störniveaus zum Sondenion auch bei tiefen Temperaturen möglich. Das Modell von Sprungprozessen über verschieden große Abstände (Variable-Range-Hopping) wird für La_2O_3 diskutiert. Die Transportprozesse werden mit der makroskopischen Leitfähigkeit in Beziehung gesetzt. Das Auftreten defektduzierter Feldgradienten wurde für zwei- und vierwertige Dotierungsionen in La_2O_3 analysiert.

1 Einleitung

Seit den 50er Jahren sind Keramiken mit verschiedensten Motivationen untersucht worden. Am Anfang stand die Untersuchung von Oxiden im Rahmen der Korrosion von Metallen. Es folgte eine eingehende Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Oxiden, die sich heute in einer Vielzahl von Produkten der Elektroindustrie widerspiegelt. Die ersten umfangreichen Untersuchungen an Seltenen-Erd-Oxiden fanden im Rahmen der Erforschung von radioaktiven Spaltprodukten statt. Später zeigte sich, daß Seltene-Erd-Ionen besondere optische Eigenschaften haben. Sie werden heutzutage in Festkörperlasern genutzt, die aus einem isolierenden durchsichtigen Oxidkristall bestehen, in dem ein Teil der Metallionen durch Seltene-Erd-Ionen ersetzt wurde.

Im Jahre 1986 folgte dann die Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter, die der Untersuchung von Keramiken ein neues Gewicht gab. In den folgenden Jahren ist deutlich geworden, daß in diesen Hochtemperatursupraleitern unter anderem Seltene-Erd-Metallionen eine wichtige Rolle für das Auftreten der Supraleitung spielen. Sowohl niederdimensionale Unterstrukturen der dreidimensionalen Kristalle als auch die auftretenden Defekte, die teilweise von den Eigenschaften der Seltenen-Erd-Metallionen abhängen, haben Einfluß auf die Supraleitung, die bisher jedoch noch nicht hinreichend erklärt werden konnte.

Seltene-Erd-Oxide haben ferner eine immer wichtigere Rolle als Katalysatoren erhalten. Die katalytische Wirkung wird in hohem Maße durch die Defektstruktur und die dadurch erzeugten freien Ladungszustände hervorgerufen.

Bei den Untersuchungen der oben genannten, oft komplexen Materialien hat sich gezeigt, daß die Kenntnis über die reinen Seltenen-Erd-Oxide oft nicht hinreichend war. Insbesondere gibt es nur sehr wenig Informationen über die mikroskopische Struktur dieser Materialien und die darin auftretenden Defekte, die mit klassischen Untersuchungsmethoden wie Röntgen- oder Neutronenstreuung nur schwer zugänglich sind. Eine Möglichkeit, diese mikroskopischen Eigenschaften zu untersuchen, bieten die Methoden der nuklearen Festkörperphysik. Sie liefern mit Hilfe der Hyperfeinwechselwirkung ein direktes Abbild der elektrischen und magnetischen Umgebungen der eingesetzten Sondenteilchen. Am bekanntesten sind dabei die Kernspin-

resonanz und die Mößbauerspektroskopie. Die weniger bekannte Methode der zeitlich gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) ist besonders gut für die Untersuchung von Oxiden geeignet, da sie einerseits als einzige Hyperfeinwechselwirkungsmethode auch zu sehr hohen Temperaturen hin benutzt werden kann, was in Keramiken von entscheidender Bedeutung für die Untersuchung von Defekten ist, und andererseits mit dem Sondenion ^{111}In ein idealer Sondenkern für die dreiwertigen Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle vorliegt. Neben der Tatsache, daß Indium bevorzugt in der gleichen Wertigkeit vorliegt wie die Seltenen-Erd-Ionen in ihren Sesquioxiden, existiert zusätzlich die isostrukturelle Phase des In_2O_3 , womit ein substitutioneller Einbau der in Spuren eingebrachten Sondenkerne sichergestellt ist.

Zwei Fragestellungen waren richtungsweisend für die Untersuchungen in dieser Arbeit:

Zum einen war dies die Frage nach der Größe statischer elektrischer Feldgradienten in den verschiedenen Kristallklassen der Seltenen-Erd-Sesquioxide und deren Temperaturabhängigkeit. Zum anderen sollte die seit langem offene Frage der Einflüsse von Festkörpereigenschaften auf die zeitabhängige Hyperfeinwechselwirkung in Isolatoren geklärt werden. Hierbei stand der Einfluß der Elementumwandlung durch Elektroneneinfang aus der Atomschale während des radioaktiven Zerfalls im Vordergrund.

Bisherige Untersuchungen an Seltenen-Erd-Oxiden mit Hilfe der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode haben sich ausschließlich mit der kubischen Kristallmodifikation beschäftigt. In dieser zu In_2O_3 isostrukturellen Klasse der Seltenen-Erd-Oxide ist die Skalierung des Feldgradienten an der Sonde ^{111}In mit der Gitterkonstanten des jeweiligen Oxids beobachtet worden [Bar92]. Der Versuch, die Feldgradienten rechnerisch zu bestätigen, zeigte, daß das Punktladungsmodell in dieser Kristallklasse bis zu einer sehr hohen Genauigkeit angewendet werden konnte [Bar93]. Große Teile der Strukturdaten konnten mit Hilfe der PAC und des Punktladungsmodells verbessert werden. Da diese Messungen alle bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden, war es interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und der Ionenpositionen im Gitter haben würden. Das Punktladungsmodell sollte ferner an den anderen beiden bei niedrigen Temperaturen stabilen Kristallmodifikationen der Seltenen-Erd-Sesquioxide getestet werden.

Die zweite große Fragestellung war die Suche nach einer Erklärung der Dämpfungen in PAC-Meßspektren von Isolatoren und insbesondere von Oxiden, die als Folge des Einfangs eines Elektrons aus der Hülle des Sondenions durch den Sondenkern auftreten. Frühere Untersuchungen hatten gezeigt [Leh56, Sal64, Fra65, Mar84b, Bib88, Bar91], daß charakteristische Dämpfungen als Folge des radioaktiven Zer-

falls nur in bestimmten Oxiden auftreten. Sie werden aber in allen Oxiden der Metalle der Gruppe III im Periodensystem beobachtet. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in Lanthanoxid. Von diesem Modellsystem erhoffte man sich weitgehende Aufschlüsse über die entscheidenden Festkörpereigenschaften, die zu dieser stark temperaturabhängigen Dämpfung führen.

Am Anfang dieser Arbeit steht eine Einführung in die Meßmethode, die so gestaltet wurde, daß die formalen Voraussetzungen für die nachfolgende theoretische Beschreibung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs und fluktuierender Feldgradienten bereits enthalten sind. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden Spektren mit einem den Elektroneneinfang beschreibenden Modell simuliert. Es liefert eine Beschreibungsmöglichkeit der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs, aus der auf Relaxationsraten im Festkörper zurückgeschlossen werden kann.

Das dritte Kapitel faßt die experimentellen Voraussetzungen für die Durchführung der Messungen in dieser Arbeit zusammen.

Im vierten Kapitel werden die Substanzklasse, einige ihrer Eigenschaften und die benutzten Proben vorgestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten in der kubischen Kristallmodifikation wird im fünften Kapitel untersucht. In diesem Kapitel werden auch Messungen an Einkristallen gezeigt, die zur Überprüfung des Punktladungsmodells durchgeführt wurden.

Die beobachteten Feldgradienten in der monoklinen Kristallphase und deren Temperaturabhängigkeit werden im folgenden Kapitel erörtert. Insbesondere wird dabei das kristallografisch deutlich andere Verhalten des Sondenions in dieser Kristallmodifikation gezeigt.

Das siebte Kapitel beschäftigt sich dann eingehend mit der Frage nach den Nachwirkungen des Elektroneneinfangs im hexagonalen Lanthanoxid. Es gliedert sich in drei Abschnitte: Am Anfang steht eine kurze Einführung in die in einem Isolator möglichen Prozesse, Ladungsträger zu erzeugen und zu transportieren. Im folgenden Abschnitt werden Messungen im reinen Lanthanoxid gezeigt und im Rahmen der möglichen Transportprozesse diskutiert. Im dritten Abschnitt dieses Kapitels wird dann versucht, die elektrischen Eigenschaften des Festkörpers mit Hilfe von Fremdionenzusätzen gezielt zu verändern. Es werden die Einflüsse von intrinsischen und zusätzlich eingebrachten Defekten auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs untersucht.

Das letzte Kapitel faßt das beobachtete Verhalten der Feldgradienten in den Seltenen-Erd-Oxiden kurz zusammen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 PAC-Methode

Die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode (time differential perturbed angular correlation, TDPAC oder kurz PAC) ist eine Meßmethode der nuklearen Festkörperphysik, die wie die Mößbauerspektroskopie und die Kernspinresonanz die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Kern und Hülle ausnutzt. Den drei Methoden ist gemeinsam, daß sie die Beeinflussung nuklearer Größen durch Ladungsverteilungen und Magnetfelder in der Umgebung eines Sondenisotops nachweisen können. Zur Umgebung des Sondenkerns gehören einerseits die elektronische Hülle des Sondenions selbst, aber insbesondere auch das Molekül, beziehungsweise die gesamte Festkörpermatrix, in der sich das Sondenion befindet. Mit der Kenntnis der an wohldefinierten Orten im Festkörper gemessenen Felder und ihrer Entwicklung auf mehreren Zeitskalen lassen sich mikroskopische Eigenschaften des Festkörpers bestimmen, die mit anderen Meßmethoden nicht oder nur schwer erhalten werden können.

Die PAC nutzt die kernphysikalische Tatsache, daß zwei aufeinanderfolgend emittierte γ -Quanten nicht in rein zufälligen Raumrichtungen, sondern für definierte Winkel zwischen den beiden Emissionsrichtungen mit veränderlicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden; man spricht von einer $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. Aus der ungestörten Winkelkorrelation kann eine gestörte Winkelkorrelation entstehen, wenn der Zwischenzustand in der $\gamma\gamma$ -Kaskade ein elektrisches Quadrupolmoment oder ein magnetisches Moment besitzt. Hat dieser Zustand zusätzlich eine genügend lange Lebensdauer, können diese Momente mit den Feldern der Umgebung wechselwirken und die Winkelkorrelation verändern, also eine *Störung* der Winkelkorrelation hervorrufen. Mißt man diese Störung zeitabhängig, aber unter festen Raumwinkeln, dann mißt man *zeitlich differentiell* eine Oszillation der Zählraten. Die Oszillationsfrequenzen und ihre charakteristischen Dämpfungen enthalten die gesuchten Informationen über den Festkörper.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird gezeigt, wie die Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung die Ausstrahlungscharakteristik der γ -Strahlung in einer ra-

dioaktiven Zerfallskaskade prinzipiell beeinflusst. Danach werden im Fall der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung die Ausdrücke für die Zeitabhängigkeit der Winkelkorrelation beschrieben. Es wird dabei zwischen Spektren unterschieden, die an polykristallinen Proben gemessen werden, und solchen, die in Einkristallen nachgewiesen werden. Die oft abgeleiteten Formeln zur Beschreibung der Winkelkorrelation für eine zeitlich konstante Wechselwirkung werden bereits durch Superoperatoren dargestellt [Win72], um eine einheitliche Darstellung mit den Beschreibungen für sich zeitlich ändernde Wechselwirkungen zu erhalten. Es können dann Situationen beschrieben werden, für die sich die Nahumgebung des Sondenions während der Meßzeit, das heißt während der Lebensdauer des Sondenniveaus, ändert. Die Winkelkorrelationsfunktion einer γ -Kaskade, die in dieser *dynamischen* Umgebung nachgewiesen wird, wird für polykristalline Proben angegeben.

Die Anwendung einer dynamische Theorie auf den Spezialfall der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs wird in Kapitel 2.2 gesondert behandelt.

2.1.1 Grundlage der Meßmethode

Zuerst soll die in dieser Arbeit benutzte Sonde vorgestellt werden. Es handelt sich um den $5/2^+$ -Zustand des Isotops ^{111}Cd . Insgesamt gibt es drei Möglichkeiten, dieses Niveau im ^{111}Cd zu besetzen, die experimentell für die PAC genutzt werden. Sie sind in Abbildung 2.1 zusammengefaßt. In den meisten PAC-Messungen wird das Mutterisotop ^{111}In verwendet. In dieser Arbeit wurde neben diesem Stammissotop noch das im ionischen Festkörper anders geladene Isotop ^{111m}Cd benutzt, das das gleiche sensitive isomere Niveau im ^{111}Cd bevölkert, aber keiner Elementumwandlung unterliegt. Die Elementumwandlung vom Indium zum Cadmium wird durch den Elektroneneinfang aus der K-Schale beim radioaktiven Zerfall hervorgerufen. Daß dies die Spektren stark beeinflussen kann, wird in Kapitel 2.2 genauer beschrieben. Die unterschiedlichen Lebensdauern der Niveaus innerhalb der γ -Kaskaden und die Lebensdauern der Mutterisotope zeigen bereits, daß bei der Untersuchung von Festkörpereigenschaften mit ^{111}Cd Zeitskalen vom Pikosekundenbereich bis hin zu Tagen eine Rolle spielen können.

Die Messung einer $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation benutzt den Nachweis eines ersten γ -Quants in einem bestimmten Detektor, um eine Quantisierungsrichtung für das zweite γ -Quant festzulegen, denn die Ausstrahlung des ersten γ -Quants γ_1 erzeugt im Kern eine Ungleichbesetzung der magnetischen Unterzustände des nachfolgenden isomeren Niveaus. Die Zustände sind dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_m(\vec{k}_1, t = 0)$ besetzt.

Existiert *keine* Wechselwirkung des $I = 5/2^+$ -Niveaus im ^{111}Cd mit der Umgebung,

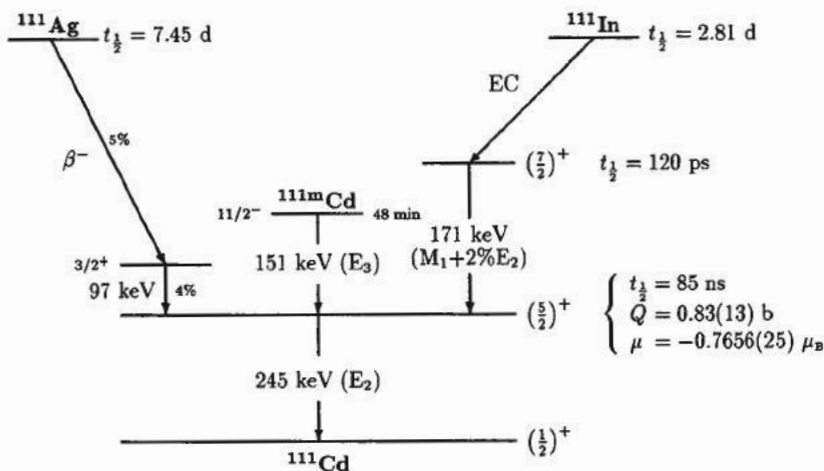


Abbildung 2.1: Zerfallsschema zum ^{111}Cd . Die Darstellung enthält die drei für die PAC häufiger verwendeten Mutterisotope. Die Lebensdauern aller Niveaus sowie die Strahlungsarten der Übergänge sind enthalten [Led78].

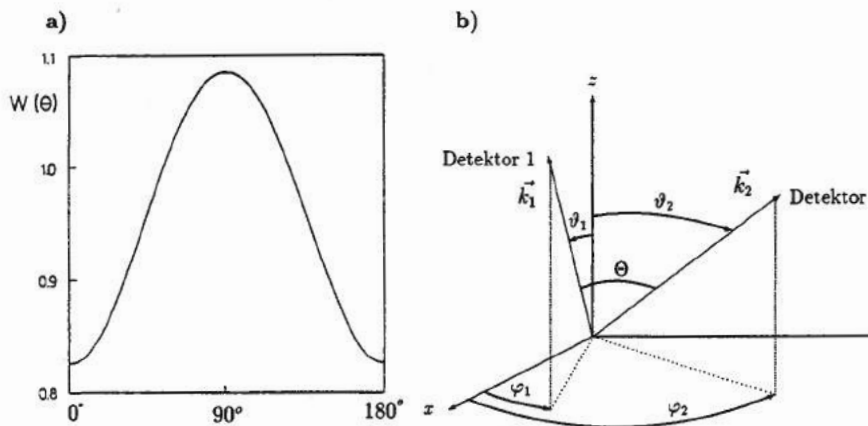


Abbildung 2.2: a) Ungestörte Winkelkorrelation für ^{111}Cd . b) Detektorrichtungen in einem frei gewählten Koordinatensystem mit Relativwinkel θ zwischen den Detektoren.

dann wird die ungestörte Winkelkorrelationsfunktion

$$W(\Theta, t) = \sum_{k=2,4} A_{kk} P_k(\cos \Theta) \quad (2.1)$$

beobachtet. Die Koeffizienten A_{kk} sind Produkte der Anisotropiekoeffizienten der beiden γ -Ausstrahlungscharakteristiken und die Funktionen $P_k(\cos \Theta)$ die Legendre-Polynome. Abbildung 2.2 zeigt die Winkelkorrelation, die sich im Fall der 171-245 keV Kaskade im ^{111}Cd ergibt. Die Abbildung enthält auch ein Koordinatensystem, in dem die Ausstrahlungsrichtungen und der Relativwinkel der Detektoren Θ definiert werden.

Durch sein magnetisches Moment bzw. sein Quadrupolmoment kann das isomere Niveau mit den umgebenden Feldern wechselwirken, was eine zeitabhängige Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho(\vec{k}_1, t)$ der magnetischen Unterzustände hervorruft. Beobachtet man die Ausstrahlungscharakteristik $\rho(\vec{k}_2)$ des zweiten γ -Quants γ_2 in fester Raumrichtung zum Zeitpunkt t , dann spiegelt die Nachweiswahrscheinlichkeit dieses γ -Quants die Besetzung der Kernniveaus zum Zeitpunkt t wider. Die Winkelkorrelation ist dann der Erwartungswert der Dichtematrix $\rho(\vec{k}_2)$,

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \langle \rho(\vec{k}_2) \rangle_t = \text{Sp}(\rho(\vec{k}_2)\rho(\vec{k}_1, t)). \quad (2.2)$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix wird im Fall einer statischen Wechselwirkung nur durch den Hamiltonoperator \mathcal{H} der Wechselwirkung im isomeren Niveau bestimmt:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho]. \quad (2.3)$$

Im Fall einer elektrischen Wechselwirkung entsteht die Energieaufspaltung durch die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradiententensor V_{ij} , der durch die Ladungen in der Umgebung des Kerns erzeugt wird:

$$V_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right].$$

Da V_{ij} spurfrei ist, d.h. $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, kann der Feldgradient in einem geeigneten Koordinatensystem, seinem *Hauptachsensystem*, durch die zwei Parameter V_{zz} und $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ vollständig beschrieben werden, wobei V_{zz} die betragsmäßig größte Komponente des Feldgradiententensors ist: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Der Hamiltonoperator drückt sich in diesen Größen aus als [Fra65]:

$$\mathcal{H}_{hf} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_x^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.4)$$

Eine magnetische Wechselwirkung ist in den für diese Arbeit gemessenen Spektren nicht aufgetreten. Sie ist in [Fra65] ausführlich beschrieben worden. Mit dem Hamiltonoperator für die elektrische Wechselwirkung ist es jetzt möglich, die Winkelkorrelation explizit anzugeben.

2.1.2 Allgemeiner Ausdruck für die Winkelkorrelation

In diesem Abschnitt wird eine Form der Winkelkorrelationsfunktion angegeben, die sich direkt auf den statischen und dynamischen Fall anwenden läßt. Bei der Beschreibung einer dynamischen Wechselwirkung durch stochastische Prozesse steht man vor dem Problem, daß sich während der Meßzeit die Umgebung der Sonde sprunghaft, d.h. ohne Zeitverzögerung, in eine andere ändert. Ab diesem Zeitpunkt des Sprungs wird die Zeitentwicklung der Wellenfunktionen durch einen anderen Hamiltonoperator beschrieben, und die ganze Dichtematrix muß auf eine andere abgebildet werden. Diese wird durch den neuen Hamiltonoperator verändert, ohne daß eine Umbesetzung der magnetischen Unterzustände zum Zeitpunkt des Sprungs erfolgt. Offensichtlich ist die Darstellung einer solchen Abbildung bei einer Schreibweise des Dichteoperators als Matrix schwierig. Wählt man stattdessen eine Spaltenschreibweise derart, daß das Skalarprodukt zweier solcher Spaltenvektoren $|A\rangle, |B\rangle$ durch $\langle A|B\rangle = \text{Sp}(A^+B)$ gegeben ist, dann kann man auch durch geeignete Matrixelemente eines Zeitentwicklungs-Superoperators $\hat{\Omega}$ Abbildungen von einem in den nächsten Zustand der Kernumgebung darstellen [Pri61, Sau66, Bos69]. Die Operatorspalten $|A\rangle$ sind dann Elemente des Liouvillerraums. Im Folgenden werden Ergebnisse aus [Win72] für die Beschreibung der Winkelkorrelation durch Superoperatoren zusammengefaßt.

Die Vektorelemente eines Superkets $|A\rangle$ werden mit den Quantenzahlen des zugehörigen gewöhnlichen Operators als Doppelindizes versehen, sodaß die Spaltenelemente von $|A\rangle$ eindeutig mit den Matrixelementen $\langle \mu|A|\nu\rangle$ identifiziert werden können: $(\mu\nu|A) = \langle \mu|A|\nu\rangle$ bzw. $(A|\mu\nu) = (\mu\nu|A)^* = \langle \mu|A|\nu\rangle^*$.

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix (2.3), die durch eine statische Wechselwirkung hervorgerufen wird, ergibt sich in Superoperatorschreibweise als

$$\frac{d}{dt}|\rho(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^\times|\rho(t)\rangle, \quad (2.5)$$

wobei der zum Hamiltonoperator \mathcal{H} gehörende Superoperator \mathcal{H}^\times benutzt wurde. Für den Zeitentwicklungsoperator $\hat{\Omega}(t)$ für ρ , $|\rho(t)\rangle = \hat{\Omega}(t)|\rho(0)\rangle$, gilt ebenfalls Gleichung (2.5). Sofern \mathcal{H} nicht explizit zeitabhängig ist, ergibt sich für den Zeitentwick-

lungsoperator die formale Lösung

$$\hat{\Omega}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^\times t\right). \quad (2.6)$$

Für die Berechnung einer Supermatrix müssen die Elemente der gewöhnlichen Hamiltonoperatoren korrekt zugeordnet werden, damit bei der Spurbildung in (2.2) die gleichen Übergänge beschrieben werden, wie für gewöhnliche Operatoren:

$$(\mu\nu|\mathcal{H}^\times|\mu'\nu') = \delta_{\nu\nu'} \langle \mu|\mathcal{H}|\mu' \rangle - \delta_{\mu\mu'} \langle \nu'|\mathcal{H}|\nu \rangle. \quad (2.7)$$

Wie man hier erkennt, entsprechen die Eigenwerte des Superoperators \mathcal{H}^\times direkt den beobachteten Energiedifferenzen

$$\mathcal{H}^\times|\mu\nu\rangle = \mathcal{H}|\mu\rangle\langle\nu| - |\mu\rangle\langle\nu|\mathcal{H} = (E_\mu - E_\nu)|\mu\rangle\langle\nu|.$$

Dieser Vorteil der Benutzung von Superoperatoren auch für statische Probleme wird allerdings für Fälle, in denen viele Übergänge beschrieben werden müssen, durch die viel größeren zu diagonalisierenden Matrizen der Dimension $N^2 \times N^2$ (anstelle von N^2) beeinträchtigt.

Mit der Kenntnis dieser Eigenschaften läßt sich jetzt die Winkelkorrelationsfunktion in allgemeiner Form angeben. Aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung ergeben sich die Ausdrücke für die Dichtematrizen des Strahlungsprofils des jeweiligen γ -Quants zu [Coh67]

$$\langle m|\rho(\vec{k}_1, 0)|m'\rangle = \sqrt{4\pi} \sum_k (-1)^{l-m} A_k(1) \begin{pmatrix} l & l & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix} Y_k^{N*}(\Theta_1, \Phi_1)$$

und

$$\langle m'|\rho(\vec{k}_2, t)|m\rangle = \sqrt{4\pi} \sum_k (-1)^{k+l-m} A_k(2) \begin{pmatrix} l & l & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix} Y_k^N(\Theta_2, \Phi_2).$$

Die Dichtematrix $\rho(\vec{k}_1, t)$ zum Zeitpunkt t ergibt sich durch Anwendung des Zeitentwicklungsoperators auf $\rho(\vec{k}_1, 0)$. In Matrixform geschrieben ist dies:

$$\langle m_2|\rho(\vec{k}_1, t)|m'_2\rangle = \sum_{m_1 m'_1} (m_2 m'_2|\hat{\Omega}(t)|m_1 m'_1) \langle m_1|\rho(\vec{k}_1, 0)|m'_1\rangle.$$

Die Entwicklung der Winkelkorrelation nach Multipolordnungen k_i der Strahlungscharakteristiken der beiden γ -Quanten \vec{k}_i , $i \in [1, 2]$, liefert dann den bekannten Ausdruck [Fra65]

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 k_2 N_1 N_2} \frac{A_{k_1}(1)A_{k_2}(2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \cdot G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \cdot Y_{k_1}^{N_1*}(\Theta_1, \Phi_1) \cdot Y_{k_2}^{N_2}(\Theta_2, \Phi_2). \quad (2.8)$$

Die zeitliche Störung dieser Winkelkorrelation ist in dem Ausdruck

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{2I+m_1+m_2} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_1 & -m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_2 & -m_2 & N_2 \end{pmatrix} (m_2 m'_2 | \hat{\Omega}(t) | m_1 m'_1) \quad (2.9)$$

durch die Matrixelemente von $\hat{\Omega}(t)$ gegeben. Die Diagonalisierung von $\hat{\Omega}(t)$ liefert die Eigenwerte und deren Gewichtungsfaktoren im Spektrum.

2.1.3 Statische elektrische Wechselwirkung

Die Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperators $\hat{\Omega}(t)$ in Gleichung (2.6) ergeben sich aus Gleichung (2.7) zu ¹

$$(m_2 m'_2 | \hat{\Omega}(t) | m_1 m'_1) = \langle m_2 | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) | m_1 \rangle \cdot \langle m'_1 | \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) | m'_2 \rangle. \quad (2.10)$$

Die Diagonalisierung der Matrizen $\langle m_2 | \exp(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t) | m_1 \rangle = \sum_n \langle m_2 | n \rangle \langle n | m_1 \rangle \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t)$ liefert den klassischen Ausdruck für die statische Störfunktion

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_1 m_2 n n'} (-1)^{2I+m_1+m_2} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_1 & -m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_2 & -m_2 & N_2 \end{pmatrix} \cdot \langle n | m_2 \rangle^* \langle n | m_1 \rangle \langle n' | m'_2 \rangle \langle n' | m'_1 \rangle^* \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t\right). \quad (2.11)$$

Analytische Ausdrücke für die Eigenwerte und die Elemente der Diagonalisierungsmatrizen in Abhängigkeit von η und $\hbar\omega = \frac{h\nu_Q}{40} = \frac{eQV_{zz}}{40}$ sind in [Kaj73] berechnet worden. Sie sind auch in [Weg85] und für andere Spins als 5/2 des isomeren Niveaus in [But89] zu finden.

Der Ausdruck (2.11) zusammen mit (2.8) ist sowohl für einkristalline als auch für polykristalline Proben gültig. Bei der Berechnung eines Meßspektrums aus einer polykristallinen Quelle müssen die Störfunktionen (2.11) über alle Raumrichtungen gemittelt werden. Im einkristallinen Fall hingegen muß die vollständige Winkelkorrelation (2.8) betrachtet werden, da in diesem Fall auch Terme der Entwicklung mit

¹Die Differenz zweier Elemente der Matrix des Hamiltonoperators im Exponenten liefert natürlich das Produkt der Exponentialfunktionen

gemischten Ordnungen $A_{k_1, A_{k_2}}$, $k_1 \neq k_2$, eine Rolle spielen (siehe Abschnitt 2.1.4).

Zur Beschreibung eines Spektrums einer polykristallinen Quelle soll die Mittelung über die Raumrichtungen durchgeführt werden. Dafür wählt man das Laborsystem als Koordinatensystem und dreht die entsprechenden Störfunktionen in diejenigen Koordinatensysteme, in denen die Feldgradienten (nicht $\mathcal{H}'!$) diagonal sind.

Die Störfunktion eines Feldgradienten aus einem Mikrokristall ist dann ²

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_1 m_2 n n'} (-1)^{2J+m_1+m_2} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \\ \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_1' & -m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_2' & -m_2 & N_2 \end{pmatrix} \\ \cdot \sum_{\substack{\mu_1 \mu_1' \\ \mu_2 \mu_2'}} D_{\mu_2 m_2}^{(J)*} D_{\mu_1 m_1}^{(J)} D_{\mu_2' m_2'}^{(J)} D_{\mu_1' m_1'}^{(J)*} (\mu_2 \mu_2' | \hat{\Omega}(t) | \mu_1 \mu_1').$$

Die Integration über alle Raumwinkel liefert mit Hilfe einer aufgrund der Symmetrie der Drehmatrizen möglichen Summation über m :

$$G_{kk}(t) = \sum_{m_1 m_2 N} (-1)^{2J+m_1+m_2} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_1' & -m_1 & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_2' & -m_2 & N \end{pmatrix} \quad (2.12) \\ (m_2 m_2' | \hat{\Omega}(t) | m_1 m_1'),$$

wobei die Koeffizienten die Werte $m_i \in \{-I, I\}$ und $N \in \{-k, k\}$ annehmen. Für eine statische Wechselwirkung ist $(m_2 m_2' | \hat{\Omega}(t) | m_1 m_1')$ wieder durch (2.10) gegeben. Man erkennt, daß die gemischten Terme G_{ij} hier nicht mehr enthalten sind.

Im Fall des ^{111}Cd als Sonde ist $A_{44}/A_{22} < 1\%$, und die Winkelkorrelationsfunktion reduziert sich auf

$$W(\Theta, t) = 1 + A_{22} P_2(\cos \Theta) \sum_{n=0}^3 s_{2n}(\eta) \cos(g_n(\eta) \nu_Q t).$$

Für den Fall, daß $\eta = 0$ ist, reduzieren sich die $g_n(\eta)$ zu $g_n = \frac{3\pi}{10} \cdot n$. Da sich experimentell meist kein Idealzustand präparieren läßt, in dem alle Sonden den identischen Feldgradienten beobachten, wird in den benutzten Fitfunktionen eine statische Lorentzverbreiterung der Breite δ (FWHM) um den mittleren Feldgradienten angenommen. Sie äußert sich in einer exponentiellen Dämpfung der jeweiligen Cosinus-Terme mit dem Faktor $\exp(-g_n(\eta) \delta t)$. Die Verbreiterung wird z.B. durch Strahlenschäden oder durch Gitterdefekte in weiterer Entfernung hervorgerufen. Es

²Die Ausdrücke für die Tensorkomponenten der Drehoperatoren $D_{mn}^{(J)*}$ für Spins findet man z.B. in [Lan88]

ist in vielen Fällen schwierig, solch eine statische Verbreiterung der Spektren von exponentiellen Dämpfungen durch dynamische Wechselwirkungen (siehe unten) zu unterscheiden. Im allgemeinen läßt sich diese Unterscheidung am Einzelspektrum schlecht beweisen. Erst wenn sich die Verbreiterung reversibel mit der Temperatur ändert, kann man von einem dynamischen Fall ausgehen. Apparative Einflüsse auch auf diese statische Winkelkorrelation eines polykristallinen Spektrums werden in Kapitel 3 beschrieben.

2.1.4 Spektren in Einkristallen

Die Winkelkorrelation statischer Feldgradienten hängt bei Spektren aus Einkristallen nicht nur vom Winkel der Detektoren untereinander ab, sondern wird auch durch die Winkel der Detektoren bezüglich des Hauptachsensystems des elektrischen Feldgradienten bestimmt. Statische Feldgradienten, die durch Defekte in kubischen Einkristallen entstehen, sind ausführlich in [Weg85] diskutiert und berechnet worden. Anders als bei der Berechnung des Mittelwerts der Störfunktion für ein polykristallines Spektrum in (2.12) betrachtet Wegner nicht die Winkelabhängigkeit der Störfunktion, sondern die vollständige Korrelationsfunktion $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$, in die für den einkristallinen Fall auch die gemischten Terme der Korrelationskoeffizienten $A_{ij} = A_i(i)A_j(j)$ höherer Ordnung als 2 eingehen. Da die Eigenwerte von H unabhängig von der Orientierung des Feldgradiententensors sind, äußert sich die Winkelabhängigkeit nur in unterschiedlichen Amplituden der Cosinus-Terme. Wegner hat die Beschreibung von Einkristallspektren formal auf die Form von Gleichung (2.1.3) mit effektiven Koeffizienten s_n^{eff} zurückgeführt.

Wählt man das Koordinatensystem als Basis, in dem ein Feldgradiententensor V_{ij} diagonal ist (vergleiche Abbildung 2.2), dann haben die Detektoren feste Richtungen in diesem Koordinatensystem. Die Summation über die Kugelflächenfunktionen, gewichtet mit den Diagonalisierungsmatrixelementen $\langle n|m_2 \rangle^* \langle n|m_1 \rangle$ und $\langle n'|m'_1 \rangle^*$ und den $3j$ -Symbolen aus (2.11), liefert die effektiven Koeffizienten eines Feldgradienten bezüglich bestimmter Detektororientierungen.

Aufgrund der Symmetrien vieler Kristalle, z.B. auch kubischer Kristalle, treten gleiche Feldgradienten in mehreren Richtungen auf. All diese äquivalenten Feldgradienten tragen zum gleichen Meßspektrum bei, da sie die gleichen Frequenzen erzeugen. Um auch in diesem Fall eine Aussage über die Amplituden s_{kn}^{eff} machen zu können, legt man die Richtung der Detektoren bezüglich der Kristallachsen fest. Dies definiert auch eindeutig die Richtung der Detektoren in jedem einzelnen Koordinatensystem der Feldgradienten. Die Summe über die verschiedenen Einzelspektren, indiziert mit

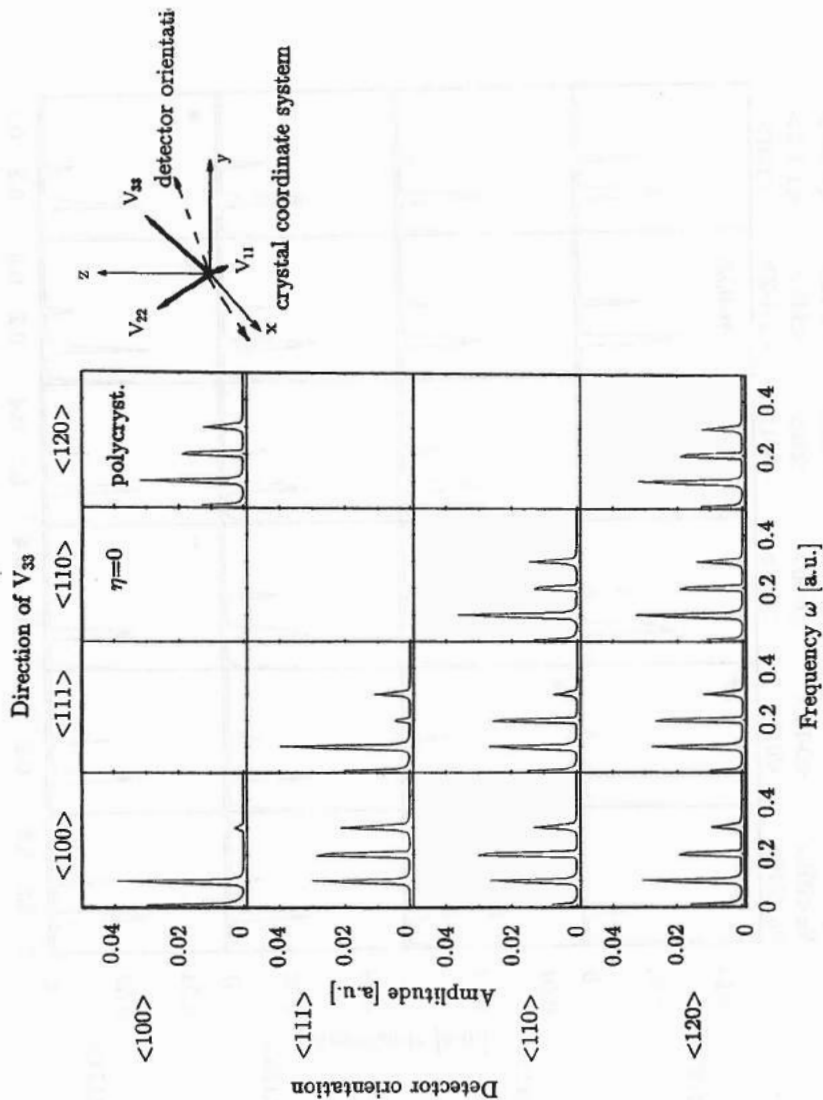


Abbildung 2.3: Simulation der Amplituden der Cosinus-Terme für verschiedene Detektorrichtungen in einem kubischen Einkristall für $\eta = 0$, aufgetragen als Fourier-transformierte eines Spektrums.

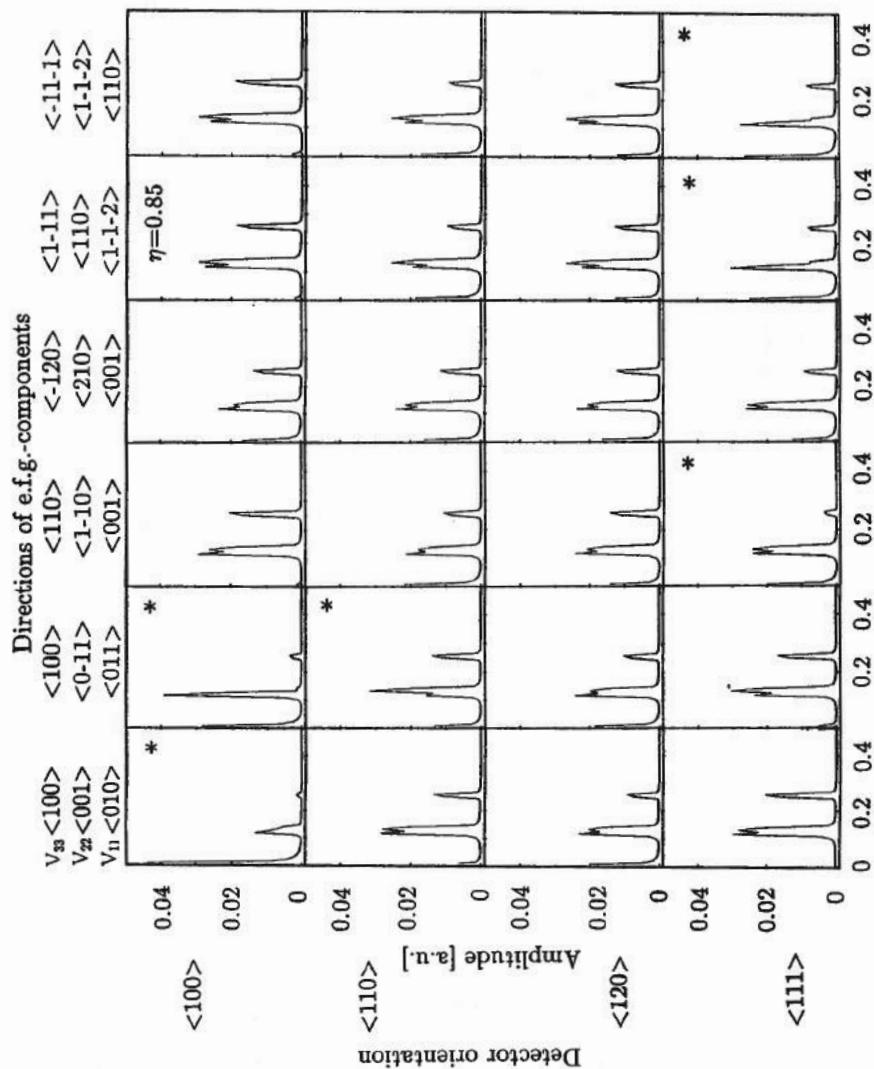


Abbildung 2.4: Wie Abbildung 2.3, jedoch für den in den kubischen Sesquioxiden zweiten relevanten Fall mit $\eta = 0.85$.

den zu ihrer Raumrichtung gehörenden Miller-Indizes (h_j, k_j, l_j) und gewichtet mit ihrer Vielfachheit p im Kristall, liefert dann die effektiven Koeffizienten

$$s_{kn}^{eff} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p s_{nk}(h_j, k_j, l_j).$$

Zur Vereinfachung der Ausdrücke werden die Koeffizienten s_{kn} noch über das Verhältnis der Anisotropiekoeffizienten $(A_{24}/A_{22})^{eff} = Q_4 A_4(1) A_4(2) / Q_2 A_2(1) A_2(2)$ (die Q_i sind die Entwicklungskoeffizienten des elektrischen Kernmoments) zusammengefaßt,

$$s_n^{eff} = s_{2n}^{eff} + \left(\frac{A_{24}}{A_{22}} \right)^{eff} s_{4n}^{eff},$$

wobei die Normierungen $\sum_{n=0}^3 s_{2n}^{eff} = P_2(\cos \Theta)$ und $\sum_{n=0}^3 s_{4n}^{eff} = 0$ enthalten sind. Noch höhere Terme der Entwicklung der Winkelkorrelation W können aufgrund der sehr kleinen Anisotropiekoeffizienten höherer Ordnung im Fall des ^{111}Cd vernachlässigt werden.

In den Abbildungen 2.3 und 2.4 sind Simulationen für Spektren in kubischen Kristallen dargestellt. Es wurden die für die kubischen Sesquioxide der Seltenen-Erden wichtigen Fälle $\eta = 0$ und $\eta = 0.85$ ausgewählt (vergleiche Kapitel 5 und [Bar91]). Man erkennt deutlich, daß nur in niedrig indizierten Kristallrichtungen signifikante Unterschiede in den Amplituden beobachtet werden. Da in den höher indizierten Richtungen des Kristalls die Anzahl unterschiedlicher Winkel zwischen den Detektorrichtungen und äquivalenten Hauptachsensystemen schnell zunimmt, sind solche an Einkristallen gemessenen Spektren experimentell nicht mehr von Spektren aus Polykristallen zu unterscheiden. Dies gilt für alle Werte des Asymmetrieparameters η . Lediglich in ausgezeichneten Kristallen, in denen die Orientierungen nicht vielfach auftreten, wie z.B. nur durch das Gitter hervorgerufene Feldgradienten in hexagonalen Gittern, in denen die Feldgradienten entlang der c -Achse zeigen, oder in triklinen, monoklinen und trigonalen Kristallen unterscheiden sich die Koeffizienten s_n^{eff} für jede Detektorrichtung. Defektinduzierte Feldgradienten existieren aber auch in diesen Kristallen meist in mehrfachen Orientierungen, was dazu führen kann, daß sich die Orientierung eventuell gar nicht bestimmen läßt.

Es sei am Ende dieses Abschnitts noch einmal unterstrichen, daß in die Richtungsabhängigkeit der effektiven Koeffizienten s_{kn}^{eff} nur die Winkelabhängigkeit der Kugelflächenfunktionen eingeht. Die im polykristallinen Fall bei der Mittelung über alle Raumrichtungen notwendigen Drehoperatoren $D_{nm}^{(l)}$ werden hier nicht benötigt, da die Detektorrichtungen im jeweiligen Kristallkoordinatensystem gegeben sind. Eine kontinuierliche Drehung, wie sie für die Integration über alle Raumrichtungen bei einer polykristallinen Quelle erforderlich ist, ist hier nicht notwendig. Bei der

Betrachtung der Lage zweier elektrischer Feldgradienten am *identischen* Sondenort relativ zueinander und für die Fluktuationen zwischen diesen sind die Drehoperatoren $D_{nm}^{(I)}$ jedoch wieder erforderlich (siehe Kapitel 2.2.2).

2.1.5 Die Störfunktion für dynamische Wechselwirkungen

Wie schon oben beschrieben, wird in dieser Arbeit in Anlehnung an das Modell von Winkler unter einer dynamischen Wechselwirkung eine rein stochastische Änderung der Nahumgebung des Kerns verstanden. Dabei wird davon ausgegangen, daß diese Änderung die Hülle des ^{111}Cd mit einschließt, daß aber die Hyperfeinwechselwirkung *keine* Rückkopplung auf das Verhalten der Hülle hat. Ob hiervon auch für die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs für den Übergang $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$ ausgegangen werden kann, wird in Kapitel 2.2 gesondert erörtert.

Nimmt man einen stochastischen Prozess in der Hülle an, dann hat Winkler gezeigt, daß dies durch eine relativ leicht durchzuführende Erweiterung des Zeitentwicklungsoperators beschrieben werden kann. Wenn der Übergang der Hülle von einem Zustand in einen anderen lediglich den Feldgradienten ändert, also die einzelnen m -Unterzustände im Moment des stochastischen Sprungs nicht miteinander mischt, dann kann dies durch eine Relaxationsmatrix \hat{R} beschrieben werden, die in den jeweiligen m -Unterzuständen diagonal ist. Winkler hat gezeigt, daß für den Zustandsvektor $|\rho(t)\rangle$ in einer erweiterten Darstellung, in der $|\rho(t)\rangle$ verschiedene diskrete Hyperfeinwechselwirkungen enthält, die Zeitentwicklung gegeben ist durch

$$\frac{d}{dt}|\rho(t)\rangle = \left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\text{hf}}^x + \hat{R} \right) |\rho(t)\rangle \equiv \hat{L}|\rho(t)\rangle.$$

Der Zustandsvektor $|\rho(t)\rangle$ enthält jetzt $n \cdot N^2$ Einträge, wobei n die Anzahl der verschiedenen möglichen Mikroumgebungen ist und N die Anzahl verschiedener Werte der magnetischen Quantenzahl m . Die Umgebung des Kerns springt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit pro Zeit $w_{a \rightarrow b}$ von Zustand $|a\rangle$ nach Zustand $|b\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeit, daß Zustand $|a\rangle$ entvölkert wird, ist durch die Summe aller Übergangsraten in andere Zustände $|b\rangle$ gegeben: $-\sum_{b \neq a} w_{a \rightarrow b}$. Die Relaxationsmatrix hat dann die Matrixelemente $\langle b | \hat{R} | a \rangle$. Nimmt man an, daß z.B. die ersten N^2 Einträge in $|\rho(t)\rangle$ zum Zustand 1 gehören, geschrieben als $|1m_1m'_1\rangle$, usw., dann sind die Matrixelemente für die Relaxationsmatrix zusammen mit dem gesamten Superhamiltonien gegeben durch

$$\langle bm_2m'_2 | \hat{R} | am_1m'_1 \rangle = \delta_{m_1m_2} \delta_{m'_1m'_2} w_{a \rightarrow b} \quad (2.13)$$

$$\langle am_2m'_2 | \hat{R} | am_1m'_1 \rangle = -\delta_{m_1m_2} \delta_{m'_1m'_2} \sum_{b \neq a} w_{a \rightarrow b} \quad (2.14)$$

$$(bm_2m'_2|\mathcal{H}_{hf}^x|am_1m'_1) = \delta_{ab}(m_2m'_2|\mathcal{H}_a^x|m_1m'_1). \quad (2.15)$$

\mathcal{H}_a^x enthält dabei wieder an den Positionen $b = a$ den oben benutzte Superhamiltonien der einzelnen Wechselwirkungen a als Untermatrix.

Der Zeitentwicklungsoperator $\hat{\Omega}(t)$ wird in diesem vergrößerten Raum zu

$$\hat{\Omega}(t) = \exp \left[\hat{L}t \right]. \quad (2.16)$$

Da die unterschiedlichen Wechselwirkungen zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht gleich wahrscheinlich sein müssen, werden sie mit ihren a-priori-Wahrscheinlichkeiten p_a gewichtet. Die Matrixelemente $(m_2m'_2|\hat{\Omega}(t)|m_1m'_1)$ in (2.12) werden in dieser Darstellung durch

$$\sum_{ab} p_a (bm_2m'_2 | \exp \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{hf}^x + \hat{R} \right) t \right] | am_1m'_1)$$

ersetzt.

Für die Störfunktion im $I = 5/2^+$ -Niveau des Kerns ^{111}Cd ergibt sich

$$G_{22}(t) = \sum_{m_1=-\frac{5}{2}}^{\frac{5}{2}} \sum_{m_2=-\frac{5}{2}}^{\frac{5}{2}} \sum_{N=-2}^2 (-1)^{5+m_1+m_2} \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & 2 \\ m'_1 & -m_1 & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & 2 \\ m'_2 & -m_2 & N \end{pmatrix} \sum_{a,b} p_a (bm_2m'_2 | \exp(\hat{L}t) | am_1m'_1) \quad (2.17)$$

mit

$$\begin{aligned} (bm_2m'_2 | \exp(\hat{L}t) | am_1m'_1) &= (bm_2m'_2 | \exp \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{hf}^x + \hat{R} \right) t \right] | am_1m'_1) \\ &= \sum_q (bm_2m'_2 | T_q) (S_q | am_1m'_1) e^{(-\lambda_q + i\omega_q)t}. \end{aligned}$$

Winkler hat gezeigt, daß die Eigenwerte von \hat{L} sämtlich Realteil ≤ 0 besitzen, man also exponentiell gedämpfte Oszillationen erhält. Die Matrix \mathbf{S} enthält die normierten Eigenvektoren zu den Eigenwerten mit Indizes $am_1m'_1$, deren Elemente die Gewichtungsfaktoren für das Auftreten der einzelnen Eigenwerte sind. Für den Fall, daß die Matrix $(bm_2m'_2|\hat{L}t|am_1m'_1)$ nicht singular ist, existiert \mathbf{S} als nicht singuläre Matrix aus normierten Eigenvektoren zu \hat{L} . Ist \hat{L} obendrein symmetrisch, dann ist \mathbf{S} unitär, d.h. die Inverse ist mit der Adjungierten identisch $\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S}^\dagger$. In diesem Fall ist es also leicht, die Produkte der Vektorelemente $(bm_2m'_2|T_q)(S_q|am_1m'_1)$ zu berechnen, da $\mathbf{T} = \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S}^\dagger$ durch einfache Transposition und Konjugiertenbildung entsteht. Ist jedoch \hat{R} nicht symmetrisch, $(a|\hat{R}|b) \neq (b|\hat{R}|a)$, dann läßt sich \hat{L} , sofern die Matrix nicht singular ist, zwar weiterhin diagonalisieren, aber die Eigenvektoren

in S sind explizit nicht mehr orthogonal und die Inverse $T = S^{-1} \neq S^\dagger$ muß getrennt berechnet werden. Diese Tatsache muß bei der Berechnung der sogenannten "Einsprung-Situation" in Kapitel 2.2 berücksichtigt werden.

Auf eine wichtige Eigenschaft dynamischer Meßspektren soll hier noch einmal hingewiesen werden: Durch die komplexen Vorfaktoren vor den Exponentialtermen in (2.18) existiert in einem dynamischen Spektrum neben den im statischen Spektrum auftretenden Cosinus-Termen auch ein Anteil an Sinus-Termen. Dies ist das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen statischen und dynamischen Fällen, da eine exponentielle Dämpfung, zumindest im Einzelspektrum, wie bereits oben erwähnt auch durch eine statische Frequenzverteilung erklärt werden kann.

2.2 Die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs

Die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs (engl.: *electron-capture-after-effect*) sind schon früh in der Literatur diskutiert worden [Sal64, Fra65]. Anders als im Fall von fluktuierenden Feldgradienten, wo es sowohl eine Vielzahl theoretischer Ansätze [Abr53, Dil62, And69, Lyn71, Win76, Bos77, Mar82, Dat87, Bau87, Ach93, Gua94] als auch eine große Menge schöner experimenteller Beispiele gibt [Ger73, Bau81, Asa90, Eve90, Su90, Gar91, Dei93, Wan93, Neu95], haben sich die Ansätze für eine theoretische Beschreibung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs meist auf die Angabe eines empirischen Ansatzes für die beobachtete Dämpfung der Spektren beschränkt [Bav72, Mar82].

Ein Ansatz nach [Hot82, Ach91], der in Bezug auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs die weitestgehende physikalische Aussagekraft besitzt, wurde jedoch bisher nicht in diesem Zusammenhang benutzt. Es wurde dort eine einmalige Änderung des elektrischen Feldgradienten für den Fall eines aufbrechenden Cadmium-Wasserstoff-Paares in Silizium betrachtet. Dies läßt sich auf die einmalige Änderung des Feldgradienten durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs übertragen. Experimentelle Arbeiten haben sich fast ausschließlich auf empirische Ansätze gestützt [Don83], wobei meistens die in [Bav72] benutzten Ausdrücke an die Meßdaten angepaßt wurden [Bib84, Bar91]. Andere Autoren haben das Auftreten der Dämpfung durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs lediglich als experimentelles Resultat erwähnt [Leh56, Sal63, Bar80, Mar84a, Bib84, u.a.]. Es sind auch Nachwirkungen des β^- -Zerfalls bei der Population der in der PAC häufig benutzten $\gamma\gamma$ -Kaskade $^{181}\text{Hf}(\beta^-)^{181}\text{Ta}$ auf das PAC-Spektrum beschrieben worden [Sal64, Jag90], wobei in den betrachteten Systemen ein Fluktuationsregime nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Im folgenden wird versucht, eine zusammenfassende Darstellung derjenigen Einflüsse auf ein PAC-Spektrum zu geben, die durch den K-Elektroneneinfang beim Zerfall $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$ hervorgerufen werden. Große Teile der erörterten Prozesse lassen sich direkt auf andere PAC-Kerne übertragen, deren γ -Kaskaden durch einen Elektroneneinfang gespeist werden, wobei jeweils die unterschiedlichen Zeitfenster beachtet werden müssen. Die relevanten *Relaxationsraten* werden experimentell nur durch die Eigenschaften des untersuchten Festkörpers bestimmt, der das Sondenion umgibt. Die Prozesse *im Festkörper*, die dazu führen, daß nur sehr wenige Elektronen dem Sondenion nach der Elementumwandlung zur Verfügung gestellt werden, werden in Kapitel 7 dargestellt.

Im ersten Abschnitt wird gezeigt, wie bereits während der Lebensdauer des am Anfang der $\gamma\gamma$ -Kaskade stehenden $7/2^+$ -Niveaus der Zerfallskaskade $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$ eine gewisse Aufteilung der Kerne in zwei Klassen auftritt. Im dann folgenden Abschnitt wird der Beitrag der dynamischen Theorie zur Beschreibung einer in einen einzigen Zustand relaxierenden Kernumgebung diskutiert. Es folgt eine Reihe von Simulationen zur Illustration der Ergebnisse der dynamischen Theorie. Im dann folgenden Abschnitt wird versucht, die in früheren Arbeiten gefundenen analytischen Ausdrücke für die Ein-Sprung-Situation in etwas allgemeinerer Form darzustellen. Die Ergebnisse der Simulationen ermöglichen, zusammen mit dem analytischen Ansatz, die Angabe einer funktionalen Abhängigkeit der Relaxationsrate des Systems von dem für große Zeiten beobachteten statischen Anteil in einem Meßspektrum. Es wird gezeigt, daß die Umrechnung des statischen Anteils auf die Rate der Elektronenverfügbarkeit, die durch den Festkörper bestimmt wird, nur von zwei freien Parametern abhängt, die sich aus der Simulation ergeben. Der letzte Abschnitt vergleicht die hier gefundenen Ergebnisse mit vorher benutzten Ausdrücken zur Beschreibung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs.

2.2.1 Die Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeit

Für eine Diskussion der Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeit ist es wichtig zu erkennen, daß in der Zerfallskaskade $\text{EC}-\gamma_1-\gamma_2$ zwei unterschiedliche Zeitskalen existieren. Abbildung 2.5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Zerfallsdiagramm zum ^{111}Cd .

Vor dem Zerfall liegt das ^{111}In in einer *ionischen* Umgebung als $^{111}\text{In}^{3+}$ vor. Durch den Elektroneneinfang aus der K-Schale ändert sich zunächst an dieser Ladungszahl nichts. Die freiwerdende Energie beim Elektroneneinfang und die nachfolgende Röntgenkaskade der Hülle lösen aber über Auger-Prozesse weitere Elektronen aus der

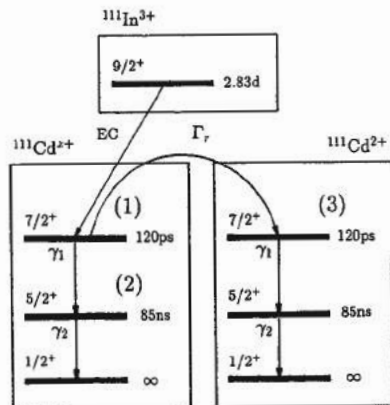


Abbildung 2.5: Zerfallsschema des ^{111}In zum ^{111}Cd [Led78]. Zur Berechnung der Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeiten eines statischen und eines dynamischen Zustands wird zwischen hochionisierten Cd^{3+} - und im Ionenkristall stabilen Cd^{2+} -Ionen unterschieden.

Hülle, sodaß das Ion in einem hochionisierten Zustand verbleibt. Die Elektronenhülle ordnet sich innerhalb weniger Pikosekunden neu, wie aus der Röntgenspektroskopie bekannt ist, wobei die Neuordnung der inneren Schalen im Cd in der Größenordnung $\ll 1$ ps liegt [Kes74, Yin74]. Man erkennt damit, daß neben den durch den ionischen Zustand des Ions an den Festkörper abgegebenen $5s$ -Elektronen im wesentlichen nur äußere d -Elektronenzustände vakant bleiben. Die Wiederbesetzungsraten dieser Zustände werden vollständig von den Elektronentransporteigenschaften des Festkörpers bestimmt. Während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Zustands kann ein Teil der Ionen von einem höher ionisierten Zustand (1) in den vollständig wiederhergestellten Zustand (3) mit der durch den Festkörper bestimmten Rate Γ_r relaxieren. Der Begriff *vollständig wiederhergestellt* schließt hierbei die Nahumgebung des Ions im Festkörper mit ein. Die Kerne in Zustand (3) sehen somit eine rein statische Umgebung.

Zur Berechnung der Anzahl der Kerne in Zustand (3) stellt man folgende einfache Ratengleichungen auf. Die Anzahl der Kerne N_1 im Zustand (1) wird sowohl durch Γ_r , als auch durch diejenigen radioaktiven Zerfälle depopuliert, in denen das Ion auch nach der Emission des ersten γ -Quants noch hochionisiert ist, $1/\tau_{7/2} = \ln 2/120\text{ps}$:

$$dN_1 = -N_1 \left(\Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}} \right) dt. \quad (2.18)$$

Dies führt zu einem exponentiellen Zerfall:

$$N_1(t) = N_{10} e^{-\left(\Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}}\right)t} \quad (2.19)$$

mit $N_{10} = N_1(t=0) = N(t=0) = N_0$, der Gesamtzahl der Kerne im Zustand (1) zum Zeitpunkt $t=0$.

Die Zunahme der Gesamtzahl der Kerne im statischen Zustand (3) ist dann proportional zur Anzahl der Kerne in Zustand (1) und der Übergangsrate Γ_r :

$$\begin{aligned} dN_3 &= N_1 \Gamma_r dt \\ N_3(t) &= \Gamma_r \int_0^t N_1(t) dt \\ &= N_0 \frac{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2}}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1} \left(1 - e^{-\left(\Gamma_r + \frac{1}{\tau_{7/2}}\right)t} \right) \end{aligned}$$

An dieser Stelle wird die Unterscheidung der zwei beteiligten Zeitskalen wichtig. Die bisher betrachtete Zeitskala t beginnt mit dem Einfang des K-Elektrons. Die Meßzeit in einem PAC-Spektrum beginnt aber erst mit dem Nachweis des ersten γ -Quants zum Zeitpunkt $t_M = 0$. Da die γ -Quanten unabhängig von der bereits nach dem Elektroneneinfang verstrichenen Zeit nachgewiesen werden, muß die Gesamtzahl der Zustand (3) erreichenden Kerne auch für große Zeiten t betrachtet werden, also $N_3(t \rightarrow \infty) = N_0 \frac{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2}}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1}$. Alle diese Kerne liefern ein statisches Signal, unabhängig von den Ergebnissen, die sich noch aus der dynamischen Theorie für die Zerfallskaskade in einer dynamischen Umgebung in den Zustand (2) ergeben. Man erhält also jeweils die *Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeiten* für eine statische und eine dynamische Umgebung zum Zeitpunkt $t_M = 0$ zu:

$$P_{\text{stat}} = \frac{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2}}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1} \quad (2.20)$$

$$P_{\text{dyn}} = \frac{1}{\Gamma_r \cdot \tau_{7/2} + 1}. \quad (2.21)$$

Mit $1/\tau_{7/2} = 1/170\text{ps}$ [Spa64] wird der Anteil an statischen Umgebungen, die bereits während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Niveaus erreicht werden, oberhalb von $\Gamma_r = 3 - 4$ GHz relevant. Abbildung 2.6 zeigt die Abhängigkeit der beiden Anteile von der Sprungrate Γ_r . Die Fehler, die aus der Ungenauigkeit der Lebensdauer des $7/2^+$ -Niveaus entstehen [Led78], sind als gestrichelte Grenzfunktionen enthalten. Um abschätzen zu können, wie stark die Lebensdauer des $7/2^+$ -Kernniveaus die beobachteten PAC-Spektren tatsächlich beeinflusst, muß jetzt analysiert werden, welche Relaxationsraten den dynamische Anteil der Störfunktion und dessen Aussehen dominieren.

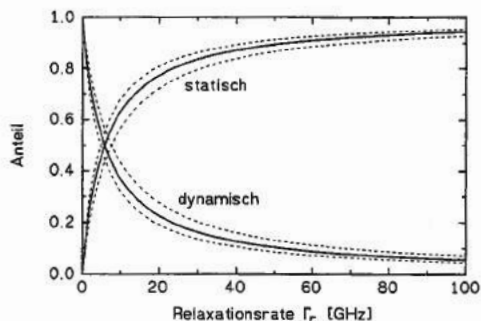


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Anteils der für die PAC bereits als statisch identifizierten Umgebungen, die während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Niveaus des ^{111}Cd erreicht werden. Der verbleibende relaxierende Anteil an Sondenumgebungen ist ebenfalls mit eingezeichnet.

2.2.2 Ein-Sprung-Situation für die dynamische Wechselwirkung

In stark ionischen Festkörpern können die Relaxationsraten deutlich niedriger liegen als diejenigen, die nötig sind, um eine quasi vollständig statische Umgebung bereits während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Niveaus zu erreichen ($\Gamma_r \geq 60$ GHz). Im Fall niedriger Übergangsraten unterliegt die Umgebung des Sondenkerns auch *nach* Emission des ersten γ -Quants noch dem elektronischen Relaxationsprozess. Im Fall der dynamischen Theorie, die in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt wurde, ist es möglich, die Einträge in der Relaxationsmatrix \hat{R} frei zu wählen. Man kann daher die Relaxation eines Systems aus einem einzelnen bzw. aus vielen Zuständen a_i in einen einzigen Endzustand b hinein beschreiben.

$$\boxed{\text{EFG}_{a_i}} \longrightarrow \boxed{\text{EFG}_b}$$

Diese *Ein-Sprung-Situation* ist von Fluktuationsprozessen zu unterscheiden, in denen der Rücksprung ebenfalls zugelassen ist.

$$\boxed{\text{EFG}_{a_i}} \longleftrightarrow \boxed{\text{EFG}_{b_i}}$$

Da durch die Drehoperatoren $D_{mn}^{(J)}$ die Elemente des Hamiltonoperators in jedes Koordinatensystem gedreht werden können, können auch die komplizierten Fälle mit einem einmaligen Sprung zwischen verschiedenen Koordinatensystemen beschrieben werden. Es ist jedoch folgendes zu beachten: Bei der Herleitung der Störfunktionen für stochastisch fluktuierende Feldgradienten geht die Voraussetzung ein, daß

der Hamiltonoperator der Hyperfeinwechselwirkung und der Hamiltonoperator der Elektronenhülle separierbar sind [Win72]. Das heißt, daß die Besetzung der m -Unterstufen des Kernniveaus keinen Einfluß auf das Verhalten der Hülle hat und daß andererseits ein Fluktuationssprung in der Hülle nicht die Besetzung der m -Unterstufen im Moment des Sprungs ändert. Erst wenn dies gewährleistet ist, kann der Sprung zwischen verschiedenen Feldgradienten in der einfachen Form der Relaxationsmatrix \hat{R} in Gleichung (2.15) geschrieben werden.

Der Elektroneneinfang greift natürlich sehr stark in die Wellenfunktionen der Elektronenhülle ein. Im Moment des Elektroneneinfangs ist es also sicherlich nicht möglich, den Kernhamiltonoperator von dem der Schale zu separieren. Glücklicherweise hat das $7/2^+$ -Niveau eine endliche Lebensdauer, während der sich der Eingriff in die Elektronenhülle durch den Elektroneneinfang von der γ -Kaskade trennt. Es ist wichtig zu beachten, daß dies im Fall einer Konversionselektronenspektroskopie, die in einigen Fällen mit dem isomeren $11/2^-$ -Niveau des ^{111m}Cd gemessen wurde, nicht möglich ist, da die Emission des Konversionselektrons direkt in die Schale eingreift. Für diesen Fall muß eine nicht diagonale Relaxation betrachtet werden, in der dann auch Einträge für Übergänge zwischen den magnetischen Unterzuständen während des Sprungs zu benutzen sind (siehe theoretische Ansätze hierzu in [Bos69, Gab69, Cla71]). Die im nächsten Abschnitt vorgestellten Simulationen für $\gamma\gamma$ -Kaskaden gehen explizit von der Trennbarkeit der beiden Hamiltonoperatoren aus.

2.2.3 Simulation verschiedener Ein-Sprung-Situationen

Im folgenden werden verschiedene Ein-Sprung-Situationen simuliert. Am Anfang stehen einige Fälle von Ein-Sprung-Situationen für Sprünge zwischen nur zwei Feldgradienten. Es werden hierbei Fälle für gedrehte Koordinatensysteme und asymmetrische Feldgradienten ($\eta \neq 0$) mit den Resultaten für symmetrische Feldgradienten aus einem identischen Koordinatensystem verglichen, für die bereits analytische Ausdrücke existieren [Hot82]. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, daß die Erhöhung der Zahl der Anfangszustände keine wesentliche Änderung der physikalischen Situation hervorruft. Wenn man Fluktuationen zwischen diesen Anfangszuständen zuläßt, was gleichbedeutend damit ist, daß die Anfangszustände in Größe und Richtung nicht wohldefiniert sind, erhält man Spektren, die den experimentell beobachteten Spektren mit Nachwirkungen des Elektroneneinfangs sehr nahe kommen.

Die Spektren wurden mit dem Programm DYNXWW [DYN94] simuliert. Dieses Programm diagonalisiert einen Zeitentwicklungsoperator der Form (2.16) und bildet daraus die entsprechende Störfunktion. Die Einträge in den Superhamiltonien wer-

den von den Gleichungen (2.7) und (2.15) geliefert. Das Programm gestattet es, Hamiltonoperatoren in jedes beliebige Koordinatensystem zu drehen. Die Richtungen dieser Koordinatensysteme sind bezüglich eines beliebigen aber festen Koordinatensystems definiert. Es genügt dabei, die Eulerwinkel und die Größe und Asymmetrie des Feldgradienten anzugeben. Die Matrix \hat{R} wird vollständig eingegeben, um auch ungewöhnliche Sprungsituationen simulieren zu können, wobei das Programm die Diagonalelemente $\langle a | \hat{R} | a \rangle$ aus Gleichung (2.14) selbst bestimmt. Die Eigenwerte und Eigenvektoren werden mit Hilfe der NAG[©]-Routinen F01AVF, F01AMF, F02ARF, F01AWF berechnet. Die Eigenvektoren werden anschließend normiert. Mit der Routine F04ADF wird die Eigenvektormatrix S vollständig invertiert, um das biorthonormierte Eigenvektorsystem $T \cdot S$ zu bestimmen. Da die Routinen zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren nur ein Näherungsverfahren benutzen, ist es sinnvoll, diese vollständige Inversion durchzuführen, deren numerische Genauigkeit sehr viel höher ist. Zur Kontrolle der numerischen Stabilität wird der größte Wert der Skalarprodukte $S^{-1} \cdot S$ für die Nichtdiagonalelemente bestimmt und ausgegeben. Er lag für alle verwendeten Spektren unter 10^{-10} . Zusätzlich wurde immer die Summe der Koeffizienten s_{ik} bestimmt und überprüft. Es ist dabei in Einzelfällen vorgekommen, daß die numerischen Rechnungen nicht hinreichend konvergent waren. Dieses Problem ließ sich immer durch minimale Änderung der physikalischen Startparameter beheben, die keine Veränderung der physikalischen Situation bedeuteten (Änderung der Sprungraten um weniger als 1%). Der größte zugelassene Fehler der Summe der Koeffizienten s_{ik} lag bei $5 \cdot 10^{-6}$. Um einen direkten Vergleich mit den Meßdaten zu ermöglichen, ist für den Zielfeldgradienten der im hexagonalen Lanthanoxid auftretende Feldgradient benutzt worden ($\nu_Q = 280$ MHz, $\eta = 0$). Wie man in Abschnitt 2.2.4 sehen wird, ist eine Parametrisierung in relativen Einheiten zur Lebensdauer des sensitiven PAC-Niveaus *nicht* sinnvoll.

Sprung zwischen zwei Feldgradienten

Die Abbildungen 2.7 und 2.8 zeigen simulierte Spektren für verschiedene Sprünge zwischen genau zwei Feldgradienten

$$\boxed{\text{EFG}_1} \longrightarrow \boxed{\text{EFG}_2}$$

in polykristallinen Proben. Bei niedrigen Sprungraten zeigen die Spektren ein sehr ähnliches Verhalten unabhängig davon, ob der Sprung einen Richtungs- oder Asymmetriewechsel enthält. Es ist dominierend der exponentiell gedämpfte Start-Feldgradient zu beobachten. Der Sprung zwischen zwei Feldgradienten im gleichen Koordinatensystem erhält dabei den Anteil der Frequenz Null, den Sockelbeitrag ("hard-core"-Wert, 20% der Amplitude), der sich als erster Summand für jeden Feldgradienten auch im statischen Fall in Gleichung (2.1.3) ergibt. Der Sockelbeitrag bleibt

(a)

(b)

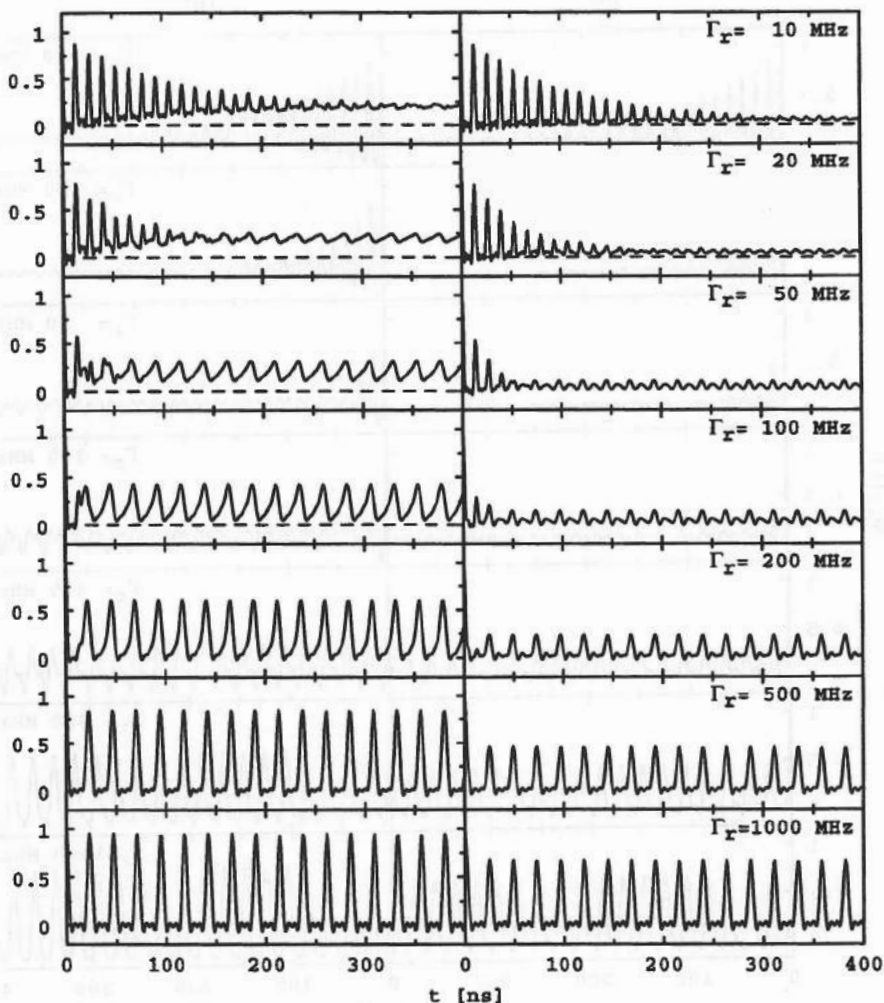


Abbildung 2.7: Simulierte polykristalline Spektren für a) einen Sprung von EFG₁ ($\nu_{Q1} = 500\text{MHz}$, $\eta_1 = 0$) in den EFG₂ ($\nu_{Q2} = 280\text{MHz}$, $\eta_2 = 0$) bei gleichem Koordinatensystem (Für diesen Fall existiert eine analytische Lösung [Ach91]), b) den gleichen Sprung wie in a), aber bei einem Winkel von 90° zwischen den z-Achsen der Hauptachsensysteme der beiden Feldgradienten.

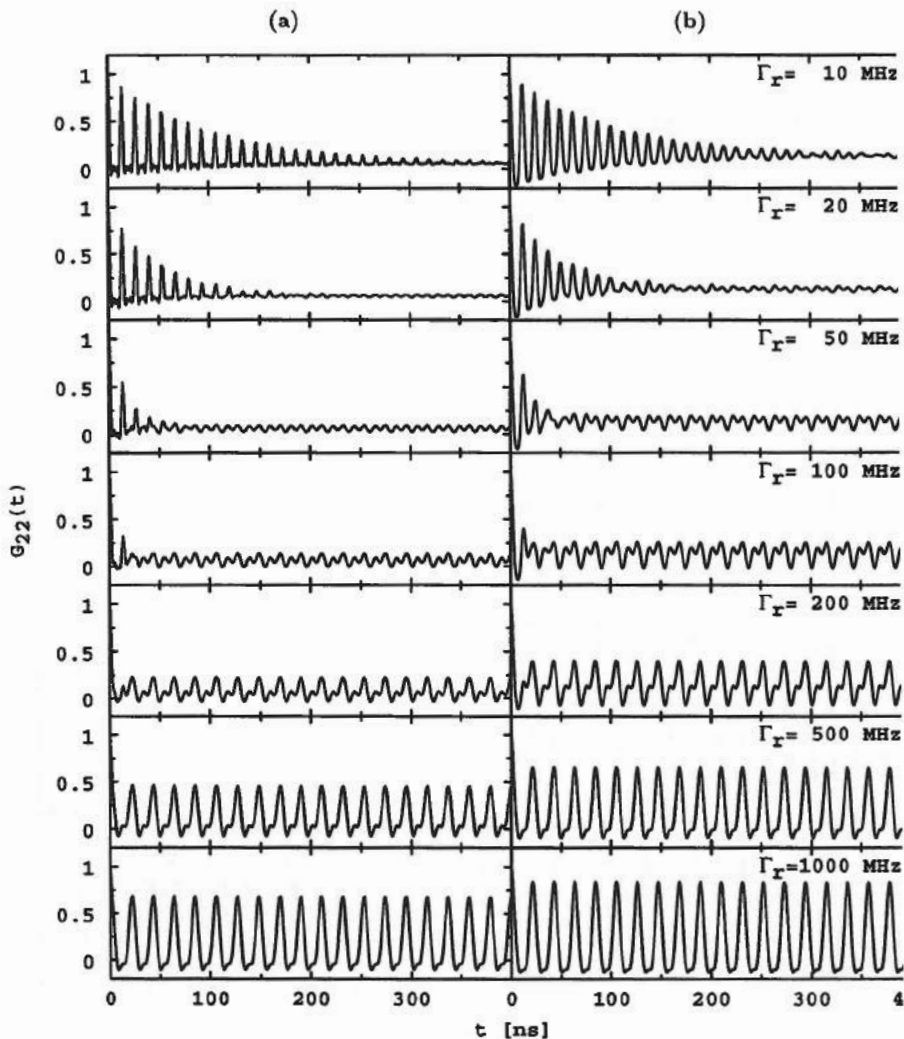


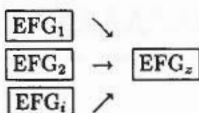
Abbildung 2.8: Simulierte polykristalline Spektren für a) einen Sprung von EFG₁ ($\nu_{Q1} = 500\text{MHz}$, $\eta_1 = 0$) in den EFG₂ ($\nu_{Q2} = 180\text{MHz}$, $\eta_1 = 1$) bei einem Relativwinkel von 90° (z-Achsen, Hauptachsensysteme), b) den gleichen Sprung wie in a), aber für $\nu_{Q1} = 300\text{MHz}$, $\eta_1 = 1$.

in diesem speziellen Fall auch für große Zeiten erhalten.

Für höhere Sprungraten erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den Spektren, die sich sowohl in der Amplitude als auch in den Phasenverschiebungen zwischen den einzelnen Sinus- und Cosinus-Termen widerspiegeln. Auch macht es einen deutlichen Unterschied, ob sich die Symmetrie des Feldgradienten ändert oder nicht. In den Simulationen wurden Fälle ausgewählt, in denen die Grundfrequenzen $\omega_0 = g_0(\eta) \cdot \nu_Q$ in etwa gleiche Größe haben, um einen sinnvollen Vergleich der Spektren zu erhalten.

Sprung des Systems aus mehreren Feldgradienten in einen einzigen Feldgradienten

In dem Fall, daß mehrere statische Feldgradienten mit gleicher Rate in den gleichen Ziel-Feldgradienten relaxieren



erkennt man in den Spektren (Abbildung 2.9) keine deutliche Änderung zu der Situation mit nur zwei Feldgradienten (Abbildungen 2.7 und 2.8). Bei niedrigen Raten sieht man die Überlagerung der ersten Feldgradienten, die wieder in den Zielfeldgradienten für große Zeiten übergehen. Die Amplitude dieses Anteils für große Zeiten ist dabei leicht größer als bei einem Sprung zwischen nur zwei Feldgradienten. Für höhere Relaxationsraten ähnelt das Spektrum bei sehr viel kleineren Raten dem Spektrum des reinen Ziel-Feldgradienten. Die sich mitteln resultierenden Phasenverschiebungen sind deutlich weniger ausgeprägt als bei einem Sprung zwischen nur zwei Feldgradienten.

Sprung aus fluktuierenden Feldgradienten in einen statischen Feldgradienten

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Spektren sollen die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs simulieren. Es wird dabei davon ausgegangen, daß der Anfangszustand nicht wohldefiniert ist, daß aber auch keine radikalen Änderungen der Elektronenhülle mehr auftreten. Im Prinzip sind dann einige der äußeren elektronischen Zustände nicht besetzt. Ein solcher Zustand ist der wahrscheinlichste Anfangszustand, wie die Lebensdauern der niedrigeren elektronischen Niveaus nahelegen ($\tau \ll 1\text{ps}$ [Kes74, Yin74]). Der Einfachheit halber seien neben den die ionische

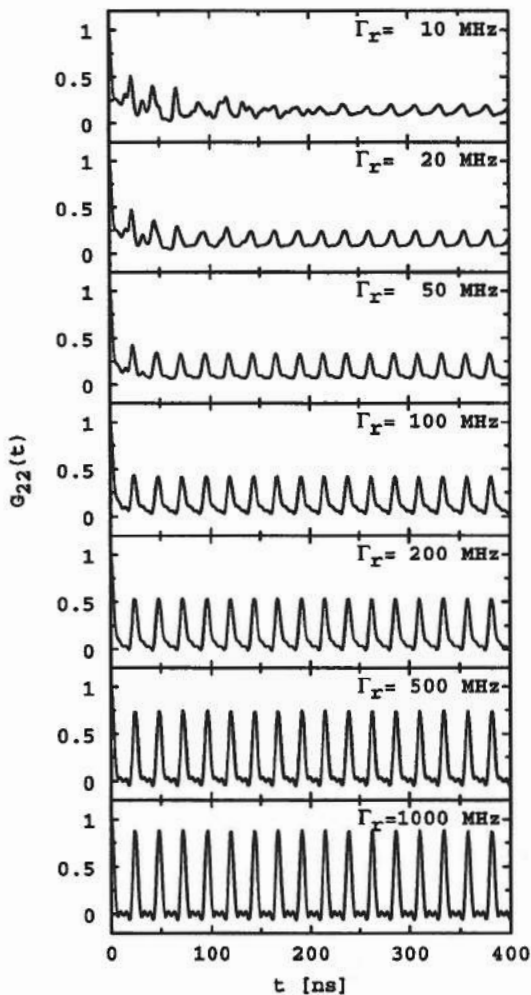
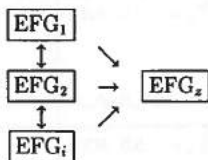


Abbildung 2.9: Simulierte polykristalline Spektren für einen Sprung aus acht beliebig gewählten Feldgradienten in einen einzigen Endzustand ($\nu_{Qz} = 280\text{MHz}$, $\eta_z = 0$).

Bindung bildenden $5s$ -Elektronen nur noch $4d$ -Elektronenzustände nicht besetzt. Diese sind jedoch in ihrer Orientierung im Kristall und ihrer Größe nicht genau definiert. Diese Situation läßt sich mit dem stochastischen Modell am besten durch *Fluktuationen zwischen diesen Anfangszuständen* simulieren, die hier so weit wie möglich in beliebige Raumrichtungen orientiert wurden. Es wurden aber größenordnungsmäßig gleiche Feldgradienten angesetzt.



Zwei Parameter wurden zur Simulation der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs variiert, einerseits die Relaxationsrate Γ_r in den statischen Zustand hinein und andererseits die Fluktuationsrate Γ_a zwischen den Anfangszuständen. Man erkennt in Abbildung 2.10a) für alle Sprungraten Γ_r Spektren mit gleichem Aussehen, die sich nur noch durch ihre Amplitude unterscheiden. Die für die vorherigen Fälle deutlich sichtbaren Phasenverschiebungen sind hier stark gemittelt und dadurch im resultierenden Spektrum kaum noch auszumachen. Die verbleibende statische Amplitude ist aber eine eindeutige Funktion der Relaxationsrate Γ_r . Im Bildteil b) wird gezeigt, wie die angesetzte Fluktuationsrate zwischen den Anfangszuständen Γ_a die am stärksten gedämpften Spektren beeinflusst. Man erkennt für sehr niedrige Raten wieder das Auftreten der in Abbildung 2.9 beobachteten Überlagerung der diskreten Startfeldgradienten. Für hohe Raten mitteln sich die Feldgradienten der Startzustände zu einem mittleren Feldgradienten, wie es aus fluktuierenden Systemen bekannt ist [Ach91, Dei93, Neu95]. Die Dämpfung dieses Anfangszustands wird aber wieder von der Relaxationsrate Γ_r dominiert. Zur Beschreibung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs, bei denen ein ganz undefinierter Anfangszustand angenommen wird, sind die Fluktuationsraten aus dem Zwischenbereich zu wählen.

Man erkennt an den Relaxationsraten, die in diesen Spektren auftreten, außerdem deutlich, daß der in Abschnitt 2.2.1 hergeleitete Anteil an Sonden, die den Endzustand während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Zustands erreicht haben, für die Beschreibung der beobachteten Spektren nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch in den dynamischen Spektren wird für große Zeiten ein "statischer" Zustand erreicht, jedoch schon bei Sprungraten, die zwei Größenordnungen kleiner sind als in Abschnitt 2.2.1. Die Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeit für den statischen Zustand, die sich während der Lebensdauer des $7/2^+$ -Zustands einstellt, ist praktisch Null.

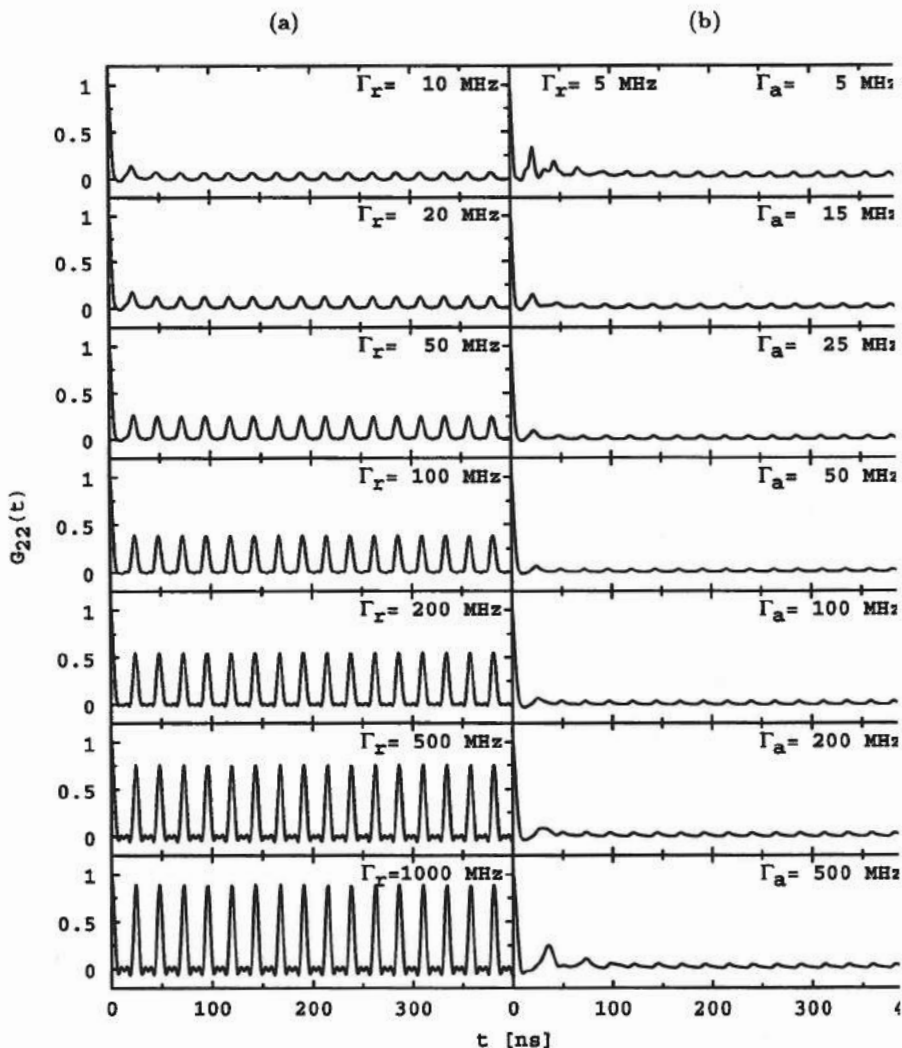


Abbildung 2.10: Simulierte polykristalline Spektren für einen Sprung in einen einzigen Feldgradienten hinein bei Fluktuationen zwischen den Startzuständen.

a) Variation der Sprungrate Γ_r in den Endzustand bei vorgegebener Sprungrate zwischen den Anfangszuständen von $\Gamma_a = 20$ MHz. b) Variation der Fluktuationsrate Γ_a zwischen den Anfangszuständen bei gleicher Relaxationsrate $\Gamma_r = 5$ MHz.

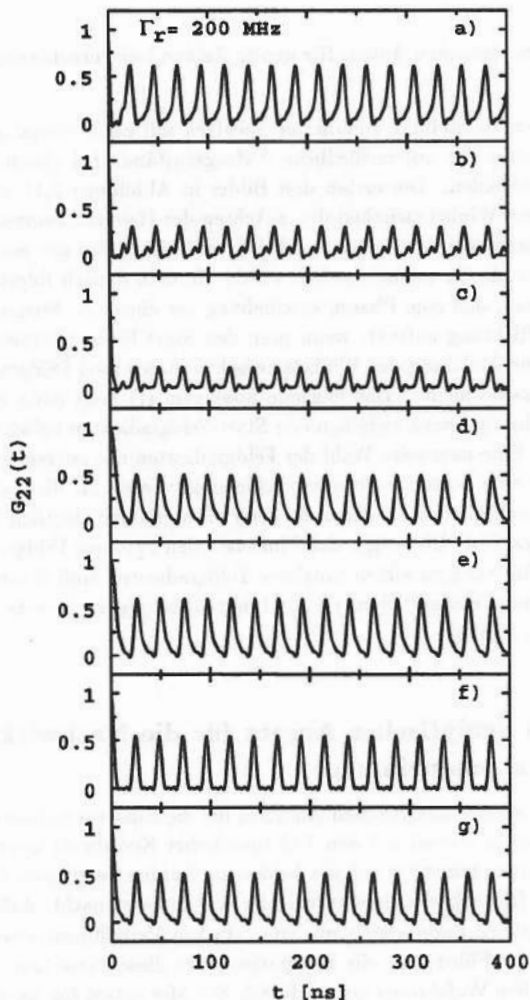


Abbildung 2.11: Simulierte polykristalline PAC-Spektren mit Unterschieden in der Amplitude des statischen Anteils bei gleicher Sprungrate $\Gamma_r = 200$ MHz, aber verschiedenen Anfangsbedingungen.

a) Sprung aus einem größeren Feldgradienten ($\nu_{Q1} = 500$ MHz, $\eta_1 = 0$) in einen kleineren ($\nu_{Q2} = 280$ MHz, $\eta_2 = 0$), ($\alpha = \beta = \gamma = 0$). b) Wie a), aber $\beta = 30^\circ$. c) Wie a), aber $\beta = 90^\circ$. d) $\nu_{Q1} = 50$ MHz, $\eta_1 = 0$, $\nu_{Q2} = 280$ MHz, $\eta_2 = 0$, $\alpha = \beta = \gamma = 0$. e) Wie d), aber $\beta = 90^\circ$. f) Fluktuationen zwischen mehreren beliebig orientierten Startfeldgradienten. g) Fluktuationen zwischen mehreren beliebig orientierten Startfeldgradienten, die paarweise unterschiedliche Vorzeichen haben.

Vergleich des *statischen Anteils* für große Zeiten bei verschiedenen Anfangszuständen

In einer letzten Darstellung simulierter Spektren soll noch einmal gezeigt werden, wie sich Spektren für unterschiedliche Anfangszustände bei gleicher Relaxationsrate Γ , unterscheiden. Die ersten drei Bilder in Abbildung 2.11 zeigen Spektren für verschiedene Winkel zwischen den z-Achsen der Hauptachsensysteme zweier an dem Sprung beteiligter symmetrischer Feldgradienten, wobei der erste Feldgradient deutlich größer als der zweite gewählt wurde. In dem danach folgenden Spektrum (d) erkennt man, daß eine Phasenverschiebung der einzelnen Frequenzen in entgegengesetzter Richtung auftritt, wenn man den Start-Feldgradienten deutlich kleiner wählt. Eine Änderung des Winkels zwischen diesen zwei Feldgradienten ändert an dieser Tatsache nichts. Das folgende Spektrum (f) zeigt dann eine Anfangssituation mit Fluktuationen zwischen den Start-Feldgradienten beliebiger Größe und Orientierung. Eine paarweise Wahl der Feldgradienten mit entgegengesetztem Vorzeichen liefert eine deutliche Phasenverschiebung, wie sie für die Fälle (d) und (e) ebenfalls beobachtet wird, in denen der Start-Feldgradient deutlich kleiner war als der Ziel-Feldgradient. Dies zeigt, daß Fluktuationen zwischen Feldgradienten entgegengesetzter Richtung zu einem mittleren Feldgradienten Null führen können, wie dies in früheren Veröffentlichungen für Fluktuationsregime bereits gezeigt wurde [Ach91, Dei93, Neu95].

2.2.4 Ein analytischer Ansatz für die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs

Die Berechnung eines analytischen Ansatzes für die Einsprungsituation beschränkt sich auch in dieser Arbeit auf den Fall identischer Koordinatensysteme und gleicher Asymmetrieparameter $\eta = 0$ der beiden am Sprung beteiligten Feldgradienten. Anders als in [Hot82] wird hier jedoch die Annahme gemacht, daß die Zustände am Anfang und am Ende jeweils mit einer starken Verteilungsbreite versehen sein können [Hab95]. Führt man die Integration über diese Verteilungsbreiten durch, erhält man andere Vorfaktoren als in [Hot82]. Die Motivation für diesen Ansatz liegt in der Tatsache, daß der "Anfangszustand" beim Elektroneneinfang hochgradig nicht definiert ist. Die Spektren aus der Simulation in Abbildung 2.10 b) lassen sich im Prinzip durch einen Zustand mit Feldgradienten Null und einer sehr breiten Verteilung repräsentieren. Ob die sich daraus ergebenden Parameter physikalisch sinnvoll sind, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Es wird angenommen, daß zu Beginn der Meßzeit ($t_M = 0$) alle Sonden einem EFG₁ ausgesetzt sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieses Feldgradienten nehme durch

einen thermisch aktivierten Prozess ab. Die normierte Wahrscheinlichkeit für diesen EFG₁ ist dann $p_1(t) = 1 - p(t) = 1 - \Gamma_r \exp(-\Gamma_r/t)$. Die Störfunktion setzt sich aus einem Anteil Sonden zusammen, die sich zum Meßzeitpunkt t noch im Anfangszustand EFG₁ befinden,

$$G_{22}^{(1)} = \sum_n s_{2n} \left(1 - \int_{t'=0}^t p(t') dt' \right) \cos(n\omega_0 t), \quad (2.22)$$

und dem Anteil an Sonden, für die sich der Feldgradient zwischenzeitlich geändert hat, $G_{22}^{(2)}$. Zur Bestimmung dieses zweiten Anteils wird die Störfunktion eines einzigen Sondenions betrachtet. Bis zum Zeitpunkt t_s des Sprungs befindet sich die Sonde in EFG₁, danach in EFG₂.

$$G_{22}^{(2)} = \begin{cases} \sum_n s_{2n} \cos(n\omega_0^{(1)} t) & t \leq t_s \\ \sum_n s_{2n} \cos(n\omega_1^{(1)} t - \phi_n(t_s)) & t \geq t_s. \end{cases} \quad (2.23)$$

Zum Zeitpunkt t_s des Sprungs muß die Störfunktion stetig sein, sodaß man für die Phasenverschiebung $\phi_n(t_s) = nt_s \Delta\omega$ mit $\Delta\omega = \omega_0^{(2)} - \omega_0^{(1)}$ erhält. Die Messung mittelt natürlich über alle möglichen Sprungzeiten vor dem Beobachtungszeitpunkt, sodaß man erhält:

$$G_{22}^{(2)} = \int_{t'=0}^t p(t') \sum_n s_{2n} \cos [n(\omega_0^{(2)} t - \Delta\omega_0^{(1)} t')] dt'. \quad (2.24)$$

An dieser Stelle sind nur Sondenkerne mit identischen Feldgradienten in die Betrachtung eingegangen. Nimmt man an, daß die beiden Feldgradienten unterschiedliche Verteilungsbreiten haben, dann muß über beide Lorentzverteilungen integriert werden, wobei die Integration über t' mit den beiden Integrationen über ω wegen der absoluten Konvergenz der Lorentzterme vertauscht werden kann.

$$G_{22}^{(2)} = \int_{t'=0}^t \int_{\omega_2=-\infty}^{\infty} \int_{\omega_1=-\infty}^{\infty} \Gamma_r e^{-\Gamma_r t'} \cdot \sum_n s_{2n} \cos[n\omega_2 t - n\Delta\omega t'] \cdot \frac{\delta_2}{\pi(\delta_2^2 + (\omega_2 - \bar{\omega}_2)^2)} \cdot \frac{\delta_1}{\pi(\delta_1^2 + (\omega_1 - \bar{\omega}_1)^2)} d\omega_1 d\omega_2 dt' \quad (2.25)$$

Die Rechnung liefert folgenden Ausdruck für die gesamte Störfunktion

$$G_{22}(t) = \sum_n s_{2n} \left\{ \left[1 - \frac{\Gamma_r(n\Delta\delta + \Gamma_r)}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \right] \cdot \cos(n\omega_1 t) e^{-(n\delta_1 + \Gamma_r)t} \right. \quad (2.26)$$

$$\left. - \frac{\Gamma_r n \Delta\omega}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \cdot \sin(n\omega_1 t) e^{-(n\delta_1 + \Gamma_r)t} \right. \quad (2.27)$$

$$\left. + \frac{\Gamma_r(n\Delta\delta + \Gamma_r)}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \cdot \cos(n\omega_2 t) e^{-(n\delta_2)t} \right. \quad (2.28)$$

$$\left. + \frac{\Gamma_r n \Delta\omega}{(\Gamma_r + n\Delta\delta)^2 + (n\Delta\omega)^2} \cdot \sin(n\omega_2 t) e^{-(n\delta_2)t} \right\} \quad (2.29)$$

zwischen Start und Ziel-Feldgradient auch für die einzelnen Oberwellen unterschiedliche Werte. In Anbetracht der Tatsache, daß der Start-Feldgradient im Fall der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs aber undefiniert ist, wird sich dieser Unterschied nicht signifikant bemerkbar machen. Es ist eventuell nur nötig, eine noch größere Anzahl von Start-Feldgradienten in die Simulation mit einzubeziehen. Die hier durchgeführten Messungen lassen sich durch die gefundene Beschreibung jedoch vollständig erklären. Da in den untersuchten Substanzen die Spektren mit asymmetrischen Ziel-Feldgradienten in den dotierten Proben (siehe Kapitel 7) auch eine sehr große statische Verteilungsbreite zeigten, waren sie nicht geeignet eindeutige Festkörperraten zu liefern.

Am Ende dieses Abschnitts ist deutlich geworden, daß die durch einen dynamischen Prozess *nach* Emission eines ersten γ -Quants hervorgerufenen Störfunktionen schon bei sehr kleinen Relaxationsraten einen nicht unerheblichen Anteil eines scheinbar statischen Feldgradienten für längere Zeiten zeigen. Ein Vergleich mit den Betrachtungen zur Lebensdauer des $7/2^+$ -Niveaus zeigt, daß der dort ermittelte Anteil an statischen Feldgradienten erst signifikant groß wird, wenn das *dynamische* Spektrum schon quasi statisch erscheint. Die Lebensdauer des ersten Niveaus der $\gamma\gamma$ -Kaskade hat demzufolge auf die mit der Kaskade ^{111}In ($\text{EC}-\gamma-\gamma$) ^{111}Cd gemessenen PAC-Spektren keinen Einfluß. Dies kann für andere Sonden deutlich anders sein.

2.2.6 Vergleich mit früheren Beschreibungen

Die Beschreibung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in [Bav72] unterscheidet sich in zwei wichtigen Punkten von der hier gefundenen. In [Bav72] wird die resultierende Störfunktion aus einem Produkt $G_2(t) = G_2^*(t) \cdot G_2^{\text{stat}}(t)$ einer statischen Störfunktion und einer zweiten Funktion der Form gebildet

$$G_2^*(t) = \frac{\lambda_r}{\lambda_r + \lambda_g} \exp(-(\lambda_r + \lambda_g)t) + \frac{\lambda_g}{\lambda_r + \lambda_g}, \quad (2.31)$$

die die Relaxation beschreibt. Man erhält also auch einen statischen Anteil und einen gedämpften Term. Jedoch ist in jener Beschreibung der Feldgradient des gedämpften Terms mit dem Ziel-Feldgradienten identisch. In der Beschreibung dieser Arbeit wird explizit der Zustand vor der Relaxation von dem Ziel-Feldgradienten unterschieden. Die Rate Γ_r wird nur aus der Amplitude des statischen Anteils bestimmt.

Betrachtet man in Formel (2.31) lediglich den statischen Term in Analogie zur obigen Betrachtung (Abschnitt 2.2.4), dann hat man zwei freie Relaxationsraten. Die Rate λ_r soll die durch den Festkörper vorgegebene Rate darstellen, und die Rate λ_g eine Umwandlung in der eigenen Schale der Sonde. Durch die Simulationen ist es möglich geworden, diese zwei freien Parameter durch den einen freien Parameter Γ_r zu ersetzen. Man sieht auch aus Gleichung (2.30), daß die Relaxationsrate Γ_r

nicht linear, sondern eher quadratisch in Zähler und Nenner des statischen Anteils (2.30) eingeht. Die Eindeutigkeit dieser Zuordnung ist insbesondere relevant, wenn man auf die durch den Festkörper vorgegebene Temperaturabhängigkeit dieser Relaxationsrate eingehen möchte. Die zwei Parameter aus Gleichung (2.31) sind zu ungenau bestimmbar, um daraus Rückschlüsse auf den Festkörper ziehen zu können, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben [Bar92c].

Ein zweiter empirischer Ansatz [Don83, Mar84b] ähnelt sowohl den in dieser Arbeit gefundenen Ausdrücken, als auch der Beschreibung durch [Bav72]. Es wird für die Störfunktion angesetzt:

$$G_{22} = \left(\sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right) + \left(\sum_j c_j G_{22}^{(j)} \right) \quad (2.32)$$

Die Summe über die Störfunktionen $G_{22}^{(j)}$ entspricht mehreren beobachteten kristallografischen Plätzen. Die Parameter a_i und c_j sind reine Fitkonstanten aus denen sich ohne Kenntnis der funktionalen Abhängigkeit in Abschnitt 2.2.5 keine weiteren physikalischen Größen extrahieren lassen. Meßspektren lassen sich sehr gut mit dieser Fitfunktion anpassen, aber die gewonnene Information beschränkt sich auf einen Vergleich der Zeitkonstanten τ_i , aus denen nur sehr wenig über die Relaxationsraten im Festkörper gelernt werden kann, wie aus den Simulationen in Abschnitt 2.2.3 ersichtlich ist.

3 Meßaufbau und Datenauswertung

3.1 Verwendete Meßapparaturen

Die Messungen in dieser Arbeit sind mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt worden. Zum einen stand eine Standardapparatur mit 4 Natriumjodid(NaI)-Detektoren zur Verfügung [Sha92, Wen90]. Die Meßelektronik dieser nach dem Slow-Fast-Prinzip arbeitenden Apparatur ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Detektoren liefern zwei Signale, von denen das erste eine Integration über den vom Photovervielfacher gelieferten elektrischen Puls zur genauen Energiebestimmung liefert und das zweite differentiell den genauen Zeitpunkt des eintreffenden γ -Quants. Das Energiesignal wird in Einkanaldiskriminatoren zur Unterscheidung zwischen Startsignal ($E_\gamma = 171\text{keV}$) und Stoppsignal ($E_\gamma = 245\text{keV}$) benutzt. Das Zeitsignal wird zuerst durch einen Constant-Fraction-Diskriminator (CFD), der ein konstantes Amplitudenverhältnis liefert von eventuellen Amplitudenschwankungen des vom Detektor gelieferten Zeitsignals befreit (Constant-Fraction-Timing). Das jetzt normierte Zeitsignal wird verzögert, um im Fall einer Koinzidenz mit der Start-Information der Einkanaldiskriminatoren zur zeitlichen Auswertung für den Zeit-Pulshöhen-Analysator (Ortec[©] TAC 467, 468) zugelassen zu werden. In Fall eines nachfolgenden Stop-Quants wird die vom Zeit-Pulshöhen-Analysator ermittelte Zeit über den Analog-Digitalwandler (Silena[©] 7411) für die Computerschnittstelle des Atari1040ST[©] übersetzt. Die Logikeinheit (Routing-Einheit) übergibt gleichzeitig die logische Kombination der beteiligten Detektoren an die Schnittstelle weiter. Stimmen die logischen Voraussetzungen für ein "gutes" Paar von γ -Quanten nicht, dann wird das Signal von der Logikeinheit verworfen. In etwa 5% der Fälle wird die Detektorkombination bei der verwendeten Apparatur falsch ermittelt, was zu einer Erhöhung des statistischen Untergrunds führt. Eine weitere Fehlermöglichkeit, die die Bestimmung des Nullwerts der Winkelkorrelationsfunktion stören kann, ist eine Verschiebung der Eingangsfenster der Einkanaldiskriminatoren während der Messung, wie sie bei hohen Zählraten auftreten kann. Die Natriumjodid-Detektoren haben in den verwendeten Versuchsaufbauten eine Zeitauflösung von ungefähr $\text{FWHM}=3.5\text{ns}$. Diese

Zeitauflösung war ausreichend, die auftretenden Feldgradienten in den Seltenen-Erd-Oxiden zu messen.

Neben dieser Standard-Messapparatur wurde für die Messungen am Isotopenseparator ISOLDE (CERN) eine kompakte Apparatur nach dem Fast-Fast-Prinzip benutzt [Bar93b]. Die Bariumfluorid(BaF_2)-Detektoren liefern ein Zeitsignal, das gleichzeitig eine genügend gute Energiediskriminierung ermöglicht. Die benutzten CFD erlauben eine Normierung des Zeitpulses bei gleichzeitiger Benutzung eines Amplituden- und damit Energiefensters am Eingang. Da diese Fenster für das jeweilig Start- und Stop-Signal eines Detektors fest eingestellt sind, wird die doppelte Anzahl von CFD's benötigt. Die Zeitsignale steuern in der Fast-Fast-Elektronik gleichzeitig die Logikeinheit. Die Zeitauflösung dieser Apparatur lag deutlich unter einer Nanosekunde für γ -Strahlung aus dem Zerfall der Sonden $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In .

Der überwiegende Teil der Messungen in dieser Arbeit wurde mit der Slow-Fast-Apparatur durchgeführt. Für diese Apparatur standen mehrere Öfen ([Uhr83]) und eine Kühlapparatur mit geschlossenem Heliumkreislauf zur Verfügung, die in einer Vakuumkammer installiert werden konnten. Damit war ein Temperaturbereich von $T_m = 12\text{K}$ bis $T_m = 873\text{K}$ zugänglich. Für höhere Temperaturen wurde ein Bornitrid-Ofen mit geschlossenem Gaskreislauf für aus verschiedenen Gasgemischen entstehende Atmosphären benutzt [Neu93]. Dieser Ofen ist in eine Fast-Fast-Apparatur eingebaut.

Für die Messungen am Isotopenseparator ISOLDE/CERN wurden zwei transportable PAC-Kammern für temperaturabhängige Messungen konstruiert. Für Temperaturen zwischen $T=70\text{K}$ und Raumtemperatur wurde ein einfacher Kryostat entworfen (Abbildung siehe Anhang). Ein Dewar-Gefäß war dort über eine schwache Wärmebrücke (1mm dickes Teflon auf einer Fläche von 12cm^2) an einen beheizbaren Kupferstab gekoppelt. Mit einer elektronischen Regelung der Heizleistung wurde die Temperatur der am Ende dieses Kupferstabes gelegenen Probe reguliert. Die einfüllbare Menge flüssigen Stickstoffs reichte aus, um die Probe für etwa 4h zu kühlen. Ein zweiter Aufsatz enthielt einen bis $T=1200\text{K}$ beheizbaren kleinen Ofen (siehe Anhang). Beide Aufbauten wurden auf eine standfähige Kombinations-Turbo-Pumpe (Alcatel[©] Drytel 25) montiert, die für einen Vakuumdruck von $p < 10^{-4}\text{mbar}$ sorgte. Diese Pumpe enthielt neben einer kleinen Turbopumpe die benötigten Vorpumpen im gleichen Gehäuse und war damit für eine mobile Apparatur besonders gut geeignet.

Für die Messungen an Einkristallen wurde ein kleines einfaches Goniometer aus Plexiglas entworfen (Abbildung 3.3 a)). Die Kristalle wurden anhand ihrer äußeren

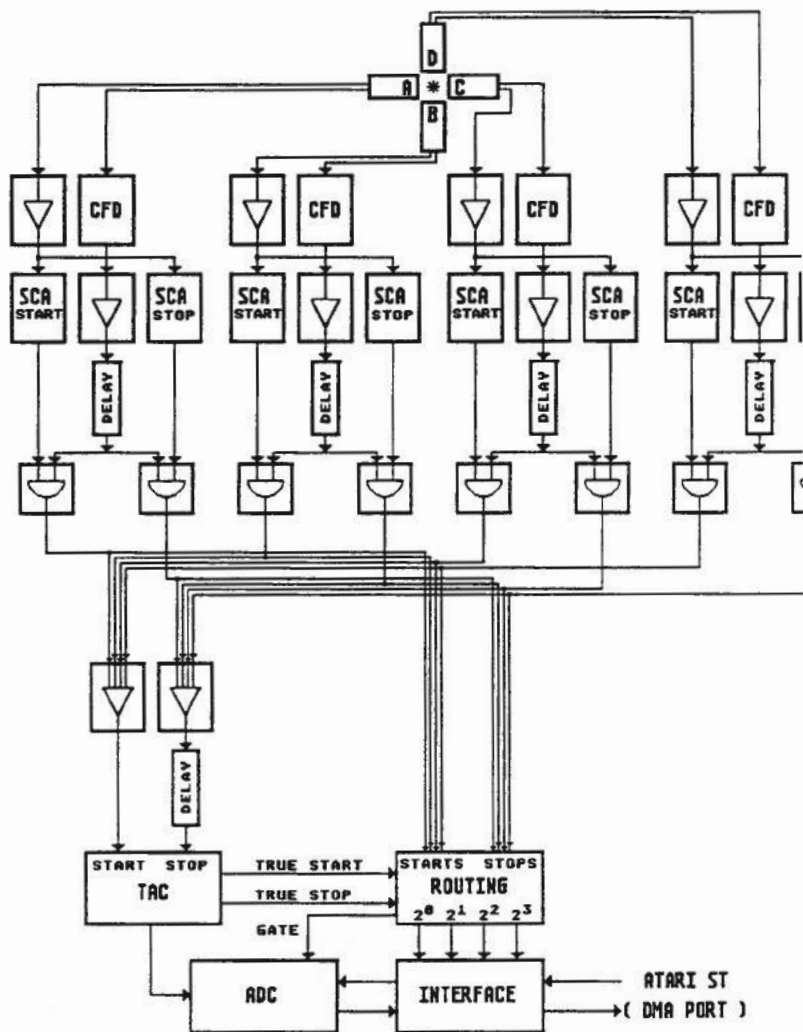


Abbildung 3.1: Blockschaltbild der Slow-Fast-Elektronik mit NaI-Detektoren.

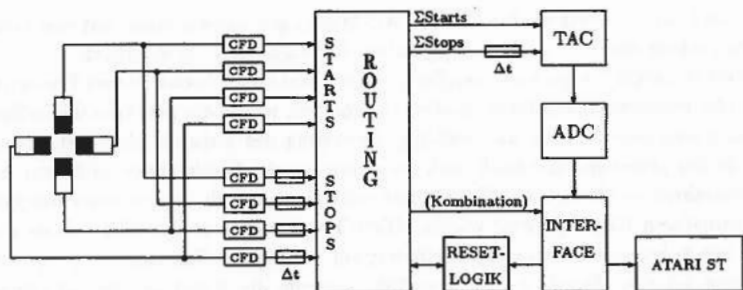


Abbildung 3.2: Blockschaltbild der Fast-Fast-Messelektronik mit BaF-Detektoren.

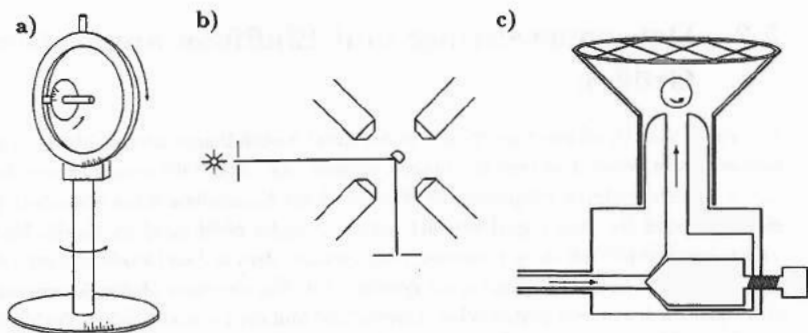


Abbildung 3.3: Aufbauten zur Messung der Einkristallspektren: a) Goniometer aus Plexiglas, b) Geometrie zur Orientierung der Kristalle an äußeren Spaltflächen, c) Trichter für einen im Luftstrom tanzenden Kristall

Spaltflächen orientiert. Nach Implantation der Sonden mit dem Ionenimplantator IONAS [Uhr85] und einer anschließenden Erhitzung zum Ausheilen der durch die Implantation hervorgerufenen Strahlenschäden wurden die Kristalle auf einen kleinen Probenträger aus Plexiglas geklebt. Dieser wurde in das Goniometer eingebaut und in der PAC-Apparatur montiert. Eine punktförmige Lichtquelle wurde im Winkel 45° zwischen zwei Detektoren positioniert. Der Kristall wurde so lange gedreht, bis eine der Spaltflächen genau unter einem Winkel von 90° in der Detektorebene reflektierte (siehe Abbildung 3.3 b)). Ebenso wurde für eine zweite Spaltfläche verfahren. Mit dem Programm KOORTRANS [Koo93] wurden die Orientierungen der Kristallachsen bestimmt. Das Programm KOORTRANS berechnet hierzu die inverse Operation für die durch drei Transformationsmatrizen gegebenen Drehungen

des Goniometers [Wah90, Fu87]. Die PAC-Messungen wurden dann mit den Detektoren entlang der in Kapitel 4 angegebenen Kristallachsen durchgeführt. Um einen möglichst genauen Vergleich der im Einkristall beobachteten Frequenzen mit den Frequenzen aus Pulverproben zu erhalten, wurde ein polykristallines Spektrum durch eine schnelle und zufällige Bewegung des Kristalls simuliert. Hierzu wurde der jeweilige Einkristall nach Implantation der Sondenionen und dem Ausheilverfahren in ein kleines Stück Aluminiumfolie gewickelt, das zu einer möglichst gleichmäßigen Kugel geformt wurde. Diese Kugel wurde in das offene Ende eines von unten her mit konstantem Preßluftstrom versorgten Glastrichters gelegt (Abbildung 3.3 c)). Durch den Magnus-Effekt wurde die Kugel in eine permanente Rotationsbewegung versetzt. Um ein Herausspringen der Kugel durch Schwankungen im Preßluftstrom zu verhindern, war der Trichter an der offenen Seite mit einem Drahtgitter abgedeckt.

3.2 Datenauswertung und Einflüsse apparativer Größen

Mit einer Vier-Detektor-Apparatur werden zwölf unabhängige Meßspektren aufgenommen, von denen 4 zu Detektorpaaren gehören, die unter 180° zueinander stehen, und 8 zu den weiteren möglichen 90° -Paaren. Eine Koinzidenz eines Detektors für ein Start- und ein Stop-Signal mit sich selbst ist leider nicht möglich, da die Nachweiswahrscheinlichkeit für ein zweites γ -Quant aus dem selben Detektor durch das vorher nachgewiesene γ -Quant stark gestört wird. Ein einzelnes Meßspektrum setzt sich zusammen aus dem statistischen Untergrund und dem exponentiellen Zerfall des $I = 5/2^+$ -Niveaus. Diesem ist die Winkelkorrelation W überlagert:

$$N(\Theta, t) = \begin{cases} U_0 & t < t_0 \\ N_0 W(\Theta, t - t_0) \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{s/2}}\right) + U_0 & t \geq t_0 \end{cases} \quad (3.1)$$

Der Zeitnullpunkt t_0 des Winkelkorrelationsspektrums wird zu seiner genaueren Bestimmung künstlich verzögert. Vor Beginn des eigentlichen Meßspektrums wird in etwa 100 Kanälen der Untergrund U_0 gezählt, damit sich eventuelle Fehler der Elektronik in den ersten Kanälen nicht auf das Meßspektrum auswirken. Die Funktion (3.1) wird an die Spektren angepaßt und der Zeitnullpunkt als Wendepunkt der prompten Koinzidenzflanke ermittelt. Dieser Flanke ist wie auch dem ganzen Spektrum die Zeitaufösung der Apparatur überlagert. Der statistische Untergrund wird abgezogen und das verbleibende Spektrum auf den so gefundenen Zeitnullpunkt normiert. Die Störfunktion ergibt sich dann aus folgendem Ausdruck:

$$A_{22}^{eff} G_{22}(t) = R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad (3.2)$$

Wählt man für die Spektren $N(\theta, t)$ jeweils das geometrische Mittel, dann hat diese Berechnung der Störfunktion den Vorteil, daß sich die unterschiedlichen Nachweismwahrscheinlichkeiten der Detektoren herauskürzen [Are80].

Die Zeitaufösung Δt der Apparatur wurde in den Störfunktionen durch eine verminderte Amplitude der einzelnen Cosinus-Terme berücksichtigt [Rog75]:

$$s_{2n}^{res} = s_{2n} \exp(-\omega_n^2 \Delta t^2 / 16 \ln 2).$$

Der effektive Anisotropiekoeffizient A_{22}^{eff} wird aufgrund des endlichen Raumwinkels der Detektoren gegenüber dem theoretischen Wert reduziert [Yat65]. Der Begriff "effektiv" bezieht sich hier jedoch nur auf die experimentelle Veränderung der Anisotropie eines polykristallinen Spektrums und nicht auf die Bildung des effektiven Anisotropiekoeffizienten für Einkristallmessungen. Die genaue Kenntnis des experimentell vorliegenden Anisotropiekoeffizienten ist wichtig für die Bestimmung des statischen Anteils eines Feldgradienten. Dieser Anteil liefert direkt die Relaxationsrate, die durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs die Amplitude des Spektrums vermindert (siehe Abschnitt 2.2.5). Deshalb wurden die effektiven Anisotropiekoeffizienten für die jeweiligen Aufbauten separat bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß der vergrößerte Raumwinkel bei einer Annäherung der Detektoren an die Probe die Werte des Anisotropiekoeffizienten deutlich weniger vermindert als eine Positionierung der Probe leicht außerhalb der Detektorebene.

Zur Bestimmung der experimentellen Anisotropie wird oft eine Lösung von $^{111}\text{In}^{3+}$ -Ionen in Wasser in einem zylindrischen Gefäß anstelle der zu untersuchenden Probe in den Probenhalter eingebaut. In den Aufbauten für temperaturabhängige Messungen war es oft schwierig, diese Zylinder genau an die Probenposition zu bringen. Daher wurde für die Bestimmung der effektiven Anisotropiekoeffizienten dieser Probenhalter ein Tropfen der $^{111}\text{In}^{3+}$ -Lösung in Plastikfolie eingeschweißt, die der Probengeometrie nachempfunden war. Der effektive Anisotropiekoeffizient ergab sich jeweils aus der Anpassung einer Fitfunktion mit sehr großer Verteilungsbreite um den Feldgradienten Null.

4 Bemerkungen zu den Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle

4.1 Einige Eigenschaften der Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle

Oxide der Seltenen-Erd-Metalle treten in verschiedenen Oxidationsstufen auf. Die Oxidationsstufe III existiert für alle Seltene-Erd-Metalle; sie bilden die sogenannten *Sesquioxide*. Für einige Seltene-Erd-Metalle ist dies die einzige Oxidationsstufe. Die Sesquioxide wiederum treten in fünf Kristallmodifikationen auf, von denen zwei (*X*, *H*) nur bei Temperaturen über 2300 K stabil sind. Die anderen drei sind jedoch bei Raumtemperatur stabil [Gme74]. Abbildung 4.3 zeigt das Phasendiagramm für das Auftreten der einzelnen Kristallformen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Für die leichteren Seltenen-Erd-Metalle tritt überwiegend die hexagonale Modifikation (*A*-Phase) auf. Sie bildet sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen aus der kubischen *C*-Phase, wobei eindeutige Übergangstemperaturen nicht definiert werden können. Bei vielen Herstellungsprozessen entsteht die *A*-Phase auch direkt. Für die etwas schwereren Seltenen-Erd-Metalle wird bei höheren Temperaturen die monokline *B*-Phase gebildet. In den schwereren Oxiden entsteht der Übergang bei wohldefinierten Temperaturen, für die leichteren ist der Übergang jedoch fließend. Für schwerere Metalle als Holmium existiert nur noch die kubische *C*-phase.

Die unterschiedlichen Umgebungen der Kationen sind in den Abbildungen 4.2 und 4.3 dargestellt. In der *A*- und *B*-Phase haben die Kationen die seltene Koordination sieben. In der *A*-Phase hat die Umgebung dreizählige Symmetrie bezüglich der *c*-Achse der hexagonalen Einheitszelle, Die *B*-Phase liefert drei kristallografisch unterscheidbare Plätze, die alle niedrige Symmetrien aufweisen.

In der kubischen *C*-Phase sind zwei kristallografisch unterscheidbare Plätze vorhanden, die beide von Sauerstoffoktaedern umgeben sind. Der in einem Viertel der Fälle

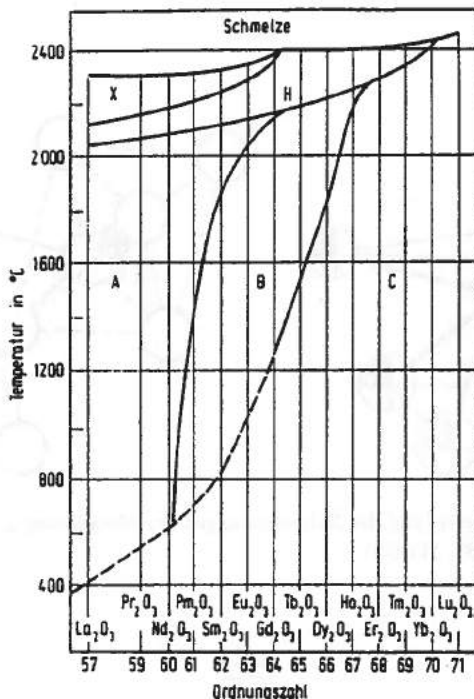


Abbildung 4.1: Phasendiagramm der Kristallmodifikationen der Seltene-Erd-Metalle, aufgetragen über der Ordnungszahl.

vorkommende Platz ist symmetrisch ($\eta = 0$). Der zweite Platz wird von einem stark deformierten Oktaeder ($\eta \approx 0.8$) umgeben.

Die meisten Sesquioxide zeichnen sich durch sehr kleine Stöchiometrieabweichungen aus. In allen bisher bekannten Messungen ist bei niedrigen Temperaturen Löcherleitfähigkeit vorherrschend. Oberhalb charakteristischer Übergangstemperaturen setzt teilweise ionische Leitfähigkeit ein, deren Aktivierungsenergien in der A- und B-Phase kleiner sind als in der C-Phase [Wil75, Sub70]. Die Übergangstemperaturen liegen im La₂O₃, Pr₂O₃ und Tb₂O₃ um 600K und bei den Sesquioxiden der anderen Ionen um 850K [Sub70]. In Abbildung 4.4 ist für La₂O₃ die Leitfähigkeitskurve mit dem charakteristischen Knick gezeigt. Vergleichend sind Leitfähigkeiten in dotierten Proben und von anderen Autoren ebenfalls eingezeichnet. Man erkennt deutlich die

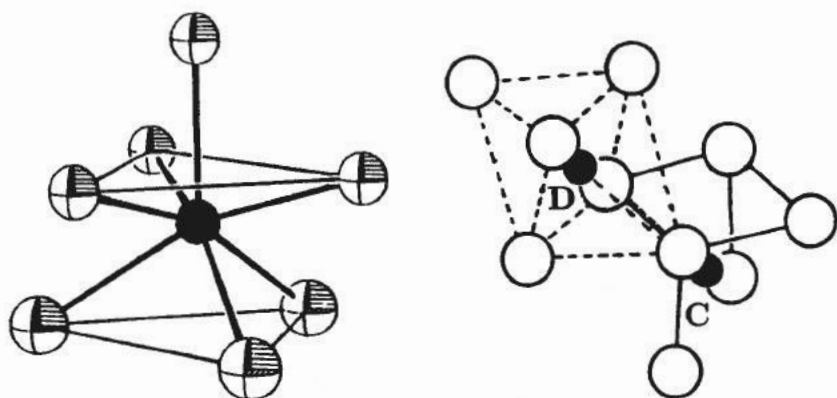


Abbildung 4.2: Darstellung der Nahumgebungen der Metallionen in der A- und der C-Phase (aus [Bär85, Mar66]).

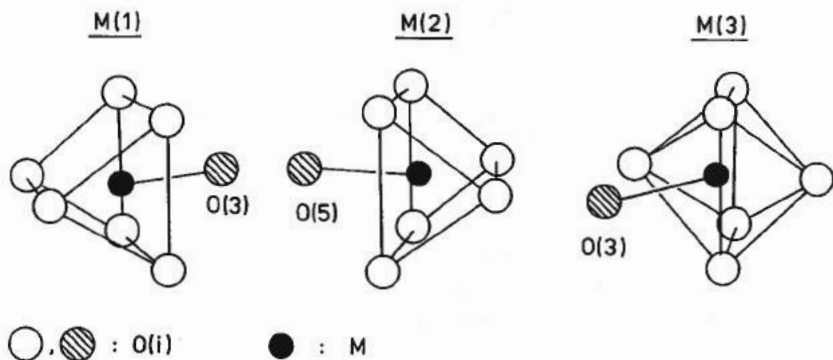


Abbildung 4.3: Sauerstoffumgebungen der drei unterschiedlichen Kationenplätze in der B-phase (aus [Yak79]).

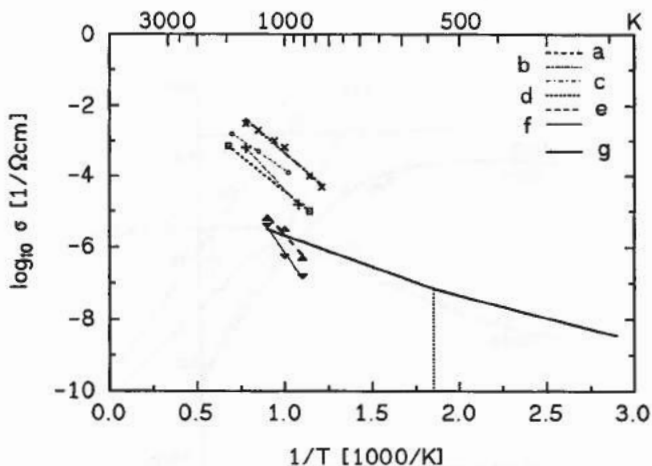


Abbildung 4.4: Im Lanthanoxid gemessene Leitfähigkeiten (σ_g = Gesamtleitfähigkeit, σ_i = ionische Leitfähigkeit, σ_p = Leitfähigkeit durch Elektronenlöcher). a) La_2O_3 , rein, σ_p , [Vol] b) La_2O_3 , rein, σ_i , [Vol] c) La_2O_3 , 1% Ca, σ_p , [Nor92] d) La_2O_3 , 1% Ca, σ_i , [Nor92] e) La_2O_3 , rein, σ_g , [Rie62] f) La_2O_3 , 5% Ce, σ_g , [Rie62] g) Messung an reinem La_2O_3 , σ_g , [Sub70].

		La_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Ho_2O_3
$T_{\ddot{u}}$	[K]	540	830	840	830	850
$E_{a,h}$	[eV]	0.7	0.6	0.6	0.5	0.7
$E_{a,ion}$	[eV]	1.05	1.28	1.35	1.57	1.61

Tabelle 4.1: Übergangstemperaturen zwischen Löcher- und Ionenleitfähigkeit und Aktivierungsenergien in den Leitfähigkeitsbereichen für Löcherleitfähigkeit und ionische Leitfähigkeit für die in dieser Arbeit untersuchten Oxide [Sub70].

Unterschiede in den Steigungen, die insbesondere in älteren Arbeiten auf nicht unerhebliche Verunreinigungen auch in den als rein angegebenen Proben zurückgeführt werden müssen. Für die in dieser Arbeit mit der PAC untersuchten Oxide sind die Übergänge von Löcher- zu Ionenleitfähigkeit und die Aktivierungsenergien in Tabelle 4.1 zusammengefaßt [Sub70].

Charakteristisch für alle Sesquioxide ist ein Minimum der Leitfähigkeit bei erniedrigtem Sauerstoffpartialdruck. Es gibt aber unterschiedliche Angaben darüber, ob es sich bei den Defekten unter Normalbedingungen um interstitiellen Sauerstoff oder

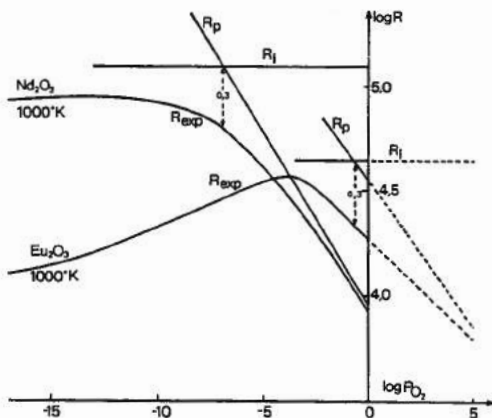


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Eu_2O_3 und Nd_2O_3 [Wil75].

um Kationenleerstellen handelt. Beide Möglichkeiten sorgen bei tieferen Temperaturen für die dominierende Löcherleitfähigkeit. Für die A-Phase ist das Minimum der Leitfähigkeit wenig ausgeprägt. La_2O_3 zeigt dabei ein Verhalten wie Nd_2O_3 in Abbildung 4.5 [Rud59, Nor92].

In dotierten Proben werden die gleichen Mechanismen bezüglich der Leitfähigkeit beobachtet. Durch Zugabe von zweiwertigen Ionen werden zusätzliche Löcher erzeugt, die die Leitfähigkeit deutlich erhöhen [Pal, Nor92], während die Zugabe vierwertiger Ionen in Konzentrationen bis zu mehreren Atomprozent die Leitfähigkeit deutlich senkt [Vol]. Dies gilt sowohl für den Bereich ionischer Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen als auch im Bereich der Löcherleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Die Zugabe von Fremddionen ändert bei Konzentrationen bis zu 5 bis 7at% nicht die hexagonale Kristallstruktur.

Die Wärmekapazitäten der Seltenen-Erd-Metalloxide zeigen temperaturabhängig ein sehr einheitliches Verhalten. Sie unterscheiden sich kaum von dem in Abbildung 4.6 gezeigten Verlauf für La_2O_3 . Lediglich bei Temperaturen unter 30K werden signifikante Unterschiede beobachtet, die durch die Kopplung der magnetischen Momente der Metallionen untereinander hervorgerufen werden.

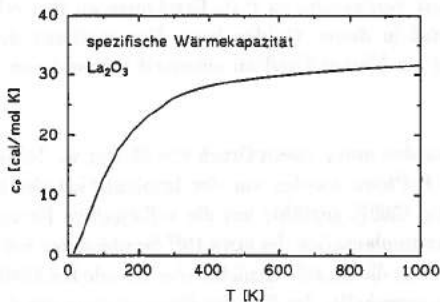


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von La_2O_3 [Jus63].

Eine weitere wichtige Eigenschaft zeichnet das Lanthan in einer ionischen Umgebung aus. Es ist eines der wenigen Seltene-Erd-Metalle das ein $5d^1$ -Elektron besitzt. Dieses d -Elektron ist unter bestimmten Bedingungen in der Lage, auch im Ionenkristall des La_2O_3 am Lanthan zu verbleiben und Bänder auszubilden (siehe Kapitel 7.2.2 und [Oud83]). Das Lanthan liegt dann nur mit der Ladungszahl La^{2+} vor. Die Bänder sind bedingt in der Lage, einen Teil des Ladungstransports auch im Ionenkristall zu tragen.

4.2 Verwendetes Probenmaterial und Probenvorbehandlung

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden sehr reine Ausgangssubstanzen verwendet. Alle Proben wurden vom Hersteller (Alfa-Products Johnson-Matthey) mit 99.999% metallischer Reinheit angegeben. Die Proben lagen zum größten Teil direkt als Oxide in Pulverform vor. Lediglich die Proben des Lanthanoxids waren teilweise durch Luftfeuchtigkeit zum Hydroxid zerfallen. Neben diesen Uroxiden wurde für die Serie dotierter La_2O_3 -Proben ein Lanthanhydroxid (ultrapur) verwendet. Wie eine spätere Untersuchung mit der ICPAES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) zeigte, war diese Ursubstanz mit 0.18(5)% Barium verunreinigt. Die Untersuchungen in den dotierten Proben spiegeln also das Ladungsträgergleichgewicht zwischen den zusätzlichen Dotierungionen und dem bereits enthaltenen Barium wider. Nach den unangenehmen Erfahrungen mit dem Lanthanhydroxid als Ursubstanz sind die Spektren des reinen La_2O_3 mit einer zweiten Charge von 99,999% reinem La_2O_3 verifiziert worden. Für die Einkristallmessungen in der kubischen Phase sind nach dem Verneuil-Verfahren gezogene Einkristalle verwendet worden, deren genaue Reinheit leider nicht zu ermitteln war.

In Anbetracht der gut vergleichbaren PAC-Ergebnisse an den sehr reinen Pulvern und der Tatsache, daß in diesen Oxiden keine Untersuchung der Leitungsmechanismen stattfand, ist ein kleiner Grad an eventuell vorhandenen Verunreinigungen akzeptabel.

Alle Pulverproben wurden unter einem Druck von 600bar zu Tabletten gepreßt. Die Proben der A- und B-Phase wurden vor der Implantation der Sonden jeweils 16 Stunden bei ungefähr 1500K geglüht, um die vollständige Phasenumwandlung zu garantieren. Nach der Implantation der etwa 10^{12} Sondenionen bei 400keV Beschleunigungsspannung wurden die Strahlenschäden eine Stunde bei 1340K an Luft in allen untersuchten Oxiden ausgeheilt. Im Fall der Untersuchung der C-Phase des La_2O_3 lag diese Ausheiltemperatur deutlich niedriger (siehe Kapitel 7.2).

Die dotierten Proben wurden von Herrn Dr. Ziegeler sorgfältig aus den jeweiligen Nitraten hergestellt. Dazu wurden zu einer nitratsauren Lösung des Lanthanhydroxids kleine Mengen gelöster Fremdmetallionen bis zur gewünschten Konzentration zugegeben. Als Dotierungsionen im La_2O_3 wurden Cer, Zirkon, Magnesium und Calcium benutzt. Die Nitrate wurden getrocknet und dann 6 Stunden bei 1170K zu den Oxiden zersetzt. Aus den Pulvern wurden wieder Tabletten gepreßt, die der gleichen thermischen Vorbehandlung wie die reinen Proben ausgesetzt wurden. Während der ganzen naßchemischen Arbeiten wurden die Lösungen beziehungsweise Pulver in Quarztiegeln verarbeitet. Für die Ausheilschritte wurden Aluminiumoxidtiegel (Alsint[©]) verwendet.

5 Die kubische Kristallmodifikation (C-Phase): Temperaturabhängige Koordinatenverfeinerung

Elektrische Feldgradienten in den kubischen Bixbyite-Oxiden (C-Phase) sind bereits eingehend untersucht worden [Bib84, Bar91, Bar93, Shi92]. Die Kristallstruktur zeichnet sich im Vergleich zu den anderen Kristallmodifikationen der Seltenen-Erd-Oxide dadurch aus, daß sie mit der Kristallstruktur des In_2O_3 übereinstimmt. Am In_2O_3 wurden auch die ersten PAC-Spektren in dieser Kristallklasse gemessen [Leh56]. Bereits damals wurden die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in diesem speziellen Oxid beobachtet, eine Tatsache auf die in Kapitel 7.2 genauer eingegangen wird. Später wurden gedämpfte Spektren des In_2O_3 als innere Ausscheidungen radioaktiven Indiums in sauerstoffdotiertem Silber gefunden [Bol83]. Daran anschließende Messungen an reinem Indiumoxid bei anderen Temperaturen lieferten auch dort wohldefinierte Spektren [Bol87, Bib84, Hab95]. Neuere PAC-Messungen auch an anderen Oxiden dieser Kristallklasse, unter anderem einige Seltene-Erd-Oxide, haben gezeigt, daß sich diese Substanzklasse bezüglich der PAC-Messungen mit ^{113}In durch einen hohen Grad an Ionizität auszeichnet und in hervorragender Weise durch das Punktladungsmodell beschrieben werden kann [Bar91, Shi92]. Unter Ausnutzung dieser Beobachtung konnten daraufhin die Koordinaten der Kristallionen in der Einheitszelle anhand von PAC-Messungen berechnet und "verfeinert" werden [Bar93]. Das folgende Kapitel stellt die Untersuchung zweier Oxide dieser Kristallstruktur vor, deren Ionenkoordinaten auch temperaturabhängig verfeinert werden konnten. Um das Punktladungsmodell in seinen Aussagen vollständig zu testen, sind hier zusätzlich Messungen an Einkristallen durchgeführt worden.

5.1 Elektrische Feldgradienten in Er_2O_3 und Ho_2O_3

Die Einheitszelle der kubischen Bixbyite-Oxide gehört zur Raumgruppe $Ia\bar{3}$ und enthält 80 Ionen [Wyk64]. Es existieren jedoch nur zwei unterschiedliche Sauerstoffumgebungen der Kationen, die ineinander verschachtelt auftreten. Ein Viertel der Kationen ist in ein gleichmäßiges Sauerstoffoktaeder eingebettet (acht Ionen auf Wyckoff-Position $8(b)$ mit Punktsymmetrie D_{3d} , D -Platz). Die verbleibenden Sauerstoffoktaeder sind stark deformiert (24 Ionen auf Wyckoff-Position $24(d)$ mit Punktsymmetrie C_2 , C -Platz, siehe Abbildung 4.2). Die 48 Sauerstoffionen besetzen die Positionen $48(e)$ gleicher Symmetrie (C_1).

In allen bisher untersuchten Bixbyite-Oxiden treten zwei Feldgradienten auf. Der symmetrische Feldgradient erscheint mit der erwarteten Häufigkeit des symmetrischen Kationenplatzes (D) in beiden Substanzen, wohingegen der asymmetrische Feldgradient von weniger als den kristallografisch erwarteten 75% der Sondenionen beobachtet wird. Abbildung 5.1 zeigt polykristalline Spektren bei Raumtemperatur. Die dem asymmetrischen Platz zugeordneten Linien in der Fouriertransformierten sind gestrichelt dargestellt. Der fehlende Anteil an zugeordneten Sonden ist in einem kleinen weiteren Feldgradienten zu finden.

Die gemessenen Feldgradienten zeichnen sich durch sehr geringe Verteilungsbreiten aus, wie man an den Hyperfeinparametern in Tabelle 5.1 ersehen kann. Es existiert also in diesen Oxiden nur eine geringe Anzahl von Defekten in der Nähe des Sondens. Falls man den dritten kleinen EFG einem Defekt zuordnet, dann ist auch dieser wohldefiniert, da er ebenfalls durch eine sehr kleine Verteilungsbreite gekennzeichnet ist.

Die durch Implantation erzeugten Strahlenschäden wurden vor der Durchführung aller hier gezeigten Messungen eine Stunde bei einer Temperatur von $T_a = 1023\text{K}$ an Luft ausgeheilt. Diese Ausheilzeit war ausreichend, um alle nachweisbaren Strahlenschäden vollständig auszuheilen. Längere Ausheilzeiten haben keine weitere Reduktion der statischen Verteilungsbreiten bewirkt.

Die Tabelle 5.1 enthält neben den Hyperfeinparametern, die in polykristallinen Proben bestimmt wurden, die an Einkristallen gemessenen Werte. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Resultate aus den Einkristallen und Pulverproben identisch. Wie die Systematik elektrischer Feldgradienten in den Bixbyite-Oxiden erwarten ließ [Bar92], unterscheiden sich die Feldgradienten in beiden Substanzen nur gering, da die Gitterkonstanten der beiden Oxide sehr ähnlich sind. Es tritt jedoch ein Unterschied zu den Werten aus [Bar92] für Ho_2O_3 auf, da bei unterschiedlichen Temperaturen

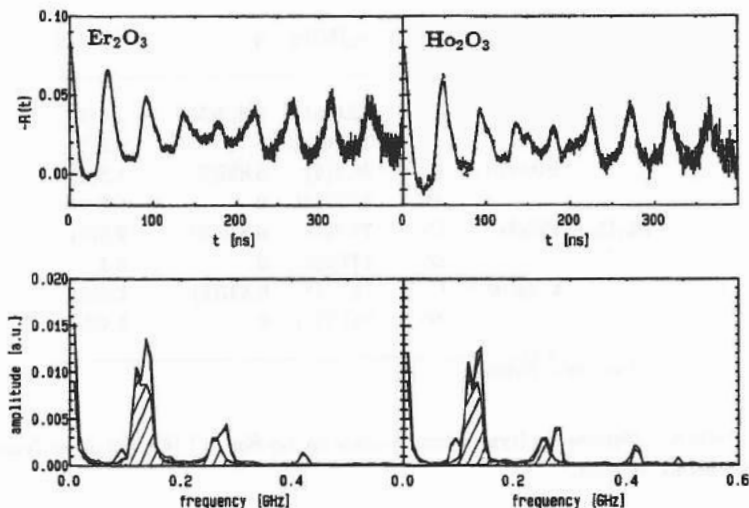


Abbildung 5.1: An polykristallinen Proben gemessene Spektren in Er_2O_3 und Ho_2O_3 und ihre Fouriertransformierten. Der asymmetrische Platz (C-Platz) liefert in der Fouriertransformierten die gestrichelt markierten Linien. Die Proben wurden eine Stunde bei einer Temperatur von $T_a = 1023\text{K}$ zur Beseitigung von Strahlenschäden ausgeheilt.

gemessen wurde.

In den Raumtemperaturspektren von Abbildung 5.1 erkennt man, daß neben den zu den beiden dominierenden Feldgradienten gehörenden Frequenztripletts ein kleiner Satellit niedriger Frequenz auftritt. Es gibt zwei mögliche Erklärungen für diesen Satelliten. Zum einen kann es sich hierbei um den Feldgradienten eines vom ^{111}In -Ion eingefangenen ionischen Defekts handeln, dessen Natur nicht näher geklärt werden konnte. Andererseits ist es möglich, daß in der Umgebung des ^{111}In -Ions am asymmetrischen Gitterplatz Ladungsdefekte lokalisiert sind. Es handelt sich auf jeden Fall nicht um Korngrenzeffekte in den Pulverproben, da der Satellit in den Einkristallspektren ebenso zu finden ist. Eine weitergehende Aussage über die Ursprünge dieses Feldgradienten ist jedoch nicht möglich.

Auch die temperaturabhängigen Feldgradienten zeichnen sich bei allen untersuchten Temperaturen durch sehr geringe Verteilungsbreiten der Feldgradienten aus, also wohlgeordnete Nahumgebungen. Die gemessenen Hyperfeinparameter zeigen eine sehr gleichmäßige Temperaturabhängigkeit, die in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

Probe	Platz	ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	
Er_2O_3 :	Polykr.	C:	82.0(5)	0.823(5)	2.6(8)
		D:	142.6(5)	0	1.0(5)
	Einkrist.	C:	82.4(5)	0.827(5)	1.3(6)
		D:	150.2(8)	0	≤ 0.5
Ho_2O_3 :	Polykr.	C:	79.2(5)	0.835(5)	2.5(5)
		D:	147.2(5)	0	≤ 0.4
	Einkrist. ^a	C:	79.4(5)	0.837(5)	1.6(5)
		D:	147.7(5)	0	1.4(5)

^a Tanzender Kristall

Tabelle 5.1: Gemessene Hyperfeinparameter an der Sonde ^{111}Cd bei einer Temperatur von $T_m = 293\text{K}$.

Diese Temperaturabhängigkeit ist durch die thermische Ausdehnung erklärbar, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Bei gleicher Temperatur ($T=793\text{K}$) findet sich auch wieder eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus [Bar91].

5.2 Koordinatenverfeinerung mit Hilfe des Punktladungsmodells

Zur Interpretation der Größe der Feldgradienten in den Bixbyite-Oxiden ist das Punktladungsmodell herangezogen worden [Bar93]. Dieses Modell gestattet die Berechnung des elektrischen Feldgradienten aus der Lage der umliegenden als punktförmig angenommenen Ladungen:

$$V_{ij}^{\text{latt}} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_k Z_k \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \quad (5.1)$$

Die punktförmigen Ladungen k im Abstand r zum Sondenion mit Ladungszahl Z_k haben die jeweiligen Koordinaten x_i, x_j in einem am Sondenort lokalisierten Koordinatensystem. Die Summation erstreckt sich bis zu einem maximalen Abstand R . Dieser vom Gitter erzeugte Feldgradient wird durch die Hülle des Sondenions verstärkt. Für das Cd^{2+} -Ion ist der berechnete Wert des Verstärkungsfaktors (anti-shielding-factor) $(1 - \gamma_\infty) = 32.9$ benutzt worden [Mah77].

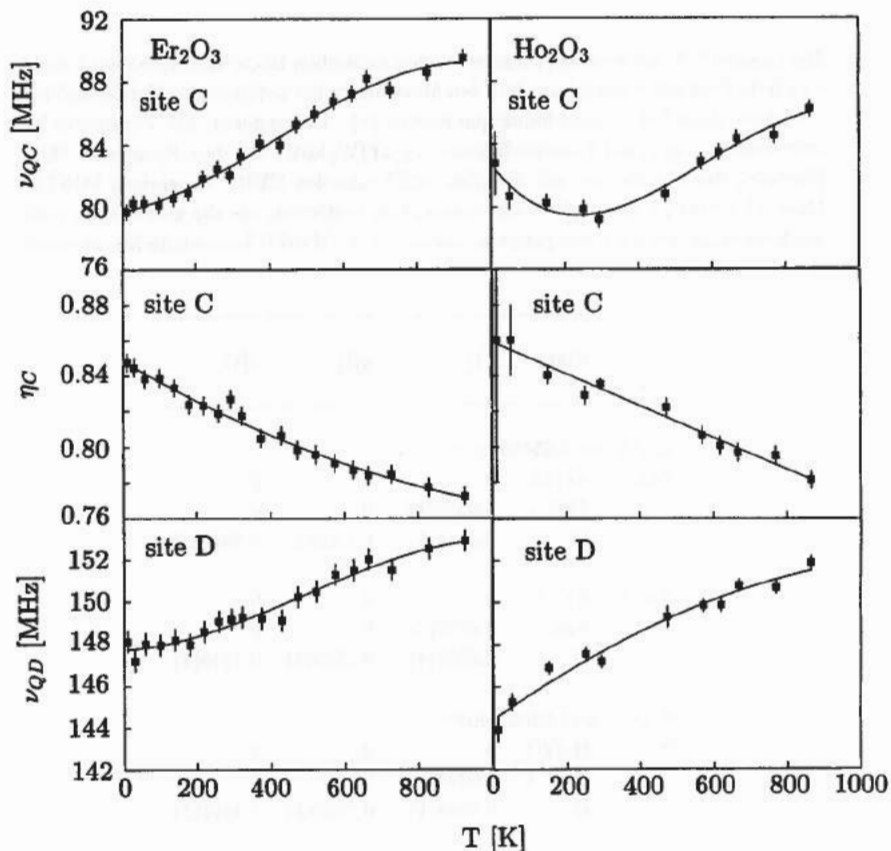


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten in Er_2O_3 und Ho_2O_3 . Der Asymmetrieparameter am symmetrischen Platz ist stets $\eta_D = 0$.

Es zeigte sich bei den Berechnungen mit dem Punktladungsmodell, daß die gleichmäßige Abhängigkeit der elektrischen Feldgradienten von der Gitterkonstanten nicht durch diejenigen Ionenkoordinaten reproduziert werden konnte, die vorher mit verschiedenen Diffraktionsmethoden bestimmt worden waren. Die Literaturdaten streuen allerdings erheblich. Auch fallen die gemessenen Feldgradienten immer in die Fehlerintervalle der aus den Diffraktionsdaten berechneten Werte. Dies erlaubte den Rückschluß, daß die Ionenkoordinaten anhand der PAC-Daten neu bestimmt werden können.

Die Gesamtheit der Ionenkoordinaten in den kubischen Bixbyite-Oxiden wird durch vier freie Parameter festgelegt. Von den Metallionen hat lediglich das Kation auf dem C-Platz einen freien Koordinatenparameter (u). Die anderen drei Parameter bestimmen die Lagen der Sauerstoffionen (x, y, z) [Wyk64]. Mit dem Programm SGIT [Bar92b], das die Monte-Carlo-Routine SEEK aus den CERN-Programm MINUIT [Jam71] enthält, wurden die Koordinatensätze bestimmt, die die gemessenen Feldgradienten am besten reproduzieren, wobei der in [Mah77] berechnete Sternheimer-

	Platz	$x[1]$	$y[1]$	$z[1]$
<hr/>				
Er ₂ O ₃ (a=1.05490nm) ^a :				
PAC:	Er(D)	0	0	0
	Er(C)	-0.03258(6)	0	0
	O	0.3914(1)	0.1528(1)	0.3819(1)
XRD ^b :	Er(D)	0	0	0
	Er(C)	-0.0325(1)	0	0
	O	0.3907(4)	0.1523(4)	0.3796(4)
<hr/>				
Ho ₂ O ₃ (a=1.06061nm) ^a :				
PAC:	Ho(D)	0	0	0
	Ho(C)	-0.03245(6)	0	0
	O	0.3914(1)	0.1529(1)	0.3817(1)
XRD ^b :	Ho(D)	0	0	0
	Ho(C)	-0.0322(1)	0	0
	O	0.3912(8)	0.1524(8)	0.3784(7)

^a Die Werte der Gitterkonstanten stammen aus Röntgenaten [Tay84].

^b Koordinaten, die von [Shä94] an unseren Proben mit der Röntgendiffraktion bestimmt wurden.

Tabelle 5.2: Mit Hilfe der PAC verfeinerte Ionenkoordinaten in den Bixbyite-Oxiden Er₂O₃ und Ho₂O₃ bei Raumtemperatur. An den identischen Proben gemessene Röntgendaten sind als Referenz mit angegeben.

Antishielding-Faktor des Cd^{2+} -Ions ($1 - \gamma_{\infty} = 32.9$) benutzt wurde. Man erhält die in Tabelle 5.2 für Raumtemperatur zusammengestellten Koordinaten. Der Vergleich mit Röntgendiffraktionsmessungen, die an den identischen Proben durchgeführt wurden, zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Methoden. Lediglich die z-Koordinate der Sauerstoffionen weicht signifikant ab. An dieser Stelle ist die Interpretation, daß das Punktladungsmodell in den kubischen Bixbyite-Oxiden strikt gültig ist, leicht einzuschränken. Es werden hier kleine kovalente Beiträge oder zumindest eine leichte Deformation der Nahumgebung des Cd-Ions deutlich. Der etwas andere Ionenradius des Cadmium-Ions (Cd^{2+} : 0.097 nm, Er^{3+} : 0.0881 nm, Ho^{3+} : 0.0894 nm [Han79]) legt diese Interpretation nahe.

Fehlerbetrachtung: Die Fehler der Koordinaten der PAC-Messungen wurden in folgender Weise bestimmt. Zuerst wurden die besten χ^2 -Fits analytischer Ausdrücke für die Störfunktionen (siehe Gleichung 2.1.3) an die Meßdaten angepaßt. Anschließend wurden die resultierenden Parameter einzeln variiert. Jeder Parameter wurde so weit geändert, daß die daraus resultierenden Sekundärfits ein um 1 höheres χ^2 ergaben. Dies lieferte die Fehler der Hyperfeinparameter. Da sich aufgrund der Definition des Asymmetrieparameters sehr viel stärkere Variationen ergeben, als durch die tatsächlichen Eigenwerte, wurden für die Bestimmung der Fehler der Koordinaten die partiellen Ableitungen $\partial u/\partial\omega_i$, $\partial x/\partial\omega_i$, $\partial y/\partial\omega_i$, $\partial z/\partial\omega_i$ mit $\omega_i = g(\eta)\nu Q_i$ numerisch bestimmt. Aufgrund der Genauigkeit der Frequenzen in den Meßspektren waren sehr große Integrationsradien $R = 5$ nm für eine eindeutige Konvergenz der Punktladungsmodellrechnungen nötig. Aus der Fehlerfortpflanzung ergaben sich die Fehlergrenzen der Koordinaten.

Geht man von der Gültigkeit des Punktladungsmodells aus, dann läßt sich die Koordinatenverfeinerung aus PAC-Daten bei beliebiger Temperatur durchführen. Die sich dabei ergebenden Koordinaten sind in Abbildung 5.3 zusammengefaßt. Man erkennt deutlich die nur geringen Temperaturabhängigkeiten der Koordinaten. Für Er_2O_3 sind zusätzlich die Röntgendiffraktionsdaten aus [Sai85] eingezeichnet. In dem von der PAC überstrichenen Temperaturbereich sind die Koordinaten beider Methoden identisch mit Ausnahme der schon erwähnten z-Koordinate. Jedoch scheint die y-Koordinate in den Röntgendaten leicht zuzunehmen und in den PAC-Daten abzunehmen. Der Unterschied ist jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der Daten nicht signifikant.

Sauerstoffkoordinaten in der Kristallklasse der Bixbyite-Oxide ($Ia3$) garantiert, daß für diesen Platz im Rahmen des Punktladungsmodells die kleinste Tensorkomponente V_{11} immer entlang einer Kristallachse zeigt, $V_{11} \parallel \langle 0, 0, 1 \rangle$, wobei die Achsenrichtungen in einem Koordinatensystem x', y', z' entlang der Kristallachsen zeigen, aber nur für einen individuellen Oktaeder gegeben sind. V_{33} und V_{22} liegen dann in der Ebene senkrecht zu dieser Richtung $V_{22} \parallel \langle 1, -1, 0 \rangle$, $V_{33} \parallel \langle 1, 1, 0 \rangle$. Man erkennt, daß die aus den Ionenkoordinaten berechneten Richtungen (durchgezogene Pfeile) $V_{11} \parallel \langle 0, 0, -1 \rangle$, $V_{22} \parallel \langle -3, -4, 0 \rangle$, $V_{33} \parallel \langle -4, 3, 0 \rangle$, ($V_{33} < 0$) innerhalb der relativ großen Fehler der Einkristallmessungen (gestrichelte Pfeile) liegen. Leider lassen sich die Einkristalldaten nicht mit höherer Genauigkeit bestimmen, weil die Amplitude einer einzelnen Frequenz im Spektrum den unsichersten Parameter eines Fits an die Meßdaten darstellt. Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen können somit auch die berechneten und die gemessenen Richtungen der Feldgradienten als äquivalent angesehen werden. Das Punktladungsmodell ist damit in dieser Kristallklasse erstaunlich erfolgreich.

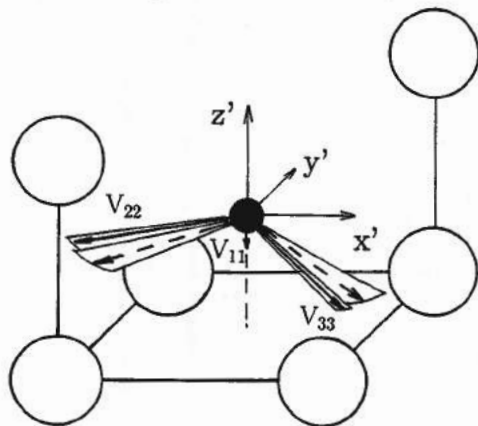


Abbildung 5.5: Aus dem Punktladungsmodell berechnete Richtungen der Komponenten des Feldgradiententensors im Vergleich mit Messungen an Einkristallen. Die durchgezogenen Pfeile bezeichnen die berechneten Richtungen.

6 Die monokline Kristallphase (B-Phase): Selektive Platzbesetzung

6.1 Platzbesetzung des ^{111}In in der monoklinen Kristallmodifikation

Die monokline Kristallmodifikation existiert für die Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle von Kernladungszahl 61 bis 66. Sie bildet sich erst oberhalb bestimmter Temperaturen (siehe Kapitel 4), bleibt aber bei tiefen Temperaturen metastabil erhalten. Drei kristallographische Plätze können unterschieden werden. Die Sauerstoffkoordinationen dieser drei gleich häufigen Plätze sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Alle drei Plätze haben im Gegensatz zu den in der kubischen Kristallmodifikation zu findenden Oktaedern eine Siebenerkoordination. Von den drei kristallografischen Plätzen sind die Plätze M(1) und M(2) relativ ähnlich, wie an der Darstellung der nächsten Nachbarschaft in Abbildung 4.3 zu erkennen ist. Während sich sechs der sieben nächsten Sauerstoffnachbarn in etwa gleichen Abständen zu dem jeweiligen

	Platz (1)		Platz (2)		Platz (3)	
	M(1)-O(i)	M(1)-O(3)	M(2)-O(i)	M(2)-O(5)	M(3)-O(i)	M(3)-O(3)
Sm_2O_3 ^a	229.1-254.9	270.1(4)	230.3-248.4	276.1(1)	225.2-256.2	312.3(1)
Eu_2O_3 ^b	229.0-253.7	265.6(4)	228.8-246.2	273.94(2)	223.9-254.4	313.3(4)
Gd_2O_3 ^c	222-252	269(1)	228-245	273(1)	223-253	309(1)

Tabelle 6.1: Abstände (in [pm]) der Kationen von ihren jeweils nächsten Sauerstoffnachbarn in der monoklinen B-Phase der Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle (^a [Sh189], ^b [Yak79], ^c [Bar79]).

	Sm ₂ O ₃		Eu ₂ O ₃		Gd ₂ O ₃	
	ν_Q [MHz]	η	ν_Q [MHz]	η	ν_Q [MHz]	η
EFG ₁ (RT) :	207.0(3)	0.979(5)	207.6(5)	0.975(8)	208.8(5)	1.00(1)
EFG ₂ (773K) :	195(2)	1.00(5)	195.9(5)	1.00(1)	199.0(5)	1.00(2)
EFG ₃ (RT) :	-	-	217(2)	0.50(2)	220.5(8)	0.500(5)

Tabelle 6.2: Gemessene Hyperfeinparameter an ¹¹¹Cd in der monoklinen B-Phase der Seltenen-Erd-Sesquioxide.

Kation befinden, ist der Abstand zum siebten Ion für alle drei Kationenumgebungen größer, wie in Tabelle 6.1 zu sehen ist, jedoch noch deutlich kleiner als zur weiteren Umgebung.

Nach Implantation der Sondenionen und Ausheilen der Strahlenschäden wird im Prinzip nur ein einziger dominierender, stark asymmetrischer Feldgradient EFG₁ ($\eta_1 \approx 0.9$) beobachtet, wie in den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 deutlich zu sehen ist. Das heißt, daß die Sonde ¹¹¹In im Gegensatz zu der kubischen Modifikation der identischen Sesquioxide [Shi92] selektiv nur einen der drei kristallografisch möglichen substitutionellen Gitterplätze besetzt. Neben diesem dominierenden Feldgradienten tritt nur in Eu₂O₃ und Gd₂O₃ bei Raumtemperatur noch ein weiterer Feldgradient (EFG₃) mit sehr kleinem Anteil auf. Die Hyperfeinparameter eines dritten nur bei hohen Temperaturen erscheinenden Feldgradienten sind in Tabelle 6.2 bereits mit enthalten (EFG₂).

	Platz M(1)		Platz M(2)		Platz M(3)	
	ν_Q [MHz]	η	ν_Q [MHz]	η	ν_Q [MHz]	η
Sm ₂ O ₃ ^a	31(3)	0(2)	85(2)	0.42(4)	159(2)	0.82(1)
Eu ₂ O ₃ ^b	24(2)	0.3(1)	88(1)	0.42(3)	162(1)	0.775(6)
Gd ₂ O ₃ ^c	25(5)	0.5(2)	87(5)	0.5(1)	139(9)	0.89(5)

Tabelle 6.3: Mit dem Punktladungsmodell berechnete elektrische Feldgradienten in der monoklinen Kristallphase der Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle bei Raumtemperatur. Es wurde der auch in den kubischen Oxiden benutzte Sternheimerfaktor ($1 - \gamma_\infty = -32.95$ [Mah77]) benutzt. Die Koordinaten der Ionen sind den zitierten Röntgendiffraktionsmessungen entnommen (^a [Shl89], ^b [Yak79], ^c [Bar79]).

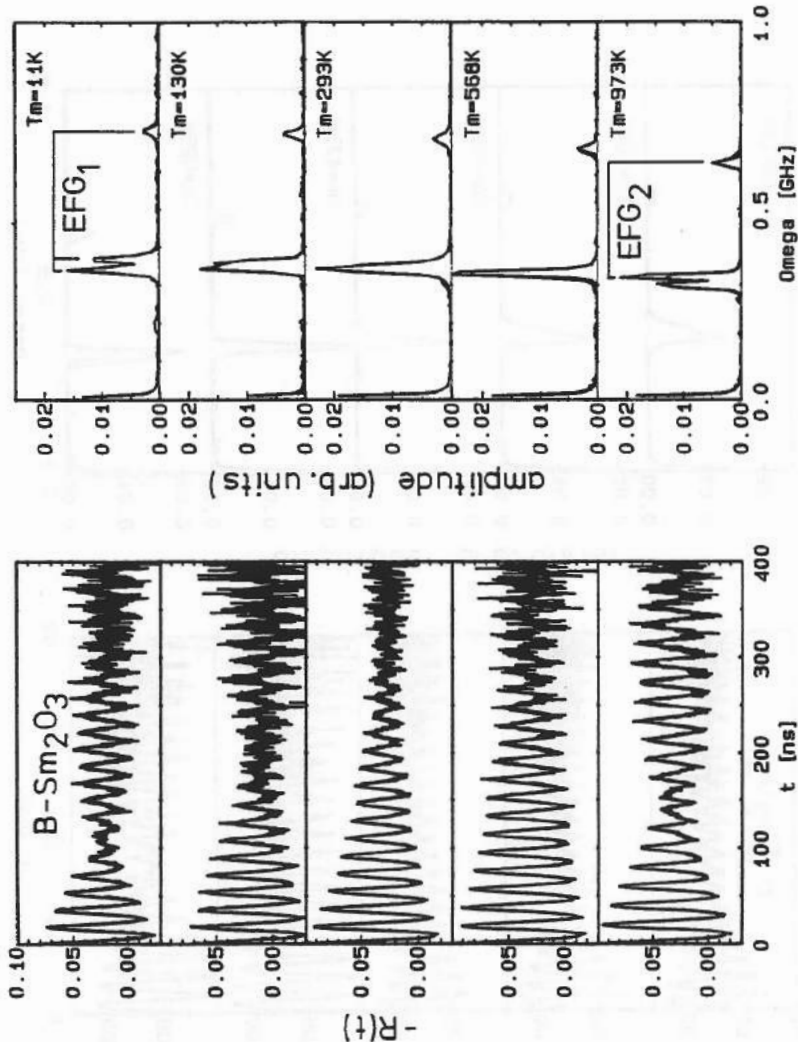


Abbildung 6.1: PAC-Spektren und ihre Fouriertransformaten für Sm_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen. Alle Spektren wurden bei einem Umgebungsdruck von $p_m = 10^{-5}$ mbar gemessen. Die experimentellen Punkte sind zusammen mit den gefitteten Kurven sowohl für die $R(t)$ -Spektren als auch für die Fouriertransformaten dargestellt.

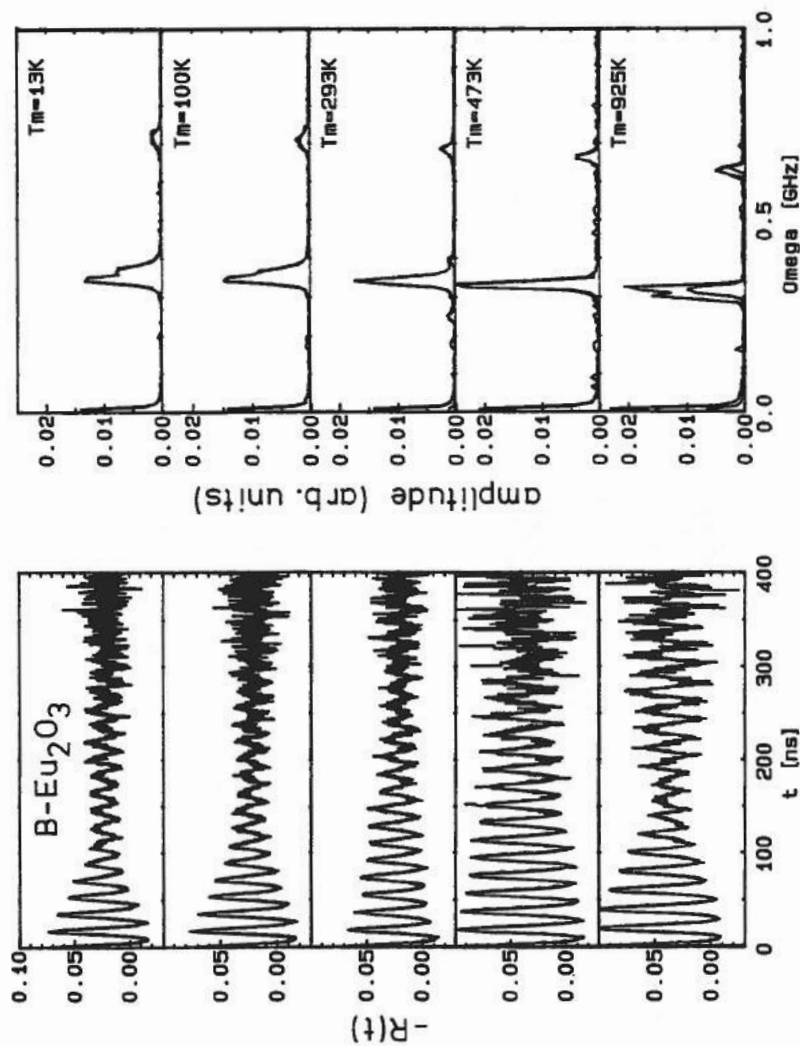


Abbildung 6.2: Wie Abbildung 6.1 aber für Eu₂O₃.

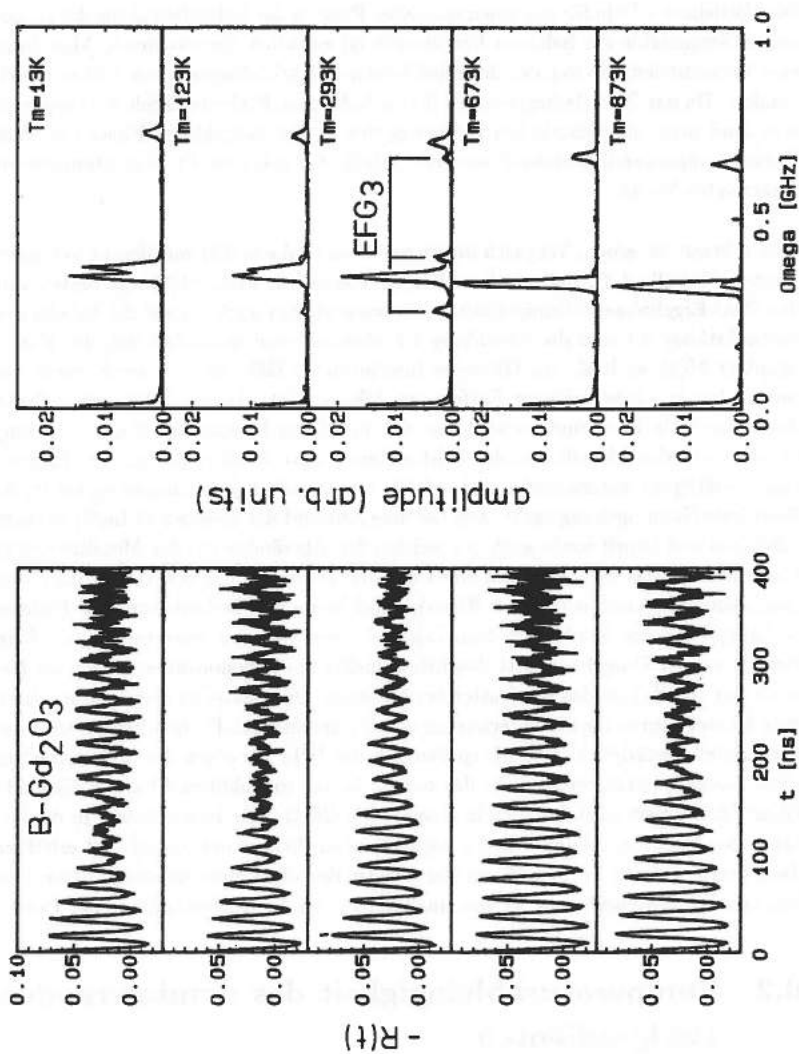


Abbildung 6.3: Wie Abbildung 6.1 aber für Gd_2O_3 .

Die Vorliebe des ^{111}In für nur einen speziellen Platz in der Kristallstruktur der monoklinen Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle ist zunächst überraschend. Man kann aber herausfinden, um welchen der substitutionellen kristallografischen Plätze es sich handelt. Da das Punktladungsmodell für die kubischen Bixbyite-Oxide so erfolgreich war, sind auch die elektrischen Feldgradienten in der monoklinen Phase mit dem Punktladungsmodell berechnet worden. Tabelle 6.3 zeigt die für Raumtemperatur berechneten Werte.

Man erkennt bei einem Vergleich der gemessenen (Tabelle 6.2) mit den berechneten Werten (Tabelle 6.3), daß die berechneten Werte von Platz M(3) am besten mit den PAC-Ergebnissen übereinstimmen. Betrachtet man noch einmal die Tabelle der Ionenabstände 6.1 und die Abbildung 4.3, dann erkennt man, daß sich der Kationenplatz M(3) auch als ein Oktaeder interpretieren läßt, das nur noch durch ein siebtes Ion in etwas größerer Entfernung dekoriert ist. Dieses "Oktaeder" scheint durch das ^{111}In bevorzugt zu sein, das sich in seinem Ionenradius ($r_{\text{In}^{3+}} = 81\text{pm}$) deutlich von den Metallionen des Wirtsgitters ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 96.4\text{pm}$, $r_{\text{Eu}^{3+}} = 95.0\text{pm}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 93.8\text{pm}$) unterscheidet und sich die seiner natürlichen Umgebung im In_2O_3 ähnlichste Nahumgebung sucht. Der mittlere Abstand der In-Ionen in In_2O_3 beträgt $218(5)\text{pm}$ und ähnelt somit auch am meisten den Abständen um das Metallion M(3) (Tabelle 6.1). Das Cd^{2+} -Ion hat einen mit den anderen Ionen des Wirtsgitters vergleichbaren Ionenradius ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 97\text{pm}$), sodaß kaum eine Deformation der direkten Nahumgebung des Sondenions zum Zeitpunkt der Messung eintreten sollte. Eine Relaxation der Umgebung tritt deutlich schneller ein (Phononenfrequenzen im Bereich von 10^{14}Hz) als das Zeitfenster der Messung. Die daraus zu erwartende relativ gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Feldgradienten wird experimentell bestätigt. Um zu überprüfen, ob das ^{111}In nur einen der drei möglichen Gitterplätze besetzt, wenn es in das bereits in der monoklinen Phase vorliegende Gitter implantiert wird, ist auch in einer Probe Gd_2O_3 eine Implantation in die kubische Modifikation erfolgt. Bei der nachfolgenden Phasenumwandlung bei erhöhter Temperatur hat das Indium-Ion wieder selektiv den oben beschriebenen Gitterplatz besetzt. Die Platzbesetzung ist also unabhängig von der Vorbehandlung der Probe.

6.2 Temperaturabhängigkeit des dominierenden Feldgradienten

Die Temperaturabhängigkeit des dominierenden elektrischen Feldgradienten in der monoklinen Phase spiegelt in wunderschöner Weise die Überlagerung quantenmechanischer Oszillationen wider. In den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 sind exemplarisch

einige temperaturabhängige Spektren in den jeweiligen Oxiden dargestellt. Man erkennt deutlich den leichten Unterschied der beiden ersten Frequenzen des Spektrums ω_1, ω_2 anhand der Schwebung des $R(t)$ -Spektrums. In einem mittleren Temperaturbereich verschwindet diese Schwebung, um bei hohen Temperaturen wieder aufzutreten. Abbildung 6.4 zeigt die sich daraus ergebende Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten und des Asymmetrieparameters für Sm_2O_3 . Bei einer Meßtemperatur von $T_m = 480\text{K}$ erreicht der Asymmetrieparameter seinen definitionsgemäß maximalen Wert $\eta_1 = 1$ und fällt für höhere Temperaturen wieder ab. Ebenso knickt bei dieser Temperatur der sonst lineare Temperaturgang der Kopplungskonstanten ab, um mit verringerter Steigung abzufallen. Dieser Knick wird durch die für den Bereich um $\eta = 1$ unglückliche Definition des Asymmetrieparameters hervorgerufen. Trägt man stattdessen die Temperaturabhängigkeiten der beiden größten Komponenten des Feldgradiententensors auf, dann sinken diese über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von $T_m = 12\text{K}$ bis $T_m = 870\text{K}$ linear ab (siehe Abbildung 6.5). Tabelle 6.2 enthält die daraus ermittelten Steigungen der Geraden. Da definitionsgemäß V_{zz} immer die größte Komponente des Feldgradienten bezeichnet, sind die beiden aufgetragenen Komponenten V_{11} und V_{22} genannt worden. Am Schnittpunkt der Geraden wird das Koordinatensystem neu definiert.

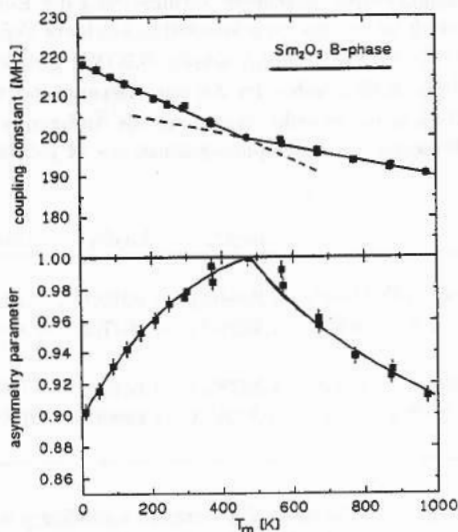


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten ν_{Q1} und des Asymmetrieparameters η_1 des dominierenden Feldgradienten EFG_1 in Sm_2O_3 .

Die Änderung der Größe eines Feldgradienten kann verschiedene Ursachen haben. Im vorigen Kapitel (Kapitel 5) wurde behauptet, daß strukturelle Änderungen der Ionenumgebung den Temperaturgang des Feldgradienten erklären können. Andererseits muß in dynamischen Systemen [Neu95] die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten eindeutig durch eine Änderung von Fluktuationsraten zwischen zwei Feldgradienten erklärt werden (siehe Kapitel 2,2.2 und 7.2). Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen strukturellen und dynamischen Temperaturabhängigkeiten ist die Tatsache, daß für dynamische Systeme bei bestimmten Temperaturen begrenzende Feldgradienten auftreten. Deren Temperaturabhängigkeit ist deutlich anders und meist kleiner als die Änderung der Feldgradienten im dazwischenliegenden Temperaturbereich [Ach91, Ach93, Neu95]. Da für die monokline Modifikation eine strikt lineare Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten beobachtet wurde, wenn man vom künstlichen Knick einer Auftragung von ν_Q bei $T_m = 480\text{K}$ absieht, liegt eine strukturelle Interpretation nahe. Leider existieren für die monokline Phase keine detaillierten temperaturabhängigen Messungen der Positionen der Ionen in der Einheitszelle. Man findet lediglich isotrope lineare Ausdehnungskoeffizienten (Sm_2O_3 [Plö58], Eu_2O_3 [Pre80] und Gd_2O_3 [Plö58, Saw68]). In Fall von Gd_2O_3 sind auch anisotrope Ausdehnungsdaten bekannt [Saw68]. Die isotrope Ausdehnung bewirkt eine mit dem Punktladungsmodell berechnete Verminderung der Kopplungskonstanten, die etwa halb so stark ist wie die experimentell beobachtete Verkleinerung (berechnet: Sm_2O_3 -3.3(1)%, Eu_2O_3 -2.7(1)%, Gd_2O_3 -3.5(1)%; gemessen: Sm_2O_3 -7.9%, Eu_2O_3 -7.2%, Gd_2O_3 -8.1%), wobei der Asymmetrieparameter unverändert bleibt. Die anisotrope Ausdehnung bewirkt zwar minimale Änderungen des Asymmetrieparameters, die Wirkung auf die Kopplungskonstante ist jedoch noch geringer als

	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
$V_{11}(0)$ [10^{22} V/m ²]	1.0864(5)	1.097(1)	1.1077(5)
α_{11} [10^{18} V/m ² K]	-1.8828(1)	-2.0047(2)	-1.8682(1)
$V_{22}(0)$ [10^{22} V/m ²]	1.0439(5)	1.054(1)	1.0664(5)
α_{22} [10^{18} V/m ² K]	-0.9629(1)	-1.0690(2)	1.0286(1)

Tabelle 6.4: Temperaturkoeffizienten der temperaturabhängigen Tensorkomponenten des Feldgradiententensors für ^{111}Cd in der monoklinen Kristallmodifikation der Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle: $V_{ii} = V_{ii}(T = 0\text{K}) - \alpha * T$. Da es sich um gemessene Werte handelt, wurde der Sternheimer-Antishielding-Faktor nicht berücksichtigt. Er ist für einen Vergleich mit anderen Sonden noch einzufügen.

im isotropen Fall. Die Metallionen ordnen sich also unter der Annahme, daß das ^{111}Cd ein unbeteiligter Beobachter ist, temperaturabhängig leicht innerhalb ihrer Einheitszelle um. Ein Teil des beobachteten Effekts ist aber wahrscheinlich auch auf die temperaturabhängig leicht unterschiedliche Lage des ^{111}Cd auf seinem substitutionellen Platz beziehungsweise auf eine Umordnung nur in der Nahumgebung des Sondenions zurückzuführen.

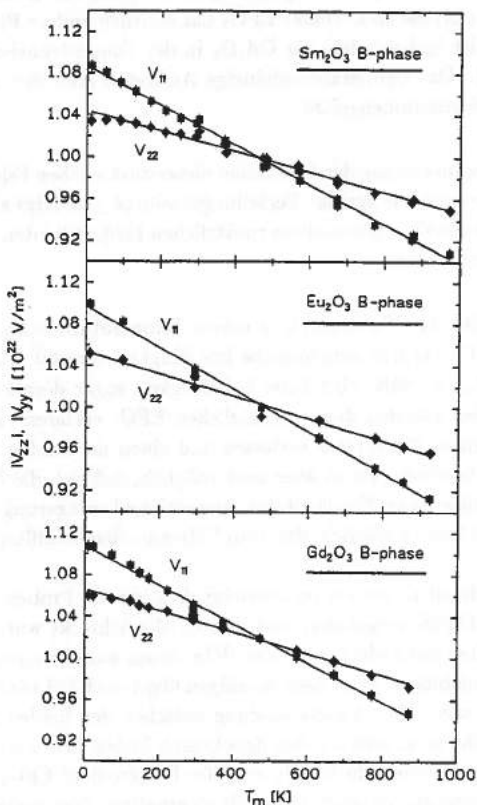


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Tensorcomponenten V_{11} und V_{22} des Feldgradiententensors gemessen an ^{111}Cd in den monoklinen Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle. Die eingezeichneten Werte repräsentieren die gemessenen Feldgradienten ohne Sternheimer-Antishielding-Faktor. Für einen Vergleich mit anderen Sonden ist dieser noch einzufügen.

6.3 Auftreten weiterer Feldgradienten

Neben dem bisher diskutierten dominierenden Feldgradienten sind noch zwei weitere Feldgradienten beobachtet worden, von denen EFG₂ fast identische Parameter wie EFG₁ hat. Dieser zusätzliche EFG₂ tritt in Sm₂O₃ und Gd₂O₃ nur bei hohen Temperaturen auf. In Eu₂O₃ ist er über den gesamten Temperaturbereich mit einem kleinen Anteil vertreten. In Eu₂O₃ und Gd₂O₃ wird in der Nähe von Raumtemperatur noch ein dritter EFG₃ beobachtet. Dieser EFG₃ hat deutlich andere Parameter als EFG₁ und EFG₂. Er ist insbesondere für Gd₂O₃ in der Fouriertransformierten zu sehen (Abbildung 6.3). Das temperaturabhängige Auftreten aller drei Feldgradienten ist in Abbildung 6.6 zusammengefaßt.

Eine wichtige Voraussetzung der Diskussion dieser zusätzlichen Feldgradienten ist die experimentell beobachtete geringe Verteilungsbreite ($\delta \leq 3\text{MHz}$) aller drei Anteile in den Spektren. Außerdem treten diese zusätzlichen Feldgradienten nur in begrenzten Temperaturbereichen auf:

EFG₂ tritt in allen drei Substanzen in einem Temperaturbereich auf (bzw. erhöht seinen Anteil in Eu₂O₃), in dem ionische Leitfähigkeit einsetzt ($T_m = 600\text{K} - 800\text{K}$). Oberhalb von $T_m = 800\text{K}$ wird diese Leitfähigkeit sogar dominant [Sub70]. Drei mögliche Ursachen könnten diesen zusätzlichen EFG₂ erklären: Zum einen könnte das ¹¹¹In -Ion seinen Gitterplatz verlassen und einen der beiden anderen substitutionellen Plätze besetzen. Es ist aber auch möglich, daß sich die Nahumgebung des ¹¹¹In -Ions für einige dieser Sonden durch eine geringe Umlagerung der Nachbarionen ändert. Schließlich ist es möglich, daß vom ¹¹¹In eine Sauerstoffleerstelle eingefangen wird.

Die erste Möglichkeit ist relativ unwahrscheinlich, da die Proben nach der Implantation bei $T_a = 1370\text{K}$ ausgelagert und danach abgeschreckt wurden. Durch dieses Abschrecken sollten zumindest einige der ¹¹¹In -Ionen auf den anderen Gitterplätzen verbleiben und unabhängig von dem jeweiligen Oxid auch bei niedrigen Temperaturen nachweisbar sein. Eine Unterscheidung zwischen den beiden anderen Möglichkeiten ist sehr schwierig, und die drei Substanzen bieten hier auch verschiedene Interpretationsmöglichkeiten. In Eu₂O₃ wird der Feldgradient EFG₂ auch bei tieferen Temperaturen benötigt, um einen guten Fit zu erhalten. Dies suggeriert das Verbleiben von einigen Sauerstoffleerstellen am ¹¹¹In in Eu₂O₃. Andererseits verschwindet dieser Anteil völlig für Sm₂O₃ und Gd₂O₃, was auf eine reversible Umordnung der Nahumgebung hindeutet. Es gibt aber a priori keinen Grund, warum die bei etwas erhöhter Temperatur eingefangenen Leerstellen dann wieder plötzlich verschwinden sollten, da alle Feldgradienten reversibel beobachtet wurden. Eine eindeutige Unterscheidung mit der PAC alleine ist somit nicht möglich.

Der dritte Feldgradient EFG_3 tritt bei deutlich tieferen Temperaturen ($T_m = 200\text{K}-500\text{K}$) auf. Bei Temperaturen um Raumtemperatur ist der Anteil der Ionenbeweglichkeit an den Transportprozessen dieser Oxide sehr klein (siehe Tabelle 4.1). Also liegt die Vermutung nahe, den zusätzlich beobachteten EFG_3 einem eingefangenen Ladungsdefekt zuzuschreiben. Da die Sesquioxide Sm_2O_3 , Eu_2O_3 und Gd_2O_3 dominierende Löcherleitfähigkeit bei Temperaturen unter $T = 600\text{K}$ zeigen [Sub70], wird EFG_3 hier einem eingefangenen Loch zugeordnet. Diese Interpretation wird zusätzlich dadurch gestützt, daß durch den Elektroneneinfang des ^{111}In ein oder mehrere Löcher in der Hülle des ^{111}Cd entstehen. Anders als im Fall des La_2O_3

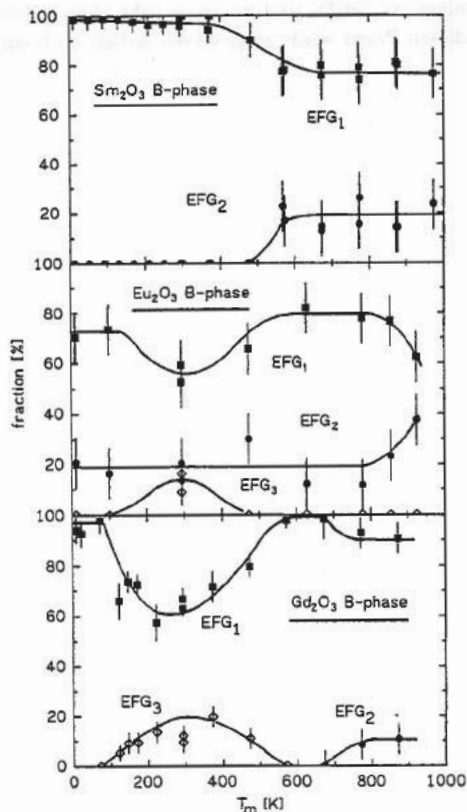


Abbildung 6.6: Temperaturabhängige Anteile der drei beobachteten Feldgradienten der Spektren von ^{111}Cd in den monoklinen Sesquioxiden der Seltener-Erd-Metalle.

(siehe Kapitel 7.2) verbleibt ein so entstandenes Loch aber nicht in der eigenen Hülle, da dann eine Dämpfung beobachtet werden müßte (siehe Simulationen in Kapitel 2.2). Es kann jedoch in der Nachbarschaft lokalisiert bleiben und so den Feldgradienten EFG_3 erzeugen. Für tiefere Temperaturen nimmt dann die Elektronenverfügbarkeit wieder zu, wie auch im Fall des La_2O_3 (Kap. 7.2.4). Wie später für das La_2O_3 diskutiert werden wird, spielen hierbei wahrscheinlich die f -Elektronenzustände der Metallionen des Wirtsgitters eine wichtige Rolle. Eu und Gd haben halbabgeschlossene f -Schalen und das Gd sogar die gleiche äußere Konfiguration wie das La ($5d^16s^2$). Da EFG_3 in Sm_2O_3 überhaupt nicht beobachtet wird, scheint ein enger Zusammenhang der in La_2O_3 beobachteten Elektronenverfügbarkeit am ^{111}In mit derjenigen im Gd_2O_3 und zu einem sehr kleinen Teil auch im Eu_2O_3 zu existieren. Auf diesen Punkt wird am Ende der Arbeit noch einmal eingegangen werden.

7 Die hexagonale Kristallmodifikation (A-Phase): Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in La_2O_3

Die Untersuchung von Isolatoren mit der PAC hat schon früh zu der Erkenntnis geführt, daß eine sehr kleine Leitfähigkeit des Wirtsgitters die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs sichtbar macht [Leh56, Sal64, Fra65, Mar84b, Bib88, Bar91]. Jedoch scheint die makroskopische Leitfähigkeit nicht das einzige Kriterium zu sein, das das Auftreten dieser Nachwirkungen bestimmt. Auch die Sesquioxide der Seltenen-Erd-Metalle, von denen einige sehr niedrige Leitfähigkeiten haben, wie zum Beispiel Er_2O_3 [Nod59], zeigen mit der Sonde ^{111}In ungedämpfte Spektren im gesamten Temperaturbereich, wie in den vorigen beiden Kapiteln zu sehen war. Im Bereich der Oxide ist neben der niedrigen Leitfähigkeit ein zweites Kriterium für das Auftreten von Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in den letzten Jahren deutlich geworden. Alle Sesquioxide der Metalle der Gruppe III im Periodensystem zeigen bei Raumtemperatur durch die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs stark gedämpfte Spektren [Pas92]. All diesen Oxiden ist gemeinsam, daß die dreiwertigen Metallionen abgeschlossene innere Schalen haben. Jedoch ist bisher kein Oxid untersucht worden, in dem sich lediglich ein einzelner einfach zu beschreibender Feldgradient fand [Bib88, Bar91] und in dem eine einzelne kristallografische Phase vorlag [Pas93b].

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels sollen in kurzer Form diejenigen physikalischen Prozesse vorgestellt werden, die in einem Isolator die Bereitstellung von Elektronen am Sondenort des $^{111}\text{In}^{3+}$ beeinflussen können. Die in den dann folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen zeigen, daß im Lanthanoxid die stärksten bisher in Oxiden beobachteten Nachwirkungen des Elektroneneinfangs auftreten. Die theoretischen Ansätze aus Kapitel 2.2 werden anhand dieser Spektren überprüft. Die Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Festkörpers, die aus der Größe, der Verminderung der Amplitude und der Dämpfung der Feldgradienten resultieren, werden

diskutiert. Weitere Aussagen über die Eigenschaften des La_2O_3 werden dann im letzten Abschnitt dieses Kapitels aus Messungen an intrinsischen Defekten und dotierten Proben erhalten.

7.1 Einflüsse des Festkörpers auf die Nachwirkung des Elektroneneinfangs

7.1.1 Transportprozesse und Quellen

Die Elementumwandlung des Sondenions $^{111}\text{In}^{3+}$ zum $^{111}\text{Cd}^{2+}$ verlangt vom umgebenden Festkörper die Abgabe zumindest eines Elektrons an das Sondenion, meist jedoch sogar mehrerer Elektronen (siehe Kapitel 2.2.1). Wie aus der Auger-Spektroskopie bekannt ist, werden die nach der Entfernung eines inneren Elektrons emittierten Röntgenstrahlen zu etwa 50% in der Elektronenschale eines Atoms (Ordnungszahl ≈ 50) konvertiert und als Elektronen emittiert [May85]. Da nur wenige Röntgenübergänge aufeinanderfolgen, gehen dem Cadmium-Ion maximal vier bis fünf weitere Elektronen durch Auger-Prozesse verloren. Der Festkörper muß demzufolge ein bis fünf Elektronen zur Verfügung stellen. Es kann sicher davon ausgegangen werden, daß an keinem der Sondenionen nach dem Durchlaufen der Röntgenkaskade mehr als die zehn $4d$ -Elektronen fehlen.

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt werden konnte, läßt sich die Rate, mit der Elektronen vom Sondenion in die eigene Schale eingebaut werden, für niedrige Raten direkt aus der Amplitude der beobachteten Spektren ablesen. Die Möglichkeit für das Sondenion, Elektronen für den Einbau in die eigene Schale zur Verfügung gestellt zu bekommen, die *Elektronenverfügbarkeit* am Sondenort, wird durch zwei Eigenschaften des Festkörpers bestimmt: Zum einen müssen Quellen für Elektronen in irgendeiner Form vorhanden sein, zum anderen müssen die Elektronen, sofern die Quellen für diese Ladungsträger nicht in unmittelbarer Nachbarschaft des Sondenions lokalisiert sind, zum Sondenion transportiert werden.

a) Quellen für Elektronen

In Metallen sind die Leitungsbandelektronen die Quelle für Elektronen und die von ihnen gebildeten Bänder selbst der Transportmechanismus zum Sondenion. In Halbleitern müssen demgegenüber Elektronen zuerst aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden, in dem sie dann leicht transportiert werden können. In Isolatoren ist die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband zu groß, um bei mittleren Temperaturen Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Insbesondere in Oxiden werden demzufolge Ladungsträger durch Defekte

erzeugt. Fast alle Oxide zeigen unter Normalbedingungen Abweichungen von ihrer Idealstöchiometrie. Die intrinsischen Defekte sind dann meistens Leerstellen auf einem der Untergitter. Sauerstoffleerstellen erzeugen besetzte elektronische Störstellen. Ob diese Elektronen jedoch auch im Leitungsband zur Verfügung stehen, hängt, insbesondere für tiefere Temperaturen, von der Lage der Störniveaus relativ zum Leitungsband ab. Sie ist für jedes Oxid, für jede unterschiedliche Kristallmodifikation eines gleichen Oxids und für verschiedene kristallographische Plätze unterschiedlich. Die Anregungsenergien sind meist deutlich kleiner als die Bandlücke. Kationenleerstellen erzeugen Elektronenlöcher. Sie sind also für die Quellstärke an Elektronen, die für das Cadmiumion benötigt werden, sehr hinderlich, da sie den größten Teil der wenigen thermisch aus anderen Quellen angeregten Elektronen kompensieren. Die Konzentration der intrinsischen Defekte läßt sich in Oxiden durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre stark beeinflussen, sofern genügend hohe Temperaturen vorliegen, um die Defekte im Festkörper in einen Gleichgewichtszustand relaxieren zu lassen. Die niedrigsten Leitfähigkeiten treten immer bei der Idealstöchiometrie auf. Eine weitere Quelle für Ladungsträger können Oberflächen, innere Grenzflächen und Versetzungen sein. Ihr Einfluß ist insbesondere in Pulverproben und gesinterten Proben am wenigsten bekannt.

Neben intrinsischen Defekten können durch Zugabe von Fremdionen weitere Störniveaus in der Bandlücke erzeugt werden. Für Donatoren sind dies weitere besetzte Störstellen in der Bandlücke. Für verschiedene Donatorionen liegen die Störniveaus in unterschiedlichem Abstand zum Leitungsband. Wählt man das zum Wirtion benachbarte höherwertige Ion, dann liegen die Störniveaus meistens dichter an der Leitungsbandkante als für kleinere Ionen der gleichen Wertigkeit. Werden anstelle von Donatoren Akzeptoren in das Oxid eingebaut, erzeugt man zusätzliche Lochzustände, in denen Elektronen aus dem Leitungsband eingefangen werden können. Durch Zugabe von Fremdionen werden die jeweils entgegengesetzten intrinsischen Defekte stabilisiert. Die Zugabe von niederwertigeren Ionen erzeugt Sauerstoffleerstellen, die Zugabe von höherwertigen Ionen Kationenleerstellen, sodaß eine teilweise Kompensation der Ladungsträger zwischen den jeweiligen Spezies auftritt.

b) Transportprozesse

Bei der Betrachtung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs muß für den Transport von Elektronen zwischen lang- und kurzreichweitigen Prozessen unterschieden werden. Als kurzreichweitiger Transportprozeß wird hier der Sprung eines Elektrons von einem Nächsten-Nachbar-Metallion zum Sondenion verstanden. Dies hat eine Umladung des nächsten Nachbarions zur Folge, wie sie schon mit der PAC beobachtet wurde [Neu95]. Dieser Prozeß findet in denjenigen Oxiden *nicht* statt, in denen die benachbarten Metallionen abgeschlossene Schalen haben. Dies wird sich auch im

La_2O_3 in den folgenden Kapiteln zeigen. Ein benachbartes Metallion kann in dotierten Proben auch ein Fremdion sein, das aufgrund seiner Ionengröße oder Ladung mit dem Sondenion ^{111}In ein Pärchen gebildet hat. Die Pärchenbildung findet beim Ausheilschritt nach Implantation der Sondenionen bei erhöhter Temperatur statt. Im La_2O_3 wird es sich lediglich um einen Effekt der Ionengröße handeln, da Indium im gleichen Ladungszustand vorliegt wie Lanthan. Der Übergang eines Elektrons vom benachbarten Sauerstoffion auf das ^{111}Cd ist in noch keinem Fall mit der PAC beobachtet worden und tritt auch im La_2O_3 nicht auf.

Neben diesem Sprung zwischen nächsten Nachbarn sind natürlich langreichweitige Transportprozesse möglich. Im Leitungsband sind Elektronen quasi frei beweglich. Elektronen, die aus irgendeiner der oben genannten Quellen ins Leitungsband angeregt werden, stehen dem Sondenion prinzipiell zur Verfügung. Das ^{111}Cd muß aber wie jede andere Störstelle die Bedingungen für den Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband in eine lokalisierte Störstelle erfüllen. Die Wellenfunktionen der Störstelle müssen mit denen der Leitungselektronen einen zumindest kleinen Überlapp haben. Außerdem muß ein genügend großer Impulsübertrag an die Phononen im Gitter möglich sein, um dem Elektron seinen Impuls zu nehmen. Dies kann sich bei einer ungünstigen Lage der Störstelle in der Bandlücke insbesondere bei tiefen Temperaturen limitierend auf den Einfang von Bandlektronen durch das Sondenion auswirken.

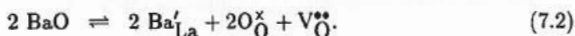
Ein weiterer Transportprozeß über größere Distanzen ist bisher hauptsächlich im Rahmen von Störniveaus amorpher Halbleiter diskutiert worden. Die in dem amorphen Festkörper eingefrorenen ungleichen Umgebungen der einzelnen Atome erzeugen eine Vielzahl energetisch ähnlicher Störniveaus in unterschiedlichem geometrischen Abstand voneinander. Bei sehr tiefen Temperaturen sind Anregungen in das Leitungsband nicht mehr möglich. Da die Energieniveaus der Störstellen jedoch sehr ähnlich sind, können die Wellenfunktionen dieser Zustände in größerer Entfernung noch leicht überlappen. Es werden dann Tunnelprozesse zwischen diesen Störstellen möglich. Da die Störstellen unterschiedliche Abstände untereinander haben wird dieser Transportprozeß mit *Variable-Range-Hopping* bezeichnet [Shk71]. Es wird anhand der Temperaturabhängigkeit der Sprungraten in La_2O_3 zu sehen sein, daß ein ähnlicher Prozeß auch den Transport von Elektronen zwischen Störniveaus in einem Oxid erklären kann. Bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur wird die charakteristische $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit der Sprungraten beobachtet. Die PAC-Spektren bei tiefen Temperaturen sind nur durch Tunnelprozesse erklärbar. Bevor diese Meßergebnisse vorgestellt und mit anderen Interpretationsmöglichkeiten der PAC-Daten verglichen werden, werden im folgenden Abschnitt kurz einige spezielle Eigenschaften des La_2O_3 und der verwendeten Dotierungsionen zusammengefaßt.

7.1.2 Defekte in La_2O_3

Aus reinem Lanthanoxid ist bekannt, daß es bei tiefen Temperaturen überwiegend Löcherleitfähigkeit zeigt (siehe Kapitel 4). Oberhalb von 540K werden dann auch Beiträge ionischer Leitfähigkeit beobachtet. Bei der Betrachtung der Leitfähigkeiten in diesem Material wird davon ausgegangen, daß das Sauerstoffgitter stabil ist und daß Leerstellen überwiegend im Kationengitter auftreten. Die Elektroneutralität liefert dann das Gleichgewicht zwischen Löcherkonzentration und Konzentration an Kationenleerstellen zu

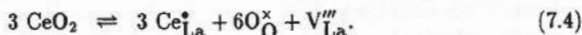
$$[h^*] = 3 \cdot [V_{\text{La}}'''] \quad (7.1)$$

Neben diesen zwei intrinsischen Defekten liefert die Dotierung mit Fremdionen weitere Defekte. Durch die Zugabe von zweiwertigen Ionen werden Sauerstoffleerstellen stabilisiert:



$$(7.3)$$

Baut man vierwertige Ionen in das Gitter des Lanthan ein, dann werden weitere Kationenleerstellen erzeugt:



$$(7.5)$$

Das Sondenion In^{3+} selbst ist in La_2O_3 wie bereits oben erwähnt elektrisch neutral. Der Einfluß der Elementumwandlung durch den radioaktiven Zerfall betrifft die chemischen Gleichgewichtsreaktionen nicht, sondern erzeugt lediglich ein lokales Ungleichgewicht, das sich in den Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in den PAC-Spektren widerspiegeln kann. Mit allen möglichen Komponenten schreibt sich die Elektroneutralität in den untersuchten Substanzen als:

$$[\text{Ce}^{\bullet}] + 2 \cdot [\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] + [h^*] = 3 \cdot [\text{V}'''_{\text{La}}] + [\text{Ba}'] + [e'] \quad (7.6)$$

Es ist bei den beteiligten Gleichgewichten kaum möglich, die genaue Anzahl der dominierenden Defekte zu ermitteln. Jedoch ist durch die Zugabe der Fremdionen auf jeden Fall die Art der dominierenden Defekte, zumindest bei höheren Konzentrationen an Fremdionen, vorgegeben.

Eine Möglichkeit, die von der Sonde ^{111}In beobachteten Defekte einzuschränken, liegt in der Betrachtung der Diffusion der beteiligten Ionen und einer eventuellen Pärchenbildung mit dem Sondenion. In Tabelle 7.1 sind die benutzten Ionen, ihre Elektronenkonfiguration und deren Ionenradien zusammengestellt. Es ist zu beachten, daß sowohl Ce^{3+} als auch Ba^{2+} im Vergleich zum La^{3+} Übergröße zeigen und sich somit

Element	Elektronen- konfiguration	Formal- ladung	Ionen- radius [pm]
Zr	$4d^2 5s^2$	+4	79
Mg	$3s^2$	+2	66
Cd	$4d^{10} 5s^2$	+2	97
In	$4d^{10} 5s^2 6p^1$	+3	81
Ba	$6s^2$	+2	134
La	$6s^2 5d^1$	+3	101.6
Ce	$6s^2 4f^2$	+3	103.4
		+4	92

Tabelle 7.1: Ionenradien der Dotierungsionen im Vergleich mit Lanthan [Han79]. Die Ionen sind nach steigender Ordnungszahl geordnet.

tendenziell am deutlich kleineren In^{3+} anlagern. Die anderen beiden Dotierungsionen sind deutlich kleiner. Es gibt über die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen in La_2O_3 keine Literaturangaben. Bei den hohen Temperaturen während der Probenherstellung (16h bei 1500K) kann aber davon ausgegangen werden, daß alle Ionen in ein Gleichgewicht kommen. Ob dies auch für den Fall der Ausheilung der Strahlenschäden bei einer Erhitzung der Probe für eine Stunde bei $T_a = 1340\text{K}$ nach der Implantation der ^{111}In -Ionen der Fall ist, läßt sich nicht genau sagen. Wie die Messungen mit Cer-dotierten Proben zeigen werden, kann davon jedoch ausgegangen werden. Die röntgenografische Untersuchung der Mischoxide aus den Oxiden der eingesetzten Dotierungsionen mit La_2O_3 hat die völlige Mischbarkeit der beteiligten Ionen gezeigt [Rab56, Rie62, Vol, Pal, Bev79, Nor92]. Alle Mischoxide bleiben bis zu einer Konzentration von mindestens 5% in der hexagonalen Kristallphase des La_2O_3 erhalten.

7.2 Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs in La_2O_3

7.2.1 Meßspektren an den Sonden ^{111}In und ^{111m}Cd

Die Temperaturabhängigkeit der Meßspektren von ^{111}In in La_2O_3 ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich ist nur ein einziger Feldgradient zu beobachten, der jedoch je nach Temperatur unterschiedlich stark vertreten ist. Für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur ist das beobachtete PAC-Spektrum ungedämpft. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die Relaxation eines Systems in

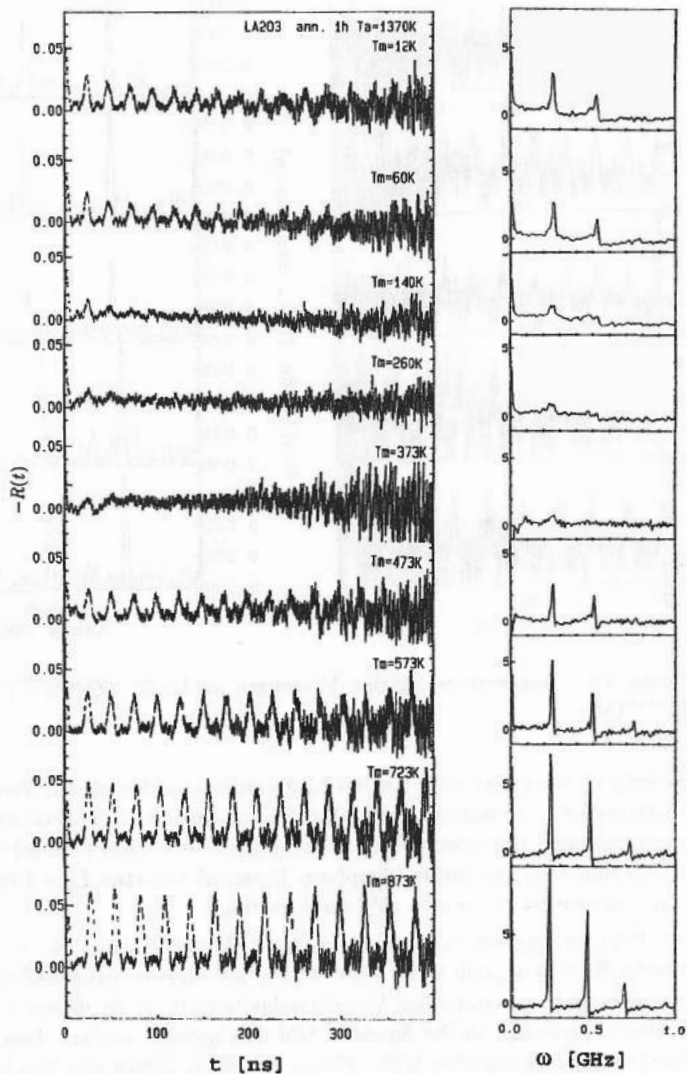


Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Messungen an La_2O_3 (99.9998%) mit der Sonde ^{111}In .

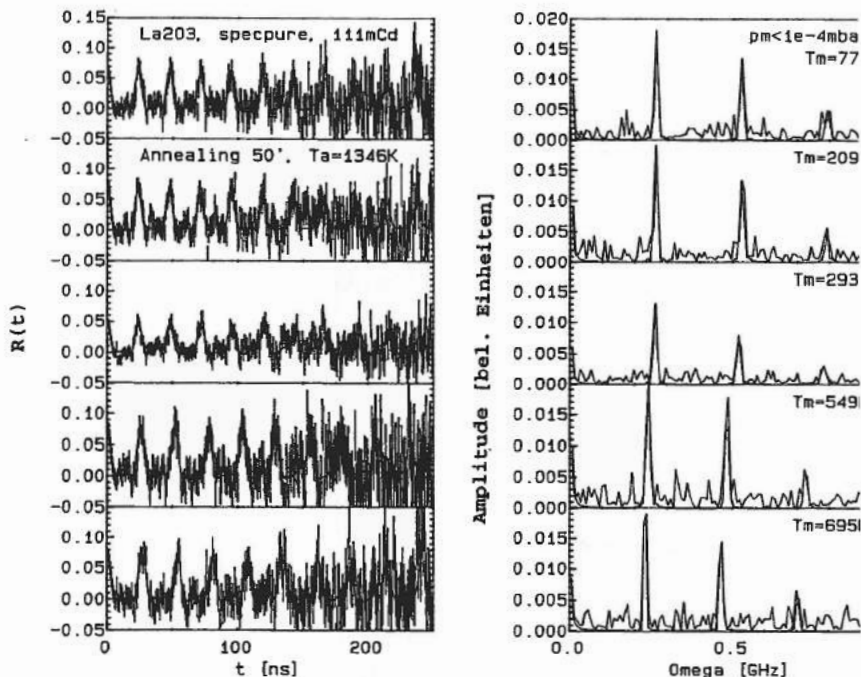


Abbildung 7.2: Temperaturabhängige Messungen an La_2O_3 (99.9998%) mit der Sonde ^{111m}Cd .

einen einzigen Zustand, wie es in Kapitel 2.2.3 simuliert worden ist. Die Vermutung, daß La_2O_3 starke Nachwirkungen des Elektroneneinfangs zeigt, liegt somit nahe. Für Temperaturen unter Raumtemperatur zeigen die Spektren neben ihrer sehr kleinen Amplitude zusätzlich eine leichte Dämpfung. Unterhalb von etwa $T_m = 100\text{K}$ steigt die Amplitude wieder bis zu etwa 30% der Anisotropie.

Bei der Untersuchung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs ist es von entscheidender Bedeutung, daß keine Verwechslung mit anderen dynamischen Wechselwirkungen oder einer statischen Verteilungsbreite vorliegt. Zu diesem Zweck ist ein Kontrollexperiment mit der Sonde ^{111m}Cd durchgeführt worden. Diese Sonde bevölkert das gleiche sensitive $5/2^+$ -Niveau des ^{111}Cd , jedoch aus dem isomeren $11/2^-$ -Zustand im ^{111m}Cd . Diese Sonde hat den offensichtlichen Vorteil, daß der beteiligten $\gamma\gamma$ -Kaskade keine Elementumwandlung durch Elektroneneinfang vorangeht. Leider hat das isomere Niveau des ^{111m}Cd die sehr begrenzte Lebensdauer von 48 Minuten. Die mit dieser Sonde gemessenen PAC-Spektren können somit nicht

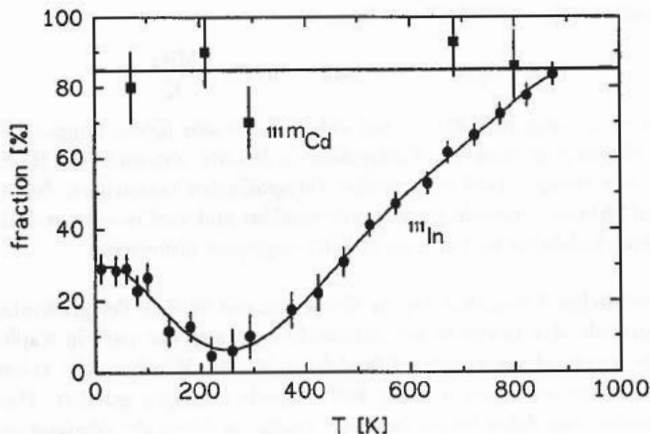


Abbildung 7.3: Der in einem statischen Fit gefundene ungedämpfte Anteil mit der jeweiligen Sonde.

die gleiche statistische Präzision erreichen, wie dies mit ^{111}In möglich ist. Detailuntersuchungen, wie sie zum Beispiel für die kleinen beobachteten Anteile in Gd_2O_3 in Kapitel 6 möglich waren, sind mit dieser Sonde ausgeschlossen. La_2O_3 bietet den Vorteil, nur *einen* wohldefinierten Feldgradienten zu zeigen, der in den mit ^{111}mCd aufgenommenen Spektren in Abbildung 7.2 wieder deutlich zu sehen ist.

Die Spektren zeigen, daß mit der Sonde ^{111}mCd die Amplitude für alle Temperaturen erhalten bleibt. Für einen statischen ungedämpften Feldgradienten sind in Abbildung 7.3 die Amplituden der mit den beiden Sonden gefundenen Signale aufgetragen. Der Unterschied ist sowohl an den Meßspektren als auch in der Auftragung der gefundenen Amplituden klar zu sehen. La_2O_3 ist somit eine ideale Substanz, die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs näher zu untersuchen.

7.2.2 Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten

Die Kopplungskonstante des beobachteten Feldgradienten ließ sich in allen Spektren sehr gut messen, wobei die Fehler der Werte um Raumtemperatur wegen der kleinen Amplitude etwas größer sind. Abbildung 7.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten. Unterhalb von Raumtemperatur kann die Frequenz im Rahmen der Fehler als konstant angenommen werden.

$$\nu_Q = 280.3(8)\text{MHz}$$

Oberhalb von $T_m = 300\text{K}$ fällt sie linear ab:

$$\nu_Q(T) = 304(1)\text{MHz} - 0.069(1)\frac{\text{MHz}}{\text{K}} \cdot T. \quad (7.7)$$

An diesem linearen Verhalten ändert sich auch bei sehr hohen Temperaturen nichts. Neben diesem dominierenden Feldgradienten ließ sich unterhalb von Raumtemperatur ein sehr kleiner Anteil eines zweiten Feldgradienten beobachten. Sein Erscheinen wird auf kleinste Verunreinigungen zurückgeführt und wird in mit Cer dotierten Proben deutlich sichtbar und in Kapitel 7.3.3 eingehend diskutiert.

In ausführlichen Betrachtungen der Größe von elektrischen Feldgradienten hat sich herausgestellt, daß in den bisher untersuchten Oxiden das auch in Kapitel 5 angewendete Punktladungsmodell erfolgreich ist [Wia92, Wia93]. Alle weitergehenden Ansätze haben meistens nur wenig befriedigende Lösungen geliefert. Das Punktladungsmodell war dabei immer in Fällen gültig, in denen der Abstand zu nächsten Nachbarionen etwa $r = 200\text{pm}$ übersteigt. La_2O_3 folgt trotz seiner großen Ionenabstände ($d_{\text{La-La}} = 385\text{ pm}$, $d_{\text{La-La}'} = 385\text{ pm}$, $d_{\text{La-O}_1} = 237\text{ pm}$, $d_{\text{La-O}_1'} = 246\text{ pm}$, $d_{\text{La-O}_2} = 273\text{ pm}$) dieser Regel nicht. Auch eine starke Verschiebung des Sondenions entlang der c-Achse liefert keine höheren Werte, wie Abbildung 7.5 verdeutlicht. Die maximal erwarteten Verschiebungen des Fremdions würden in etwa ± 0.1 auf der Abszisse betragen, was einer Verschiebung des Sondenions um 60 pm

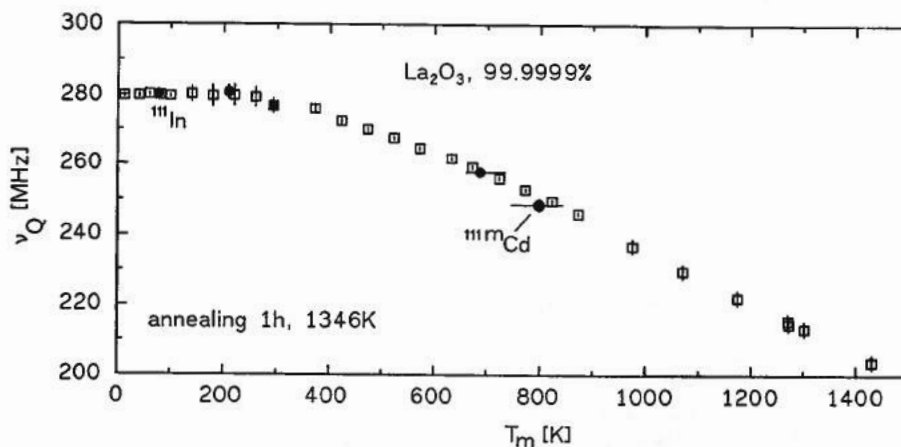


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Größe des elektrischen Feldgradienten in La_2O_3 für die beiden Sonden ^{111}In (Kästchen) und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ (Punkte). Der Asymmetrieparameter war stets $\eta \leq 0.005$.

entspricht. Der gemessene Feldgradient ist somit mindestens viermal größer als der berechnete.

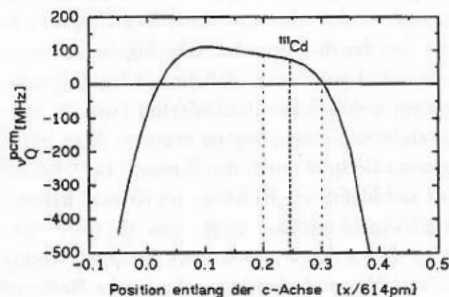


Abbildung 7.5: Punktladungsmodellrechnung für den zu erwartenden Feldgradienten auf dem substitutionellen Gitterplatz in La_2O_3 . Die Position des Ions ist entlang der hexagonalen c -Achse variiert. Der Nullpunkt der Abszisse bezieht sich auf den Ursprung der hexagonalen Darstellung (siehe markierte Achse in Abbildung 7.6). Die substitutionelle Position und ihr maximaler zu erwartender Variationsbereich sind mit gestrichelten Linien markiert. Der benutzte Sternheimer-Anti-Shielding-Faktor ist $1 - \gamma_\infty = 32.9$ [Mah77].

Die Werte des Feldgradienten sind nicht durch eine rein ionische Bindung des Gitters erklärbar. Tatsächlich herrschte auch lange Zeit Unklarheit über die Kristallstruktur des La_2O_3 [Zac26, Pau28, Swa55, MüB66, Bär85]. Eine Diskussion der verschiedenen Kristallmodifikationen des La_2O_3 oberhalb von 2200K hat auch die Struktur der A-Phase geklärt, nachdem die Lage der Ionen im Gitter mit Neutronenstreuexperimenten vollständig beschrieben worden war [Ald79]. Die Festkörpermatrix wird gebildet aus gewinkelten, kovalent gebundenen Ebenen $(\text{LaO})^+$ und einem Sauerstoffion, das den Abstand zwischen diesen Ebenen stabilisiert. Die Lanthanionen besetzen nur äquivalente Plätze, wohingegen die Sauerstoffionen zwei unterschiedliche Umgebungen haben. Durch die kovalente Bindung entsteht eine gänzlich andere Ladungsverteilung um das Sondenion, die eine Verstärkung des Feldgradienten um den Faktor vier gegenüber einer rein ionischen Bindung erklären kann. Es wäre interessant zu untersuchen, ob für diese viel größeren Abstände zwischen den Ionen eine Rechnung für kovalente Elektronenorbitale mehr Erfolg hätte als im Fall der sonst in den Oxiden sehr kurzen kovalenten Bindungen [Wia92, Wia93]. An dieser Stelle sei auf den sehr großen in CuO beobachteten Feldgradienten verwiesen. Dort wird ebenfalls in einer Ebenenstruktur mit dem Punktladungsmodell ein viel zu kleiner Wert für den Feldgradienten berechnet [Bar88].

Die Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten (Abbildung 7.4) ist im Vergleich

mit den Daten aus der monoklinen Phase (siehe Kapitel 6) durch einen deutlichen Knick bei Raumtemperatur gekennzeichnet. An dieser Stelle ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß dieser Knick einen strukturellen Ursprung hat. Da er bei einer Temperatur auftritt, bei der die Amplitude des Signals an der Sonde ^{111}In am kleinsten ist, könnte man zuerst annehmen, daß die wieder steigende Amplitude bei tiefer Temperatur von einem wohldefiniert lokalisiertem Loch an einem der Nachbarionen stammt, das einen anderen Feldgradienten erzeugt. Man hätte dann den Fall, daß dieser Feldgradient zum Beispiel durch den Zustand La^{4+} hervorgerufen würde. Dieser müßte auch eine wohldefinierte Richtung im Kristall haben. Da das ^{111m}Cd aber keinen vorherigen Elektroneneinfang zeigt, also als Cd^{2+} vorliegt, müßte bei tiefen Temperaturen an dieser Sonde eine andere Frequenz nachgewiesen werden, was nicht der Fall ist. In ^{111}In sind ebenfalls sehr starke Nachwirkungen des Elektroneneinfangs beobachtet worden, ohne daß sich eine Anomalie in der gleichmäßigen Temperaturabhängigkeit der EFG-Parameter ν_Q und η gezeigt hat [Hab95], womit eine strukturelle Interpretation des Knicks in La_2O_3 weiter gestützt wird.

Eine strukturelle Änderung, die den ganzen Festkörper betrifft, sollte sich in einer veränderten Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität widerspiegeln, die jedoch nicht beobachtet wird (siehe Kapitel 4 und [Jus63]). Falls die sich aus einer Stabilisierung der kovalenten Ebenen ergebende Änderung der Wärmekapazität jedoch gegenüber anderen Beiträgen vernachlässigbar ist, würden die PAC-Daten für eine solche Stabilisierung der kovalenten Ebenen sprechen. In einer weiteren Arbeit zur Struktur des La_2O_3 ist die Kovalenz des Systems durch eine teilweise Bindung der Lanthanionen untereinander durch das $5d^1$ -Elektron erklärt worden [Oud83]. Das

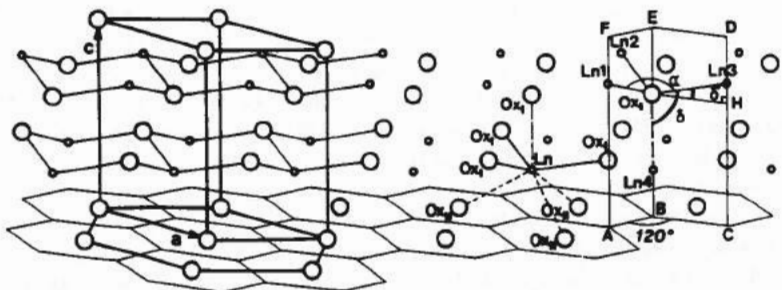


Abbildung 7.6: Darstellung der hexagonalen Kristallstruktur des La_2O_3 nach [Ald79]. Die kovalent gebundenen $(\text{LaO})^+$ -Ebenen und die Koordinationen der einzelnen Ionen im Gitter sind eingezeichnet.

Anionengitter ist aufgrund des leichten Sauerstoffüberschusses (siehe Kapitel 4) das stabilere Gitter und für die Struktur des La_2O_3 maßgeblich verantwortlich [Car68]. Die Sauerstoffionen treten an den zwei kristallografisch unterschiedenen Positionen mit unterschiedlicher Wertigkeit auf. Die darin eingebetteten La^{2+} -Ionen haben die Möglichkeit, mit dem ihnen verbleibenden d -Elektron ein Band auszubilden. Auch mit der Stabilisierung der Bindungen der $5d$ -Elektronen wären die PAC-Daten verträglich.

Leider sind keine anisotropen Ausdehnungsdaten im La_2O_3 bekannt. Es ist also nicht möglich, eine strukturelle Stabilisierung des Festkörpers von einer Stabilisierung nur der Nahumgebung des Sondenions zu unterscheiden.

7.2.3 Dämpfung im Hochtemperaturbereich ($T > 200$ K)

Aus den in Abbildung 7.3 gezeigten statischen Anteilen für große Zeiten lassen sich mit Hilfe der Gleichung (2.30) die Raten für die Wiederherstellung einer ungestörten Umgebung temperaturabhängig ermitteln. In Abbildung 7.7 sind die ermittelten Raten in einer logarithmischen Auftragung über $1/T$ gezeigt. Man erkennt, daß ein einzelner thermisch aktivierter Prozess die beobachtete Temperaturabhängigkeit nicht erklärt.

Im Folgenden werden drei mögliche Ursachen für die beobachtete Temperaturab-

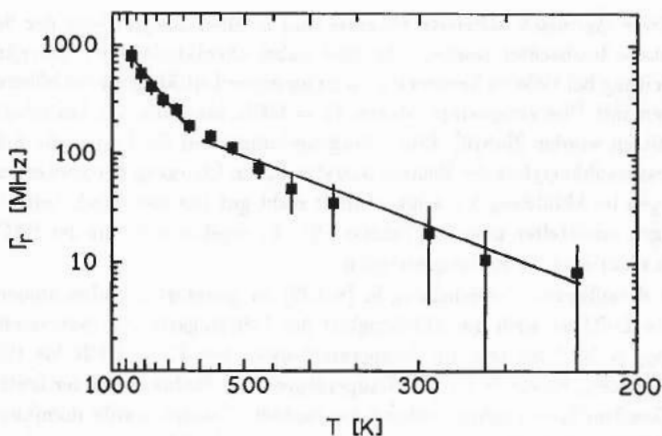


Abbildung 7.7: Relaxationsraten Γ_r im Hochtemperaturbereich in logarithmischer Auftragung über $1/T$. Die Relaxationsraten wurden nach Gleichung 2.30 bestimmt.

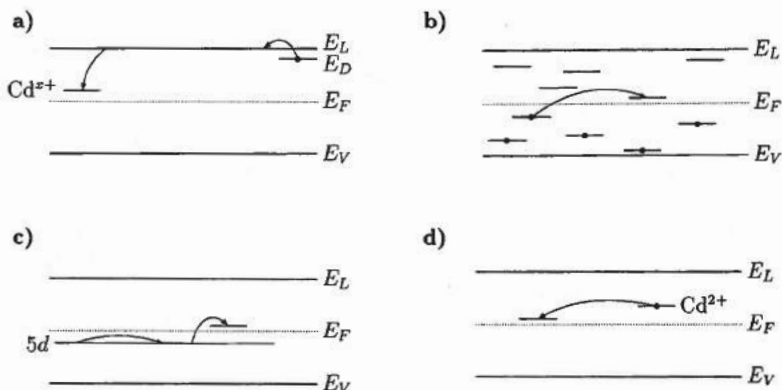


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Ladungstransportmechanismen zum Sondenion. a) Anheben eines Elektrons aus einem Defektniveau ins Leitungsband. b) Hüpfprozesse zwischen Störstellenniveaus. c) Ausbildung eines zusätzlichen Bandes der $5d^1$ -Elektronen. d) Sekundärer Verlust eines Elektrons durch das Ion $^{111}\text{Cd}^{2+} \rightarrow ^{111}\text{Cd}^{3+}$.

hängigkeit diskutiert.

a) Mehrere thermisch aktivierte Prozesse sind in allen Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle beobachtet worden. Es sind dabei charakteristische Übergänge von Löcherleitung bei tieferen Temperaturen zu ionischer Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen mit Übergangstemperaturen $T_{\bar{u}} = 600\text{K}$ bis 900K aus Leitfähigkeitsdaten ermittelt worden [Sub70]. Eine Übergangstemperatur für La_2O_3 , die sich in der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten Γ_r am Übergang der zwei erkennbaren Steigungen in Abbildung 7.7 zeigt, stimmt recht gut mit der durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten überein (Tabelle 7.2). Es ergeben sich mit der PAC jedoch deutlich niedrigere Aktivierungsenergien.

Bei der detaillierten Untersuchung in [Sub70] an gesinterten Pulverproben ($T_a = 1220\text{K}$ in Luft) ist auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bis 1bar im Temperaturbereich von $T_m = 700\text{K}$ bis 1200K bestimmt worden. Es wurde für alle Temperaturen eine Reduzierung der Leitfähigkeit mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck beobachtet. Daraus wurde dominierende p-Leitfähigkeit und ein Überschuss an Sauerstoffionen abgeleitet.

Um die Transportprozesse, die die Relaxationsrate Γ_r bestimmen, besser zu verstehen, wurde die Abhängigkeit der beobachteten Relaxationsrate Γ_r vom Sauer-

	$T_{\bar{u}}$ [K]	E_1 [eV] ($T < T_{\bar{u}}$)	E_2 [eV] ($T > T_{\bar{u}}$)
Leitfähigkeitsmessung [Sub70]	540	0.7	1.05
PAC ($\Gamma_r(T)$)	600	0.1(1)	0.28(10)

Tabelle 7.2: Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen und aus PAC-Daten. Es werden zwei unterschiedliche, thermisch aktivierte Prozesse angenommen.

stoffpartialdruck mit der PAC gemessen. Die Proben wurden hierzu der gleichen Vorbehandlung unterzogen wie jene aus Abschnitt 7.2.1 (Herstellung der A-Phase 16h bei 1490K; nach Implantation der Sonden: Ausheilen der Strahlenschäden 1h bei $T_a = 1340\text{K}$ in Luft). Die Vakuumkammer der Probenapparatur wurde dann evakuiert und mit im Molekularsieb getrocknetem (zur Verhinderung der Hydroxidbildung) Sauerstoff auf 1bar gefüllt. Die Probe wurde anschließend eine Stunde bei $T_m = 954\text{K}$ der Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt und dann bei dieser Temperatur gemessen. Die mit sehr hoher Präzision durchgeführten Messungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ergaben von $p_m = 1000$ mbar bis 10^{-6} mbar keine Änderung der praktisch kanalweise identischen Spektren. Eine zweite Probe, bei der die Variation des Sauerstoffpartialdrucks bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wurde ($T_m = 500\text{K}$), lieferte das gleiche Resultat. Die am Sondenort verfügbaren Elektronen stehen also nicht direkt mit der globalen Leitfähigkeit einer gesinterten Probe in Zusammenhang, obwohl ein Übergang zwischen zwei Mechanismen bei gleicher Temperatur aufzutreten scheint. Die um einen Faktor vier kleineren Aktivierungsenergien lassen auf einen gänzlich anderen Prozeß schließen. Die Unabhängigkeit der Relaxationsrate vom Sauerstoffpartialdruck ist eventuell auf einen sehr großen Beitrag der Korngrenzen zur makroskopischen Leitfähigkeit einer gesinterten Probe zurückzuführen. Die Korngrenzen sollten keinen Einfluß auf die in das Wirtsgitter eingebauten Sondenionen haben.

b) Der *Einfang von defektinduzierten Ladungsträgern aus dem Leitungsband* bietet eine zweite Interpretationsmöglichkeit der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate Γ_r (siehe Abbildung 7.8). Diese Interpretation bedient sich der einfachen Halbleiterstatistik. Die Einfangrate an einem Akzeptor, in unserem Fall $^{111}\text{Cd}^{2+}$, für Elektronen aus dem Leitungsband ist proportional zum Einfangquerschnitt $\sigma(T)$, der thermischen Driftgeschwindigkeit der Elektronen im Band $v_{therm} \sim \sqrt{T}$ und der Ladungsträgerkonzentration $n \sim T^{3/2} \exp[-(E_L - E_D)/kT]$ [Bou83].

Die Energien E_L und E_D bezeichnen die Unterkante des Leitungsbandes und das in

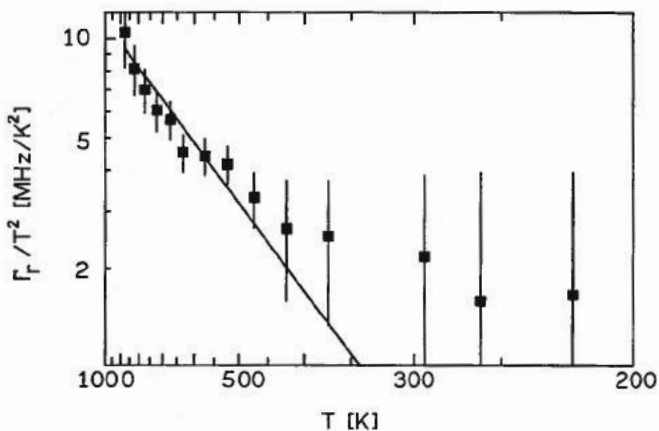
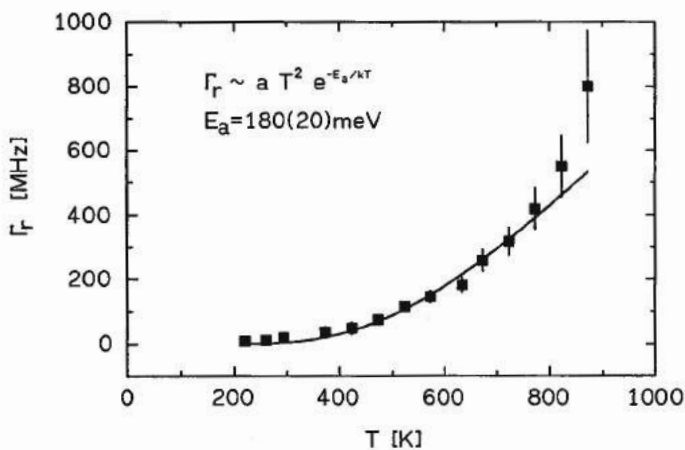


Abbildung 7.9: Relaxationsraten Γ_r im Hochtemperaturbereich. Der eingezeichnete Fit entspricht der Proportionalität der Sprungrate zur Ladungsträgerkonzentration und Driftgeschwindigkeit im Leitungsband.

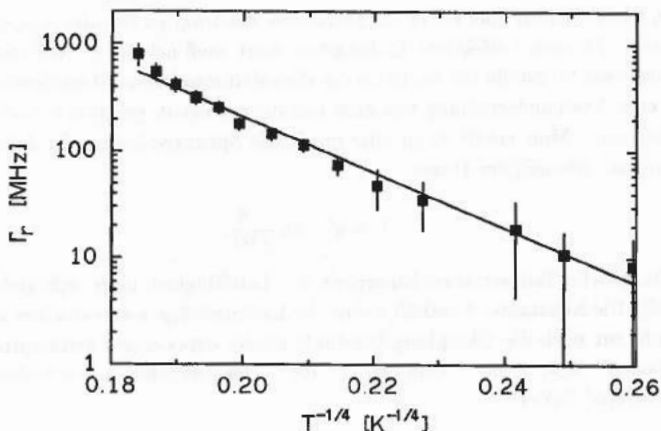


Abbildung 7.10: Relaxationsraten Γ_r im Hochtemperaturbereich in einer Auftragung über $1/T^{1/4}$.

der Bandlücke angesiedelte Donatorniveau einer häufig vertretenen Störstelle. Wählt man den Einfangquerschnitt in einer ersten Näherung temperaturunabhängig, dann ergibt sich für die Relaxationsrate

$$\Gamma_r = a \cdot T^2 \cdot \exp \frac{-(E_L - E_D)}{kT}. \quad (7.8)$$

Abbildung 7.9 zeigt einen Fit dieser Funktion an die Meßpunkte in linearer und in Arrhenius-Auftragung. Im Rahmen der relativ großen Fehler in der logarithmischen Auftragung sind die Meßpunkte mit einer Geraden verträglich. Es ergibt sich für den Abstand E_a des Donatorniveaus von der Leitungsbandkante und die Proportionalitätskonstante a :

$$E_L - E_D = 180(30)\text{meV}. \quad a = 0.7(3) \frac{\text{GHz}}{\text{K}^2}$$

Welchen Ursprung das Donatorniveau hat, ist an dieser Stelle noch nicht festzustellen. Aufgrund der vom Sauerstoff-Partial-Druck unabhängigen Resultate ist die Rolle von Sauerstoffleerstellen als Donatorniveaus dicht unterhalb der Leitungsbandkante fraglich.

c) *Hüpfprozesse (hopping-conduction)* sind eine dritte Möglichkeit, Ladungstransport im La_2O_3 zu erklären [Bou83]. (Vgl. Abbildung 7.8 b.) Die zufällig verteilten Defekte zeigen leichte Wechselwirkungen untereinander und erzeugen so jeweils

liegen leicht oberhalb der durch die Störstellen bestimmten Fermienergie und andere darunter. Zu einem effektiven Ladungstransport muß neben der Aktivierungsenergie von einer Störstelle zur nächsten die Perkolationsschwelle überschritten werden, d.h. eine Aneinanderreihung von zum Ladungstransport geeigneter Sprünge erfolgen können. Man erhält dann eine maximale Sprungwahrscheinlichkeit zwischen Störniveaus [Bou83] der Form:

$$\Gamma = a' \cdot \exp \frac{-A}{T^{1/4}},$$

die die gleiche Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach sich zieht [Mot68, Mot73]. Die Konstante A enthält neben der Ladungsträgerkonzentration an der Fermikante nur noch die Dämpfungskonstante zweier exponentiell gedämpfter Wellenfunktionen $\phi_i \phi_j \propto \exp(-\alpha r_{ij})$ der elektronischen Störstellenzustände: $A = 2.063(\alpha^3/kN_F)^{1/4}$.

Abbildung 7.10 zeigt die Auftragung der Relaxationsrate Γ_r über $1/T^{1/4}$. Mit dieser Temperaturabhängigkeit lassen sich die Daten im Temperaturbereich oberhalb von $T_m = 200\text{K}$ am besten reproduzieren. Leider gibt es keinen direkten Zugang zu der Ladungsträgerdichte am Fermienergielevel. Das mittlere Überlappintegral bleibt somit unbestimmt. Welcher Art die Defektniveaus bei dieser Interpretation sind, bleibt im Fall des reinen La_2O_3 auch mit diesem theoretischen Ansatz vorerst ungeklärt. Wichtig zu bemerken ist, daß die Seltenen-Erd-Oxide unter Normalbedingungen p -Leiter sind. Die am Sondenort entstandenen Löcher h^+ nehmen am Ladungstransport des Festkörpers wie andere Löcher teil. Es wird also eigentlich das Weghüpfen des Lochs beobachtet und nicht das Heranhüpfen eines Elektrons.

7.2.4 Dämpfung im Niedertemperaturbereich ($T < 200\text{K}$)

Das Verschwinden sichtbarer Anteile in einem Spektrum aufgrund der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs ist in vielen Substanzen beobachtet worden. In Oxiden tritt häufig bei etwa Raumtemperatur die stärkste Dämpfung auf. Es ist jedoch bisher noch nicht beobachtet worden, daß bei tieferen Temperaturen die Spektren einen Teil der scheinbar verlorenen Anisotropie zurückgewinnen. Wie in Abbildung 7.1 und 7.3 zu sehen war, sind im La_2O_3 bei tieferen Temperaturen wieder deutlich erkennbare Spektren zu beobachten, denen ein wohldefinierter statischer Anteil zugeordnet werden konnte. Mit dem Ansatz aus Gleichung (2.30) ergeben sich die in Abbildung 7.11 gezeigten Relaxationsraten.

Für die Interpretation dieser Relaxationsraten erscheinen drei Erklärungen möglich:

a) *Übergänge zu metallischer Leitung* bei tiefen Temperaturen sind auch in Isolatoren beobachtet worden. Im Fall des La_2O_3 würde es sich im Rahmen der Interpretation

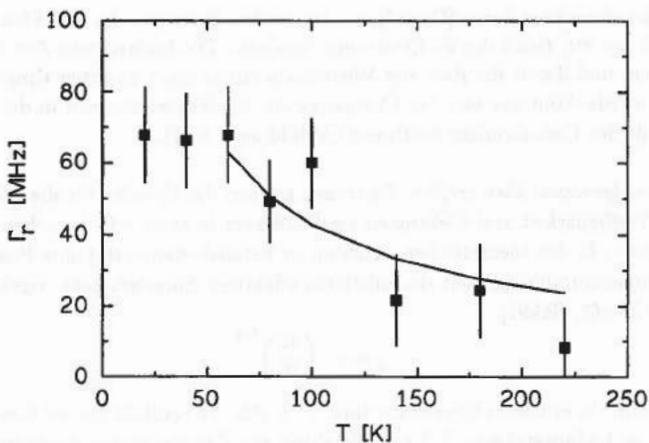


Abbildung 7.11: Relaxationsraten Γ_r im Tieftemperaturbereich. Die Raten wurden wie für die Hochtemperaturdaten nach Gleichung 2.30 bestimmt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Interpretation der Daten mit einem Variable-Range-Hopping-Prozess.

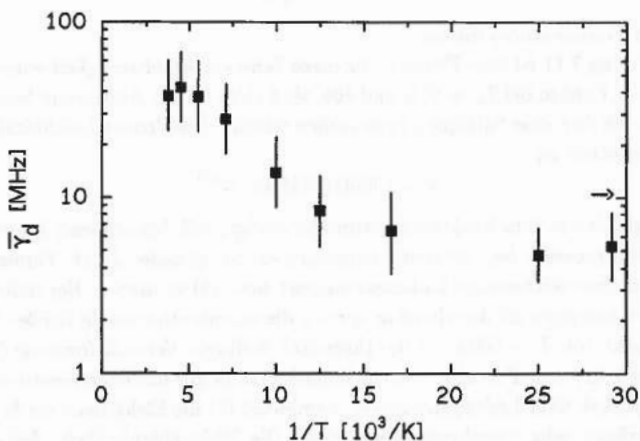


Abbildung 7.12: Relaxationsraten γ_d bei einer Interpretation der Tieftemperaturdaten mit sekundärer Depopulation.

der Kristallstruktur durch [Oud83] mit kovalenten Beiträgen der $5d$ -Elektronen sicherlich um ein Band der d -Elektronen handeln. Die beobachtete Amplitude der Spektren, und damit die Rate der Wiederherstellung einer intakten Umgebung des ^{111}Cd , würde dann nur von der Übergangsrate der Bandlektronen in die vakanten Zustände des Cadmiumions bestimmt (Abbildung 7.8 c)).

b) *Tunnelprozesse über größere Distanzen* können die Ursache für die wieder steigende Verfügbarkeit von Elektronen am Sondenort in einer rein ionischen Interpretation sein. In den theoretischen Arbeiten zu Variable-Range-Hopping-Prozessen ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren effektiven Sprungdistanz gegeben durch [Mil60, Mot68, Shk91]:

$$r_{ij} \approx a \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}.$$

a ist hierin ein mittlerer Überlappradius. $T_0 = \beta \Delta / N a^3$ enthält die mittlere Konzentration an Ladungsträgern N beim Mittelwert der Energieniveaus der Störstellen. Δ ist die Energiebreite, mit der Störniveaus in ihrer Energie um das mittlere Energieniveau streuen und β eine numerische Konstante.

Geht man von einer isotropen Tunnelwahrscheinlichkeit im Gitter aus, dann sind aus dem Volumen r_{ij}^3 Elektronen verfügbar, und die Relaxationsrate steigt mit

$$\Gamma_r \approx a' \cdot \frac{1}{T^{3/4}}$$

zu tiefen Temperaturen hin an.

In Abbildung 7.11 ist eine Fitkurve für diese Temperaturabhängigkeit eingezeichnet. Die beiden Punkte bei $T_m = 20\text{K}$ und 40K sind nicht für die Anpassung benutzt worden, da sich dort eine Sättigung einzustellen scheint. Die Proportionalitätskonstante wurde ermittelt zu

$$a' = 1360(160)\text{MHz} \cdot \text{K}^{3/4}.$$

Ein Vergleich mit dem Hochtemperaturregime zeigt, daß sich in dieser Interpretation durch Hüpfprozesse bei höheren Temperaturen der globale, durch Tunnelprozesse bestimmte langreichweitige Ladungstransport bemerkbar macht. Bei tieferen Temperaturen hingegen ist der einzelne Sprung die ratenbestimmende Größe. Bei einer Temperatur von $T = 260\text{K}$ ist die thermisch bedingte Versuchsfrequenz (attempt-frequency) für einen Tunnelprozeß von einer Störstelle zur nächsten bereits so niedrig, daß ein perkolativer Ladungstransport, zumindest für die Elektronen als Minoritätsladungsträger, sehr unwahrscheinlich wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Loch vom Sondenort wegtunnelt, wird aus gleichem Grund sehr gering. Andererseits ist bei dieser Temperatur die Reichweite eines Einzelsprungs noch nicht groß genug. Die Quellen für die Ladungsträger sind in jedem Fall Defektniveaus in der Bandlücke.

c) Eine sekundäre Störung der Nahumgebung ist eine zwar unwahrscheinliche, aber weitere Möglichkeit, die PAC-Daten bei tiefen Temperaturen anzupassen. Diese Interpretation der Daten geht davon aus, daß sich der Ladungszustand Cd^{2+} in einer intakten Umgebung des Sondenions auch bei tiefen Temperaturen relativ schnell bildet ($f_{\text{Aftereffect}} = 40\% \Rightarrow \Gamma_r = 130 \text{ MHz}$), daß dieser aber instabil ist. Sie kann dann zerfallen und wieder Cd^{3+} bilden (siehe Abbildung 7.8 d)). Man erhält dann eine langsame Zerfallsrate γ_d der intakten Umgebung, die in Abbildung 7.12 gezeigt ist. Diese Interpretation steht in gewissem Widerspruch zur Interpretation der Hochtemperaturdaten, die bei 200K sehr niedrige Raten für die Wiederherstellung der intakten Umgebung liefern. Für die Interpretation mit sekundärer Störung müßte zwei Prozesse mit unterschiedlichen Raten gleichzeitig am Cd^{2+} ablaufen.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, noch einmal zu bemerken, daß der beobachtete Feldgradient bei tiefen Temperaturen für beide Sonden ^{111}In und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ gleich ist. Es kann sich somit nicht um einen wohldefinierten Zustand der Schale vor der völligen Wiederherstellung der intakten Schale und Nahumgebung des $^{111}\text{Cd}^{2+}$ handeln. Es müßte dann ein deutlich anderer Feldgradient von den beiden Sonden beobachtet werden. Andererseits müßte auch $^{111\text{m}}\text{Cd}$ ein intrinsisches Loch aus dem Festkörper einfangen und bei der entsprechenden Temperatur wieder freisetzen. Da für $^{111\text{m}}\text{Cd}$ unterhalb von Raumtemperatur scharfe Spektren beobachtet wurden, kann dies nicht der Fall sein. Diese Interpretation wird erst sinnvoll, wenn man annimmt, daß andere, ionische Defekte in der Nähe vorhanden sind, aber zum ^{111}In hin diffundieren und zum $^{111\text{m}}\text{Cd}$ nicht. Diese Defekte könnten dann unter Umständen tiefer liegende unbesetzte Zustände in der Bandlücke erzeugen, die zu einer weiteren Störung der Nahumgebung führen. Eine von der chemischen Valenz des Mutterisotops abhängende Diffusion von Fremdionen oder Leerstellen, die während des Ausheilens der Strahlenschäden stattfinden muß, ist nicht ganz auszuschließen. Insgesamt ist diese Interpretation der Tieftemperaturdaten aber trotz der sehr guten Anpassung an die Daten am wenigsten wahrscheinlich, da die Defekte zumindest in der drittnächsten Nachbarschaft lokalisiert sein müßten. Direkte Defekt-Nachbarn erzeugen deutlich andere Feldgradienten (vgl. Kapitel 7.3).

7.2.5 Vergleich mit der kubischen Kristallmodifikation

Wie in den vorherigen Abschnitten zu sehen war, gibt es viele Interpretationsmöglichkeiten der Relaxationsraten in reinem hexagonalem La_2O_3 . Um die beteiligten Prozesse im Festkörper näher zu spezifizieren, kann man neben den in den nächsten Kapiteln ausführlich behandelten Einflüssen von Defekten für La_2O_3 das Verhalten der kubischen Kristallmodifikation (C-Phase) vergleichend untersuchen. In einer anderen Kristallmodifikation können die Störniveaus eventuell eine andere Lage in der Bandlücke bekommen (vergleiche Einführung 7.1). Leider ist es schwierig, eine

homogene Probe mit phasenreinem La_2O_3 in der C-Phase herzustellen. Um einen Vergleich der beiden Kristallphasen unter möglichst identischen experimentellen Bedingungen zu erhalten, ist hier die Möglichkeit genutzt worden, beide Kristallmodifikationen in der identischen Probe zu untersuchen. Das in der A-Phase vorliegende Oxid wurde der Umgebungsluft ausgesetzt. Die Bildung des Hydroxids wurde gravimetrisch verfolgt, bis die Probe zu 97% in das Hydroxid zerfallen war (Zeitkonstante der exponentiellen Umwandlung $\tau = 57\text{h}$). Danach wurde die gepresste Probe für 15h bei $T = 773\text{K}$ in der Nähe der ungenau definierten Phasengrenze zwischen beiden Kristallphasen angelassen. Anschließend wurden die Sonden implantiert und die

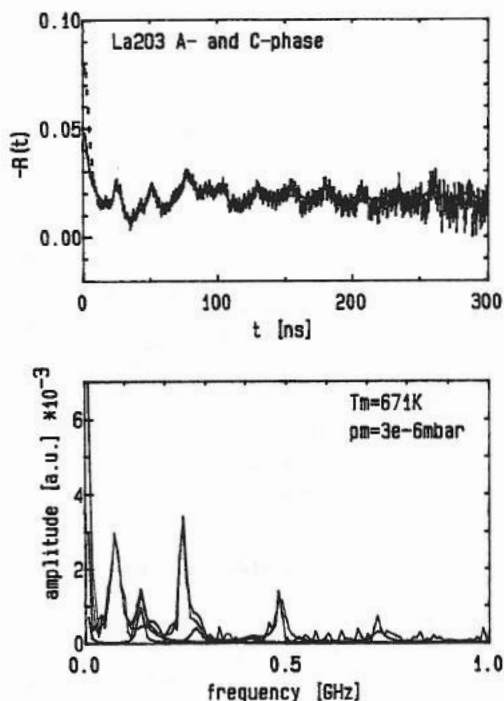


Abbildung 7.13: Spektrum von ^{111}In in einer Probe, die zu etwa gleichen Teilen die kubische und die hexagonale Form des La_2O_3 enthält. Die Meßtemperatur ist $T_m = 671\text{K}$.

Strahlenschäden für eine weitere Stunde bei 773K ausgeheilt. Es waren dann jeweils zu gleichen Teilen A-Phase, C-Phase und verbleibendes Hydroxid in der Probe enthalten. Abbildung 7.13 zeigt ein Spektrum, das die Feldgradienten beider Kristallphasen enthält. Die Hyperfeinparameter der kubischen Kristallphase sind in Tabelle 7.3 zusammengefaßt.

Man erkennt deutlich die Anteile der kubischen C-Phase bei niedrigen Frequenzen. Die temperaturabhängigen Messungen zeigten ein sehr ähnliches Verhalten beider Oxide, wie an den nachgewiesenen Anteilen in Abbildung 7.14 nachzuvollziehen ist. Insbesondere steigt der beobachtete Anteil an der C-Phase auch bei tiefen Temperaturen wieder leicht an.

Zur Überprüfung der eventuell aus dem Hydroxid stammenden Feldgradienten ist ein Kontrollexperiment bei allen Temperaturen, bei denen sich noch keines der beiden Oxide bildet, durchgeführt worden. Die Spektren aus dem Hydroxid zeigen unabhängig von der Temperatur eine vollständige Dämpfung auf die Winkelkorrelation Null.

Da beide Oxide in der identischen Probe vorlagen, war der absolute Anteil apparativ mit einem relativ großen Fehler behaftet, aber das Verhältnis der relativen Anteile konnte mit etwas größerer Genauigkeit bestimmt werden. Man erkennt, daß sich bei Raumtemperatur dieses Verhältnis leicht ändert. Auch diese Quotienten haben einen großen Fehler, aber es ist ein Unterschied ober- und unterhalb von Raumtemperatur zu erkennen. Hier spiegelt sich eventuell der Einfluß der Ebenenbildung im hexagonalen La_2O_3 wider, die einen Einfluß auf die Reichweite der zur Verfügung stehenden Elektronen am Sondenort haben kann. Ein verbesserter Ladungstransport im

T_m [K]	ν_{QD} [MHz]	δ_D [MHz]	ν_{QC} [MHz]	η_C	δ_C [MHz]
12	142 ¹	8 ¹	41(8)	0.7(3)	10 ¹
100	143 ¹	8 ¹	37(8)	0.7(3)	10 ¹
250	143 ¹	8 ¹	42(8)	0.7(3)	10 ¹
293	142(8)	8(8)	40(8)	0.9(1)	10(10)
377	145(5)	8(7)	40(5)	0.95(5)	8(7)
473	145(3)	8(3)	43(3)	0.91(5)	7(4)
573	147(2)	7(3)	44(2)	0.91(5)	8(4)
671	147(2)	7(3)	46(2)	0.95(5)	7(4)
773	150(2)	7(3)	47(2)	1.0(-5)	7(4)

¹ festgehaltene Parameter

Tabelle 7.3: Hyperfeinparameter der kubischen C-Phase des La_2O_3 .

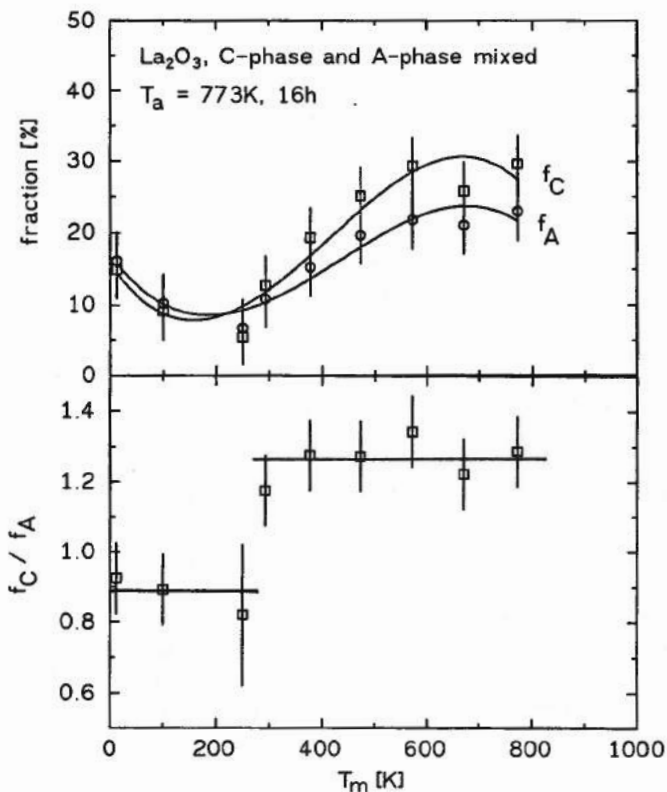


Abbildung 7.14: Temperaturabhängigkeit der jeweils zugeordneten Anteile des Meßspektrums für Feldgradienten aus beiden Kristallphasen. (Die eingezeichneten Fehlergrenzen enthalten den Absolutfehler der Messung.) Der untere Teil der Abbildung stellt den Quotienten der beiden Anteile dar. (Der apparative Fehler entfällt für dieses Verhältnis.)

d -Band wäre eine mögliche Erklärung. In beiden Oxiden scheinen aber zumindest die gleichen Defekte als Ursprung für die Ladungen und ähnliche Transportprozesse vorzuliegen, da die Amplitude in der C-Phase auch wieder steigt.

7.3 Defekte in reinem und dotiertem La_2O_3

Die Diskussion der Relaxationsraten in Kapitel 7.2 hat ergeben, daß eine eindeutige Spezifizierung des Ladungstransportprozesses allein mit den Daten aus reinem Lanthanoxid nicht möglich ist. Es zeigte sich, daß auch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks keine Änderung der beobachteten Spektren nach sich zog. Eine weitere Möglichkeit, die Art und Konzentration der verfügbaren Ladungsträger zu variieren, ist die Zugabe von Fremdionen anderer Wertigkeit, deren Einfluß im Folgenden untersucht wird. Außerdem werden die bei hohen Temperaturen in PAC-Spektren sichtbaren intrinsischen Defekte gezeigt.

Eine wichtige experimentelle Tatsache sei diesem Kapitel vorangestellt. Die Messungen an den dotierten Proben wurden ausgehend von einer Ursubstanz durchgeführt, die sich im Nachhinein als bereits dotiert herausstellte (nicht die der intrinsischen Defekte, die in reinem La_2O_3 durchgeführt wurden). Eine Spektralanalyse der Fremdionenzusätze ergab einen Gehalt an Barium in der Ausgangssubstanz von 0.18(5)% (ICPAES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy [Wie94]). Alle Aussagen über die Dotierung mit vierwertigen Ionen betreffen also immer ein Gleichgewicht von Barium und dem entsprechenden vierwertigen Ion. Es wird jeweils die *zusätzliche* Konzentration an Fremdionen angegeben.

Die Interpretation von Defekten, die mit der PAC beobachtet werden, ist prinzipiell schwierig. Handelt es sich um elektronische Defekte, dann sind diese auch in vielen Isolatoren von einer hohen Mobilität gekennzeichnet, die die Beobachtung von dynamisch modifizierten Feldgradienten nach sich zieht [Eve90]. Werden andererseits ionische Defekte beobachtet, dann können diese im allgemeinen in verschiedenen Ladungszuständen auftreten und dadurch eventuell falsch interpretiert werden [Wen94, Wen94b, Wen95]. Die in den folgenden Abschnitten gegebene Interpretation beschreibt die Daten schlüssig. Es ist jedoch nicht notwendigerweise die einzig mögliche Interpretation.

Dieses Unterkapitel gliedert sich in folgende Abschnitte: Zuerst werden die Beobachtungen an intrinsischen Defekten vorgestellt. Da die Feldgradienten bei allen Dotierungen gleiche Parameter haben, werden danach die beobachteten Feldgradienten und ihre Temperaturabhängigkeiten gemeinsam für alle Dotierungen angegeben. Es folgt eine Diskussion des Auftretens der einzelnen Feldgradienten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Fremdionendotierung. Die Bedeutung der Dotierungen für die Interpretation der Verfügbarkeit von Elektronen am Sondenort wird am Schluß noch einmal zusammengefaßt.

7.3.1 Einfang von intrinsischen Defekten bei hohen Temperaturen

Bei der Aufnahme von PAC-Spektren mit ^{111}In in La_2O_3 bei sehr hohen Temperaturen ($T_m = 900\text{K}$ bis 1400K , $p=p_0$) zeigten sich bei bestimmten Temperaturen nach einigen Tagen Meßzeit weitere Feldgradienten. Die Zeitabhängigkeit ihres Auftretens ist genauer untersucht worden. Es zeigte sich, daß zwei weitere Feldgradienten beobachtbar sind, die unterschiedlich schnell erscheinen. Abbildung 7.15 zeigt PAC-Spektren einer Probe nach unterschiedlichen Zeiten und Behandlungen. Das erste Bild zeigt eine Messung an Luft bei Umgebungsdruck nach acht Stunden Meßzeit bei einer Temperatur von $T_m = 1176\text{K}$. Da die Einzelmessung über alle bis dahin emittierten γ -Quanten mittelt, wird ein mit der Zerfallskonstante $\tau = 2.83\text{d}$ des Mutterisotops ^{111}In gewichteter Mittelwert für die Meßzeit benutzt. In dem zweiten Spektrum nach 56 Stunden bei der gleichen Temperatur erkennt man deutlich die zusätzlichen Beiträge im Fourierspektrum.

In den drei weiteren zwischenzeitlich gemessenen Spektren tritt zuerst EFG_{i2} und dann EFG_{i3} auf. Die Hyperfeinparameter und die Einfangraten der Defekte sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt. Das nachfolgend bei Raumtemperatur gemessene Spektrum (Abbildung 7.15 c)) zeigt deutlich einen oder zwei breit verteilte Feldgradienten, die durch die eingefangenen Defekte hervorgerufen werden. Da die Spektren relativ deutliche Feldgradienten im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum der defektfreien Umgebung des ^{111}Cd in La_2O_3 zeigen, müssen die Defekte zumindest einem Teil der Sondenkerne Elektronen zur Verfügung stellen. Da über das Defektgleichgewicht $2\text{O}_\text{O}^\times \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4e' + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ Elektronen durch Sauerstoffleerstellen zur Verfügung gestellt werden, bieten sich benachbarte Sauerstoffleerstellen als mögliche Interpretation an. Der Vergleich mit Barium-dotierten Spektren, in denen eine sehr große Zahl von Sauerstoffleerstellen stabilisiert wird, zeigt jedoch, daß diese wahrscheinlich deutlich andere Feldgradienten erzeugen (Abschnitt 7.3.4). Da Sauerstoffleerstellen in Leitfähigkeitsmessungen deutlich als Minoritätsladungsträger identifiziert wurden, ist die Annahme von Lanthanleerstellen in der Nähe des Sondenions sinnvoller. Zumindest ein Teil dieser Leerstellen muß aber auch in der Lage sein, dem Sondenion Elektronen zur Verfügung zu stellen, also in einem zweiten Ladungszustand vorliegen. In der Nachbarschaft des Sondenions sind sowohl für Sauerstoffionen als auch für Lanthanionen Positionen möglich, von denen jeweils eine einen symmetrischen und die andere einen asymmetrischen Feldgradienten hervorrufen würde. Die asymmetrische Konfiguration ist in beiden Fällen sechs mal häufiger.

In den Meßspektren tritt zuerst der wahrscheinlichere asymmetrische Feldgradient auf; später wird der Anteil der scheinbar stabileren, symmetrischen Konfiguration

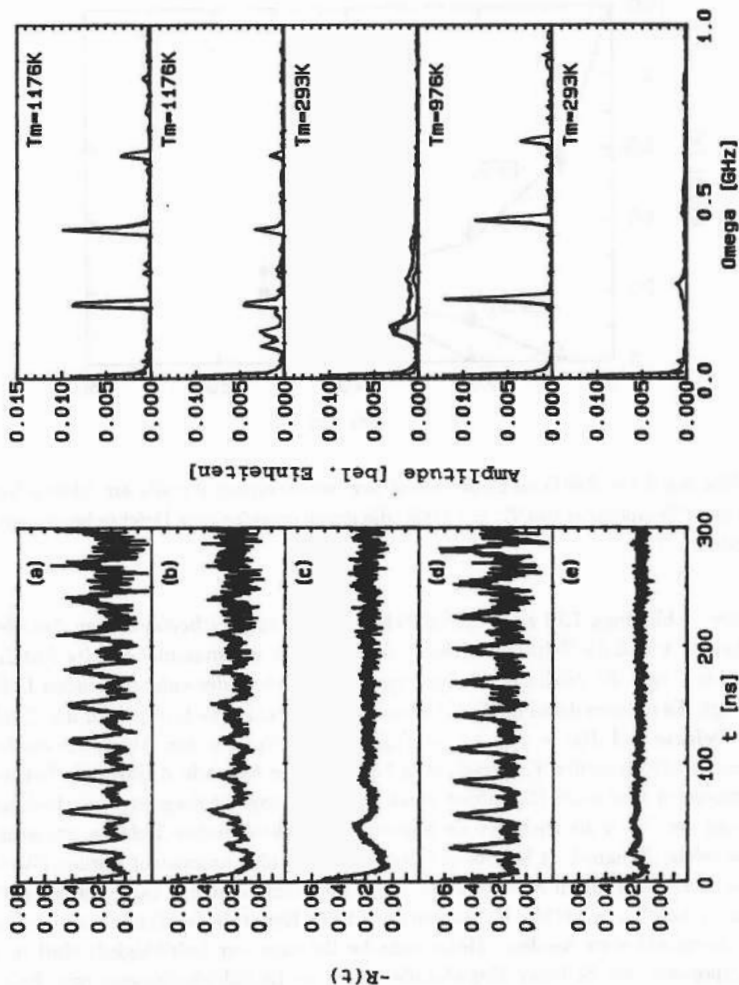


Abbildung 7.15: Eingang von Defekten am ^{111}In in La_2O_3 : a) PAC-Spektrum in La_2O_3 bei $T_m = 1176\text{K}$ nach 8 Stunden, b) Spektrum in La_2O_3 bei $T_m = 1176\text{K}$ nach 56 Stunden, c) nachfolgendes Raumtemperaturspektrum, d) Spektrum bei $T_m = 976\text{K}$ nach einem weiteren Ausheilen für 2 Stunden $10'$ bei $T_a = 1430\text{K}$, e) nachfolgendes Raumtemperaturspektrum.

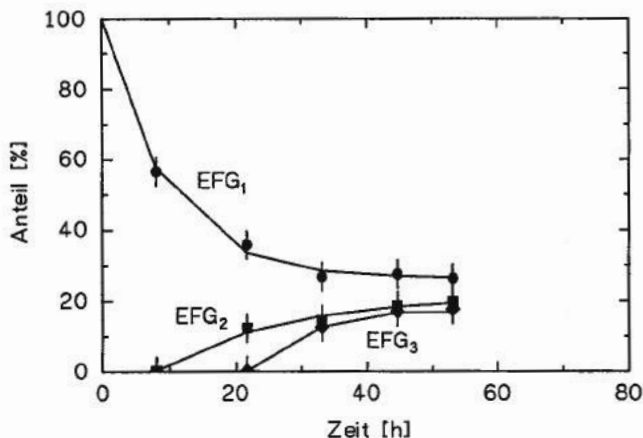


Abbildung 7.16: Zeitliche Entwicklung der beobachteten Anteile am Meßspektrum bei einer Temperatur von $T_m = 1176\text{K}$, die durch eingefangene Defekte hervorgerufen werden.

größer. Abbildung 7.16 zeigt die zeitliche Entwicklung der beobachteten Anteile. In Tabelle 7.4 sind die Zeitkonstanten τ_E des Einfangs, der maximal erzielte Anteil des Defekts f und die zeitliche Verzögerung des Auftretens des entsprechenden Defekts gezeigt. Es wurden dabei die Funktionen $f(t) = f \cdot \exp(-(t-t_0)/\tau_E)$ für den Einfang der Defekte und $f(t) = f_{fin} + (1 - f_{fin}) \cdot \exp(-t/\tau_E)$ für den Abfall des beobachteten substitutionellen Feldgradienten benutzt. Die fehlende Anisotropie bei hoher Temperatur wird einer Dämpfung durch die Bewegung der eingefangenen Ladungen, sowohl der Ionen als auch der sie begleitenden elektronischen Defekte, zugeordnet. Eine solche Dynamik ist bereits in Seltenen-Erd-Oxiden untersucht worden [Wan93]. Eine Dämpfung durch Nachwirkungen des Elektroneneinfangs kann bei einer Temperatur von $T_m = 1176\text{K}$, insbesondere mit der Kenntnis der Daten aus Abschnitt 7.2, ausgeschlossen werden. Hohe ionische Beiträge zur Leitfähigkeit sind in den Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle auch aus Leitfähigkeitsmessungen bekannt [Rud59, Nod59, Sub70, Wil75, Nor92].

Um zu testen, wie stabil die Bindung dieser Defekte an das ^{111}In -Ion ist, wurde die Probe anschließend bei einer Temperatur von $T_a = 1430\text{K}$ für die Zeit von $t_a = 2\text{h}$ ausgeheilt. Da die Probe in diesem Stadium des Meßzyklus bereits zwei Tage bei unveränderten Meßbedingungen zur Messung eines PAC-Spektrums mit genügend guter Statistik gehalten werden müßte, konnte ein ungestörtes Spektrum bei $T_m = 1176\text{K}$ nicht verifiziert werden. Da andererseits ionische Defekte bei niedrigerer Temperatur

	ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	τ_E [h]	f [%]	t_0 [h]
EFG ₁	222(1)	0.00(1)	0.4(3)	9(2)	26(3)	0
EFG _{i2}	78(4)	0.9(1)	6(2)	18(16)	21(6)	8(4)
EFG _{i3}	100(4)	0.0(1)	5(2)	10(10)	19(6)	21(2)

Tabelle 7.4: Hyperfeinparameter und Einfangraten der Defekte.

deutlich weniger mobil sind, wurde die Meßtemperatur $T_m = 976\text{K}$ gewählt, um das Verbleiben der ionischen Defekte am ^{111}In nach dem Ausheilschritt bei $T_a = 1430\text{K}$ zu testen. Das Spektrum (d) in Abbildung 7.15 zeigt einen einzelnen wohldefinierten Feldgradienten ohne Beiträge von Defekten, also einen sicheren Aufbruch der Defektbindung an das ^{111}In . In einer zweiten Meßserie, in der die Temperaturabhängigkeit des dominierenden EFG₁ (siehe Abbildung 7.4) gemessen wurde, konnte gezeigt werden, daß die Defekte auch bei einer Temperatur von $T_m = 1276\text{K}$ am Sondenion verbleiben. Die Bindung wird somit bei einer Temperatur von ca. $1350(80)\text{K}$ aufgebrochen, was einer Bindungsenergie des Defekts an das ^{111}In -Ion von

$$E_b = 0.12(1)\text{eV}$$

entspricht. Das anschließend gemessene Raumtemperaturspektrum bei Luftdruck (wie auch Spektrum (c) in Abb. 7.15 in geschlossenem Gefäß) zeigt wieder das völlige Verschwinden der Anisotropie des reinen defektfreien La_2O_3 .

7.3.2 Feldgradienten bei Dotierung von La_2O_3

Die Hyperfeinparameter der fünf beobachteten Feldgradienten sind in Tabelle 7.5 für einige Temperaturen angegeben.

Die Feldgradienten EFG₁ und EFG₂ sind beides Feldgradienten, die dem Feldgradienten auf dem substitutionellen Gitterplatz in reinem Lanthanoxid sehr ähneln. EFG₁ tritt in Spektren mit geringer Cer-Konzentration mit einer leichten Asymmetrie ($\eta \leq 0.05$) auf, hat aber die identische Kopplungskonstante und Temperaturabhängigkeit wie EFG₁ in reinem La_2O_3 . EFG₂ ist stets etwas kleiner und hat in Spektren mit niedrigem Cer-Gehalt eine etwas größere Asymmetrie ($\eta < 0.1$). Abbildung 7.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten von EFG₂ im Vergleich mit EFG₁. Die Verteilungsbreite ist in allen Spektren mit relativ hoher Cer-Konzentration klein ($\leq 4\text{MHz}$). In den Proben mit nur geringen oder gar keinen Zugaben von Cer tritt EFG₁ (und EFG₂) nur bei hohen Temperaturen auf. Die Verteilungsbreite ist deutlich größer und die Kopplungskonstante kleiner.

	Temperaturbereich [K]	T_m [K]	ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	ω_1 [MHz]	ω_2 [MHz]
EFG ₁	12 – 900	293	279(1)	0.01(1)	2(2)	263(1)	526(2)
EFG ₂	12 – 900	293	255(1)	0.02(2)	2(2)	240(1)	481(2)
EFG ₃	12 – 600	293	198(3)	0.78(1)	8(4)	283(4)	341(5)
EFG ₄	400 – 900	673	166(5)	0.16(1)	8(4)	161(5)	311(9)
EFG ₅	(200 – 490)	426	185(5)	0.02(2)	4(3)	174(5)	350(9)

Tabelle 7.5: Hyperfeinparameter der in den dotierten Proben nachgewiesenen Feldgradienten bei den angegebenen Temperaturen. Der Temperaturbereich ihres Auftretens ist mit aufgeführt. Um ein Auffinden der Feldgradienten in den Spektren zu erleichtern, sind die ungefähren Werte der Meßfrequenzen ω_1 und ω_2 ebenfalls enthalten.

Der nächste Feldgradient, der zumindest bei einigen Dotierungen bei allen Temperaturen gefunden wurde, ist EFG₃. Er ist stark asymmetrisch. Abbildung 7.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Tensorkomponenten.

Der Feldgradient EFG₄ tritt nur bei hohen Temperaturen in Proben mit überwiegender Bariumdotierung auf. Sein Auftreten ist reversibel mit der Temperatur. Die

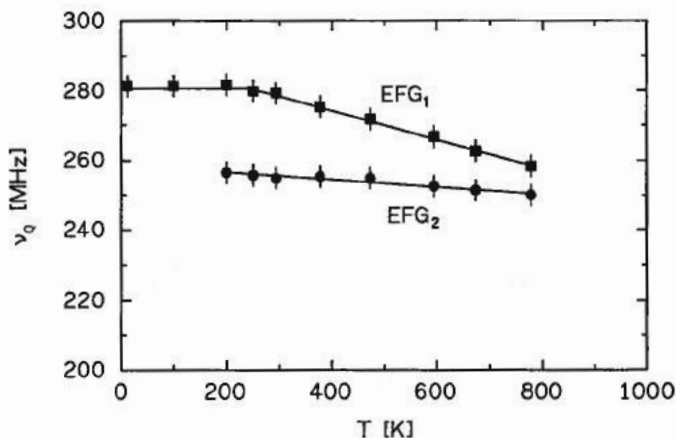


Abbildung 7.17: Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten von EFG₂ im Vergleich mit EFG₁. EFG₂ tritt in Verbindung mit Cerionen auf und hat stets Asymmetrie $\eta < 0.1$.

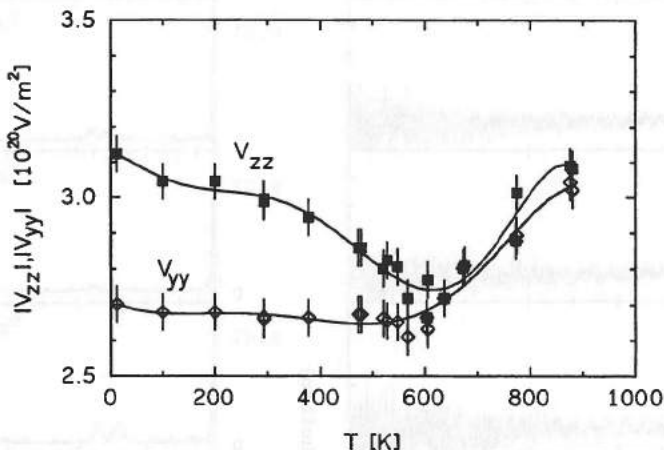


Abbildung 7.18: Temperaturabhängigkeit der Tensorkomponenten von EFG₃. Dieser Feldgradient tritt in Verbindung mit Bariumionen auf. Der berücksichtigte Sternheimerfaktor ist $(1 - \gamma = 32.95)$.

Kopplungskonstante steigt leicht von $\nu_Q = 160(3)$ MHz bei einer Meßtemperatur von $T_m = 426$ K auf $\nu_Q = 169(3)$ MHz bei $T_m = 770$ K. Der Asymmetrieparameter war $\eta = 0.14(3)$. Dieser Feldgradient zeigte stets eine relativ große Verteilungsbreite.

Feldgradient EFG₅ tritt nur in wenigen Spektren mit überwiegender Bariumdotierung auf. Er ist symmetrisch mit kleiner Verteilungsbreite. Es war keine Temperaturabhängigkeit dieses Feldgradienten erkennbar, da er nur in einem kleinen Temperaturintervall beobachtet wurde. Er tritt stets nach schneller Abkühlung der Proben von hohen Temperaturen auf. Abbildung 7.23 (7) zeigt bei Raumtemperatur deutlich den Feldgradienten EFG₅. Die Spektren der Meßserie sind in der Reihenfolge der Nummern aufgenommen worden. Nach der Messung bei 774K ist die Probe schnell auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in den Kryostaten eingebaut worden. EFG₅ kann somit eventuell als eingefrorener Rest des EFG₄ bei hohen Temperaturen angesehen werden.

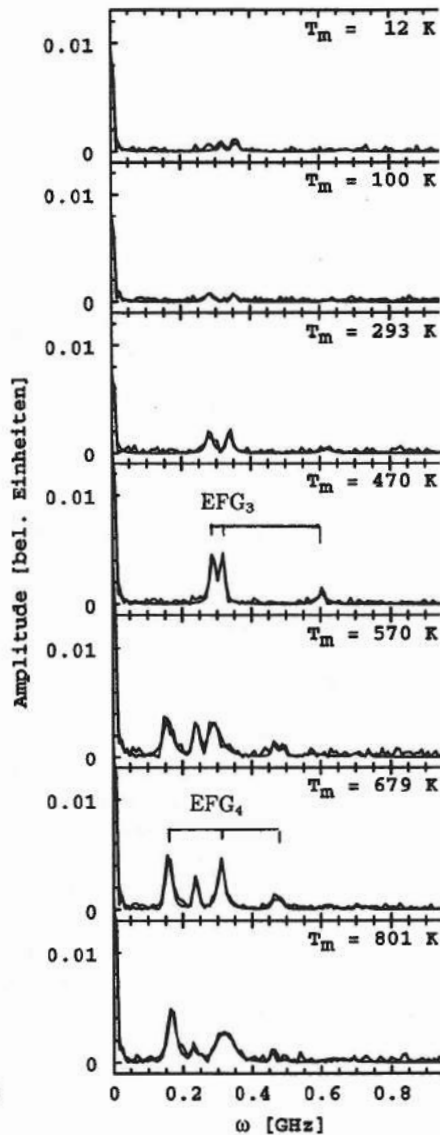
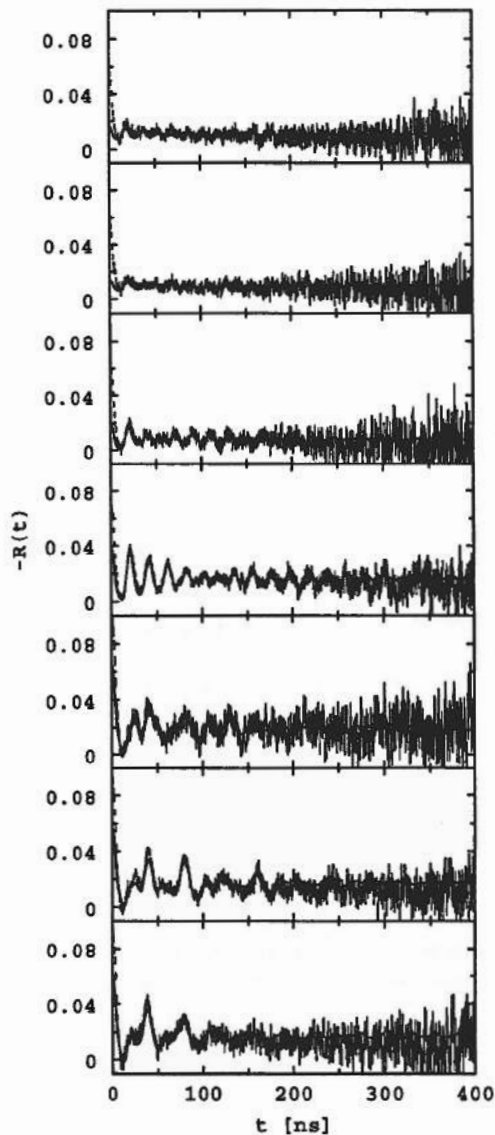


Abbildung 7.19: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Mg (+0.18(5)\% F}$

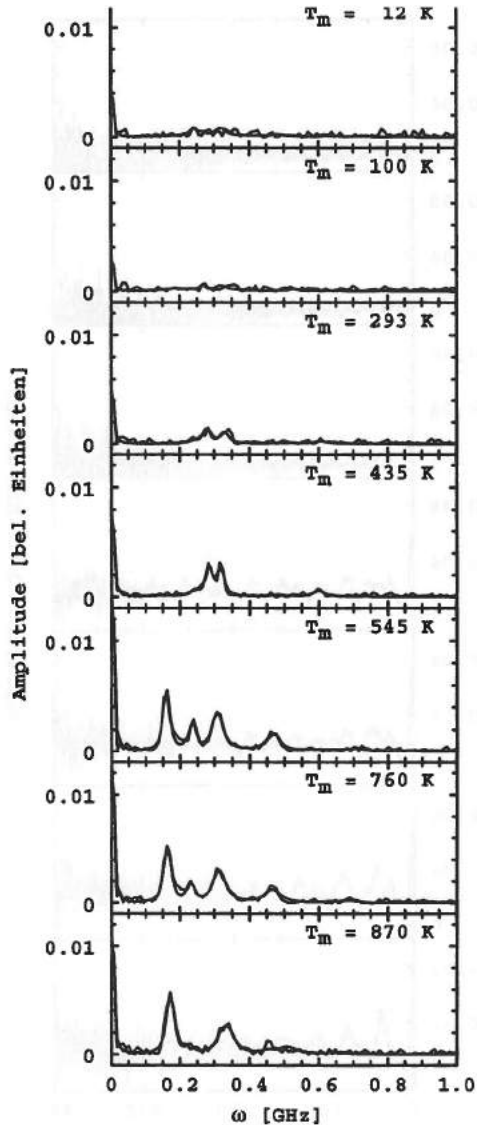
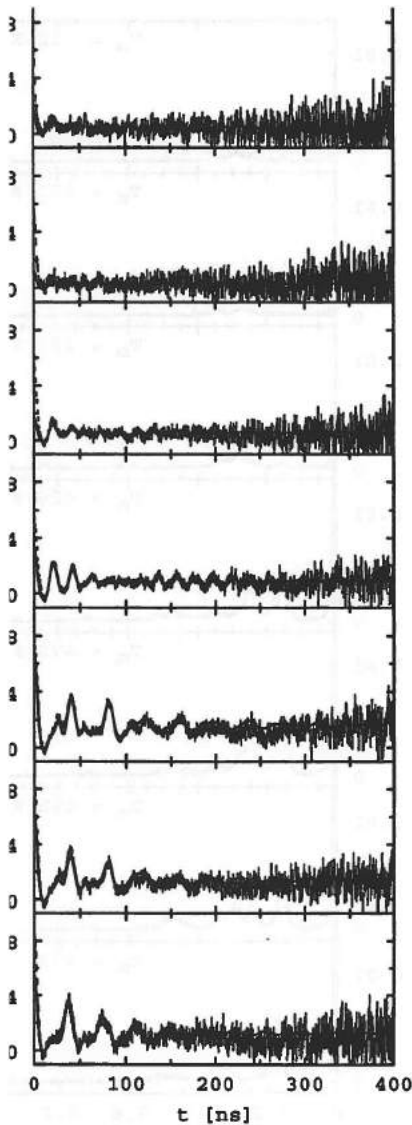


Abbildung 7.20: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Mg (+0.18(5)\% Ba)}$.

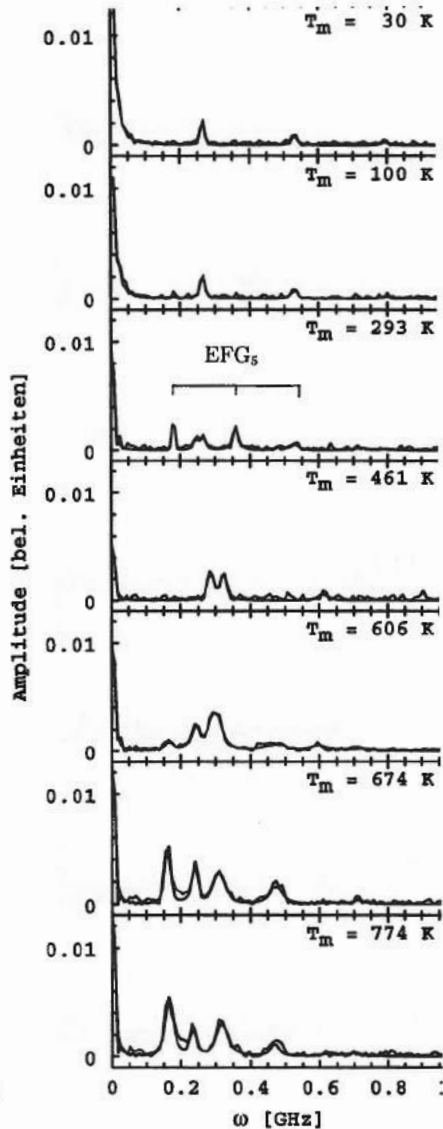
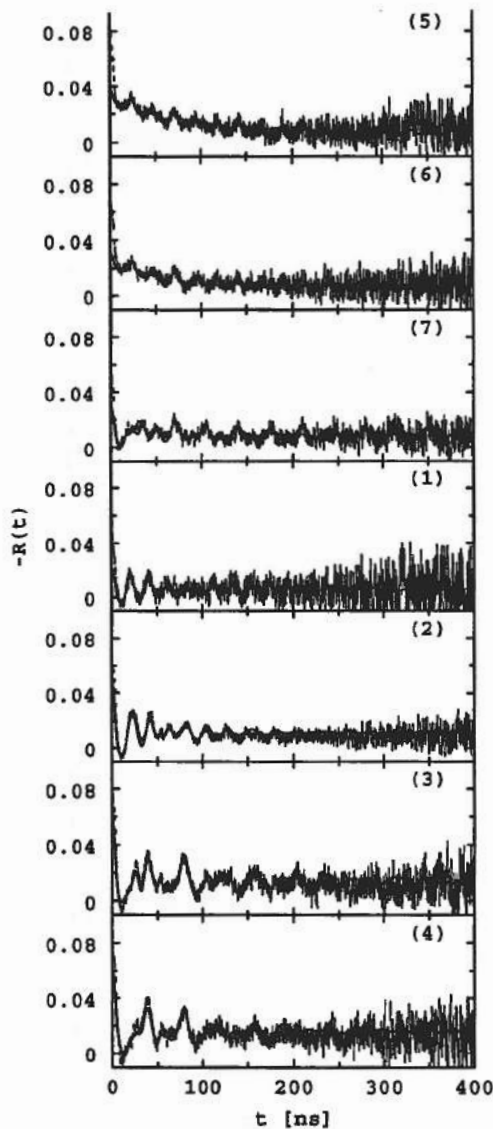


Abbildung 7.23: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 0.01\% \text{ Ce}$ (+0.18(5)% Ba). Die Spektren sind in der Reihenfolge der Nummern gemessen worden.

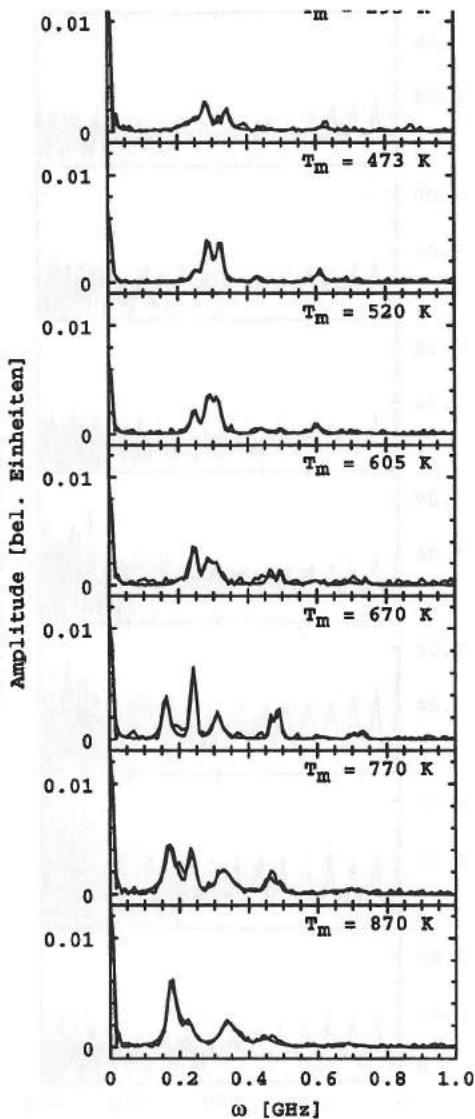
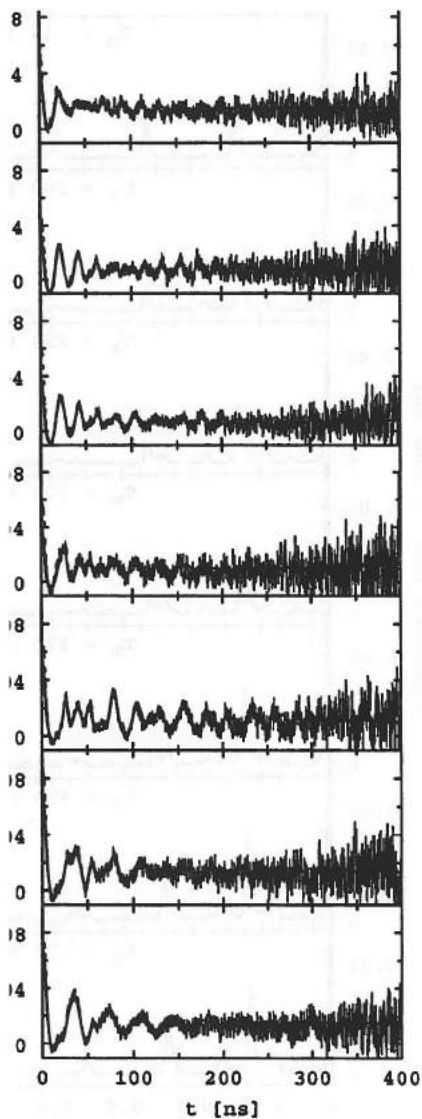


Abbildung 7.24: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{ Ce (+0.18(5)\% Ba)}$.

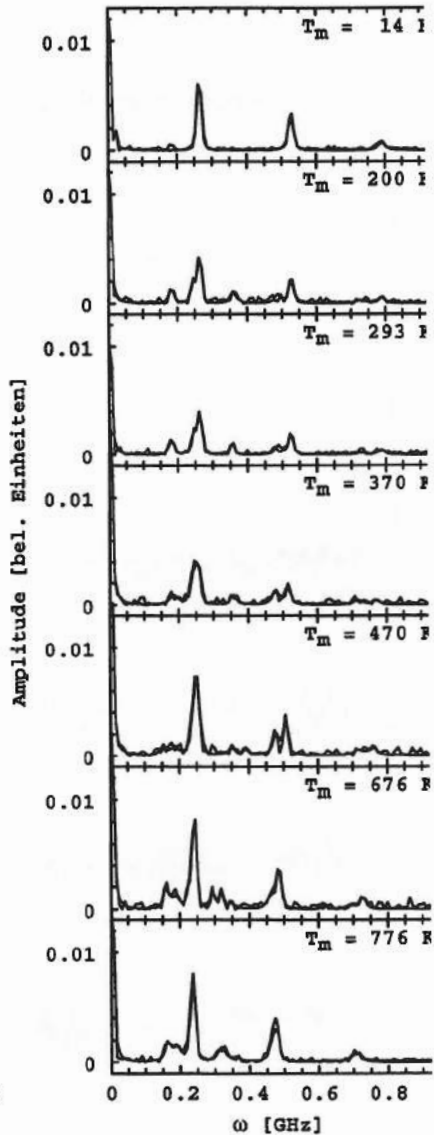
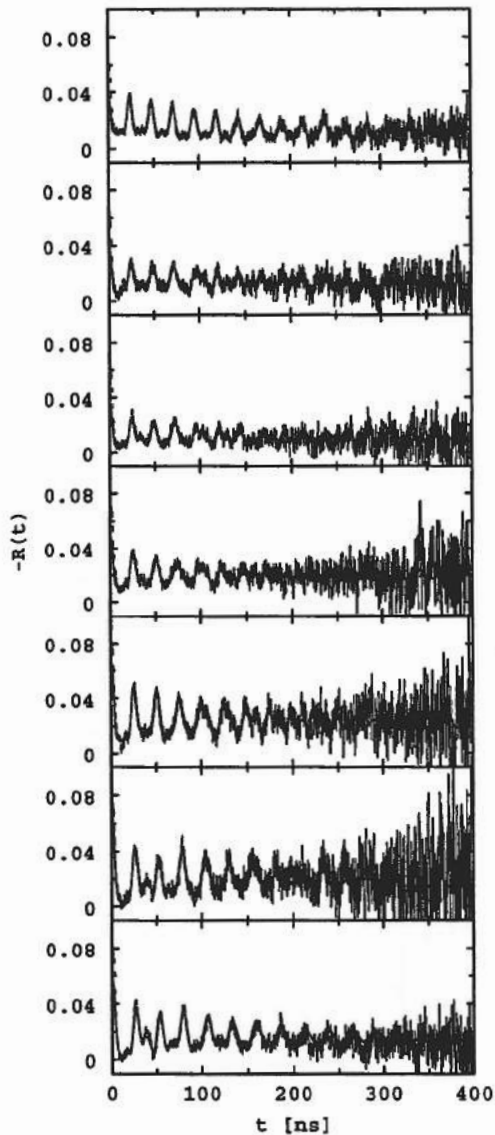


Abbildung 7.25: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 0.2\% \text{ Ce (+0.18(5)\% F)}$

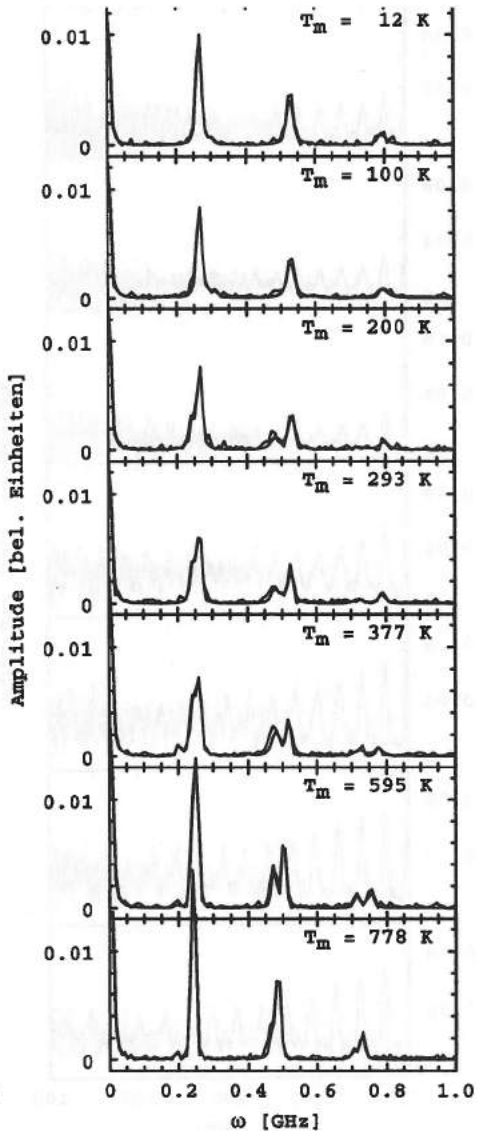
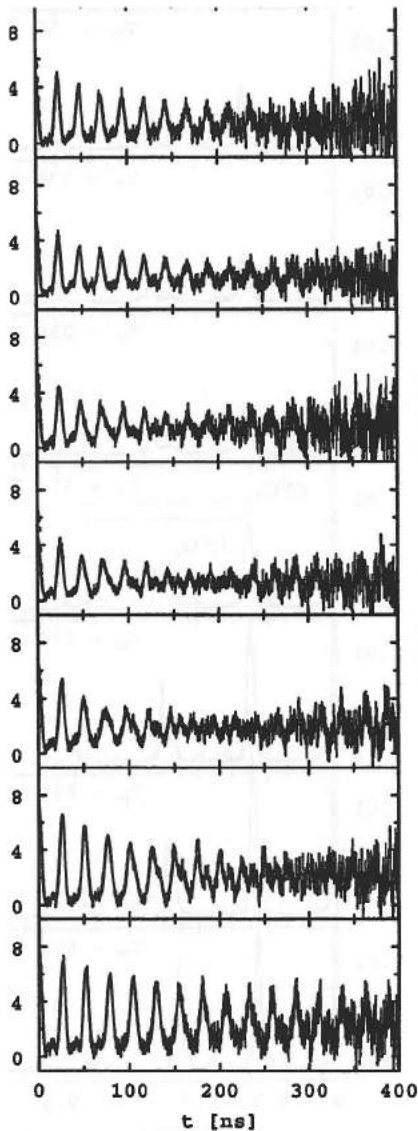


Abbildung 7.26: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 0.35\% \text{ Ce} (+0.18(5)\% \text{ Ba})$.

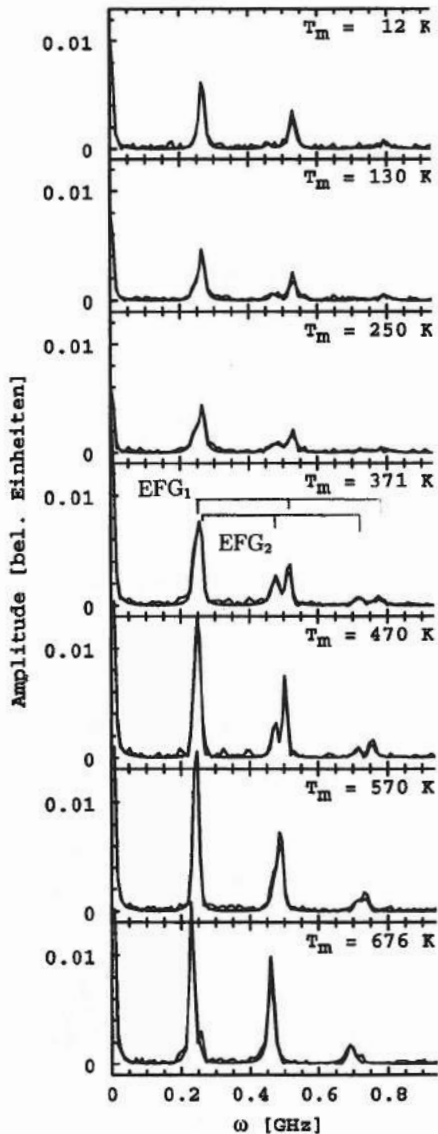
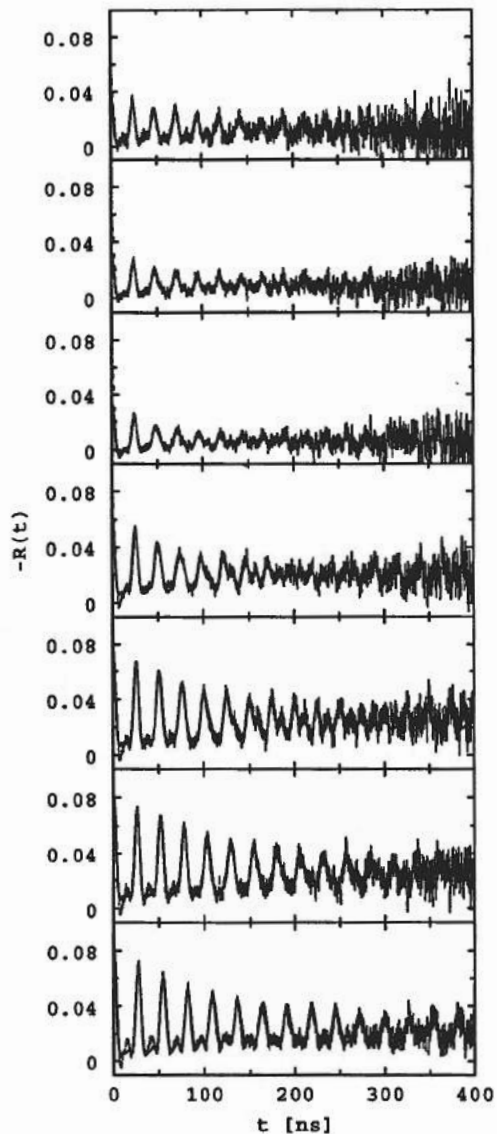


Abbildung 7.27: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ Ce (+0.18(5)\% F}$

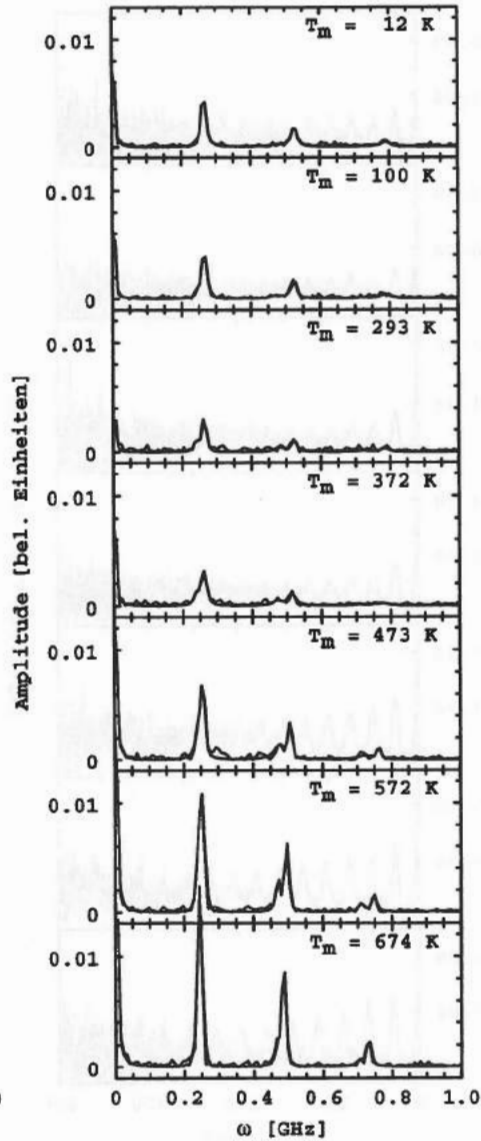
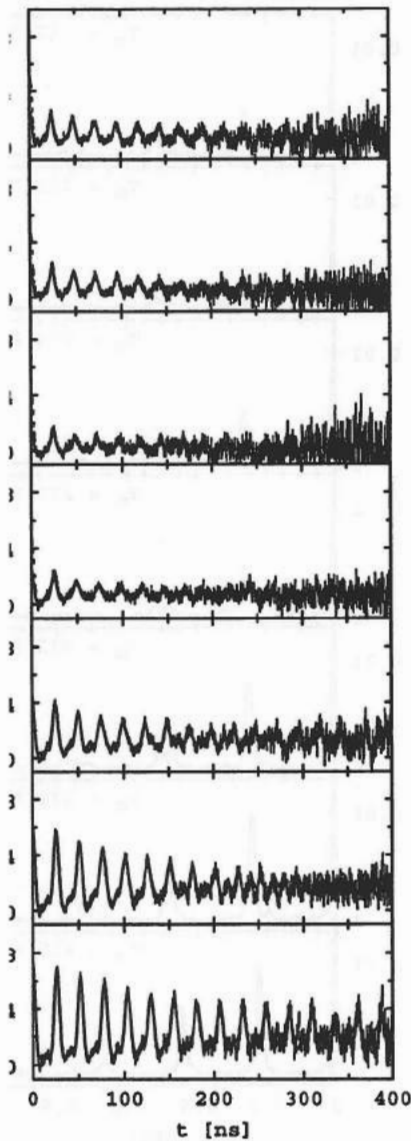


Abbildung 7.28: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Ce} (+0.18(5)\% \text{ Ba})$.

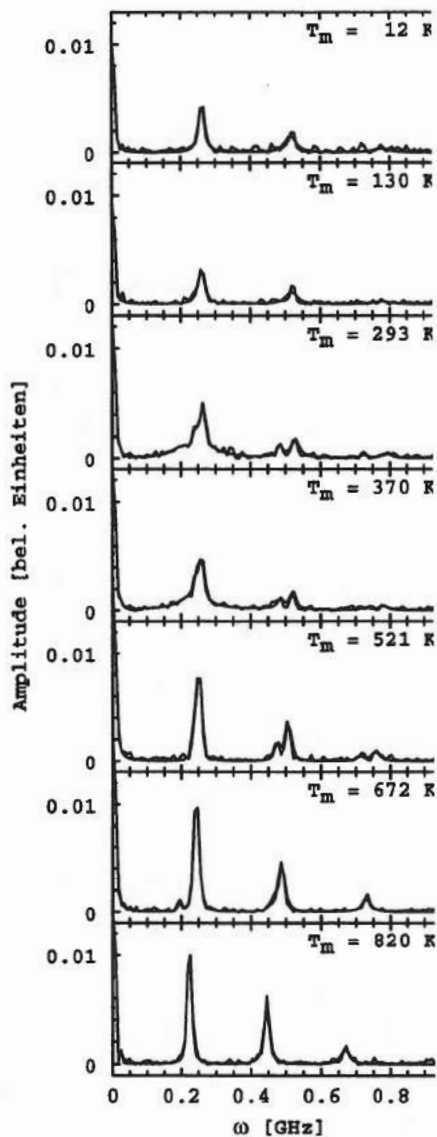
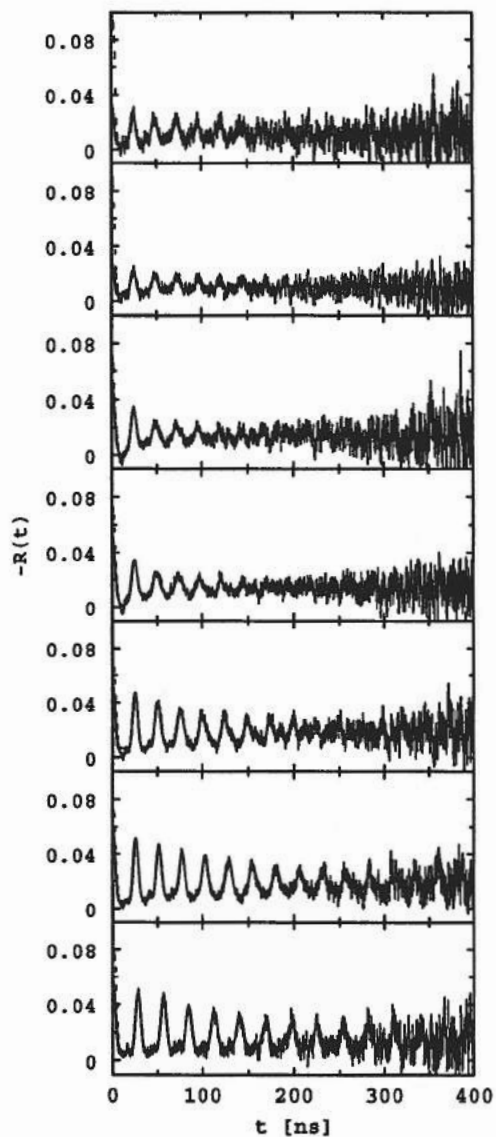


Abbildung 7.29: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ce} (+0.18(5)\% \text{Ba})$.

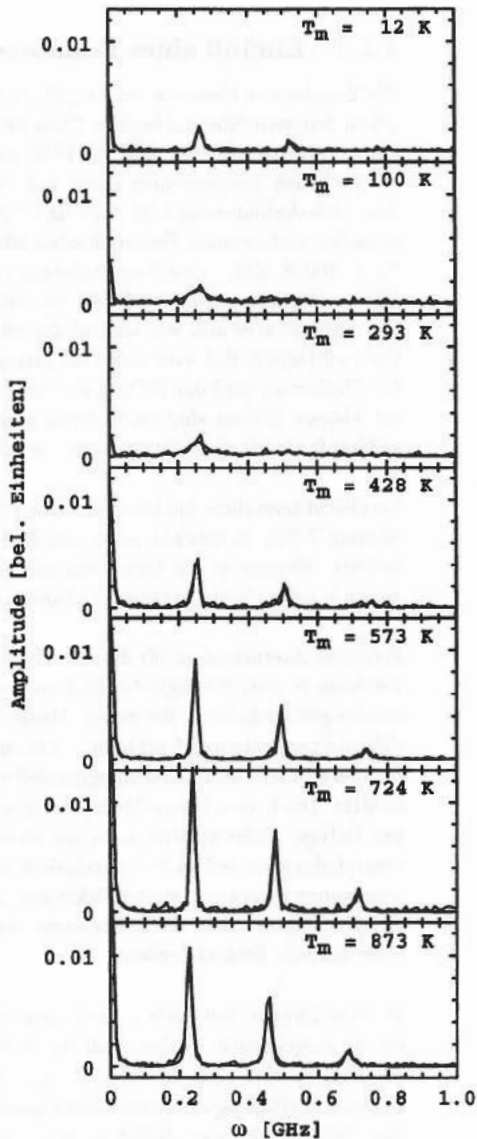
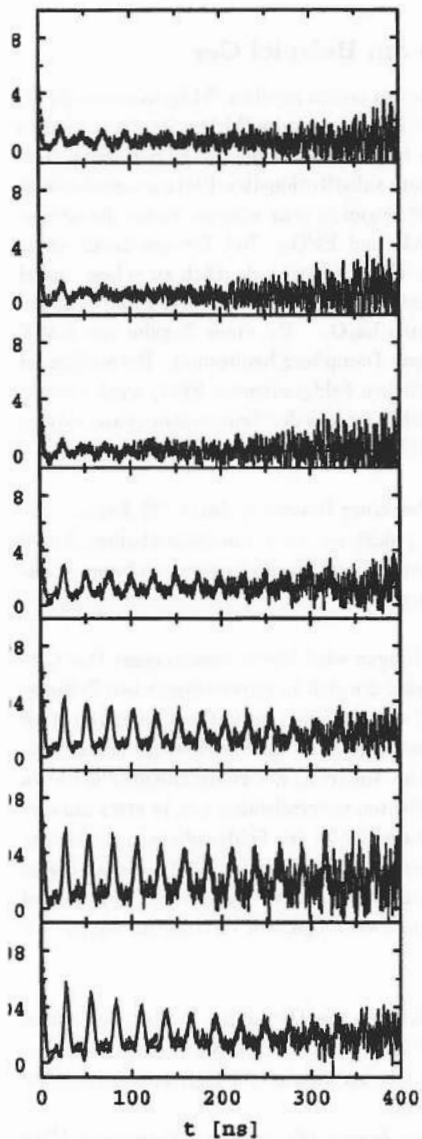


Abbildung 7.30: Temperaturabhängige Spektren in $\text{La}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Zr} (+0.18(5)\% \text{ Ba})$.

7.3.3 Einfluß eines Donators am Beispiel Cer

Die Zugabe von Cerionen zum La_2O_3 führt zu einem zweiten Feldgradienten EFG_2 neben dem rein substitutionellen Platz EFG_1 . Dieser zweite Feldgradient ist in einem Temperaturbereich von 200K bis 770K zu beobachten, wobei die Hyperfeinparameter bei hohen Temperaturen kaum mehr vom substitutionellen Platz unterscheidbar sind. Die Abbildungen 7.26, 7.27 und 7.28 zeigen in sehr schöner Weise die nebeneinander vorliegenden Feldgradienten EFG_1 und EFG_2 . Bei Temperaturen unter $T_m = 600$ K sind beide Feldgradienten in allen Spektren deutlich zu sehen, wobei EFG_2 unterhalb von $T_m = 200$ K verschwindet. Es tritt *keine* massive Dämpfung um Raumtemperatur auf, wie im Fall des reinen La_2O_3 . Bei einer Zugabe von 0.35% Cer (+0.18(5)% Ba) wird dabei die geringste Dämpfung beobachtet. Bei steigender Cer-Dotierung wird der Beitrag des zusätzlichen Feldgradienten EFG_2 wieder merklich kleiner. Ebenso sind die Spektren unabhängig von der Temperatur etwas stärker gedämpft als bei einer Zugabe von nur 0.35% Cer.

Vergleicht man diese Spektren mit denen bei einer Dotierung durch 1% Zirkon (Abbildung 7.30), so erkennt man, daß EFG_2 dort nur in vernachlässigbarem Anteil auftritt. Ebenso ist die Dämpfung dort deutlich größer als in vergleichbaren Spektren mit einer einprozentigen Cer-Dotierung (Abbildung 7.28).

Folgende Interpretation für diese Beobachtungen wird hier vorgeschlagen: Das Cer-Ion kann in zwei Wertigkeitsstufen vorliegen, die sich in unterschiedlichen Feldgradientengrößen äußern. Bei einem Abstand der Kationen im Gitter von etwa 0.4nm (385 pm zum nächsten Nachbarn, 3-fach, und 394 pm zu einem weiteren Nachbarn, 3-fach) ergibt sich im Punktladungsmodell eine Änderung des Feldgradienten um etwa 30MHz. Die beiden beobachteten Feldgradienten unterscheiden sich in etwa um diesen Betrag. Offensichtlich kann die absolute Größe des Feldgradienten durch das Punktladungsmodell nicht reproduziert werden (siehe Kapitel 7.2.2). Es wird also angenommen, daß sich an der elektronischen Struktur des Gitters wenig durch einen Cer-Nachbarn ändert. Jedoch erzeugen seine zwei möglichen Wertigkeiten leicht unterschiedliche Feldgradienten.

Da eine Zugabe von Zirkon nicht ausreicht, um die Dämpfung zu beheben, kann davon ausgegangen werden, daß die Verfügbarkeit der Elektronen am Sondenort nicht durch eine einfache Zugabe von Elektronen an das Wirtsgitter erhöht wird. Folgende Erklärung erscheint hierfür sinnvoll:

Ein Teil der Cerionen bildet aufgrund der Ionengröße mit dem Sondenion ^{111}In während des Ausheilens der Strahlenschäden Fremdatompaare. Das Cerion tritt dann bei verschiedenen Meßtemperaturen thermisch aktiviert in zwei Wertigkeiten auf. Unterhalb von 200K existiert das Cerion nur dreiwertig, entsprechend der Wer-

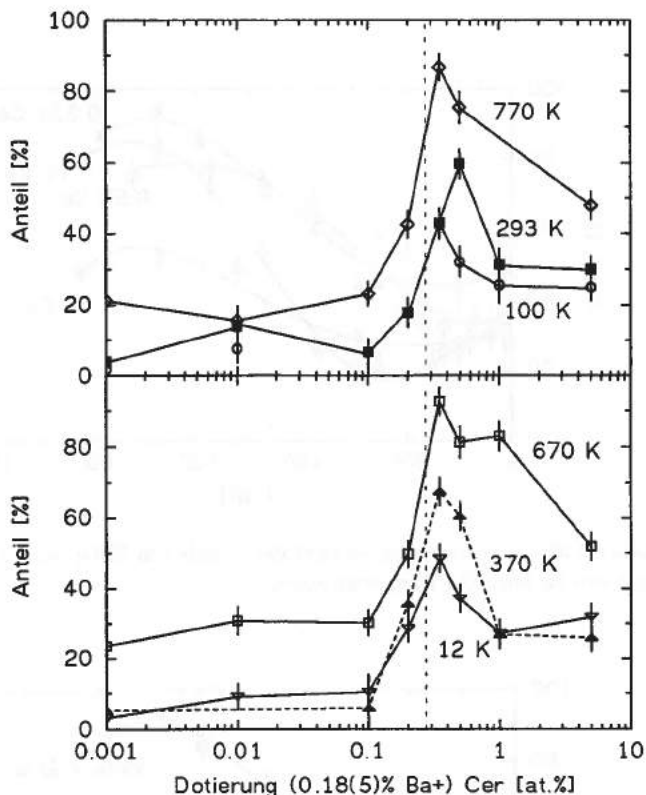


Abbildung 7.31: Dotierungsabhängigkeit der Summe der Anteile von EFG₁ und EFG₂ an den Meßspektren.

tigkeit der Gitterstruktur. Bei höheren Temperaturen wird das Cerion dann auch vierwertig am Sondenion beobachtet. Die Störstellenniveaus, die durch das Cerion erzeugt werden, sind genügend nah am Leitungsband, um eine Verfügbarkeit der Elektronen am Sondenort bei ungefähr Raumtemperatur zu ermöglichen. Bei nur kleinen Zugaben von Cer liegt dieses Störniveau auch bei tiefen Temperaturen noch in so großer Anzahl in erreichbaren Abständen zum Sondenion vor, daß eine geringere Dämpfung als im reinen Lanthanoxid auch für den substitutionellen EFG₁ beobachtet wird. Der Transportprozess ist dann wahrscheinlich wieder ein Tunnelprozess über weitere Distanzen. Bei höheren Zugaben von Cer nimmt dieses Ion dann mehr und mehr an der Strukturgebung teil, zum Beispiel durch eine leichte

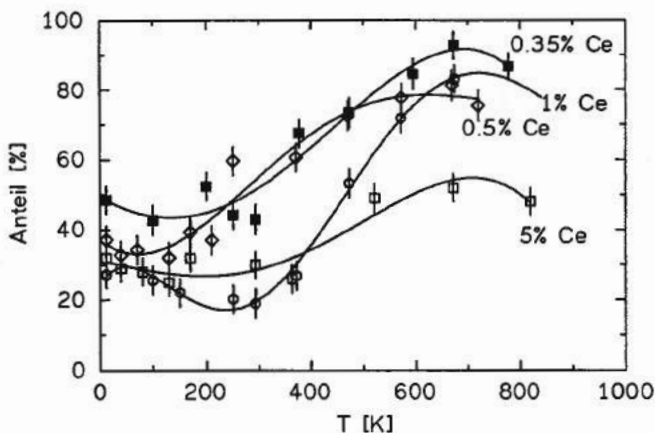


Abbildung 7.32: Temperaturabhängigkeit der Anteile von EFG₁ und EFG₂ an den Meßspektren für hohe Cer-Konzentrationen.

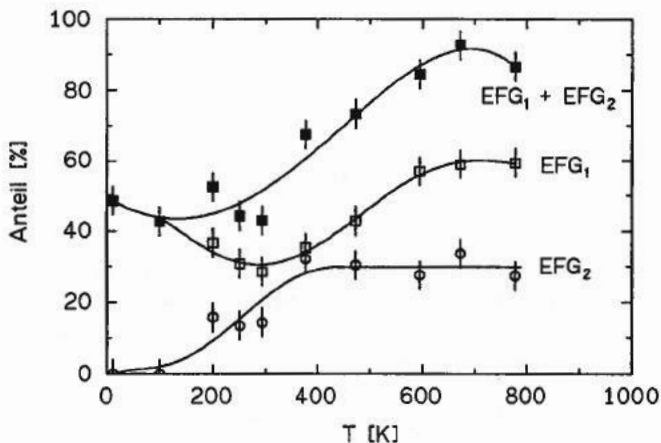


Abbildung 7.33: Vergleich der nachgewiesenen Anteile für EFG₁ und EFG₂ in der Probe mit 0.35% Cer-Dotierung.

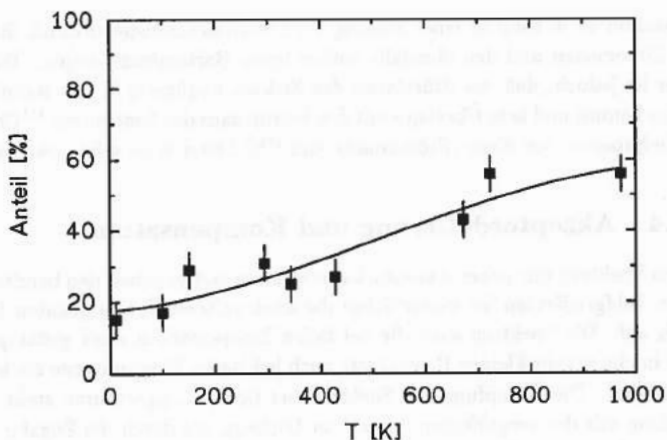


Abbildung 7.34: Temperaturabhängigkeit des beobachteten Anteils von EFG₁ in einer mit 1%Zr dotierten Probe.

Gitterkonstanten, und tritt so immer seltener in der Wertigkeitsstufe 4 auf. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit der Paarbildung mit dem Indium ab, eventuell, weil die Cerionen selbst Cer-Nachbarn bekommen und deren f -Elektronen untereinander gemeinsame Zustände ausbilden. EFG₂ wird seltener beobachtet, EFG₁ erhält eine etwas größere statische Verteilungsbreite, und die Dämpfung bei tiefen Temperaturen nimmt wieder zu.

Wie groß der Anteil der Paare an den beobachteten Spektren ist, läßt sich nicht genau angeben. Er ist jedoch mindestens so groß wie der Anteil des EFG₂. Da in reinem La₂O₃ die Spektren um Raumtemperatur vollständig gedämpft sind und damit die Elektronenverfügbarkeit sehr klein ist, kann angenommen werden, daß bei der Dotierung mit 0.35% Cer *jeder* Cer-Nachbar umgeladen wird. Eine derartige Umladung wird auch im Fall des reinen Nd₂O₃ beobachtet [Lup93]. Die Elektronen aus den Störniveaus der entfernter gelegenen Cerionen müssen in diesem Fall die anderen ¹¹¹Cd-Ionen erreichen können, da auch der substitutionelle Gitterplatz mit deutlichem Anteil beobachtet wird.

Die Zugabe von Zirkon liefert dem Sondenion ¹¹¹Cd keine zusätzlichen Elektronen. Die Störniveaus des Zr⁴⁺ müssen viel tiefer in der Bandlücke liegen als die des Ce⁴⁺. Die Diffusion der Zirkonionen während des Ausheilens der Strahlenschäden zum ¹¹¹In hin ist wegen der Ionenradien sehr unwahrscheinlich. Daß bei tiefen Temperaturen eine deutlich kleinere Amplitude der Spektren als im Fall des reinen La₂O₃

beobachtet wird, kann an einer Störung des Elektronentransports durch Streuung an den Zirkonionen und den ebenfalls vorhandenen Bariumionen liegen. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß das Störniveau des Zirkons ungünstig in der Bandlücke zum Liegen kommt und kein Überlapp mit den Störniveaus des Sondenions ^{111}Cd entsteht. Tunnelprozesse von diesen Störniveaus zum ^{111}Cd sind dann sehr unwahrscheinlich.

7.3.4 Akzeptordotierung und Kompensation

In den Spektren mit hoher Akzeptorkonzentration treten neben den bereits beschriebenen Feldgradienten im wesentlichen die zwei weiteren Feldgradienten EFG₃ und EFG₄ auf. Die Spektren sind alle bei tiefen Temperaturen stark gedämpft. EFG₃ kann in einem sehr kleinen Prozentsatz auch bei tiefen Temperaturen noch beobachtet werden. Die Dämpfung der Spektren bei tiefen Temperaturen steht in vollem Einklang mit der vergrößerten Anzahl an Löchern, die durch die Zugabe von zweiwertigen Ionen stabilisiert werden (siehe Abschnitt 7.1.2). Diese erhöhte Anzahl an Löchern erlaubt keinen langreichweitigen Ladungstransport von Elektronen, da diese vorher von einem Loch eingefangen werden. Da die Defekte, die zu EFG₃ und EFG₄ führen, auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden, befinden sich keine verfügbaren Elektronen in deren Nähe. Die Feldgradienten EFG₁ (und EFG₂) werden bei tiefen Temperaturen ebenfalls nicht beobachtet.

Prinzipiell sind zwei unterschiedliche Nahumgebungen als Ursache für die beobachteten Feldgradienten denkbar. Die erste geht davon aus, daß für beide beobachteten Feldgradienten EFG₃ und EFG₄ ein Bariumion in nächster Nachbarschaft zum Sondenion lokalisiert ist. In der zweiten Interpretation nimmt man demgegenüber an, daß am ^{111}Cd nur Sauerstoff Leerstellen beobachtet werden.

a) Für den Fall, daß sich *lediglich Bariumionen* bei mittleren Temperaturen in nächster Nachbarschaft zum Sondenion befinden, erkennt man, daß solch ein Bariumion einen deutlich anderen Einfluß auf die Elektronenstruktur des Festkörpers haben muß als Cer. Bei der Zugabe von Cer hatte sich gezeigt, daß auch für das vierwertige Cer der Feldgradient am substitutionell eingebauten ^{111}Cd in seiner Größe lediglich leicht modifiziert wurde. EFG₃ hingegen ist ein völlig anderer Feldgradient, dessen hohe Asymmetrie eine starke Deformation der Umgebung des Sondenions belegt. Die sich ergebenden Elektronenstrukturen in der Nähe des Bariumions haben im Gegensatz zu der Dotierung mit Cer keine Ähnlichkeit mehr mit der Elektronenstruktur des reinen La_2O_3 . Bei hohen Temperaturen wird zusätzlich eine Sauerstoff Leerstelle eingefangen. Durch die relativ hohe Mobilität der Ionen bei höheren Temperaturen ergibt sich ein Fluktuationsregime durch die Bewegung der Leerstelle um das Sondenion, wie es in anderen Oxiden schon häufiger beobachtet

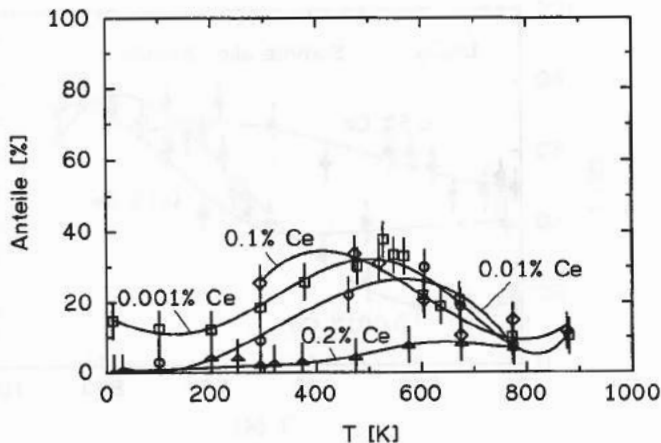


Abbildung 7.35: Temperaturabhängigkeit des Anteils von EFG₃ an Meßspektren aus Proben mit hohem Anteil zweiwertiger Ionen (0.18% Ba) und geringer Cer-Kompensation. Weitere Zugaben von zweiwertigen Ionen ändern die Anteile nicht mehr im Vergleich zur Probe mit 0.001% Cer.

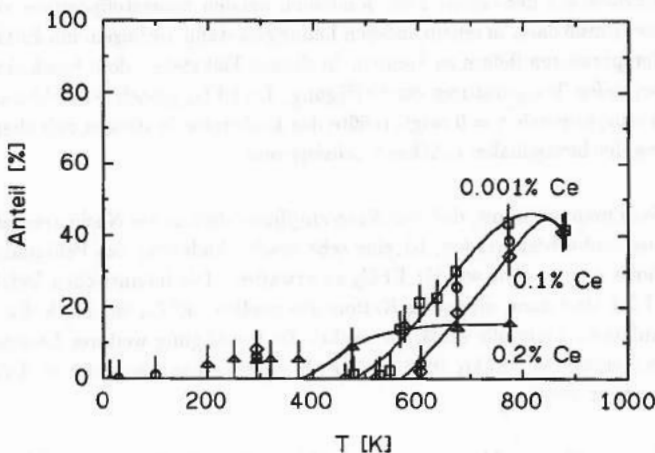


Abbildung 7.36: Wie Abbildung 7.35, jedoch für EFG₄.

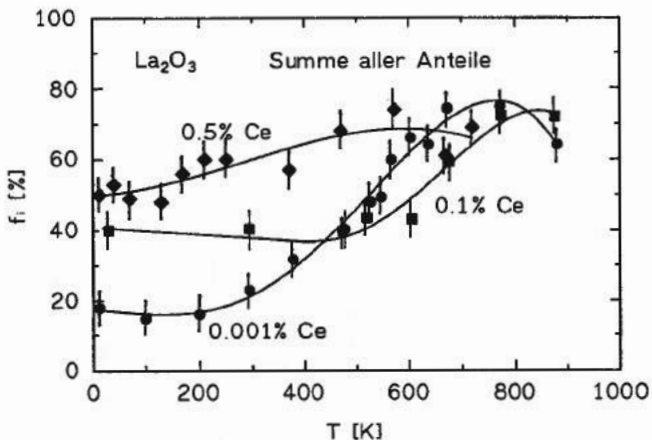


Abbildung 7.37: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit für die Summe der beobachteten Feldgradienten im Kompensationsbereich.

wurde [Eve90, Wan93]. Im Mittel ergibt sich EFG₄ mit deutlich kleinerer Asymmetrie.

Die einzelne auf der relativ zum Sondenion axialen Sauerstoffposition eingefrorene Leerstelle muß dann in einem anderen Ladungszustand vorliegen, um EFG₅ bei tieferen Temperaturen liefern zu können. In diesem Fall stehen dem Sondenion Elektronen bei tiefen Temperaturen zur Verfügung. Da EFG₅ jedoch keine Abweichung von der Axialsymmetrie $\eta = 0$ zeigt, müßte das Bariumion in diesem Fall ebenfalls axial entlang der hexagonalen c -Achse lokalisiert sein.

b) Wenn man annimmt, daß *nur Sauerstoffleerstellen* in der Nachbarschaft des Sondenions beobachtet werden, ist eine sehr starke Änderung des Feldgradienten und eine hohe Asymmetrie wie für EFG₃ zu erwarten. Die intrinsischen Defekte in Kapitel 7.3.1 sind dann eindeutig Kationenleerstellen. EFG₄ ist durch die Bewegung der einfachen Leerstelle erklärbar, wobei die Beteiligung weiterer Leerstellen nicht ausgeschlossen ist. EFG₅ muß wieder als eingefrorene Leerstelle in Axialrichtung interpretiert werden.

Daß bereits kleinste Mengen an zusätzlichem Cer die Temperatur des Auftretens von EFG₄ erhöhen, stützt die erste Interpretation. Die Anzahl von Sauerstoffleerstellen wird durch die Zugabe von Cerionen gesenkt, und sie können thermisch erst bei höheren Temperaturen entstehen. Für dieses erste Szenario spricht auch die be-

sondere Größe des Bariumions (siehe Kapitel 7.1.2), das sich zuerst gerne an das ^{111}In anlagert und dann zusätzlich eine Leerstelle einfängt. Das zweite Szenario wird jedoch durch das Auftreten von EFG_5 gestützt, da eine axiale Anordnung von drei Defekten recht unwahrscheinlich ist. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit einer Sauerstoffleerstelle in der Nachbarschaft des Sondenions von der Cer-Konzentration ist in diesem Fall jedoch schwer zu begründen.

Der substitutionelle Feldgradient EFG_1 tritt mit zunehmender Dotierung mit zweiwertigen Ionen immer seltener auf. Gleichzeitig wird die Temperatur, bei der er zuerst nachgewiesen werden kann, mit steigender Fremdionendotierung zu höheren Werten hin verschoben. Zwei Prozesse beeinflussen dieses Verhalten in gleichem Sinne. Zum einen nimmt die Zahl der Fremdionen zu, sodaß die Anzahl ungestörter substitutioneller Plätze abnimmt. Zum anderen stehen immer weniger Elektronen zur Verfügung, da Löcher in großer Anzahl stabilisiert werden und freiwerdende Elektronen sofort wieder einfangen. Bei hohen Konzentrationen an zweiwertigen Ionen können die Elektronen nur aus immer kleineren Umgebungen des Sondenions stammen. Insbesondere bei hohen Temperaturen scheinen dann Konfigurationen mit Sauerstoffleerstellen immer wahrscheinlicher zu werden.

Der Übergang von Akzeptor- zu Donatordotierung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Feldgradienten, die zu einer Bariumdotierung gehören, deutlich in ihren Anteilen abnehmen. Zusätzlich wird die Temperatur für das Auftreten von EFG_4 zu höheren Werten hin verschoben. Die Feldgradienten EFG_1 und EFG_2 nehmen wieder in ihren Anteilen zu. Bereits bei einer Dotierung mit 0.01% Cer-Ionen ist der Feldgradient EFG_1 bei tiefen Temperaturen wieder sichtbar (Abbildung 7.23). Bei einer Dotierung mit 0.2% Cer sind kaum noch Anteile der Feldgradienten EFG_3 und EFG_4 vorhanden. Bei Raumtemperatur und darunter sind deutlich die Feldgradienten EFG_1 und EFG_2 zu erkennen. Eine Paarbildung des Sondenions mit Cer-Ionen ist wieder sehr wahrscheinlich.

7.3.5 Einflüsse auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs

Die Einflüsse einer Dotierung des hexagonalen Lanthanoxids auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs lassen sich am besten anhand der nachgewiesenen Anteile der einzelnen Feldgradienten zusammenfassen. Die Abbildungen 7.31 bis 7.37 zeigen die beobachteten Anteile in den Spektren noch einmal in einer gemeinsamen Darstellung.

Man erkennt die deutliche Verbesserung der Elektronenverfügbarkeit am Sondenort durch Zugabe von Cer-Ionen. Diese erreicht ihr Maximum bei einer Konzentration

von 0.35% Cer. Für diese Konzentration an Cer-Ionen ist auch der Anteil des beobachteten Feldgradienten EFG_2 am höchsten. Die jeweiligen Anteile bei dieser Konzentration werden in Abbildung 7.33 verglichen. Bei hohen Zugaben von Cer-Ionen geht die Verfügbarkeit der Elektronen am Sondenort wieder zurück. Dies ist auf die Wechselwirkung der Cerionen untereinander zurückgeführt worden (siehe Abschnitt 7.3.3), die einen Teil der zusätzlichen f -Elektronen untereinander binden und damit dem Sondenion indirekt entzieht. Bereits Konzentrationen an Cer-Ionen, die unterhalb der Kompensationsgrenze der Barium-Ionen liegen (0.1% Ce), ermöglichen bei tiefen Temperaturen wieder die Beobachtung des EFG_1 . Ein Teil der Sondenionen befindet sich also in genügender Nähe zu Cer-Ionen, um durch deren überzählige Elektronen erreicht zu werden, ohne daß diese vorher von einem der stabilisierten Löcher annihiliert werden.

Eine hohe Konzentration an zweiwertigen Ionen führt bei tiefen Temperaturen zu einer fast vollständigen Dämpfung der Spektren. Erst oberhalb von Raumtemperatur werden die eingefangenen ionischen Defekte sichtbar. Durch das thermische Gleichgewicht ist für die Sonden dann trotz der hohen Konzentrationen an Elektronenlöchern eine ausreichend große Anzahl an Elektronen verfügbar. In den Proben mit hohen Anteilen an zweiwertigen Ionen wird die Beobachtung auch des substitutionellen Platzes weitgehend unterdrückt.

Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Transportprozessen aus dem Vergleich der temperaturabhängigen Anteile des EFG_1 an den Spektren konnte für kleine Zugaben an Cerionen leider nicht gegenüber den Daten aus reinem La_2O_3 verbessert werden. Alle beobachteten Zunahmen der Anteile von EFG_1 haben temperaturabhängig die gleiche Steigung wie in den Experimenten mit reinem La_2O_3 , aber deutlich größere Fehler. Die niedrigere Elektronenverfügbarkeit bei Zugabe von weiterem Cer über das Maximum bei 0.35% Cer hinaus zeigt aber, daß hier eine Änderung im Transportprozess oder der Art der beteiligten Störstellen einsetzt. Da die Elektronenverfügbarkeit überwiegend bei hohen Temperaturen sinkt, scheint eine erhöhte Streuung der Ladungsträger an den Fremdionen vorzuliegen. Diese streuen aber sowohl Ladungsträger im Leitungsband als auch bei Tunnelprozessen des Variable-Range-Hopping. Eine Unterscheidung zwischen beiden Prozessen bei hohen Temperaturen ist weiterhin schwierig. Andererseits kann die Art der Störstelle durch die erhöhte Cer-Konzentration geändert worden sein. Die als Paare oder größere Einheiten vorliegenden Cerionen erzeugen gemeinsame Orbitale für ihre f -Elektronen, die dann energetisch ganz anders liegen als die Störstelle eines isolierten f -Elektrons. Die Elektronen sind auch in diesem Fall für das ^{111}Cd nicht mehr verfügbar.

Die durch die Lochleitung und Ionenleitung dominierte makroskopische Leitfähigkeit spielt in La_2O_3 keine Rolle für die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs. Diese hängen einzig von der Elektronenverfügbarkeit am Sondenort ab. Das Tunneln von einem nächsten Nachbarn wird nur im Fall von Pärchenbildung des Cer mit dem ^{111}In beobachtet. Hier zeigt sich, daß ein Tunnelprozeß zwischen nächsten Nachbarn in ein leeres Störniveau, wie es im ^{111}Cd vorliegt, nur auftritt, wenn die Elektronenschalen des benachbarten Metallions nicht abgeschlossen sind. Beobachtungen in einer früheren Arbeit an Nd_2O_3 haben gezeigt, daß solch ein Nächster-Nachbar-Tunnelprozeß auch mit einem benachbarten Metallion des Wirtsgitters möglich ist [Lup93, Ahl93]. Das Loch bleibt relativ lange am benachbarten Neodym lokalisiert und verläßt dann mit niedriger Rate das benachbarte Ion. Eine Einsprungsituation zwischen zwei wohldefinierten Feldgradienten ist gegeben (siehe Kapitel 2.2.3).

Mit steigender Anzahl von zusätzlichen Elektronen in der f -Schale der Metallionen des Wirtsgitters findet der Abtransport des Lochs von der Störstelle schneller statt. Rein statische Feldgradienten werden bei allen Temperaturen beobachtet, wie es in Er_2O_3 und Ho_2O_3 der Fall ist (siehe Kapitel 5). Ist jedoch die innere Schale wieder teilweise abgeschlossen (vergleiche EFG₃ im Gd_2O_3 bei einer halbabgeschlossenen Schale, Kapitel 6.3), dann wird ein kleiner Anteil eines durch ein Loch hervorgerufenen EFG's beobachtet.

Ist die Anzahl und Beweglichkeit der intrinsischen Löcher deutlich größer als in den sehr stöchiometrischen Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Ionen, dann kann sich ein Großteil der Löcher in sehr kurzer Zeit vom benachbarten Metallion entfernen. Andererseits wird ein Teil der Nachbarionen thermisch wieder durch intrinsische Löcher umgeladen. Man erhält ein fluktuierendes Regime wie es in Cr_2O_3 beobachtet wurde [Neu95].

Welcher Transportprozeß dem Elektronentransport im La_2O_3 letztendlich zugrundeliegt, konnte auch mit den dotierten Proben nicht eindeutig geklärt werden. Sowohl Störniveaus des Cer-Ions in der Nähe der Leitungsbandkante als auch der langreichweitige Transport von Elektronen durch Tunnelprozesse bei tiefen Temperaturen sind möglich. In beiden Fällen führt die Zugabe von zweiwertigen Ionen in hohen Konzentrationen zu einer Verminderung der Elektronenverfügbarkeit am Sondenort. Ein Experiment, in dem wohldefiniert nur sehr kleine Konzentrationen an zweiwertigen Fremdionen zugeführt werden, könnte hier noch Aufschluß geben. Dafür müßte jedoch die Konzentration aller Fremdionen bekannt sein.

8 Diskussion

Bei den in dieser Arbeit gemessenen elektrischen Feldgradienten müssen zwei wesentliche Erscheinungen unterschieden werden.

Zunächst ist dies die Größe der beobachteten Feldgradienten. Diese ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur in relativ einfacher Weise in allen drei Kristallmodifikationen der Seltenen-Erd-Sesquioxide. In der kubischen Kristallmodifikation ist sowohl die Größe der zwei an substitutionell eingebauten ^{111}Cd -Ionen gemessenen Feldgradienten als auch deren Änderung vollständig mit dem Punktladungsmodell beschreibbar. Dies ist der einfachste Fall, der in einem Isolator auftreten kann. In der monoklinen Kristallphase wird von den drei kristallographisch möglichen Gitterpositionen nur eine substitutionell besetzt. Der Feldgradient an dieser Position kann wiederum relativ gut durch das Punktladungsmodell beschrieben werden. Der lineare Abfall der Tensorkomponenten des Feldgradienten zeigte, daß auch hier die einfache Gitterausdehnung mit kleinen Änderungen der Ionenpositionen und mit Hilfe des Punktladungsmodells die beobachtete Feldgradientenstärke erklären konnte. Es war jedoch kein Rückschluß wie im Fall der kubischen Sesquioxide auf die Ionenpositionen möglich. Trotz der großen Ionenabstände in der hexagonalen Kristallmodifikation schlägt das Punktladungsmodell hier völlig fehl. Zwei mögliche Ursachen können hierfür verantwortlich sein: Einerseits ist es möglich, daß prinzipiell in hexagonalen Gittern die Feldgradienten größer sind als in anderen Kristallklassen. Frühere Beobachtungen haben gezeigt, daß Berechnungen der Feldgradienten in Oxiden mit hexagonaler Kristallstruktur mit dem Punktladungsmodell fehlschlagen [Kes89, Wia93, Neu95]. Jedoch waren in diesen Oxiden immer auch die Ionenabstände klein, sodaß das Auftreten kovalenter Beiträge zum Feldgradienten durch den geringen Ionenabstand erklärt wurde [Wia93]. In der hexagonalen Kristallstruktur der Seltenen-Erd-Sesquioxide ist dies anders. Hier liegen in allen bekannten Oxiden um den Faktor vier größerer Feldgradienten vor als das Punktladungsmodell berechnet (La_2O_3 siehe Kapitel 7.2, Nd_2O_3 [Lup93] und Ce_2O_3 [Gar94]). Auch bei der Interpretation von Strukturuntersuchungen durch Neutronenbeugung in dieser Kristallklasse sind kovalente Beiträge zur Erklärung der Lage der Ionen benötigt worden. Kovalente Bindungen erzeugen aber stets relativ große Elektronendichten in große-

rem Abstand zum jeweiligen Atomrumpf, die sehr leicht zu einer starken Änderung der Feldgradientenstärke am Sondenort führen können. Leider gibt es bisher neben dem Punktladungsmodell kein überzeugendes Modell zur Berechnung von Feldgradienten in Isolatoren, das in der hexagonalen Kristallmodifikation der Seltenen-Erd-Metalle getestet werden könnte. Bei Raumtemperatur tritt ein auffälliger Knick in der Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten in La_2O_3 auf, der in einer vorsichtigen Interpretation auf das Einfrieren dieser kovalenten Bindungen zurückgeführt wird. Es scheint sich nicht um einen stabilen eingefangenen Defekt zu handeln, da der identische Feldgradient von beiden verwendeten PAC-Sonden nachgewiesen wird (siehe Kapitel 7.2). Die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs müssen prinzipiell mit den beiden PAC-Sonden ^{111m}Cd und ^{111}In überprüft werden.

Die zweite wichtige Beobachtung in den Seltenen-Erd-Sesquioxiden ist das Verschwinden der Feldgradienten in La_2O_3 bei gewissen Temperaturen. Dieses Verschwinden des beobachtbaren Feldgradienten ist eindeutig auf die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs zurückgeführt worden. Daß diese Nachwirkungen des Elektroneneinfangs zu einer vollständigen Dämpfung des Spektrums führen, hängt entscheidend davon ab, daß die Wiederherstellung der Atomschale des Sondenions sehr langsam vor sich geht. In Kapitel 2.2 sind die dafür notwendigen Größen der Relaxationsraten hergeleitet worden. Die Sprungraten liegen im Bereich weniger MHz. Folgende Voraussetzungen sind in der Festkörpermatrix zumindest eines Oxides notwendig, um die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs zu beobachten:

a) Die Metallionen des Wirtsgitters müssen abgeschlossene Elektronenschalen in ihrer jeweils auftretenden Wertigkeit haben. In allen Sesquioxiden sind dies die Metalle der Gruppe III im Periodensystem. (Für $^{181}\text{Hafnium}^{4+}$ in HfO_2 sowie in CeO_2 zum Beispiel ist diese Voraussetzung ebenfalls erfüllt, jedoch für einen β -Zerfall des Sondenions [Sal64]).

b) Es dürfen in der Nähe des Sondenions keine Donatorfremdionen vorhanden sein. Wie am Beispiel von Ce^{4+} in Kapitel 7.3.3 gezeigt werden konnte, reichen kleine Mengen eines Donators aus, die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs stark zu reduzieren. Das gleiche gilt für Störstellenniveaus in großer Zahl in der Nähe der Leitungsbandkante.

c) Der Ladungstransport über längere Distanzen, wie er zum Beispiel bei langreichweitigen Tunnelprozessen im Bereich des Variable-Range-Hopping auftreten kann, muß ausgeschlossen sein.

Sind alle drei Voraussetzungen erfüllt, dann beobachtet man am Sondenion ^{111}In die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs. Es ist aber nicht gesagt, daß nicht auch andere Ursachen zu einer starken Dämpfung der Spektren führen können, ohne daß die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs eine Rolle spielen (siehe Kapitel 2.2).

Die makroskopische Leitfähigkeit ist kein Kriterium, das das Auftreten der Nach-

wirkungen des Elektroneneinfangs alleine erklären kann. Von allen Sesquioxiden hat La_2O_3 die höchste Leitfähigkeit und zeigt als einziges die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs. Es ist jedoch wichtig zu sehen, daß in allen Sesquioxiden der Seltenen-Erd-Metalle dominierende Löcherleitung vorliegt. Würde es sich um Elektronenleiter handeln, dann würde eine erhöhte Leitfähigkeit sicherlich zu einem Verschwinden der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs führen. Es war an den dotierten Proben sehr schön zu sehen, daß die Verfügbarkeit von *Elektronen* die beobachtete Dämpfung der Spektren beheben konnte, obwohl nachweislich die makroskopische Leitfähigkeit mit der Zugabe von Cerionen zu La_2O_3 sinkt [Rie62]. Wie frühere Messungen an Nd_2O_3 [Lup93, Ahl93], der Vergleich mit der kubischen C-Phase des La_2O_3 in Kapitel 7.2.5 und die Messungen an anderen kubischen Sesquioxiden [Bar91, Hab95] gezeigt haben, ist auch die hexagonale Kristallmodifikation der Seltenen-Erd-Sesquioxide keine entscheidende Voraussetzung für die Beobachtung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs.

Die Nachwirkungen des Elektroneneinfangs unterscheiden sich sowohl in den sich ergebenden PAC-Spektren als auch im zugrundeliegenden physikalischen Prozeß deutlich von einem fluktuierenden System, wie es zum Beispiel in Cr_2O_3 vorliegt [Neu95]. Der entscheidende physikalische Unterschied ist hierbei die Lokalisierung der Ladungsträger. Im La_2O_3 bleiben ein oder mehrere Elektronenzustände in der Schale des Sondenions vakant und erzeugen die in Kapitel 2.2 beschriebenen Spektren. Im Cr_2O_3 hingegen wird eine Umladung des nächsten Kationennachbarn beobachtet, die zu typischen PAC-Spektren eines Fluktuationsregimes führen. Ob diese Umladung am Chrom-Ion durch ein Gleichgewicht im Festkörper erzeugt wird, wie bei mittleren Temperaturen in Cr_2O_3 beobachtet, oder ob sie als sekundäre Umladung nach dem Elektroneneinfang durch das ^{111}In entsteht, ist nicht entscheidend. Wichtig ist, daß die Schale des $^{111}\text{Cd}^{2+}$ in sehr kurzer Zeit vollständig wiederhergestellt ist. Stammt das fehlende Elektron von einem Chromnachbarn, dann wird dieser umgeladen und es entsteht *ein* wohldefinierter Feldgradient in der Nachbarschaft des Sondenions. Wie in Kapitel 2.2.3 ausführlich gezeigt wurde, ist dieser Feldgradient dann auch bei sehr niedrigen Sprungraten, die in der übrigen Festkörpermatrix auftreten, gut zu beobachten. Dies ist auch der Fall, wenn es sich nur um einen Einsprung handelt. Es muß lediglich gewährleistet sein, daß der Ladungstransport vom Chromnachbarn zum Sondenion *schnell* (Sprungrate > 1 GHz) abläuft.

Abschließend läßt sich sagen: Nachwirkungen des Elektroneneinfangs werden immer dann beobachtet, wenn der Festkörper dem Sondenion nicht genügend Elektronen zur Verfügung stellt. Es spielt dabei keine Rolle, welchen Ursprung die Elektronen im Festkörper haben. Sowohl Elektronen vom jeweils nächsten Nachbarn, von einem entfernter gelegenen Defekt, oder aus dem Leitungsband reichen aus, die Beobach-

tung der Nachwirkungen des Elektroneneinfangs zu verhindern.

Anhang

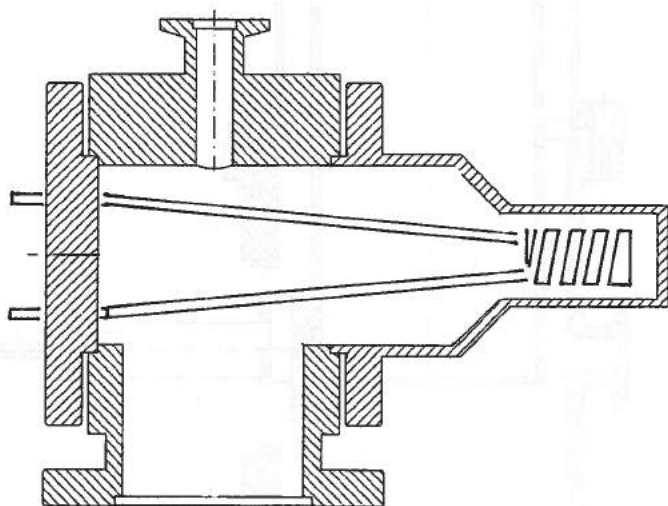


Abbildung A.1: Prinzipzeichnung eines kleinen Ofenaufsatzes für die integrierte bewegliche PAC-Meßapparatur.

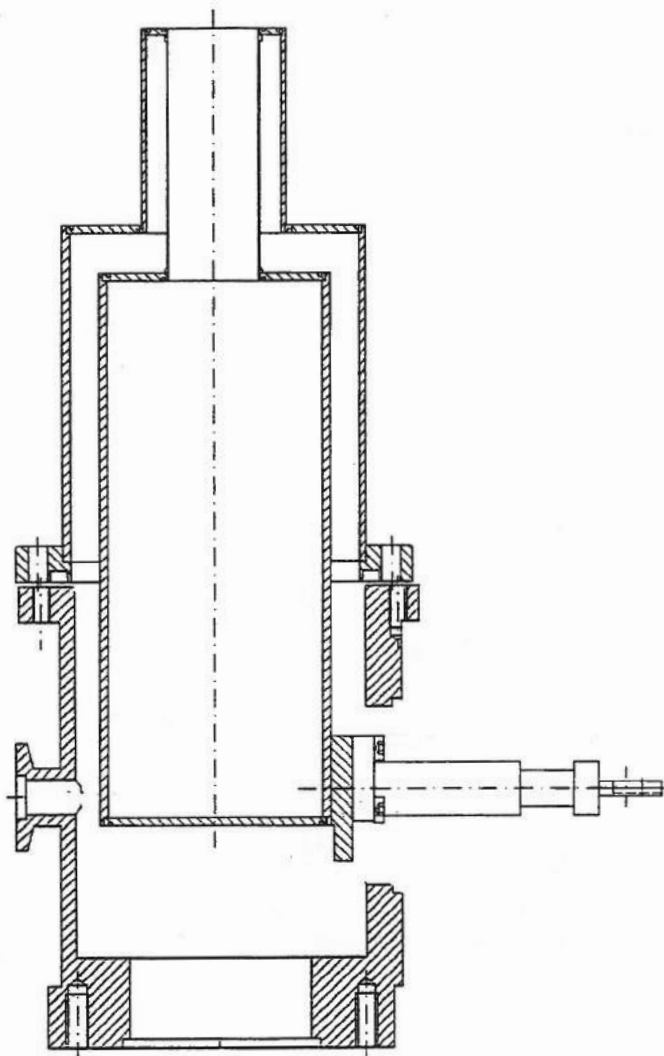


Abbildung A.2: Prinzipzeichnung eines kleinen Kühldevars für die integrierte bewegliche PAC-Meßapparatur.

Literaturverzeichnis

- [Abr53] A. Abragam und R.V. Pound, Phys. Rev. **92**, 943 (1953)
- [Ach91] N. Achtziger, Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1991
- [Ach93] N. Achtziger und W. Witthuhn, Phys. Rev. B **47**, 6990 (1993)
- [Ahl93] J. Ahlbohn, private Mitteilung
- [Ald79] P. Aldebert und J.P. Traverse, Mat. Res. Bull. **14**, 303 (1979)
- [And69] P. Da R. Andrade, J. D. Rogers und A. Vasquez, Phys. Rev. **188**, 571 (1969)
- [Are80] A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow und R.M. Suter, Hyp. Int. **8**, 191 (1980)
- [Asa90] K. Asai, F. Ambe, S. Ambe, T. Okada und H. Sekizawa, Phys. Rev. B **90**, 6124 (1990)
- [Bar79] W.A. Barton und J.D. Cashion, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2897 (1979)
- [Bar80] H. Barfuss, G. Boehnlein, H. Hohenstein, W. Kreische, M. Meinhold, H. Niedrig und K. Reuter, J. Mol. Struct. **58**, 147 (1980)
- [Bar79] W.A. Barton und J.D. Cashion J. Phys. C: Solid State Physics **12**, 2897 (1979)
- [Bar88] A. Bartos, W. Boise, K.P. Lieb und M. Uhrmacher, Phys. Lett. A **130**, 177 (1988)
- [Bar91] A. Bartos, Doktorarbeit, Universität Göttingen 1991
- [Bar92] A. Bartos, K.P. Lieb, A.F. Pasquevich, M. Uhrmacher und ISOLDE Kollaboration Phys. Lett. A **157**, 513 (1991)
- [Bar92b] Bartos, A.: Programm SGIT, Göttingen, 1992, unveröffentlicht

- [Bar93] A. Bartos, K.P. Lieb, M.Uhrmacher und D. Wiarda, *Acta Cryst.* **B49**, 165 (1993)
- [Bar93b] A. Bartos, K.Schemmerling, Th. Wenzel und M. Uhrmacher, *Nucl. Instr. and Meth.* **A330**, 132 (1993)
- [Bar92c] A. Bartos, private Mitteilung
- [Bär85] H. Bärnighausen und G. Schiller, *J. Less-Common Met.* **110**, 385 (1985)
- [Bau81] A. Baudry, P. Boyer und A.L. Olivera, *Hyp. Int.* **10**, 1003 (1981)
- [Bau87] A. Baudry und P. Boyer, *Hyp. Int.* **35**, 803 (1987)
- [Bav72] U. Bäverstam, R. Othaz, N. de Sousa und B. Ringström, *Nucl. Phys. A* **186**, 500 (1972)
- [Ber69] S. Bergwall und A.S. Nigavekar, *Phys. kondens. Materie*, **10**, 107 (1969)
- [Bev79] D.J.M. Bevan und E. Summerville, S. 401 in [Hand79]
- [Bib84] A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo, Mendoza-Zélis, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez und A.R. López-García, *Phys. Rev. B* **29**, 1109 (1984);
- [Bib88] A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo und M. Renteria, *Phys. Rev. B* **38**, 20 (1988)
- [Bol83] W. Bolse, P. Wodniecki, H. Schröder, M. Uhrmacher und K.P. Lieb, *Phys. Lett.* **93A**, 429 (1983)
- [Bol87] W. Bolse, M. Uhrmacher und J. Kesten, *Hyp. Int.* **35**, 931 (1987)
- [Bos69] J. Bosse, Diplomarbeit, TU Braunschweig 1969
- [Bos77] F. Bosch und S. Spehl, *Z. Phys. A* (1977); *Z. Phys. A* **262**, 145 (1974)
- [Bre72] H. Breuil, N. Dherbomez und Y. Wilbert, *Compt. Rendus C* **274**, 1282 (1972)
- [Bou83] J. Bourgoin und M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II*, (Springer, Berlin, 1983)
- [But89] T. Butz, *Hyperfine Interactions* **52**, 189 (1989)
- [Car68] P.E. Caro, *J. Less Comm. Met.* **16**, 367 (1968)
- [Car78] M. Cardona und L. Ley, *Photoemission in Solids I and II*, (Springer, Berlin, Heidelberg, NY 1978)

- [Cla71] M.J. Clauser und M. Blume, Phys. Rev. B **3**, 583 (1971)
- [Coh67] S.G. Cohen in: A.J. Freeman und R.B. Frankel, *Hyperfine Interactions*, 553 (Academic Press, NY, London, 1967)
- [Cro57] Cromer D T 1957 J. Phys. Chem. **61** 753 (1957)
- [Dat87] S. Dattagupta, *Relaxation Phenomena in Condensed Matter Physics* (Academic Press, Orlando 1987); Hyp. Int. **11**, 77 (1981)
- [Dei93] M. Deicher, Hyp. Int. **79**, 681 (1993)
- [Dil62] D. Dillenburg und T.A.J. Maris, Nuc. Phys. **33**, 208 (1962)
- [Don83] S.R. Dong, S. El-Kateb, J.G. Hooley und P.W. Martin, Solid State Com. **45**, 791 (1983)
- [DYN94] D. Lupascu, Programm DYNXWW, unveröffentlicht
- [Eve90] W.E. Evenson, A.G. McKale, H.T. Su und J.A. Gardner, Hyp. Int. **61**, 1379 (1990); W.E. Evenson, J.A. Gardner, R. Wang, H.-T. Su und A.G. McKale, Hyp. Int. **62**, 283 (1990)
- [Eyr79] L. Eyring, S. 337 in [Hand79]
- [Fan57] U. Fano, Rev. Mod. Phys. **29**, 74 (1957)
- [Fra65] H. Frauenfelder und R.M. Steffen, "Angular Distributions" in [Sie65]
- [Fu87] K.S. Fu, R.C. Gonzalez und C.S.G. Lee, *Robotics*, (McGraw-Hill, New York..., 1987)
- [Gab69] H. Gabriel Phys. Rev. **181**, 506 (1969)
- [Gar91] J.A. Gardner, R. Wang, R. Schwenker, W.E. Evenson, R.L. Rasera und J.A. Sommers, Proc. 16th Zakopane School of Physics, Condensed Matter Studies by Nuclear Methods, J. Stanek und A.T. Pedziwiatr (Hsg.) (World Scientific, Singapore, 1991)
- [Gar94] J. Gardner, private Mitteilung
- [Ger73] E. Gerdau, J. Birke, H. Winkler, J. Braunsfurth, M. Forker und G. Netz, Z. Physik **263**, 5 (1973)
- [Gme74] siehe Ref. in Gmelin, *Handbook of Inorg. Chem.* **39** SE C 1 370 (1974)
- [Gua94] Hui Guan, Doktorarbeit, Brigham Young University, Provo, Utah, 1994

- [Hab95] S. Habenicht, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1995
- [Han79] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 60*, R.C. Weast, M.J. Astle, Hg. (CRC Press, Boca Raton, 1979)
- [Hand79] *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, K.A. Gschneider und L. Eyring (Hsg.) (North Holland, Amsterdam 1979)
- [Hot82] S. Hoth, Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1982)
- [Jag90] H. Jäger, H.T. Su, J. Gardner, I-Wei Chen, J.C. Haygarth, J.A. Sommers und R.L. Rasera, *Hyp. Int.* **60**, 615 (1990)
- [Jam71] James, M., Roos, F.: Programm MINUIT, CERN Programmbibliothek, 1971
- [Jus63] B.H. Justice und E.F. Westrum Jr., *J. Phys. Chem.* **67**, 339 (1963)
- [Kaj73] J. Kajfosz, Internal Report No 858/PM, Inst. Nucl. Phys. Cracow (1973)
- [Kes74] O. Keski-Rahkonen und M.O. Krause, *Atomic Data Nucl. Data Tables* **14**, 139 (1974)
- [Kes89] J. Kesten, *Hyp. Int.* **52**, 17 (1989)
- [Koo93] D. Lupascu, Programm KOORTRANS, unveröffentlicht
- [Lan88] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik III*, (Akademie-Verlag, Berlin 1988)
- [Led78] *Handbook of the Isotopes*, C.M. Lederer und V.S. Shirley, Eds. (Wiley, New York 1978) p. 521
- [Leh56] P. Lehmann und J. Müller, *J. Phys. Radium* **17**, 526 (1956)
- [Lov58] Love B 1958 AD-211847 139, in [Gme74] 319, 384
- [Lup93] D. Lupascu, J. Albohn, J. Shitu, A. Bartos, K. Królas, M. Uhrmacher und K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **80**, 959 (1993)
- [Lup94] D. Lupascu, A. Bartos, K.P. Lieb und M. Uhrmacher, *Z. Phys. B* **93**, 441 (1994)
- [Lyn71] R.M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **21** (1971) 891, **22** (1971) 873, **26**, 979 (1973)
- [Mah77] M.C. Mahapatra, P.C. Pattnaick, M.D. Thomson und T.P. Das, *Phys. Rev. B* **16**, 3001 (1977)

- [Mar66] M. Marezio, *Acta Cryst.* **20**, 723 (1966)
- [Mar82] J.A. Martinez, F.H. Sanchez und A. Vasquez, *Hyp. Int.* **12**, 279 (1982)
- [Mar84a] P.W. Martin, S.R. Dong und J.G. Hooley, *J. Chem. Phys.* **80**, 1677 (1984);
- [Mar84b] P.W. Martin, S.R. Dong und J.G. Hooley, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 343 (1984)
- [May85] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, (Teubner, Stuttgart, 1985)
- [Mil60] A. Miller und E. Abraham, *Phys. Rev.* **120**, 145 (1960)
- [Mot68] N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968)
- [Mot73] N.F. Mott, in: P.G. Le Comber und J. Mort (Hsg.), *Electronic and structural properties of amorphous semiconductors* (Academic, London 1973)
- [MüB66] H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **343**, 6 (1966)
- [Neu88] J. Neuenschwander, Dissertation ETH Zürich 1988
- [Neu93] M. Neubauer, Diplomarbeit, Göttingen 1993
- [Neu95] M. Neubauer, A. Bartos, K.P. Lieb, D. Lupascu, M. Uhrmacher und T. Wenzel, *Europhys. Lett.* **29**, 175 (1995)
- [Nod59] W. Noddack und H. Walch, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **63**, 269 (1959)
- [Nor92] T. Norby, O. Dyrliie und P. Kofstad, *Solid State Ionics* **53-56**, 446 (1992)
- [Oud83] X. Oudet, *Ann. Chim. Fr.*, 483 (1983)
- [Oud85] X. Oudet, *J. Mag. Magnetic Materials* **47&48**, 397 (1985)
- [Pal] S.F. Pal'guev und Z.S. Volchenkova, *Trans. 9, Inst. Electroch. Urals Acad. Sc.* Vol. 6, 107
- [Pas92] A.F. Pasquevich, private Mitteilung
- [Pas93a] A.F. Pasquevich, *Hyp. Int.* **60**, 791 (1990)
- [Pas93b] A.F. Pasquevich, M. Uhrmacher, L. Ziegeler und K.P. Lieb, *Phys. Rev. B* **48**, 10052 (1993)
- [Pau28] L. Pauling, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A* **69**, 415 (1928)
- [Plo58] G.L. Ploetz, C.W. Krystyniak und H.E. Dumas, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 551 (1958)

- [Pre80] S.D. Preston, High Temp.-High Press. **12**, 441 (1980)
- [Pri61] H. Primas, Helv. Phys. Acta **34**, 345 (1961)
- [Rab56] A. Rabenau, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 221 (1956)
- [Rie62] G. Rienäcker und Y. Wu, Z. Anorg. Chem. **315**, 121 (1962)
- [Rog75] J. Rogers und A. Vasquez, Nucl. Instr. Meth. **130**, 539 (1975)
- [Rud71] V.S. Rudenko und A.G. Boganov Inorganic Materials (USSR) **6**, 1893 (1970)
- [Rud59] J. Rudolph, Z. Naturforschung **14 a**, 727 (1959)
- [Sai85] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani und M. Kato: Yogyo Kyokai Shi **93**, 649 (1985)
- [Sal63] M. Salomon, L. Boström, T. Lindqvist, und M. Perez, Phys. Lett. **5**, 13 (1963)
- [Sal64] M. Salomon, L. Boström, T. Lindqvist, M. Perez und M. Zwanziger, Arkiv f. Fysik **27**, 97 (1964)
- [Sau66] G. Sauermann, Physica **32**, 2017 (1966)
- [Saw68] P.T. Sawbridge und N.A. Waterman, J. Mat. Sci. **3**, 15 (1968)
- [Shā94] M. Schäfer, R. Herbst-Irmer und G.M. Sheldrick, Private Mitteilung
- [Sch67] M.M. Schieber, *Experimental Magnetochemistry*, (Amsterdam, 1967, 303)
- [Sel56] P.W. Selwood, *Experimental Magnetochemistry*, (2nd ed, NewYork, London, 1956, 142)
- [Sha92] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, (Stuttgart, Teubner 1992)
- [Shi92] J. Shitu, D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, S. Bedi and A. Bartos, Phys. Rev. B **49**, 7987 (1992)
- [Shk71] B.I. Shklowksi, A.L. Efros und I.Y. Yanehel, JETP Lett. **14**, 233 (1971)
- [Shk91] B.I. Shklowksi und B.Z. Spivak, in: M. Pollak und B. Shklowski (Hsg.), *Hopping Transport in Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1991)
- [Shl89] T. Schleid und G. Meyer, J. Less Comm. Met. **149**, 73 (1989)

- [Sieg65] K. Siegbahn (Hsg.), *Alpha-, Beta-, Gamma-Ray Spectroscopy* (North Holland, Amsterdam, 1965)
- [Spa64] P. Sparrman, T. Sundström und O.J. Lindström, *Arkiv f. Fysik* **26**, 479 (1964)
- [Su90] Han-Tzong Su, R. Wang, H. Fuchs, J.A. Gardner, W.E. Evenson und J.A. Sommers, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3215 (1990)
- [Sub70] G.V. Subba Rao, S. Ramdas, P.N. Mehrotra und C.N.R. Rao, *J. Sol. State Chem.* **2**, 377 (1970)
- [Swa55] Swanson, Fuyat und Ugrinic, *Natn. Bur. Stands., Circular* **539** IV, 26 (1955)
- [Tay84] D. Taylor, *Br. Ceram. Trans. J.* **83**, 92 (1984)
- [Uhr83] M. Uhrmacher und W. Bolse, *Hyp. Int.* **15/16**, 445 (1983)
- [Uhr85] M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke und K.P. Lieb, *Nucl. Instr. and Meth. B* **9**, 234 (1985)
- [Vol] Z.S. Volchenkova, *Trans. 12, Inst. Electroch. Urals Acad. Sc. Vol. 9*, 89
- [Wah90] F. Wahl, *Vorlesung Robotik I,II*, Braunschweig, 1990
- [Wan93] R. Wang, J.A. Gardner, W.E. Evenson und J.A. Sommers, *Phys. Rev. B* **47**, 638 (1993)
- [Weg85] D. Wegner, *Doktorarbeit, Göttingen*, 1985; *Hyperfine Interact.* **23**, 179 (1985)
- [Wen90] T. Wenzel, *Diplomarbeit, Göttingen*, 1990
- [Wen94] T. Wenzel, *Doktorarbeit, Göttingen*, 1994
- [Wen94b] T. Wenzel, M. Uhrmacher und K.P. Lieb, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 683 (1994)
- [Wen95] T. Wenzel, M. Uhrmacher und K.P. Lieb, *Phil. Mag.*, eingereicht
- [Wia92] D. Wiarda, *Doktorarbeit, Göttingen*, 1992
- [Wia93] D. Wiarda, M. Uhrmacher, A. Bartos und K.P. Lieb, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 4111 (1993)
- [Wie94] Wieshow und H. Ruppert, *Institut für Mineralogie, Universität Göttingen, private Mitteilung*

- [Wil75] Y. Wilbert, N. Dherbomez, und H. Breuil, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 280 Sér. C, 465 (1975)
- [Win72] H. Winkler, Doktorarbeit, Universität Hamburg, 1972
- [Win73] H. Winkler und E. Gerdau, Z. Phys. **262**, 363 (1973)
- [Win76] H. Winkler, Z. Phys. A **276**, 225 (1976)
- [Wyk64] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures, volume II*, (Interscience, New York 1964)
- [Yak79] H.L. Yakel, Acta Crystallogr. B **35**, 564 (1979)
- [Yat65] M.J. Yates in [Sie65]
- [Yin74] L.I. Yin, I. Adler, T. Tsang, M.H. Chen, D.A. Ringers und B. Crasemann, Phys. Rev. A **9**, 1070 (1974)
- [Zac26] W.H. Zachariasen, Z. Physik. Chem. **123**, 134 (1926)
- [u.a.]

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. K.P. Lieb, der mir die Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte und mich mit wertvollen Ratschlägen und Hinweisen begleitete.

Herrn Dr. M. Uhrmacher bin ich zu besonderem Dank für seine rege Unterstützung, sein stetes Interesse an dieser Arbeit und viele gute Ideen verpflichtet. Ihm und Herrn D. Puschke danke ich für die ^{111}In -Implantationen.

Ich bedanke mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der PAC-Gruppe, insbesondere bei Herrn M. Neubauer, Herrn Dr. Th. Wenzel, Herrn Dr. A. Bartos und Herrn S. Habenicht, die mir immer hilfreich mit Rat und Tat zur Seite standen und für ein schönes Arbeitsklima sorgten. Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lieb sei für die vielen Spässeken gedankt.

Herrn Dr. L. Ziegeler danke ich für die besonders sorgfältige Präparation der dotierten Proben, die Stäbchenpräparation und eine glückliche Zimmergemeinschaft.

Ich danke der Feinmechanik- und der Elektronik-Werkstatt für ihre prompte Hilfe bei allen Problemen.

Ich danke Frau Dr. D. Forkel, Herrn Prof. Dr. W. Witthuhn und der Erlanger PAC-Gruppe für ihre Hilfe während der langen Nächte bei den Messungen an der ISOLDE/CERN. Herrn J.G. Correia und Herrn Prof. Dr. J.C. Soares danke ich für die Durchführung einer $e^- \gamma$ -Messung.

Frau M. Schäfer, Frau Dr. R. Herbst-Irmer und Herrn Prof. Dr. G.M. Sheldrick danke ich für die große Mühe bei Röntgendiffraktionsmessungen an Einkristallen. Herrn Prof. Dr. J. Heber aus Darmstadt danke ich für die Bereitstellung dieser Kristalle. Herrn Dr. H. Hanke danke ich für Tips zur Orientierung der Kristalle.

Herrn Wieschow und Herrn Prof. Dr. H. Ruppert sei gedankt für die Durchführung der ICPAES-Messung, die die Lösung vieler Interpretationsprobleme war.

Herrn Dr. D. Trzeciok danke ich für die Überprüfung der Phasenreinheit der Pulverproben durch Röntgenmessungen. Herrn R. Wahle und Herrn Prof. Dr. T. Hehenkamp danke ich für die Mikrosondenmessung.

Den Herren Dr. A.F. Pasquevich und Dr. J. Gardner danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft.

Frau Dr. Kathrin Klamroth danke ich für ihr liebevolles Durchhaltevermögen.

Lebenslauf

Am 3. Januar 1966 wurde ich, Doru Constantin Lupascu, als Sohn von Traian Lupascu und seiner Frau Hildegard, geb. Thomsen, in Lübeck geboren.

Von 1972 bis 1976 besuchte ich die Kaland-Schule in Lübeck. Danach war ich Schüler des Katharineums zu Lübeck, an dem ich 1985 das Abitur ablegte. Im Schuljahr 1982/83 war ich Austauschschüler an der Winter-Park-High-School in Orlando, Florida.

Im Oktober 1985 begann ich das Studium der Physik an der Technischen Universität Braunschweig und legte im September 1987 das Vordiplom ab. Im folgenden Studienjahr nahm ich in der École Normale Supérieure de Cachan bei Paris an den Vorbereitungskursen zur Agrégation teil. Es folgte ein zweimonatiger Studienaufenthalt in Jerusalem.

Im November 1991 erwarb ich das Diplom der Physik mit dem Diplomarbeitsthema "NQR-Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ " in Braunschweig.

Seit dem 1.1.1992 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen angestellt und habe seither an der vorliegenden Dissertation gearbeitet.

