

Puls NMR mit hyperpolarisierten Protonen in Metallen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität

Bonn

Vorgelegt von

Christoph Bommas

aus Neuwied

Bonn, im März 2004

Für Bettina

1	EINFÜHRUNG	3
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
2.1	Fehlstellen in Festkörpern	6
2.1.1	Punktdefekte	6
2.1.2	Höherdimensionale Gitterfehler	8
2.2	Wasserstoff in Metallen	9
2.2.1	Diffusion	10
2.2.2	Trapping	11
2.3	Wechselwirkung von Protonenstrahlen mit Materie	12
2.3.1	Kernabbremung	13
2.3.2	Elektronische Abbremsung	14
2.3.3	Kernreaktionen	15
2.3.4	Reichweite	16
2.3.5	Strahlenschäden in Kristallen	18
2.4	Kernspinresonanz.....	19
2.4.1	Grundlagen der Kernspinresonanz	19
2.4.2	Kernmagnetische Relaxation	22
2.4.3	Freier Induktionszerfall	27
2.5	Skineffekt	29
2.6	Positronen-Annihilations-Spektroskopie	30
2.6.1	Positronen im Festkörper	30
2.6.2	Observablen	31
2.6.3	Positronen Mikrosonde	34
3	AUFBAU UND MEßVERFAHREN	36
3.1	Der polarisierte Protonenstrahl	36
3.1.1	Quelle für polarisierte Protonen	37
3.1.2	Beschleunigung	39
3.1.3	Einstellung und Messung der Polarisation	40
3.1.4	Strahlstrommessung	42
3.2	Kryostat, NMR Schwingkreis und Probenhalter	43
3.2.1	Kryostat	44

3.2.2	Probenhalter und NMR Schwingkreis	45
3.2.3	Probenaufbau	48
3.3	NMR Spektrometer	50
3.4	Steuerung und Datenaufnahme	52
3.4.1	Steuerung	52
3.4.2	Ablauf der Messung	53
3.5	Datenaufbereitung	55
3.5.1	Fouriertransformation und Apodisation	55
3.5.2	Quadraturauswertung	56
3.5.3	Korrektur der Felddrift des Magneten	58
4	POLARIZED-BEAM-NMR MESSUNGEN	60
4.1	Probenmaterialien	60
4.2	Test- und Eichmessungen	62
4.2.1	Reichweitenüberprüfung	62
4.2.2	Schwerwasser	64
4.2.3	Referenzmessung	65
4.3	Silizium	66
4.4	Graphit	68
4.5	Gold	71
4.5.1	Erste Messung: Strahlzeit A	72
4.5.2	Zweite Messung: Strahlzeit B	74
4.5.3	Diskussion	75
4.6	Wolfram	76
4.6.1	Bestimmung der Linienbreite	76
4.6.2	T ₁ Messung: Strahlzeit C	80
4.6.3	Diskussion	83
4.7	Weitere Messungen	86
4.7.1	Galliumarsenid	86
4.7.2	Platin-Rhodium	87
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	88
6	LITERATURVERZEICHNIS	90

1 EINFÜHRUNG

Das Verhalten von Wasserstoff in Festkörpern ist von großem technischem Interesse und daher seit langem Gegenstand der Forschung – die ersten Untersuchungen stammen von Graham, der 1866 entdeckte, daß Palladium große Mengen Wasserstoff aufnimmt [Gra66]. Wenn Wasserstoff in ein Metall oder einen Halbleiter eingebracht wird, tritt abhängig von der Konzentration eine Vielzahl erwünschter und unerwünschter Effekte auf. Einige Beispiele sind die Wasserstoffversprödung und -korrosion, Speicherung von Wasserstoff für die Brennstoffzellentechnologie sowie die Passivierung von Dotierungen in Halbleitern.

Die Vielzahl von Effekten hat zu einer Vielzahl von Meßverfahren geführt. Zur Verfügung stehen hochempfindliche Verfahren, wie zum Beispiel die Positronen-Annihilations-Spektroskopie oder Neutronenbeugungsexperimente, mit denen die Veränderung der Materialeigenschaften durch den Wasserstoff beobachtet werden kann. Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten können ab bestimmten Schwellenkonzentrationen, beispielsweise durch Entgasungsmessungen, bestimmt werden.

Ungleich schwieriger ist es, den Wasserstoff direkt zu beobachten. Hier stehen drei etablierte Methoden zur Verfügung, die jedoch einige Nachteile mit sich bringen.

Die Neutronenstreuung erlaubt durch den großen Wirkungsquerschnitt der Streuung am Proton gegenüber den Gitteratomen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen direkte Messungen [Ros97]. Die Methode kann eingesetzt werden, um Informationen über die Diffusionsbewegung und Schwingungen von Wasserstoff in Festkörpern zu gewinnen.

Bei der μSR ¹ wird das Myon als wasserstoffähnliche Sonde eingesetzt. Polarisierete Myonen werden in die Probe implantiert und präzedieren um die Achse eines äußeren Magnetfelds. Die β -Strahlung des Myonenzerfalls kann detektiert werden und gibt Aufschluß über lokale Magnetfeldverteilungen und Beweglichkeiten. Vorteil dieser Methode ist vor allem die hohe Empfindlichkeit, sowohl durch den hohen Polarisationsgrad als auch durch die hohe Nachweisempfindlichkeit für die β -Teilchen. Dem gegenüber stehen die kurze Lebensdauer der Myonen mit ca. 2 μs ,

¹ μSR steht für drei Verfahren: Myon Spin-Relaxation, -Rotation, -Resonanz.

durch die langsame Prozesse nicht beobachtet werden können und vor allem die geringere Masse des Myons mit 1/9 der Protonenmasse, die sich besonders auf die Diffusion auswirkt (siehe Abschnitt 2.2.1). Hierfür ist das Myon als Sonde oft nur schlecht geeignet. Außerdem ist die μ SR eine aufwendige Methode, so daß weltweit nur wenige Myonenstrahlplätze zur Verfügung stehen.

Die Protonen NMR (Nuclear Magnetic Resonance) als dritte etablierte Methode ist fast komplementär zur μ SR. Da hier das Proton direkt beobachtet wird, können Diffusionsparameter vermessen werden. Die Zeitfenster werden durch verschiedene Relaxationszeiten bestimmt und liegen im Bereich von einigen Millisekunden bis Sekunden. Allerdings können Messungen bei sehr kurzen Relaxationszeiten von einigen μ s nur mit speziellen Techniken wie Spin-Echo Sequenzen durchgeführt werden [Hah50]. Größter Nachteil der Methode ist die geringe Empfindlichkeit. Um ein Signal zu beobachten, sind ca. 10^{13} polarisierte Protonen nötig. Bei konventioneller Erzeugung der Polarisation durch ein äußeres Magnetfeld von z.B. 1 T liegt der Polarisationsgrad für Raumtemperatur bei nur ca. $5 \cdot 10^{-6}$. Damit muß eine Probe mindestens 10^{18} Protonen enthalten, um für die NMR zugänglich zu sein. Während dies selbst bei Spurenanalysen in der organischen Chemie oft erfüllt wird, stellt diese Zahl bei Messungen in Metallen und kristallinen Halbleitern ein großes Hindernis dar. Nur wenige Metalle wie Palladium können ausreichend viel Wasserstoff lösen. Meist bilden sich Hydride aus, die nur indirekte Aussagen über das Ausgangsmetall erlauben.

Diese Situation spiegelt sich auch in der Literatur wider, wo bisher hauptsächlich Metallhydride mit NMR Methoden untersucht wurden [Wip97, Maj00]. Hier liegt naturgemäß eine hoher Wasserstoffanteil vor. Daneben gibt es auch eine Vielzahl von Messungen an amorphen Halbleitern, die durch ihr freies Volumen und freie Bindungen ebenfalls viel Wasserstoff aufnehmen können [Pet93].

Die Empfindlichkeit der NMR Spektrometer wurde in den letzten Jahrzehnten zwar deutlich gesteigert; Verbesserungen um Größenordnungen, wie sie zu Messungen an Metallen und kristallinen Halbleitern nötig wären, sind nicht eingetreten.

An dieser Stelle setzt die „Polarized-Beam“-NMR (PB-NMR) an: anstatt Proben mit Wasserstoff zu beladen und dann im äußeren Magnetfeld eine Polarisation herzustellen, werden bei diesem Verfahren hyperpolarisierte Protonen aus einer

polarisierten Ionenquelle in die Probe implantiert. Die erreichbare Polarisation beträgt mindestens 50 %. Verglichen mit der Polarisation von $5 \cdot 10^{-6}$ durch ein äußeres Magnetfeld ergibt sich daraus eine Steigerung der Empfindlichkeit um fünf Größenordnungen. Damit werden nur noch 10^{13} Protonen für eine Messung benötigt und Untersuchungen von Materialien mit niedriger Wasserstofflöslichkeit werden möglich.

Die PB-NMR wird seit einigen Jahren entwickelt und konnte bei Messungen mit einem 14,4 MeV Protonenstrahl am Bonner Isochron-Zyklotron erste Signale liefern [Sch99]. Als Testsysteme wurden Schwerwasser und andere deuterierte Flüssigkeiten verwendet. Da diese Proben nur wenige Protonen enthalten, konnten die implantierten Protonen leichter detektiert werden. Im Anschluß daran wurden zum ersten Mal Protonen NMR Signale in kristallinem Silizium gemessen [Sch00].

Im nächsten Schritt sollten Messungen an Metallen erfolgen. Hier ergab sich eine Komplikation durch den Skineffekt. Durch diesen Effekt dringt die Hochfrequenz (ca. 50 MHz), die sowohl zur Anregung als auch zur Messung verwendet wird, nur einige μm in Metalle ein. Die Implantationstiefen bei 7 MeV, der niedrigsten erreichbaren Protonen-Energie am Bonner Isochron-Zyklotron, liegen jedoch in der Größenordnung von wenigen hundert μm . Daher wurde zunächst versucht, Protonen direkt aus der Ionenquelle zu verwenden. Bei Energien von 2 – 10 keV wurden alle Protonen innerhalb der Skintiefe implantiert, darüber hinaus sollte der Einfluß des Strahlenschadens klein bleiben.

Bei diesen Experimenten konnte keine Resonanz der implantierten Protonen beobachtet werden. Ursache war vermutlich die unkontrollierte Rotation der Polarisationsrichtung durch Streufelder beim Strahltransport [Sci00, Juc01]. Deshalb wurde für die hier gezeigten Messungen wieder der Hochenergiestrahlsplatz mit einer Protonenenergie von 7,5 MeV eingesetzt. Der Schlüssel zu den Experimenten an Metallen war die Abbremsung des Strahls durch einen externen Absorber. Dadurch ließ sich der Strahl mit einer Energie von einigen hundert keV implantieren und wurde innerhalb der Skintiefe gestoppt. Mit dieser Technik konnten die ersten PB-NMR Signale an Metallen gemessen werden.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Fehlstellen in Festkörpern

Reale Kristalle sind nie frei von Fehlern, also von Abweichungen des streng periodischen Aufbaus. Diese Fehler beeinflussen oft in hohem Maße die elektrischen und mechanischen Materialeigenschaften. Auch für die Bewegung von Wasserstoff in Festkörpern spielen Defekte eine große Rolle. Von besonderer Bedeutung für die hier vorgestellten Messungen sind Strahlenschäden, die durch das Abbremsen von Ionen entstehen.

Zur Messung der Schädigung wurde die Positronen-Annihilations-Spektroskopie eingesetzt, eine Methode, die auch sehr empfindlich Fehlstellen durch plastische Verformung detektiert.

Zur Beschreibung der verschiedenen Fehlstellentypen bietet es sich an, sie nach ihrer Dimensionalität zu ordnen.

2.1.1 Punktdefekte

Der Begriff Punktdefekte bezeichnet null-dimensionale Fehlstellen, wie zum Beispiel atomare Leerstellen oder Zwischengitteratome und Kombinationen der beiden. Der Frenkeldefekt beispielsweise ist eine Kombination von Leerstelle und Zwischengitteratom. In Ionenkristallen kann sich ein Paar aus Anionen- und Kationenleerstelle bilden, durch das die Ladungsneutralität des Gitters erhalten bleibt. Darüber hinaus gehören Fremdatome auf regulären Gitterplätzen und im Zwischengitter zu den Punktdefekten.

Leerstellen und Zwischengitteratome können durch mechanische Verformung, durch Teilchenbeschuß (siehe Abschnitt 2.3.5) oder durch thermische Energie entstehen. Die Konzentration thermischer Leerstellen C_L im Gleichgewicht folgt einer Boltzmannverteilung:

$$C_L = e^{-\frac{H_L^B}{k_B T}} e^{\frac{S_L^B}{k_B}}$$

mit der Leerstellen-Bildungsenthalpie H_L^B und der Entropie S_L^B sowie der Temperatur T und der Boltzmannkonstante k_B .

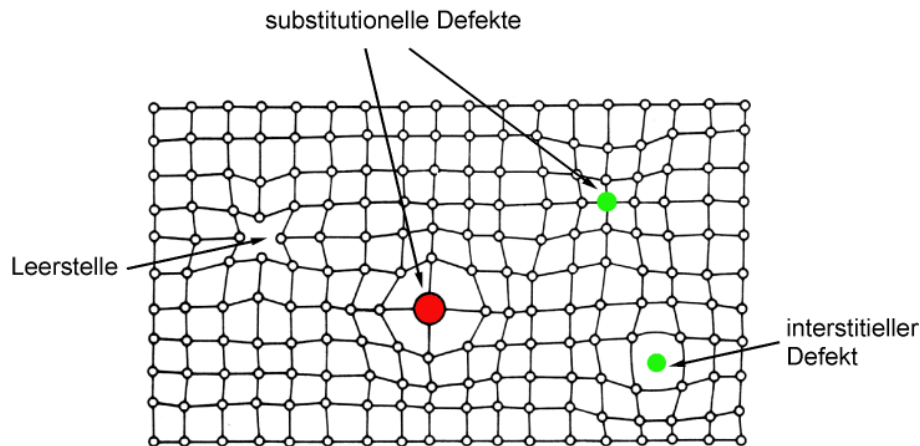


Abbildung 2.1: Punktdefekte im kubisch primitiven Kristallgitter [Haa03]. Durch die Defekte kann es zu weitreichenden Abweichungen von der Periodizität des Gitters kommen.

Leerstellen und Zwischengitteratome haben eine temperaturabhängige Beweglichkeit und können durch den Festkörper diffundieren. Die Diffusion wird getragen von Platzwechselmechanismen, bei denen sich Atome mit der Sprungfrequenz Γ und der durchschnittlichen Sprungrate λ in einem „Random Walk“ durch das Gitter bewegen [Got98]. Die Sprungfrequenz kann mit der freien Aktivierungsenthalpie G_w und der Debye-Frequenz ν_D berechnet werden:

$$\Gamma = \nu_D e^{-\frac{G_w}{k_B T}}$$

Aus der Analyse der Brownschen Bewegung [Haa74] nach Einstein-Smoluchowski ergibt sich eine fundamentale Beziehung für die Diffusionskonstante D :

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma$$

Der Diffusionskoeffizient z.B. für die Leerstellenbeweglichkeit D_L kann nun durch entsprechende Wanderungsenthalpien beschrieben werden:

$$D_L = \frac{\lambda^2}{6} \nu_D e^{\frac{S_L^w}{k_B}} e^{-\frac{H_L^w}{k_B T}}$$

Dabei ist H_L^w die Leerstellenwanderungsenthalpie und S_L^w die Wanderungsentropie. Entsprechend kann ein Diffusionskoeffizient für die Diffusion über Zwischengitteratome berechnet werden.

Die Wanderung der Leerstellen kann zu einer Zusammenlagerung in „Clustern“² oder zum Verschwinden der Leerstellen an Senken wie der Oberfläche, an Korngrenzen oder Versetzungen führen. Cluster werden gebildet, da sich so die Verzerrungsenergie des Kristallgitters minimiert. Typische Clustergrößen sind daher von der Kristallstruktur abhängig. Treffen Leerstellen während der Diffusion auf Zwischengitteratome, können sie rekombinieren.

2.1.2 Höherdimensionale Gitterfehler

Die plastische Verformung von Kristallen ist eng mit der Bewegung von Versetzungen verbunden, die bei Belastung im Material entstehen. Diese ein-dimensionalen oder Liniendefekte wandern durch das Lösen und Knüpfen von Verbindungen zwischen benachbarten Atomen durch den Kristall. Gegenüber dem Verschieben ganzer Ebenen im idealen Kristall kann der Festkörper durch die Versetzungsbewegung bei sehr viel niedrigeren, realen Schubspannungen plastisch verformt werden. Trifft eine Versetzung auf die Oberfläche, verschwindet sie und läßt eine Stufe zurück.

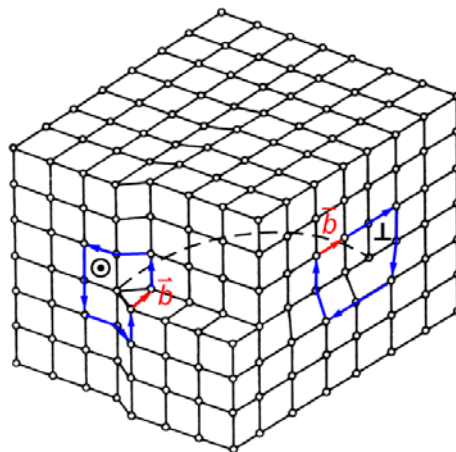


Abbildung 2.2: Dieser Ausschnitt einer Versetzungslinie zeigt den Übergang von einer Schraubenversetzung (links) zu einer Stufenversetzung (rechts). Der Charakter der Versetzung wird durch die Orientierung des „Burgersvektors“ \mathbf{b} zur Versetzungslinie beschrieben.

² Als Leerstellencluster werden Agglomerate von ca. 5 – 50 Leerstellen bezeichnet.

Wird die Versetzungsbewegung z.B. durch Schneideprozesse gestört, kann es zur Bildung von Leerstellen kommen, die an die Versetzungen angelagert sind und damit eine geringere Beweglichkeit gegenüber freien Leerstellen haben. Diese eingefangenen Leerstellen sind von besonderem Interesse für die Positronen-Annihilations-Spektroskopie, da sie gut detektiert werden können und als Maß für die Versetzungsdichte interpretiert werden.

Außer Punkt- und Liniendefekten gibt es Flächendefekte wie Korngrenzen oder Phasengrenzen. Korngrenzen trennen Kristallbereiche unterschiedlicher Orientierung voneinander. Je nach Winkel des Orientierungsunterschiedes spricht man von Kleinwinkelkorngrenzen (Winkel $< 4^\circ$) oder Großwinkelkorngrenzen (Winkel $> 4^\circ$).

Phasengrenzen trennen Bereiche unterschiedlicher Struktur oder Zusammensetzung. Volumendefekte schließlich sind zum Beispiel Hohlräume oder Cluster, die durch den Zusammenschluß von Leerstellen entstehen. Solche Leerstellenagglomerate sind zum Teil erheblich stabiler als Einzelleerstellen. Dadurch lagern sich bewegliche Einzelleerstellen in bestimmten Temperaturbereichen zu unbeweglichen Agglomeraten zusammen [Kop02].

2.2 Wasserstoff in Metallen

In defektarmen Metallen lagert sich Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen an. Dabei gibt er sein Valenzelektron an das Leitungsband ab. Die positive Ladung wird von einer Wolke von Leitungselektronen abgeschirmt. Dies führt zu einer Veränderung der elektronischen Bandstruktur des Metalls. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffkernen und den Gitteratomen führt zu einer Verschiebung der Gitteratome, das Gitter relaxiert. Die Zunahme der elastischen Verzerrungsenergie ist dabei geringer als die Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie. Dadurch entsteht ein selbstlokalisierter Zustand („selftrapping“) [Fly70].

Wasserstoffkern, Abschirmwolke und Verzerrungsfeld zusammen bilden ein „Quasiteilchen“. Dieses Teilchen ist gemeint, wenn von Wasserstoff in Metall die Rede ist.

2.2.1 Diffusion

Die Beweglichkeit des Wasserstoffs in Festkörpern ist um viele Größenordnungen höher als die Beweglichkeit der Gitteratome. Daher kann die Wasserstoffdiffusion als Bewegung in einem unbeweglichen Atomgitter aufgefaßt werden [Wip97]. Klassisch wird die Diffusion durch thermisch aktivierte Sprungprozesse über eine Potentialbarriere beschrieben. Die Höhe der Barriere ist durch die Enthalpiedifferenz $H_{a,k}$ zwischen dem Grundzustand und dem Sattelpunkt des Potentials gegeben. Als Maß für die Diffusion kann eine mittlere Verweildauer τ auf einem Zwischengitterplatz oder eine Sprungrate $\nu = 1/\tau$ angegeben werden. Die Sprungfrequenz ist nach einer einfachen Arrhenius-Beziehung temperaturabhängig:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-H_{a,k}/k_B T}$$

mit der Temperatur T , dem Boltzmannfaktor k_B und dem Vorfaktor ν_0 :

$$\nu_0 = \nu_a f_B \cdot e^{S^W/k_B}$$

Dabei ist ν_a die Anlauffrequenz, f_B ein Blockierungsfaktor, in den die Wasserstoffkonzentration eingeht, und S^W die Wanderungsentropie. Bei diesem klassischen Modell sollte $H_{a,k}$ unabhängig von der Masse m des diffundierenden Teilchens sein, die Anlauffrequenz ν_a jedoch sollte proportional zu $m^{-1/2}$ sein. Dies wird experimentell nicht immer bestätigt [Ham91].

Wegen der kleinen Masse der diffundierenden Wasserstoffatome müssen auch Quanteneffekte berücksichtigt werden. Damit quantenmechanische Tunnelübergänge zwischen den einzelnen Wasserstoffplätzen stattfinden können, müssen die Übergänge zwischen den beteiligten Zuständen energetisch möglich sein [Gra97]. Durch die Selbstlokalisierung ist das Potential am Ort des Wasserstoffs jedoch abgesenkt. Daher muß für einen Tunnelübergang die Selbstlokalisierung durch thermische Schwingungen der Gitteratome aufgehoben werden. Die thermischen Schwingungen führen zu statistischen Fluktuationen des Gitterpotentials. Stimmen Anfangs- und Endzustand energetisch überein, hat sich eine sog. Koinzidenzkonfiguration gebildet, und der Wasserstoff kann durch die Potentialbarriere tunneln. Anschließend relaxiert das Gitter um die neue Gleichgewichtslage.

Mit diesem Modell von Flynn [Fly70] ergibt sich im Temperaturbereich um die Debye Temperatur die Sprungrate ν durch:

$$\nu = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{4H_{a,mp}k_B T}} \cdot e^{-H_{a,mp}/k_B T}$$

Dabei ist J das Tunnelmatrixelement für den Übergang in der Koinzidenzkonfiguration, $H_{a,mp}$ die Enthalpie zur Erzeugung der Koinzidenzkonfiguration sowie \hbar die Plancksche Konstante. Diese Näherung berücksichtigt nur den Beitrag der energetisch günstigsten Koinzidenzkonfiguration. Bei höheren Temperaturen entstehen auch angeregte Koinzidenzkonfigurationen mit der Bildungsenthalpie $H_{a,ad}$. In diesem Fall ergibt sich für die Sprungfrequenz ν wieder ein Arrhenius-Verhalten:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-H_{a,ad}/k_B T}$$

wobei ν_0 der Debye Frequenz entspricht [Emi79].

2.2.2 Trapping

Defekte in Festkörpern können ein attraktives Potential für diffundierenden Wasserstoff bilden. Der Wasserstoff wird dort eingefangen und lokalisiert. Um eine solche Potentialmulde wieder zu verlassen, muß eine Energie aufgebracht werden, die abhängig ist vom Typ der Fehlstelle. Um einen modifizierten Diffusionskoeffizienten zu berechnen, geht das Modell von Oriani [Ori70] davon aus, daß die Gesamtwasserstoffkonzentration n aufgeteilt werden kann in einen eingefangenen Teil n_T , der vollständig unbeweglich ist, und einen freien Anteil n_F . Das Verhältnis zwischen n_F und n wird durch die Tiefe der Haftstellen und durch die thermische Energie der Protonen bestimmt.

Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ergibt sich für den Diffusionsstrom \vec{j} :

$$\vec{j} = -D \nabla n_F = -D \left(\frac{\partial n_F}{\partial n} \right) \nabla n$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient ohne Einfang.

Damit ergibt sich ein modifizierter, effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} :

$$D_{eff} = D \frac{\partial n_F}{\partial n}$$

Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben den Einfang von Wasserstoff in Leerstellenclustern in Metallen, die durch die Zusammenlagerung von Leerstellen während des Ausheilens entstanden sind [Wer78]. Werden flächenzentrierte Metalle wie Kupfer, Silber und Gold mit Wasserstoff beladen und von Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt rapide abgekühlt („gequencht“), bilden sich nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur mit Wasserstoff gefüllte Hohlräume [Joh70]. In raumzentrierten Metallen sind die Hohlräume kleiner, ein Einfluß auf die Diffusion konnte jedoch ebenfalls gezeigt werden [Kum74].

Schwerer zu beobachten ist die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Einzel Leerstellen, wie sie durch Ionen-Bestrahlung bei tiefen Temperaturen gebildet werden. Hauptproblem ist es, Proben ausschließlich mit Einzelleerstellen als Defektyp zu präparieren, um Konkurrenzprozesse auszuschließen. Einige Berechnungen zeigen, daß Wasserstoff nicht im Zentrum von Einzelleerstellen eingefangen wird, sondern im Zwischengitter bleibt. Diese Ergebnisse werden auch durch Experimente untermauert [Pic74].

2.3 Wechselwirkung von Protonenstrahlen mit Materie

Werden Ionen in einen Festkörper implantiert, verlieren sie ihre kinetische Energie durch verschiedene Bremsmechanismen. Die beiden wichtigsten Effekte für Protonen im betrachteten Energiebereich von einigen hundert keV bis zu 14,4 MeV sind einerseits die elektronische Abbremsung durch Ionisation und Anregung von Atomen oder Molekülen sowie andererseits inelastische Kernstöße, die zur Verlagerung des getroffenen Kerns führen können.

Zur Beschreibung des Energieverlusts bei der Implantation leichter Ionen werden die Bremsquerschnitte S_e für die elektronische Abbremsung und S_n für die Kernabbremsung definiert:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e,n}$$

Dabei ist N die atomare Dichte (d.h. die Zahl der Targetatome pro Volumeneinheit), E die Implantationsenergie und x die im Target zurückgelegte Strecke.

Die Bremsquerschnitte sind von der Energie, von der Masse der implantierten Ionen und der Masse der Targetatome abhängig. Die Energieabhängigkeit kann durch drei typische Energien E_1 bis E_3 charakterisiert werden. Unterhalb von E_2 dominiert die Kernabbremmung, oberhalb von E_3 kann die Abbremmung nach Bethe-Bloch berechnet werden [Bet30, Blo33]. Für den Zwischenbereich gibt es unter anderem die Beschreibung von Lindhard, Scharff und Schiott (LSS-Theorie) [Lin61].

Nimmt man an, daß Kern- und elektronische Abbremmung voneinander unabhängig sind, läßt sich der Energieverlust dE in die beiden Beiträge aufspalten:

$$-\frac{dE}{dx} = N(S_e(E) + S_n(E))$$

2.3.1 Kernabbremmung

Für die Abbremmung durch elastische Kernstöße ist der Energieverlust eines Ions dE in einer Schichtdicke dx proportional zur atomaren Dichte N und der Summe aller im Einzelstoß übertragenen Energien T_n :

$$N \int_0^{\infty} T_n(E, p) 2\pi p dp = N \int_0^{T_m} T_n d\sigma(E, T_n)$$

Dabei ist $d\sigma$ der differentielle Wirkungsquerschnitt, p der Stoßparameter (siehe Abbildung 2.3) und T_m die beim zentralen Stoß übertragene maximale Energie.

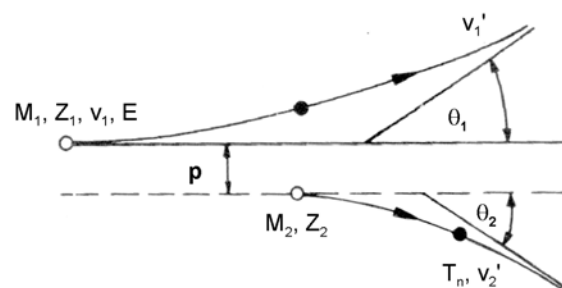


Abbildung 2.3: Zur Definition des Stoßparameters p : das einfallende Teilchen 1 mit der Energie E , Masse M_1 und Kernladungszahl Z_1 trifft auf das ruhende Teilchen 2.

Aus der klassischen Mechanik lässt sich T_n für den Stoß eines Teilchens mit der Masse M_1 und der Energie E mit einem ruhenden Teilchen der Masse M_2 berechnen:

$$T_n(E, \rho) = E \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \phi)$$

Der Ablenkwinkel ϕ im Schwerpunktsystem wird mit einem Wechselwirkungspotential berechnet. Der maximale Energieübertrag T_m ist dann:

$$T_m(E) = E \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

Als Wechselwirkungspotential wird das Thomas-Fermi-Potential verwendet, da das Coulomb-Potential Abschirmeffekte der Elektronen nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt mit dem Abschirmparameter a und der universellen Streufunktion $f(t^{1/2})$ [Rys78]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = 2\pi a^2 t^{3/2} f\left(t^{1/2}\right)$$

Der Streuparameter t ist vom Ablenkwinkel und der Energie des einfallenden Teilchens abhängig.

2.3.2 Elektronische Abbremsung

Bei hohen Energien kann die elektronische Abbremsung nach Bethe-Bloch berechnet werden. Mit der Dichte-Korrektur δ und der Schalen-Korrektur C ergibt sich der differentielle Energieverlust dE/dx [Leo87]:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z \cdot z^2}{A \cdot \beta^2} \left[\ln\left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_m}{I^2}\right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right]$$

mit:

r_e, m_e klassischer Elektronenradius und Elektronenmasse

N_a, c Avogadrozahl, Lichtgeschwindigkeit

I, A, Z, ρ mittlere Anregungsenergie, atomare Massenzahl, Kernladungszahl und Dichte des Targetmaterials

v, z Geschwindigkeit und Ladungszahl des implantierten Teilchens

W_m maximaler Energieübertrag bei einem einzelnen Stoß

$\beta = v/c$

$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$

Für niedrige Energien wird angenommen, daß Ion und Targetatom während des Stoßes ein Quasimolekül bilden. Dabei verliert das stoßende Teilchen seine Energie an das ruhende Teilchen durch Impuls- und Energieaustausch. Dies führt zu einer Proportionalität des Bremsquerschnitts zu der Ionengeschwindigkeit und damit zur Quadratwurzel der Ionenenergie.

Für den Bremsquerschnitt S_e ergibt sich:

$$S_e = \int_0^{\infty} T_e(E, p) 2\pi p dp$$

Näherungsweise ist der Energieverlust T_e des stoßenden Teilchens in eV [Rys78]:

$$T_e = \frac{4,3 \cdot 10^{-8} (Z_1 + Z_2)^{5/2}}{\left(1 + 3,1 \cdot 10^7 (Z_1 + Z_2)^{1/2} p\right)^5} \cdot v$$

mit v in cm/s und p in cm. Damit ist der Bremsquerschnitt S_e in eVcm²:

$$S_e(v) = 2,34 \cdot 10^{-23} (Z_1 + Z_2) \cdot v$$

2.3.3 Kernreaktionen

Als Energieverlustprozeß haben Kernreaktionen für die beschriebenen Experimente keine Bedeutung. Sie müssen jedoch bei der Konstruktion und bei der Durchführung der Experimente beachtet werden. Die in Kernreaktionen erzeugten radioaktiven Isotope können die Handhabung des Experiments erschweren und verzögern. Daher mußten die verwendeten Materialien auch in Hinblick auf möglichst geringe Aktivierungsquerschnitte und kurze Halbwertszeiten der erzeugten Isotope ausgewählt werden.

Hat ein implantiertes Teilchen genug Energie, um die Coulomb-Barriere eines Targetkerns zu überwinden, kommt es zu einer Kernreaktion und damit zur Umwandlung eines Targetkerns in ein anderes Element. Die Schwellenenergien sind für

zahlreiche Reaktionen tabelliert und können zusammen mit den energieabhängigen Wirkungsquerschnitten in Tabellenwerken gefunden werden [LB73].

Bei den verwendeten Protonenenergien um 7,5 MeV wird nur für wenige Reaktionen die Schwellenenergie überschritten. Für die Handhabung der Experimente spielt besonders die Aktivierung von Quarzglas über die Reaktion $^{15}\text{O} (p,\alpha) ^{13}\text{N}$ eine Rolle. Die Schwellenenergie beträgt hier 5 MeV. Das entstehende Stickstoffisotop ^{13}N zerfällt mit einer Halbwertszeit von 9,96 min [Ka95], so daß aktivierte Bauteile nur wenige Stunden abklingen mußten. Darüber hinaus kommt es bei 7,5 MeV zur Aktivierung von Kupfer über (p,n) Reaktionen von ^{63}Cu und ^{65}Cu zu den jeweiligen Zinkisotopen. Diese Reaktion führte zur Aktivierung der Schwingkreisspule und machte die Konstruktion von mehreren baugleichen Probenhaltern für NMR Experimente nötig. Bei einer Energie von 14,4 MeV, der maximal erreichbaren Protonen-Energie am Bonner Zyklotron, sind die Querschnitte der oben angeführten Reaktionen zum Teil größer, außerdem werden weitere Reaktionspfade möglich, so daß die Aktivierung zu einer größeren Beeinträchtigung der Experimente führen würde.

2.3.4 Reichweite

Ionen geben durch die oben beschriebenen Mechanismen in einer Reihe von statistisch verteilten Streuereignissen ihre Energie an das Targetmaterial ab. Die Energieabgabe steigt mit der Eindringtiefe kontinuierlich bis zu einem Maximum an und fällt dann auf Null ab („Bragg-Peak“).

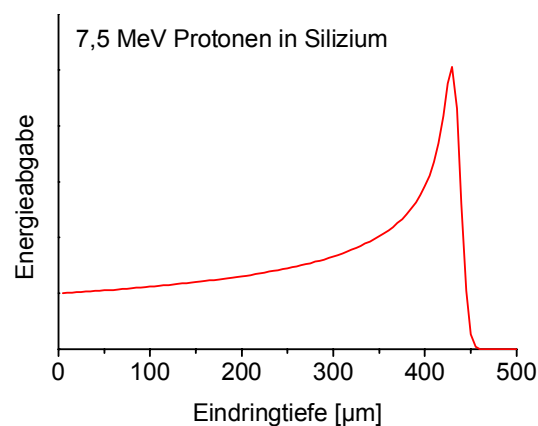


Abbildung 2.4: Energieabgabe von Protonen mit 7,5 MeV in einer Siliziumprobe (Berechnung mit SRIM).

Die Verteilung der gestoppten Ionen im Material ist durch die statistischen Streuprozesse näherungsweise gaußförmig mit einer mittleren Eindringtiefe z und einer Breite der Stoppverteilung dz .

Die Reichweite kann mit Hilfe des Programms „SRIM“ (Stopping and Range of Ions in Matter, früher „TRIM“) simuliert werden. Das Programm basiert auf den Algorithmen von Biersack und Ziegler [Bie80, Zie85]. Mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation berechnet das Programm den Weg einzelner Ionen durch das Gitter, bis sie auf thermische Energie abgebremst sind. Für die Kernabbremmung werden nur binäre Stöße mit einem diskreten Energieverlust berücksichtigt. Die elektronische Abbremsung wird energieabhängig nach Bethe-Bloch für hohe Energien und nach der LSS-Theorie für niedrige Energien berechnet (siehe Kapitel 2.3.2). Effekte der Gitterstruktur wie Channeling oder Kernreaktionen werden nicht berücksichtigt. Das Programm gibt zwar auch Fehlstellenverteilungen an, da aber Sekundäreffekte, wie die Diffusion und Rekombination von Fehlstellen, nicht berechnet werden, sind diese Verteilungen ohne große Aussagekraft.

Für die Abschätzung der Protonenreichweiten wurde in dieser Arbeit das Programm in der Version „SRIM 2000“ verwendet.

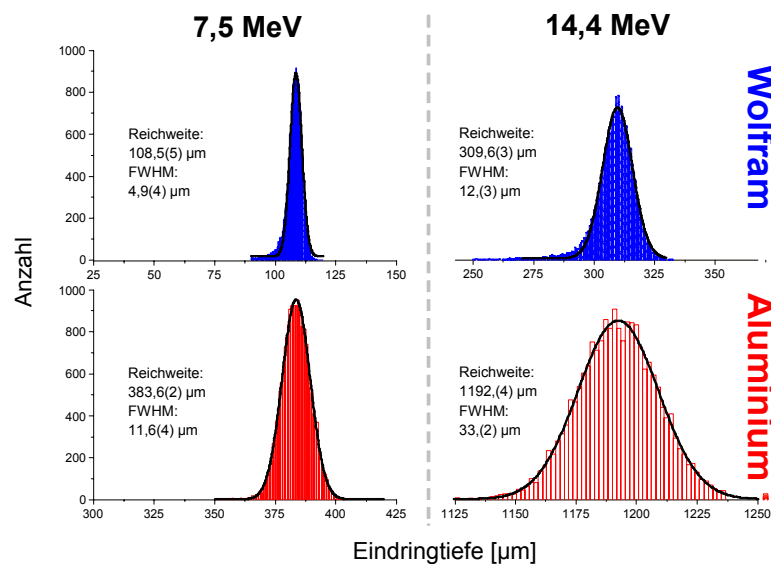


Abbildung 2.5: Stoppverteilung für Protonen mit 7,5 und 14,4 MeV in Wolfram (oben) und Aluminium (unten), berechnet mit SRIM 2000. Die Breite der Stoppverteilung steigt für leichte Materialien und höhere Implantationsenergien. Die angegebenen Reichweiten und Verteilungsbreiten (FWHM: full width at half maximum) wurden mit Gaußfits bestimmt.

2.3.5 Strahlenschäden in Kristallen

Durch die Abbremsung schneller Ionen werden Gitteratome von ihren Plätzen verlagert, und es bleiben Strahlenschäden wie z.B. Frenkel-Defekte zurück.

Der Verlagerungsprozeß beginnt mit einem Energieübertrag T von einem einfallenden Ion an ein Gitteratom. Das Gitteratom verläßt seinen Platz und wird seinerseits durch Stöße mit Gitternachbarn abgebremst. Ist die primär übertragene Energie viel größer als die Verlagerungsenergie für ein Atom (einige 10 eV), kommt es zu einer Kaskade von Ersetzungen entlang dichtest gepackter kristallographischer Richtungen.

Bei Energien $T > 10$ keV spaltet sich die Kaskade in Subkaskaden auf (siehe Abbildung 2.6). Nach typischerweise 10^{-13} s haben die beteiligten Atome eine kinetische Energie unterhalb der Verlagerungsschwelle erreicht [Ber92]. Die Energie verteilt sich schließlich im Kristall in alle Richtungen. Im Gitter bleibt eine Vielzahl von Defekten zurück. Im Zentrum der Defektstruktur befindet sich ein Gebiet hoher Leerstellendichte, primär gebildete Zwischengitteratome relaxieren daher dort in kurzer Zeit. Umgeben ist dieser Bereich von einer Zone mit zahlreichen Zwischengitteratomen, die durch längere Stoßfolgen außerhalb des spontanen Rekombinationsvolumens liegen (siehe Abbildung 2.7). Darüber hinaus führen Relaxationsprozesse und Überlagerung von Subkaskaden zu Mehrfachleerstellen und anderen Kombinationen von Defekten.

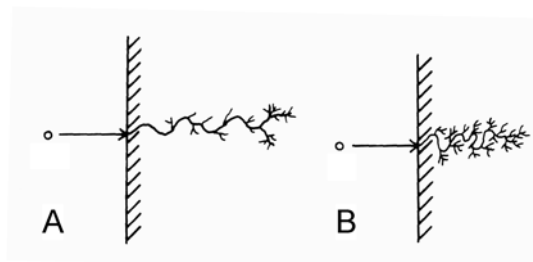


Abbildung 2.6: Stoßkaskade mit Bildung von Subkaskaden für die Implantation leichter (A) und schwerer (B) Ionen [Rys78].

Bei kovalent gebundenen Werkstoffen, wie zum Beispiel Silizium, wird die Energie schneller abgeleitet, als die Neubildung einer kristallinen Struktur dauert. Daher kann nach der Bestrahlung ein amorphes Gebiet als latente Bahnspur zurückbleiben.

Im Gegensatz dazu kann bei einfachen Metallen die Gitterstruktur zu einem Großteil relaxieren. In Legierungen können zusätzlich Defekte zurückbleiben, bei denen Atome nicht auf das richtige Untergitter zurückfallen, sondern am Gitterplatz eines anderen Legierungselementes eingebaut werden.

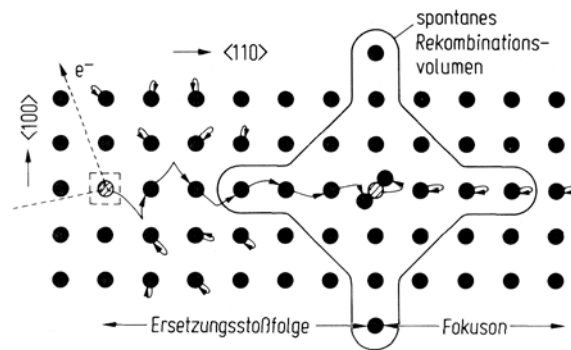


Abbildung 2.7: Ein einfallendes Teilchen – hier ein Elektron – schlägt ein Atom aus dem Gitter und eine Leerstelle bleibt zurück. Durch eine Folge von Stößen wird die Energie abgebaut, bis das letzte Atom kein weiteres verlagern kann. Ist die Stoßfolge so lang, daß die Leerstelle außerhalb des Rekombinationsvolumens liegt, bleibt ein Zwischengitteratom zurück (Abbildung aus [Ber92]).

2.4 Kernspinresonanz

2.4.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Bringt man Atome mit einem Kernspin I in ein äußeres Magnetfeld B_0 , wird die Entartung der Kernspinniveaus aufgehoben. Es kommt zu einer Aufspaltung in $(2I+1)$ äquidistante Unterniveaus. Dieser Kern-Zeemann Effekt verschiebt die magnetischen Zustände m um die Energie E_m :

$$E_m = -\mu B_0 = -\gamma \hbar B_0 m$$

Dabei ist $\gamma = g \frac{\mu_N}{\hbar}$ das gyromagnetische Verhältnis und μ das magnetische Moment des Kerns. Das Kernmagneton beträgt $\mu_N = 5,0509 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ und der g -Faktor des Protons $g_{Proton} = 5,59$.

Die Besetzung der Niveaus im Gleichgewicht wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k_B T}\right)$$

Damit läßt sich in erster Näherung ein Erwartungswert $\langle I_z \rangle$ für die Kernspinpolarisation angeben [Sch97]:

$$\langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$

Für das Proton als Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ ergibt sich bei einem Feld von 1 T und Raumtemperatur folgende Polarisation p :

$$p = \frac{\langle I_z \rangle}{\hbar} = \frac{2\mu_N B_0}{3k_B T} \approx 10^{-6}$$

Um die große Teilchenanzahl in einer Probe zu beschreiben, ist es sinnvoll, die Kernmagnetisierung M einzuführen. Sie ist die Summe der Kernmomente μ_i in einem Volumen V . Ihr Erwartungswert in Richtung des äußeren Magnetfeldes M_z ist bei einer Kernspindichte N im Volumen V :

$$M_z = \sum_i \frac{\mu_{iz}}{V} = N\gamma \langle I_z \rangle$$

Die Gesamtmagnetisierung M_0 im äußeren Magnetfeld B_0 ist damit:

$$M_0 = N\gamma \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$

Durch das Magnetfeld wirkt ein Drehmoment ($\vec{M} \times \vec{B}$) auf die Magnetisierung M .

Dieses Drehmoment führt zu einer Präzession der Magnetisierung nach:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})$$

mit der Frequenz $\omega_L = -\gamma B$, der Larmorfrequenz.

Wird nun von außen ein Hochfrequenz (HF) Feld B_1 mit der Larmorfrequenz eingestrahlt, kann die Magnetisierung beeinflusst werden.

In einem Koordinatensystem (x', y', z') , das mit der Larmorfrequenz um die Achse des Hauptmagnetfeldes B_0 rotiert, steht die Richtung von B_1 fest, z.B. x' . Mit B als der Summe von B_0 und B_1 und der Frequenz ω des HF Felds ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{rot} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) - (\vec{\omega} \times \vec{M}) = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_{eff})$$

mit $\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$

Dies entspricht der Gleichung für das statische Magnetfeld. Die Folge ist demnach ebenfalls eine Präzession um die Magnetfeldachse, allerdings um B_{eff} (siehe Abbildung 2.8). Dieses Feld kann man auch beschreiben mit:

$$\vec{B}_{eff} = (B_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma})\vec{e}_{z'} + B_1\vec{e}_{x'}$$

mit den Einheitsvektoren $e_{z'} = e_z$ und $e_{x'}$ des rotierenden Bezugssystems.

Stimmt die Frequenz ω des HF Felds mit der Larmorfrequenz $\omega_L = -\gamma B_0$ überein, wird der erste Term 0 und B_{eff} zeigt in die Richtung von B_1 . Daraus resultiert eine Präzession der Magnetisierung um B_1 .

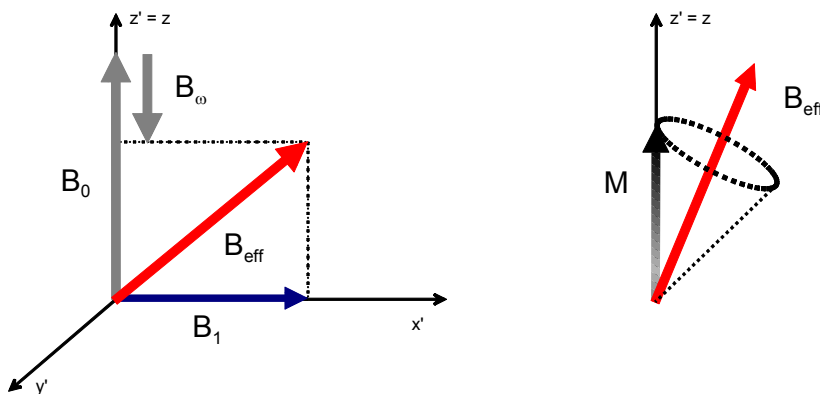


Abbildung 2.8: Im mit der Larmorfrequenz rotierenden Bezugssystem (x', y', z') erzeugt ein HF Feld B_1 mit der Frequenz ω_L ein effektives Magnetfeld B_{eff} (links), um das die Magnetisierung präzediert. Die Folge ist eine Drehung der Magnetisierung aus der z -Richtung (rechts).

Durch die Präzession um B_1 wird die z-Komponente der Magnetisierung beeinflusst. Die Dauer der Einstrahlung und die Stärke von B_1 bestimmen dabei den Winkel, um den die Magnetisierung gedreht wird. Zum Beispiel wird bei einem sog. 90° Puls ein HF Feld eingestrahlt, bis die Magnetisierung in Richtung y' zeigt.

Damit hat man einen Nicht-Gleichgewichtszustand erzeugt, dessen Relaxation zum Boltzmann-Gleichgewicht mittels der Puls NMR beobachtet wird. Dies wird als freier Induktionszerfall, engl. „FID“, bezeichnet (siehe Abbildung 2.9). Im FID können unterschiedliche Frequenzen enthalten sein, die alle gleichzeitig beobachtet werden können. Hier liegt auch der große Vorteil der Puls NMR gegenüber continuous wave-Verfahren, bei denen die HF dauerhaft eingestrahlt und die Absorption beobachtet wird. Hierbei wird die HF langsam durch den zu beobachtenden Bereich gefahren, und unterschiedliche Frequenzen werden hintereinander beobachtet.

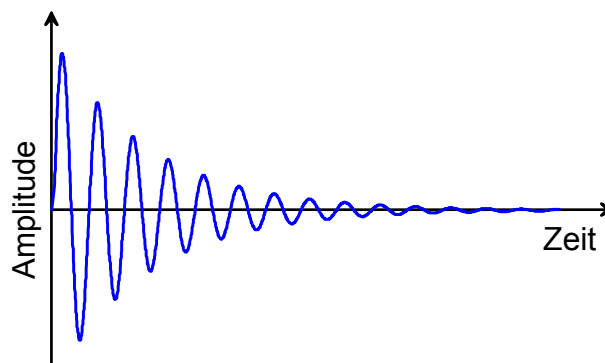


Abbildung 2.9: Die Relaxation der präzedierenden Magnetisierung, der FID, wird meist als Projektion auf eine Ebene dargestellt. Diese Ebene wird vom Hauptmagnetfeld B_0 und von der Achse der Schwingspule, die als HF Sende- und Empfangsantenne dient, aufgespannt.

2.4.2 Kernmagnetische Relaxation

Wird das thermodynamische Gleichgewicht des Spinsystems wie eben beschrieben durch einen Hochfrequenzpuls gestört, kommt es zu einem Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und der Umgebung, dem „Gitter“. Das System relaxiert dadurch wieder in den Gleichgewichtszustand. Der Begriff „Gitter“ beschreibt hier die Summe aller Freiheitsgrade des Systems mit Ausnahme der Spinfreiheitsgrade. Dieser Prozeß wird als longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter Relaxation bezeichnet. Die charakteristische Zeitkonstante der Spin-Gitter Relaxation wird als T_1 Zeit bezeichnet. $\Gamma_1 = (T_1)^{-1}$ ist die Spin-Gitter Relaxationsrate.

Die Relaxationsrate kann in Beiträge verschiedener, statistisch unabhängiger Relaxationsmechanismen aufgespalten werden:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{1,e} + \Gamma_{1,dip} + \Gamma_{1,quad} + \Gamma_{1,para} + \Gamma_{1,cross} + \Gamma_{1,x}$$

- $\Gamma_{1,e}$ ist der Beitrag durch die Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Leitungselektronen,
- $\Gamma_{1,dip}$ ist die dipolare Relaxationsrate,
- $\Gamma_{1,quad}$ als quadrupolarer Beitrag spielt nur bei Kernen mit $eQ \neq 0$ eine Rolle,
- $\Gamma_{1,para}$ entsteht durch Wechselwirkungen mit paramagnetischen Verunreinigungen,
- $\Gamma_{1,cross}$ ist ein Beitrag, der durch die Kreuzrelaxation zwischen Protonen und Wirtskernen mit einer quadrupolaren Energieaufspaltung zu Stande kommt,
- $\Gamma_{1,x}$ schließlich ist die Folge der sog. anormalen Relaxation bei hohen Temperaturen.

In der Abwesenheit von Kernen mit Quadrupolmoment und paramagnetischen Verunreinigungen wird die Spin-Gitter Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen im wesentlichen von $\Gamma_{1,e}$ und $\Gamma_{1,dip}$ bestimmt.

2.4.2.1 Elektronische Struktur und Korringa-Relaxationsrate

Die elektronische Struktur des Festkörpers beeinflusst in Metallen die NMR durch Hyperfeinfelder, die am Kernort auftreten, sowie durch die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$.

Ist die statische Komponente (bzw. der zeitliche Mittelwert) des Hyperfeinfeldes parallel zum angelegten äußeren Magnetfeld B_0 , bewirkt sie eine Verschiebung der Resonanzfrequenz ν_m im Metall gegenüber der Resonanzfrequenz ν_s in einem nicht-metallischen Referenzsalz. Um die Verschiebung $(\nu_m - \nu_s)$ unabhängig von ν_s anzugeben, wird bei konstantem B_0 der „Knight-Shift“ κ [Kni49] definiert:

$$\kappa = \frac{(\nu_m - \nu_s)}{\nu_s} = \frac{\Delta \nu_m}{\nu_s}$$

Die dynamischen Komponenten des Hyperfeinfeldes senkrecht zu B_0 tragen als elektronische Komponente oder „Korringa-Rate“ $\Gamma_{1,e}$ zur Spin-Gitter Relaxationsrate

bei [Kor50]. Die Temperaturabhängigkeit von $\Gamma_{1,e}$ läßt sich durch die Korringa-Relation angeben:

$$\Gamma_{1,e} = C_e \cdot T$$

In die Korringa-Konstante C_e geht sowohl das Hyperfeinfeld der Elektronen am Ort des Kernspins ein als auch das Quadrat der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$. Damit ist in den meisten Fällen $C_e^{1/2}$ direkt proportional zu $N(E_F)$ [Bar97].

Die Suche nach den ersten PB-NMR Signalen in Metallen verspricht nach der Korringa-Relation besonders bei tiefen Temperaturen Erfolg, da dann ein kleine Relaxationsrate $\Gamma_{1,e}$ zu erwarten ist.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß sowohl die Hyperfeinfelder als auch die elektronische Zustandsdichte nicht überall im Festkörper gleich sind, sondern unterschiedliche Werte, z.B. am Platz des Metallatoms oder im Zwischen-gitter haben.

2.4.2.2 Dipolare Relaxation

Die dipolare Relaxation des diffundierenden Wasserstoffs wird durch die Dipol-Dipolwechselwirkung mit den Kernspins des Wirtsgitters sowie der Wasserstoffkerne untereinander bestimmt. Die Diffusionsbewegung führt zu einer Modulation der Dipolwechselwirkung, die fluktuierende magnetische Felder hervorruft. Die charakteristische Zeit der Feldänderungen ist die Korrelationszeit τ_c , die bis auf einen Faktor mit der Größenordnung 1 der mittleren Verweilzeit τ_d des Wasserstoffs entspricht. Diese ergibt sich wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben aus:

$$\frac{1}{T_D} = \nu = \nu_0 \cdot e^{-H_{a,k}/k_B T}$$

Die Zeitkonstanten der Bewegungsprozesse bestimmen daher das Frequenzspektrum der fluktuierenden Felder. Der Anteil des Dipolfeldes, der mit der Larmorfrequenz schwingt und senkrecht zu B_0 steht, erzeugt Übergänge im Kernspinsystem.

Setzt man für die mittlere Verweildauer ein Arrhenius-Verhalten voraus, so ergibt sich für die Übergangsrate $\Gamma_{1,dip}$ die Proportionalität:

$$\Gamma_{1,dip} \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2}$$

Mit $\tau_c \approx \tau_d$ wird die dipolare Relaxationsrate $\Gamma_{1,dip}$ maximal, wenn die Frequenz der atomaren Sprünge τ_d^{-1} in der Größenordnung der Larmorfrequenz ω_L liegt [Sch97]. Das Temperaturverhalten kann durch zwei Proportionalitäten beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen, d.h. wenn der Kern während der Verweilzeit auf einem Gitterplatz viele Larmorpräzessionen ausführt, gilt $\omega_L \tau_c \gg 1$. Damit ergibt sich:

$$\Gamma_{1,dip} \propto \frac{1}{\tau_c} \propto e^{-H_{a,k}/k_B T}$$

Für hohe Temperaturen, wenn der Kern viele Sprünge während einer Larmorpräzession ausführt, gilt $\omega_L \tau_c \ll 1$ und dadurch:

$$\Gamma_{1,dip} \propto \tau_c \propto e^{+H_{a,k}/k_B T}$$

Die Dipolfelder wirken in diesem Fall so kurz, daß sie den Kern und damit die Relaxation kaum beeinflussen.

2.4.2.3 Weitere Relaxationsmechanismen

Die quadrupolare Relaxation wird durch die Wechselwirkung des Spins mit fluktuierenden elektrischen Feldgradienten verursacht. Diese können durch Quadrupolmomente der Probenatome oder bei Verwendung von Deuteronen statt Protonen als NMR Sonde auftreten.

Bei der Berechnung von $\Gamma_{1,quad}$ spielt, wie auch bei der dipolaren Relaxation, eine Korrelationszeit τ_c eine wichtige Rolle, die ein Maß für die Diffusion der Sondenkerne durch das Wirtsgitter ist. Allerdings sind die Korrelationszeiten der beiden Relaxationsmechanismen nicht identisch, da die dipolare Relaxation von Korrelationen mit den einzelnen magnetischen Momenten der Nachbarschaft abhängt, während bei der quadrupolaren Relaxation auch Mehrteilchenkorrelationen berücksichtigt werden müssen.

Bei Gitteratomen mit Quadrupolmomenten kann auch die Kreuzrelaxation eine wichtige Rolle spielen: stimmt die Zeemann Aufspaltung der Protonen mit der kombinierten Zeemann / Quadrupol Aufspaltung eines benachbarten Metallatoms überein, kann es zu einem Übergang der Magnetisierung vom Proton zum Metallatom kommen. Das Metallatom gibt die so aufgenommene Energie an das Gitter ab, wobei die Relaxationsrate meist durch elektronische Relaxation dominiert wird. Da diese Prozesse oft schneller sind als die direkte elektronische Relaxation des Protons, wird die gesamte Spin-Gitter Relaxation schneller. Die Kreuzrelaxation ist vor allem von der Larmorfrequenz der Protonen abhängig, da die Frequenz zusammen mit dem Quadrupolmoment der Gitterkerne die Wahrscheinlichkeit für die energetische Übereinstimmung bestimmt.

Paramagnetische Ionen können schon in ppm-Konzentrationen zu dramatischen Änderungen der Relaxationsrate T_1 führen. Die Fluktuation ihrer großen magnetischen Dipolfelder führt zu kürzeren Relaxationszeiten. Bei tiefen Temperaturen wird die Magnetisierung durch die Spindiffusion von den Wasserstoffkernen zu entfernten Verunreinigungsatomen transportiert, an denen die Relaxation stattfindet. Bei höheren Temperaturen läuft die Wasserstoffdiffusion schneller ab als die Spindiffusion, und die Wasserstoffkerne relaxieren direkt an den paramagnetischen Verunreinigungen. Dies führt zu einem Anstieg der Relaxationsrate T_1 bei steigender Temperatur.

Als anormale Relaxation wird das Anwachsen der Relaxationsrate weit oberhalb des Maximums der dipolaren Relaxation bezeichnet. Bei Wasserstoff in Metallhydriden wird dies durch den schnellen Austausch von Wasserstoff zwischen dem Hydrid und der umgebenden Gasphase erzeugt [Bak94]. Bei anderen Kernen (^{45}Sc , ^{93}Nb) wird ebenfalls anormale Relaxation beobachtet, dies kann allerdings zur Zeit noch nicht erklärt werden.

2.4.2.4 Spin-Spin Relaxation

Neben der longitudinalen Spin-Gitter Relaxation kommt es nach der Auslenkung der Kernspins aus der Vorzugsrichtung auch zur transversalen oder „Spin-Spin“ Relaxation. Sie wird durch den Verlust der Phasenkohärenz des Spinsystems verursacht.

Die Spin-Spin Relaxationsrate $\Gamma_2 = (T_2)^{-1}$ setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen:

$$\Gamma_2 = \Gamma_{2,hom} + \Gamma_{2,inhom}$$

Der homogene Beitrag $\Gamma_{2,hom}$ entsteht durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung, die lokale Feldfluktuationen verursacht und damit zu zeitlichen Änderungen der Präzessionsfrequenz führt. Für den inhomogenen Beitrag $\Gamma_{2,inhom}$ ist die räumliche Verteilung der Präzessionsfrequenzen verantwortlich, die meist durch die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes verursacht wird.

In Systemen, in denen sich die Protonen bewegen können, vor allem in Flüssigkeiten, weichen die beobachteten Relaxationszeiten deutlich von den in einem statischen Modell berechneten Relaxationszeiten ab. Dies äußert sich in schmaleren Resonanzlinien, für Wasser beispielsweise ist die reale Linienbreite nur 10^{-5} der statischen Linienbreite [Kit99]. Qualitativ kann dieses „motional narrowing“ durch die Mittelung der lokalen Felder erklärt werden. Wenn sich die Spins durch das Gitter bewegen, wirkt auf sie ein lokales Magnetfeld, das zeitlich schnell fluktuiert. Bei ausreichend schnellen Fluktuationen ist für die Linienbreite nur das gemittelte Feld verantwortlich, das viel kleiner ist als die tatsächlichen Felder [Abr61]. Als Folge des motional narrowing ist in Flüssigkeiten oft $T_1 \approx T_2$, während in vielen Festkörpern $T_1 \gg T_2$ gilt [Fuk81].

2.4.3 Freier Induktionszerfall

Mit der Spule eines Resonanzschwingkreises als Sende- und Empfangsantenne kann der 90° Puls eingestrahlt und anschließend das Induktionssignal der präzedierenden und relaxierenden Magnetisierung, der FID, aufgezeichnet werden (Abbildung 2.9). Der FID entsteht in der Zeitdomäne und ist ein Interferogramm, das die Larmorfrequenzen aller beteiligten Kerne enthält. Man kann der Messung erheblich mehr Informationen entnehmen, wenn die Signale mit einer Fouriertransformation in die Frequenzdomäne umgerechnet werden [Fuk81]. Die Signale werden dort als ein Spektrum von Absorptionslinien dargestellt. So können verschiedene Frequenzkomponenten voneinander getrennt und damit Feldverschiebungen relativ zur

Larmorfrequenz von Wasser³, z.B. durch den Knight-Shift oder durch die chemische Verschiebung, untersucht werden.

Die Form und Breite der Linie enthält Informationen zu Relaxationsmechanismen und -zeiten. Die in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Relaxationsmechanismen tragen je nach Probe unterschiedlich zum FID bei. Die Amplitude A der zerfallenden Magnetisierung kann beschrieben werden durch eine abfallende Exponentialfunktion:

$$A \propto e^{-t/T_2^*}$$

Die Zeitkonstante T_2^* setzt sich aus folgenden verschiedenen Relaxationsmechanismen zusammen (siehe Abschnitt 2.4.2):

$$\frac{1}{T_2^*} \cong \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_{2, \text{hom}}} + \frac{1}{T_{2, \text{inhom}}}$$

Meist wird T_2^* durch einen Term bestimmt. Beispielsweise wurde bei der PB-NMR wegen der großen Linienbreiten in Metallen kein besonderer Wert auf die Homogenität des Magnetfelds gelegt. Dadurch lag die Linienbreite bei Testmessungen an Wasser im Bereich von 10 – 50 Hz. Hochauflösende Spektrometer erreichen hier eine Breite von nur 1 Hz. In den untersuchten Metallen wurde T_2^* dagegen durch $T_{2, \text{hom}}$ dominiert.

Im Frequenzraum findet sich T_2^* als Breite der Resonanzlinie ω_{FWHM} :

$$\omega_{FWHM} = \frac{2}{T_2^*}$$

Werden mehrere Linien detektiert, kann durch einen Vergleich der Amplituden die relative Anzahl der zu den einzelnen Linien beitragenden Kerne bestimmt werden. Das Auflösungsvermögen⁴ der Fouriertransformations-NMR erreicht bei schmalen Resonanzlinien Werte < 1 ppm [Aul78].

³ In der NMR Spektroskopie wird üblicherweise nicht Wasser, sondern Tetramethylsilan (TMS) als Frequenzreferenz eingesetzt.

⁴ Das Auflösungsvermögen ist definiert als der minimale Abstand im Frequenzspektrum, bei dem zwei Linien getrennt wahrgenommen werden können.

Diese beiden letzten Eigenschaften sind auch der Schlüssel für den erfolgreichen Einsatz der NMR Spektroskopie in der Chemie.

2.5 Skineffekt

Wird elektrisch leitfähiges Material in ein elektromagnetisches Wechselfeld gebracht, entstehen im Material durch Selbstinduktion Wirbelströme, die zu einer Abnahme der Signalamplitude mit zunehmender Eindringtiefe führen. Dies ist der „Skineffekt“ [Jac83]. Die Skintiefe δ , d.h. die Tiefe, in der die Amplitude des HF Felds auf $1/e$ des Anfangswertes abgefallen ist, kann berechnet werden durch:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu\mu_0\omega}}$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ , der Permeabilität μ , der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Kreisfrequenz ω .

Bei 50 MHz und 293 K liegt die Skintiefe in Gold bei 19 μm , in Wolfram beträgt sie 29 μm . Diese Werte fallen bei 60 K, einer typischen Meßtemperatur bei der PB-NMR, auf 6 μm in Gold und auf 5 μm in Wolfram (Widerstandswerte aus [LB82]).

Die Dämpfung der NMR Anregungspulse durch den Skineffekt kann bis zu einem gewissen Maße⁵ durch eine höhere Pulsleistung oder eine längere Einstrahlung ausgeglichen werden. Entscheidend ist die Dämpfung des Protonenpräzessions-Signals. Dieser Signalverlust kann nicht ausgeglichen werden. Daher ergibt sich aus der Skintiefe eine wichtige Anforderung für die Probedimension: die implantierten Protonen dürfen nicht weiter als eine Skintiefe von der nächsten Oberfläche entfernt sein.

⁵ Die Einschränkungen ergeben sich zum Einen aus der eingebrachten HF Leistung. Die induzierten Wirbelströme führen zur Erwärmung der Probe, was wiederum eine Dämpfung des Signals bewirken kann. Zum Anderen bewirkt eine längere Einstrahlzeit eine Verkleinerung der Bandbreite der Anregungspulse.

2.6 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die berechnete Reichweite des Protonenstrahls in den Proben zu überprüfen und die effektive Größe des Strahlflecks zu bestimmen. Sie ist eine bewährte Methode der zerstörungsfreien Materialprüfung [Hau79, Kra99]. Mit der Bonner Positronen-Mikrosonde (BPM) steht ein einzigartiges Instrument zur Verfügung, das die hohe Sensitivität der Positronen als Fehlstellensonde mit der Möglichkeit reproduzierbarer, orts aufgelöster Messungen verbindet. Da sowohl die Meßmethode als auch die BPM in zahlreichen aktuellen Arbeiten beschrieben wurde [Haa03, Zam02], soll hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden.

2.6.1 Positronen im Festkörper

Positronen entstehen unter anderem beim β -Zerfall neutronenarmer Kerne. Dabei werden sie mit einem kontinuierlichen Energiespektrum aus einer radioaktiven Quelle emittiert. Durch die Moderation der Positronen ist es möglich, einen monoenergetischen Strahl für volumenaufgelöste Messungen zu erzeugen. Die Positronen werden dabei in einem Material mit positiver Positronenaustrittsarbeit ϕ^+ abgebremst. Sie geben innerhalb weniger Picosekunden ihre kinetische Energie ab und diffundieren anschließend mit thermischer Energie durch das Material, die Positronen werden „thermalisiert“ [Nie80]. Wird ein Teil der Positronen oberflächennah thermalisiert, können sie an die Oberfläche diffundieren und werden dort mit einer Energie von wenigen eV, die der Austrittsarbeit entspricht, emittiert.

Sie können dann elektrostatisch beschleunigt und durch ein elektronenoptisches System zur Probe transportiert werden. Die Eindringtiefe für einen solchen monoenergetischen Strahl kann nach Ghosh einfach abgeschätzt werden [Gho95]. Die mittlere Eindringtiefe \bar{z} beträgt:

$$\bar{z} = \frac{a}{\rho} E^n$$

Dabei ist E die Implantationsenergie in keV, ρ die Dichte in g/cm^3 , und a sowie n sind Konstanten, die für viele verschiedene Materialien tabelliert sind. Für Quarzglas

liegen diese Werte beispielsweise bei $a = 3,32 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^2$ und $n = 1,7$ [Lyn92]. Für eine Positronenenergie von 30 keV ergibt sich damit eine Eindringtiefe von 4,9 μm .

Nach der Thermalisierung bewegt sich das Positron als freies geladenes Teilchen durch den Festkörper. Die Bewegung kann am besten durch einen dreidimensionalen Random Walk beschrieben werden [Pus94]. Mit einer Lebensdauer der Positronen τ_+ von wenigen hundert ps und Diffusionskonstanten D_+ in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ergibt sich nach [Pus94, Leo87] eine Diffusionslänge L von bis zu einigen hundert nm in defektarmen Metallen:

$$L \approx \sqrt{6D_+\tau_+}$$

Im defektfreien Gitter befindet sich das Positron in einem delokalisierten Zustand. Die Abstoßung durch die positiven Atomkerne führt zu einem Energieminimum für das Positron im Zwischengitter. Dort ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und damit die Wahrscheinlichkeit für die Zerstrahlung mit einem Elektron am höchsten. Steht freies Volumen wie z.B. Leerstellen zur Verfügung, bildet sich für das Positron durch die verminderte Abstoßung ein attraktives Potential. Das Positron kann eingefangen und, je nach der Tiefe des Potentials, bis zu seiner Zerstrahlung lokalisiert werden. Leerstellen bilden beispielsweise eine Potentialmulde mit einer Tiefe von ca. 1 eV [Sch81], so daß das Positron bei einer thermischen Energie von ca. 40 meV die Leerstellen nicht mehr verlassen kann. Zusammen mit dem großen Diffusionsvolumen wird das Positron so zu einer hochempfindlichen Sonde für Leerstellen.

2.6.2 Observablen

Bei der Zerstrahlung eines Elektron-Positron Paares werden zwei γ -Quanten frei⁶. Im Schwerpunktsystem beobachtet, werden diese beiden Quanten mit jeweils 511 keV, der halben Ruhemasse des Elektron-Positron-Paares, unter einem Winkel von 180° emittiert. Der Gesamtimpuls beträgt null.

Geht man zum Laborsystem über, muß der Impuls der beiden Zerstrahlungspartner berücksichtigt werden. Verglichen mit dem Elektronimpuls kann der Impuls des

⁶ Unter bestimmten Voraussetzungen sind auch ein γ und drei γ Zerstrahlungen möglich. Sie können für die vorliegenden Messungen wegen ihrer geringen Anzahl vernachlässigt werden.

thermalisierten Positrons dabei vernachlässigt werden. Der Impulsbeitrag des Elektrons kann in eine Komponente longitudinal und in eine Komponente transversal zur Richtung der γ -Quanten aufgeteilt werden. Die transversale Komponente führt zu einer gestörten Winkelkorrelation der beiden γ -Quanten, die longitudinale Komponente zu einer Dopplerverschiebung der 511 keV Zerstrahlungslinie (siehe Abbildung 2.10).

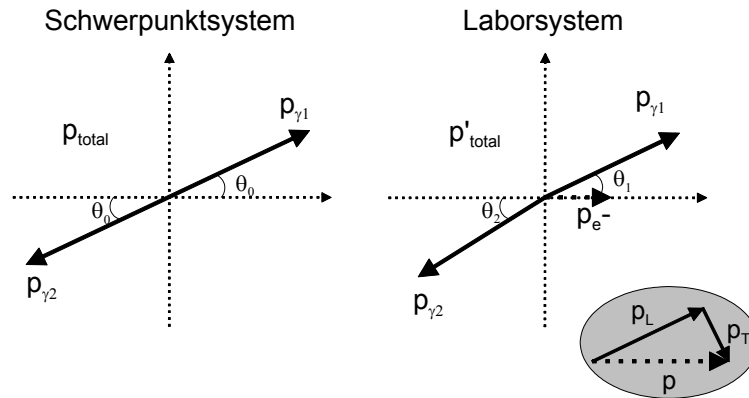


Abbildung 2.10: Impulsobservablen der Positronen-Annihilations-Spektroskopie. Bei der Zerstrahlung des thermalisierten Positrons mit einem Elektron mit dem Impuls p_{e^-} wird durch die longitudinale Komponente des Impuls p_L eine Dopplerverschiebung ΔE hervorgerufen. Der transversale Elektronenimpuls p_T führt zu einer Abweichung $\Delta\Phi$ von der Antiparallelität der emittierten γ -Quanten. p'_{total} ist dabei der Paarimpuls von Elektron und Positron im Laborsystem.

Die Dopplerverschiebung durch die longitudinale Komponente des Elektronenimpulses p_L führt zu einer Energie $E_{1,2}$ der beiden Photonen von:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} E'_{tot} \left(1 \pm \frac{p_L}{2m_0 c} \right)$$

Die Gesamtenergie E'_{tot} im Laborsystem ergibt sich aus der Lorentz-Transformation des bewegten Schwerpunktsystems. Die Dopplerverschiebung führt zu einer symmetrischen Verbreiterung der Annihilationslinie um E'_{tot} und zu einer Verschiebung der Linie im Spektrum. Diese Verschiebung ist meist sehr klein, so daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie ist als Meßgröße gut zugänglich, da ein Elektronenimpuls von 10 eV bereits zu einer Dopplerverschiebung von ca. 1,6 keV führt. Dies kann durch Germaniumdetektoren mit hoher Energieauflösung nachgewiesen werden. Die Breite der Annihilationslinie ist als Parameter für die

Dopplerverbreiterung schlecht geeignet, daher wird die Verbreiterung mit zwei Linienformparametern beschrieben (siehe Abbildung 2.11).

Der Shape- oder S-Parameter entspricht dem Quotient aus der Fläche A_s unter dem zentralen Bereich der Annihilationslinie und der Gesamtfläche A . Er ist sensitiv für den Anteil der energiearmen Leitungs- und Valenzelektronen an der Zerstrahlung.

Die kernnahen, hochenergetischen Elektronen werden vom Wing- oder W-Parameter erfaßt. Er ist definiert als der Quotient aus der Fläche A_w unter dem Randbereich des Peaks und der Gesamtfläche. Der W-Parameter ist sensitiv für die chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes.

Die Form der gemessenen Annihilationslinie kommt durch eine Faltung der physikalischen Linienbreite mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers zustande. Die bestimmten S- und W-Parameter sind darüber hinaus von der willkürlichen Wahl der Energiefenster im Spektrum abhängig. Daher werden Messungen immer auf Referenzproben bezogen, die mit gleichem Aufbau und identischen Energiefenstern ausgewertet wurden.

In Metallen führt die Zerstrahlung in Gitterfehlern zu einem höheren S-Parameter als aus dem ungestörten Gitter, da der Anteil energiearmer Elektronen an der Zerstrahlung höher ist.

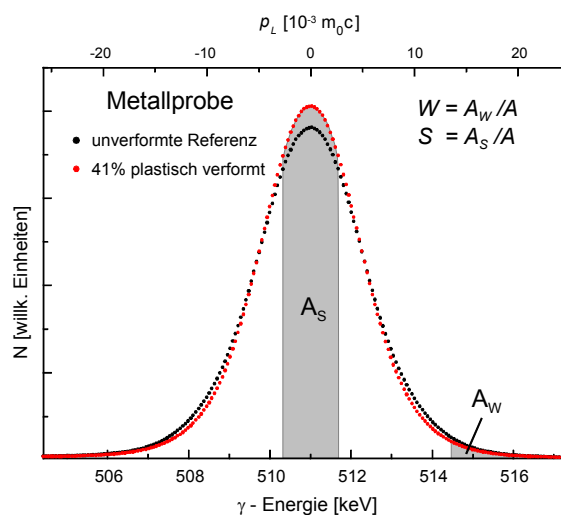


Abbildung 2.11: Positronen-Annihilationslinien von einer Eisenprobe [Haa03]. Der S-Parameter wird als Quotient aus dem zentralen Teil der Annihilationslinie und der Gesamtfläche berechnet, der W-Parameter erfaßt den Randbereich des Peaks. Die Linienbreite ist als Meßgröße schlecht geeignet, da sich die Halbwertsbreite der Linien kaum unterscheidet.

Neben den beiden Impulsobservablen kann die Lebensdauer des Positrons gemessen werden, die Informationen über die Elektronendichte im Gebiet hoher Positronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit gibt.

2.6.3 Positronen Mikrosonde

Die BPM vereinigt die Vorzüge eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit der hohen Fehlstellensensitivität der Positronen-Annihilations-Spektroskopie [Haa03, Zam02]. Durch ein magnetisches Prisma kann wahlweise ein Elektronenstrahl oder ein Positronenstrahl durch die Objektivsäule eines Elektronenmikroskops auf eine Probe geleitet werden (siehe Abbildung 2.12). Die Probe ist auf einem Motortisch angebracht, der die Positionierung mit einer Genauigkeit von 1 μm erlaubt. Im REM-Modus kann die Probe abgebildet werden, z.B. um Meßkoordinaten festzulegen oder um Fehlstellenprofile aus der Positronenmessung mit der Topographie der Probe zu verbinden. Im Positronenmodus kann der Positronenstrahl mit einem Durchmesser von $\sim 5 \mu\text{m}$ in die Probe implantiert werden.

Die Positronen stammen aus einer Quelle, bestehend aus einem ^{22}Na -Präparat und einem Wolfram-Moderator. Die Strahlenergie liegt bei maximal 30 keV. Die 511 keV Photonen aus der Positronenannihilation werden mit einem Germaniumdetektor unter der Probenkammer nachgewiesen. Die Signale werden von einem stabilisierten Verstärker aufbereitet, digitalisiert und mit einem Computer aufgezeichnet.

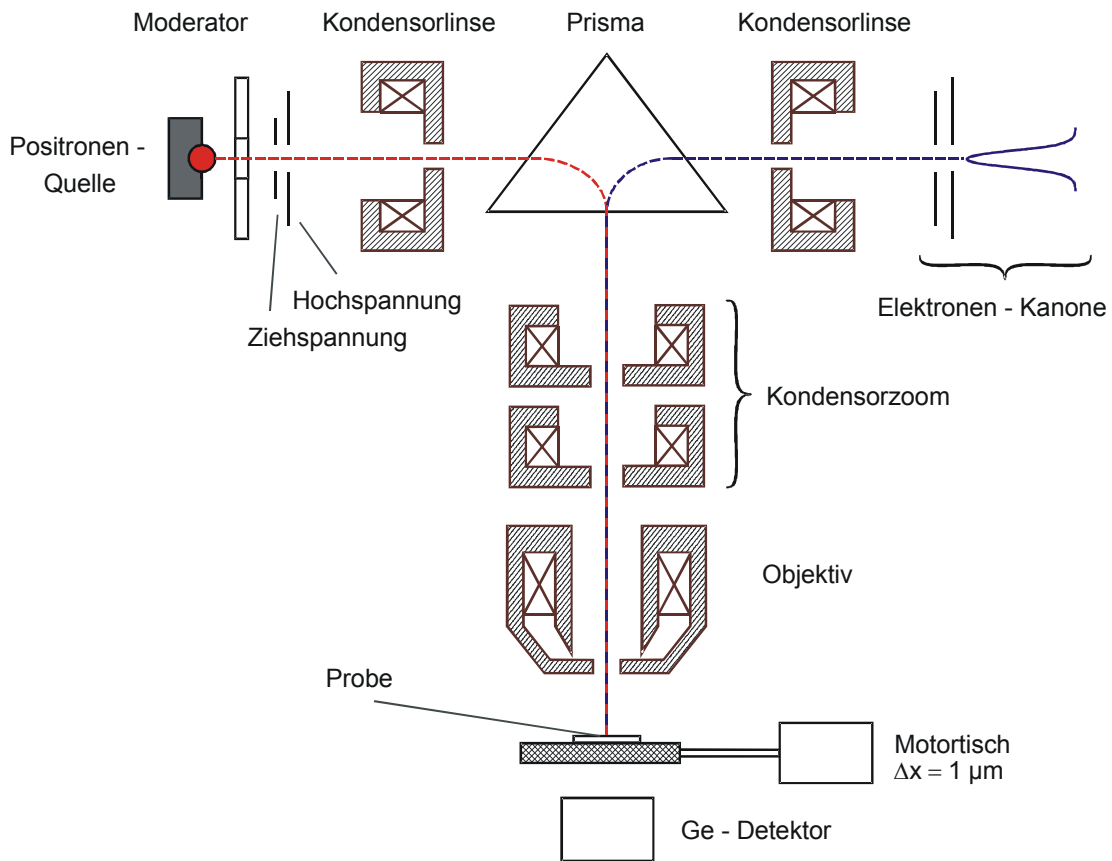


Abbildung 2.12: Aufbau der Bonner Positronen Mikrosonde [Haa03]. Die Mikrosonde besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop (REM), mit dem Proben elektronenoptisch untersucht und Koordinaten bestimmt werden können. Die Positronenquelle (links) erzeugt durch die Moderation von Positronen aus dem Zerfall von ^{22}Na einen Positronenstrahl mit kleinem Phasenraum, der durch das magnetische Prisma in die Bildsäule des REM eingespeist wird. Die Proben können mit einem Motortisch positioniert werden. Die Annihilationsquanten werden durch einen Germaniumdetektor mit hoher Energieauflösung (1,2 keV bei 511 keV) direkt unter der Probenkammer detektiert.

3 AUFBAU UND MEßVERFAHREN

3.1 Der polarisierte Protonenstrahl

Essentiell für die NMR Experimente am polarisierten Protonenstrahl ist die Qualität des Strahls. Neben dem stabilen Betrieb während der gesamten Strahlzeit werden zwei Anforderungen an die Quelle gestellt: der Polarisationsgrad des Strahls muß möglichst groß sein und der Strahlstrom sollte möglichst hoch sein. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurden im Rahmen der Arbeit immer wieder Wartungs- und Verbesserungsarbeiten an der Quelle durchgeführt.

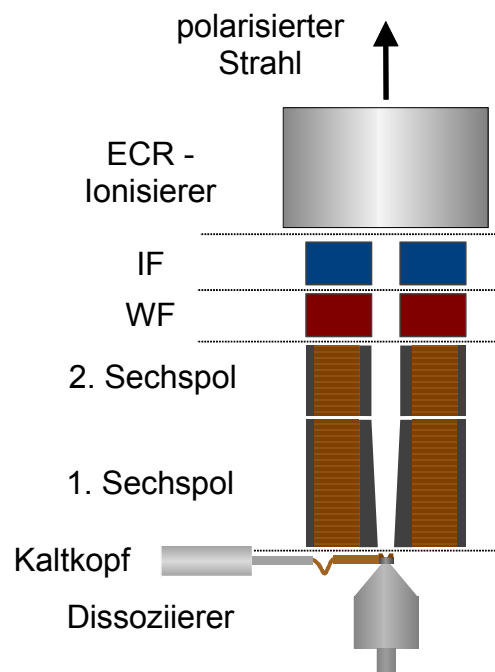


Abbildung 3.1: Polarisierte Protonenquelle. Im Dissoziierer wird Wasserstoffgas durch ein HF Plasma in Atome gespalten. Die Atome treten als neutraler Strahl durch eine gekühlte Düse in den Sechspolraum. Durch die Magnete werden zwei Zustände des Breit-Rabi-Diagramms fokussiert, die beiden anderen werden defokussiert, treffen auf Blenden (nicht eingezeichnet) und werden abgepumpt.

In den beiden Übergangseinheiten (IF und WF) wird wahlweise ein Spinflip in einen der entvölkerten Zustände induziert. Im ECR-Ionisierer (Electron Cyclotron Resonance) werden die Hüllenelektronen der Wasserstoffatome durch Stoßionisation entfernt. Als Elektronenlieferant wird hier Stickstoffgas zugegeben. Den Ionisierer verläßt ein longitudinal polarisierter Protonenstrahl. Dissoziierer und Sechspolturn lassen sich unabhängig voneinander ferngesteuert in der Horizontalen positionieren.

3.1.1 Quelle für polarisierte Protonen

Der polarisierte Protonenstrahl wird in der polarisierten Quelle (kurz: Polquelle) [Mat83] erzeugt. Diese Ionenquelle besteht im wesentlichen aus vier Elementen (siehe Abbildung 3.1):

1. Im Dissoziierer werden Wasserstoffmoleküle in einem HF Plasma gespalten. Die entstehenden Wasserstoffatome verlassen den Dissoziierer durch eine Düse und bilden so einen Atomstrahl. Die Düse wird durch einen „closed-cycle Kaltkopf“ auf ca. 80 K gekühlt, um dadurch eine geringere Geschwindigkeit des Atomstrahls zu erreichen. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad der Quelle, da durch die niedrige Geschwindigkeit des Atomstrahls eine längere Verweildauer in den Sechspolmagneten und eine höhere Effizienz im abschließenden ECR-Ionisierer erreicht wird.
2. Der Atomstrahl passiert danach zwei Sechspolmagnete. Durch das Magnetfeld wird die energetische Entartung der Wasserstoffatome aufgehoben. Von den vier Zuständen des Breit-Rabi-Diagramms des atomaren Wasserstoffs werden nur Zweig 1 und 2 fokussiert (Abbildung 3.2). Die beiden anderen Zweige (3 und 4) werden defokussiert und durch das Hochvakuumssystem der Quelle abgepumpt. Diese Zustände sind nun entvölkert.
3. Im Bereich der Hochfrequenzübergänge kann durch Magnetfelder und Bestrahlung des Atomstrahls mit geeigneter Hochfrequenz die Bevölkerung eines einzigen Zustandes des Breit-Rabi-Diagramms erzeugt werden. Dafür stehen zwei verschiedene Übergänge (WF und IF) zur Verfügung, die eine Kernpolarisation parallel oder antiparallel zur Richtung des Atomstrahls erzeugen.
4. Der so präparierte Atomstrahl tritt schließlich in den ECR-Ionisierer ein. Hier werden die Wasserstoffatome in einem Stickstoffplasma ionisiert und aus der Quelle extrahiert.

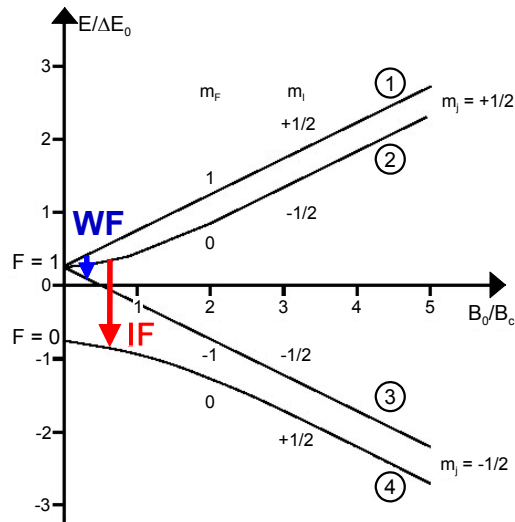


Abbildung 3.2: Breit-Rabi-Diagramm von Wasserstoff. Durch die Sechspolmagnete werden die Zustände 3 und 4 aus dem Strahl entfernt. Dadurch ist der Strahl bezüglich des Elektronenspins polarisiert. Durch den „weak field“- (WF-) bzw. den „intermediate field“- (IF-) Übergang wird schließlich ein entvölkerter Zustand wieder bevölkert und damit ein kernpolarisierter Strahl erzeugt.

Der optimale Wirkungsgrad der Quelle ist von verschiedenen Parametern abhängig. Der erzeugte Protonenstrahl setzt sich immer aus einem Anteil polarisierter Protonen und aus einem unpolarisierten Anteil zusammen. Der nicht polarisierte Untergrund entsteht zu einem großen Teil durch die Rekombination von Wasserstoffatomen zu H₂-Molekülen im Dissoziierer⁷. Diese Moleküle gelangen in den Ionisierer, ohne von den Übergängen beeinflusst zu werden. Polarisierte Protonen, unpolarisierte Moleküle und weitere, aus der Wand des Ionisierers resorbierte, unpolarisierte Wasserstoffatome werden zusammen ionisiert und in das Zyklotron geleitet.

Um den Untergrund möglichst klein zu halten, müssen alle Wasserstoffatome, die nicht zum Atomstrahl gehören, abgepumpt werden. Dies stellt eine besonders hohe Anforderung an das Vakuumsystem der Quelle dar, die durch eine Vielzahl von Turbomolekularpumpen erfüllt wird.

Besonderes Augenmerk verlangt die Ausrichtung der Quelle. Sämtliche Elemente der Quelle - Dissoziierer, Düse, Skimmer, Sechspole und Ionisierer - müssen möglichst genau auf einer teilchenoptischen Achse mit dem Einschußsystem des

⁷ Die Rekombination wird durch die Oberflächenbeschaffenheit des Dissoziiererglases bestimmt. Daher muß das Glas regelmäßig nach einigen Wochen Betrieb ausgebaut und gereinigt werden.

Zyklotrons ausgerichtet sein. Zu diesem Zweck lassen sich der Dissoziierer und der Sechspolturn ferngesteuert positionieren. Um den Strahl besser in das Zyklotron einzukoppeln, ist darüber hinaus eine zusätzliche elektrostatische Linse und ein magnetischer XY-Steerer über dem Ionisierer angebracht worden.

3.1.2 Beschleunigung

Der Protonenstrahl wird nun wahlweise parallel oder antiparallel zur Strahlrichtung polarisiert und durch verschiedene elektrische und magnetische Strahlführungssysteme von unten auf den Inflektor des Zyklotrons fokussiert. Durch den Inflektor wird der Strahl elektrostatisch in die Zyklotronebene gelenkt. Dadurch wird die Polarisation nicht beeinflusst und bleibt bei der Beschleunigung und der anschließenden Extraktion sowie Strahlführung senkrecht zur Ebene des Zyklotrons. Die Polarisation steht so parallel zu den Magnetfeldern des Hauptmagneten sowie der Umlenkmagnete und wird ohne Richtungsänderung bis zum Experiment transportiert.

Bedingt durch die Resonatoren kann das Zyklotron mit Frequenzen zwischen 20 und 28 MHz betrieben werden, was einer Energie von 7 – 14,4 MeV für Protonen entspricht. Da die Maschine an den Enden des Frequenzbereiches an Stabilität verliert, wurden die PB-NMR Experimente bei 7,5 MeV durchgeführt. Mit dieser Energie ließ sich ein Strahlstrom I von ca. 350 nA im Experiment erzeugen. Dies entspricht einer Transmission ($I_{\text{Experiment}} / I_{\text{Innenradius}}$) von ca. 30 % vom Innenradius des Zyklotrons zum Experiment⁸.

⁸ Im Gegensatz zu Experimenten mit unpolarisierten Teilchen kann hier keine Transmission von der Quelle bis zum Experiment angegeben werden, da der im Ionisierer zugegebene Stickstoff ebenfalls ionisiert wird. Somit dominiert er den gemessenen Strahlstrom auf dem Meßcup in der Einschuß-Strahlführung. Erst der Inflektor wirkt als Massenseparator, so daß die erste „echte“ Strahlstrommessung auf dem Innenradius des Zyklotrons möglich ist.

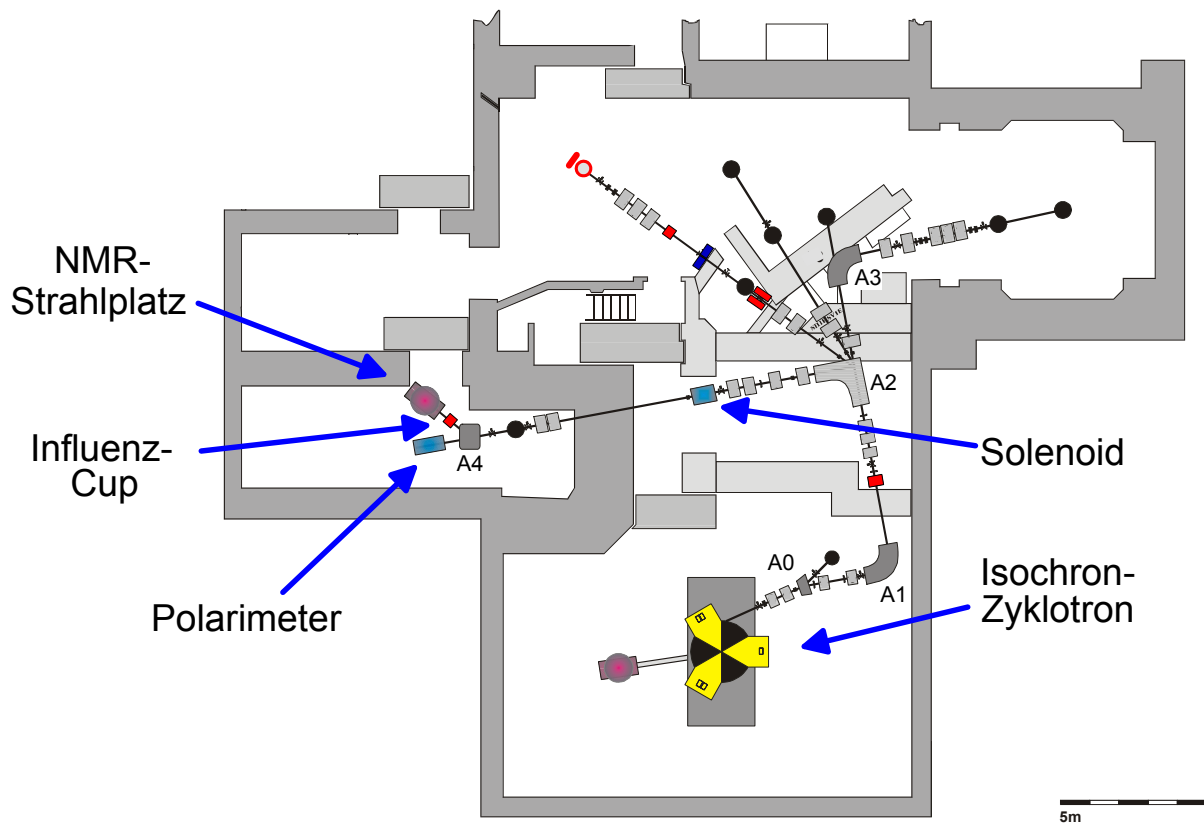


Abbildung 3.3: Bonner Isochron-Zyklotron mit den Strahlführungssystemen. Die polarisierte Quelle befindet sich unter dem Zentrum des Zyklotrons und ist hier nicht eingezeichnet. A0 – A4 sind die Umlenkmagnete, graue Rechtecke auf dem Strahlrohr entsprechen magnetischen Quadrupollinsen. Die schwarzen Kreise sind weitere Experimentierplätze. Nicht eingezeichnet sind zahlreiche Schlitzblenden und Steuermagnete, die für die genaue Positionierung des Strahls unerlässlich sind. Eine genauere Beschreibung der Strahlführung findet sich in [Hin75].

3.1.3 Einstellung und Messung der Polarisierung

Zur Einstellung und Überprüfung des Polarisationsgrades wird der polarisierte Protonenstrahl auf ein Polarimeter geleitet. Der Strahl trifft dort auf eine dünne Kohlenstoffolie.

Ein Teil der Protonen wird elastisch gestreut und kann auf zwei Siliziumsperrschichtzählern detektiert werden. Mit Hilfe von Single Channel Analyzern (SCA) werden bei einer Strahlenergie E von 14,4 MeV nur die einfach gestreuten Protonen von Zählern erfaßt. Ist der Protonenstrahl polarisiert, wird eine asymmetrische Winkelverteilung gemessen.

Werden die Zählratenverhältnisse der beiden Detektoren mit und ohne HF Übergang gemessen, kann mit Hilfe des Qualitätsfaktors Q und des Winkels θ zwischen den beiden Detektoren der absolute Polarisationsgrad P bestimmt werden durch:

$$Q = P^2 \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Dabei ist $\sigma(\theta, E)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung der Protonen und $\varepsilon(E)$ der Energieverlust-Koeffizient in Kohlenstoff [Cla74].

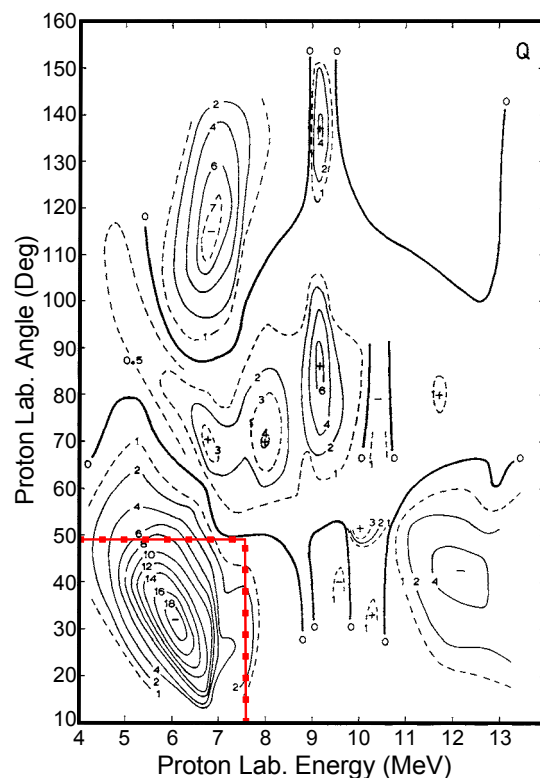


Abbildung 3.4: Der Qualitätsfaktor Q für die Streuung von polarisierten Protonen an Kohlenstoff [Cla74] führt für den fest vorgegebenen Detektorwinkel des Polarimeters (48°) zu einer Nullstelle der Asymmetrie der elastischen Streuung bei $7,5$ MeV. Der Übergang zu den mehrfach gestreuten Protonen niedrigerer Energie erlaubt trotzdem eine Bestimmung der relativen Polarisation.

Der Winkel zwischen den beiden Detektoren des Polarimeters ist mit $2 \cdot 48^\circ$, d.h. je 48° zur Strahlrichtung, für Messungen mit maximaler Asymmetrie bei einer Strahlenergie von $14,4$ MeV optimiert. Die hier beschriebenen Experimente wurden jedoch bei $7,5$ MeV durchgeführt. Durch die Nullstelle des Qualitätsfaktors im Bereich von $7,5$ MeV kann bei Experimenten mit dieser Teilchenenergie die Polarisation nicht

absolut bestimmt werden (siehe Abbildung 3.4), da einfach gestreute Protonen keine Asymmetrie aufweisen. Im Gegensatz zu Messungen bei 14,4 MeV werden die SCA daher auf das kontinuierliche Spektrum mehrfach gestreuter Protonen eingestellt. Zwar ist dann die Teilchenenergie nicht bekannt und die Polarisation kann so nicht absolut gemessen werden, trotzdem kann eine relative Asymmetrie der Streuung gemessen und die Polquelle eingestellt werden.

Die Asymmetrie und damit der Polarisationsgrad des Protonenstrahls wird maximiert, indem die Magnetfelder der beiden Übergänge entsprechend eingestellt werden. Mit Hilfe von insgesamt vier Korrekturspulen können Feldinhomogenitäten ausgeglichen werden.

Die Polarisation kann auf diese Weise optimiert werden und wird senkrecht zur Ebene des Zyklotrons und der gesamten Strahlführung bis zum Strahlplatz transportiert (siehe Abbildung 3.3). Hier wird der Strahl jedoch mit Polarisation parallel oder antiparallel zur Richtung des Strahles benötigt. Um dies zu erreichen, wird die Polarisation beim Flug durch einen Solenoiden vor dem letzten Umlenkmagneten A4 zunächst in die Horizontale gedreht, bleibt jedoch transversal zur Richtung des Strahls. Der Umlenkmagnet lenkt den Strahl schließlich um $49,5^\circ$ ins Experiment ab. Dabei wird die Polarisation wegen des g -Faktors des Protons um $139,5^\circ$ gedreht, so daß der Strahl mit der gewünschten longitudinalen Polarisation in das Experiment geleitet wird.

3.1.4 Strahlstrommessung

Um den Strahl vor der eigentlichen Messung am Probenort einzurichten und zu fokussieren, wurde am Ort der Probe ein Strommesser eingesetzt. Der Strommesser besteht aus einer Aluminiumplatte, die gegen den restlichen Aufbau elektrisch isoliert ist, so daß mit einem empfindlichen Ampèremeter der Strahlstrom, der auf die Platte trifft, gemessen werden kann. Vor der Platte befindet sich eine auswechselbare, geerdete Blende aus Aluminium, die in der Fläche senkrecht zum Strahl verschiebbar ist. Die Konstruktion ist auf einem Montagering angebracht, der identisch ist mit dem Montagering der Meßprobenträger (siehe Abschnitt 3.2.2) und eine genaue und wiederholbare Positionierung in der Meßkammer erlaubt. Dadurch konnte in einem externen Aufbau die Blende des Strahlstrommessers mit Hilfe einer

Laserwasserwaage so eingerichtet werden, daß sie mit der Probenposition bei dem NMR Probenträger übereinstimmte.

Um auch während der NMR Messung den Strahlstrom verfolgen zu können, wurde zwischen dem letzten Umlenkmagnet und dem Experiment ein Influenzstrahlstrommesser eingesetzt [Sci00]. Der Protonenstrahl ist aufgrund der Beschleunigung im Zyklotron nicht kontinuierlich, sondern in Pakete, bezeichnet als Bunches aufgeteilt, deren zeitlicher Abstand durch die Zyklotronfrequenz gegeben ist. Dies kann für die Messung des Strahlstroms ausgenutzt werden. Die Protonenpakete fliegen durch ein isoliertes Rohrstück, wo sie aufgrund ihrer Ladung eine Influenzladung induzieren. Durch die Zeitstruktur des Strahls entsteht eine Schwingung mit der Zyklotronfrequenz, die mit einem Resonanzschwingkreis ausgekoppelt und weiter verstärkt wird. Die Amplitude der Schwingung ist dabei ein direktes Maß für den Strahlstrom. Erfahrungsgemäß lassen sich bei der Beobachtung des Signals auf dem Oszilloskop Strahlstromänderungen von einigen Prozent erkennen.

3.2 Kryostat, NMR Schwingkreis und Probenhalter

Das Hauptmagnetfeld B_0 wird für das NMR Experiment durch einen supraleitenden Solenoiden⁹ erzeugt. Um ein möglichst homogenes Feld im Probenvolumen zu erreichen, wird der Magnet durch Trafobleche von außen passiv geshimmt. Dabei kann eine Homogenität < 1 ppm erreicht werden, entsprechend einer Linienbreite von ca. 20 Hz für eine 5 mm³ Wasserprobe bei 1 T.

Diese Homogenität ist nur durch den Betrieb des Magneten mit einem supraleitenden Kurzschluß, dem „Q-Switch“ möglich. Soll das Magnetfeld verändert werden, wird der Q-Switch durch eine Heizung normalleitend. Wird mit einem Netzteil von außen eine Spannung angelegt, kreist ein Strom durch Netzteil und Magnetspule. Nach Abschalten der Heizung wird der Q-Switch wieder supraleitend, der Strom kreist durch den Q-Switch und die Spule. Das Netzteil kann dann vom Magneten abgetrennt werden und das Magnetfeld B_0 wird von Schwankungen des Netzteils nicht mehr beeinflusst.

⁹ Oxford Instruments, Oxon.

3.2.1 Kryostat

In der Mitte der Raumtemperatur-Bohrung des Magneten befindet sich eine Kammer, die die Kühlung von Proben während der Messung erlaubt (siehe Abbildung 3.5). Um eine möglichst kleine Wärmeleitung zu gewährleisten, besteht die Kammer außen aus einem Edelstahlrohr. In der Mitte des Magneten wird der Kryostat durch ein 10 cm langes, dünnwandiges Kupferrohr abgeschlossen. Die Stirnfläche ist 5 mm dick, um die Montage von Zuleitungen und des Strahleintrittsfensters zu ermöglichen. Im Übergangring zwischen Edelstahl- und Kupferrohr befinden sich zwei Stifte, die eine exakte und reproduzierbare Positionierung des Probenträgers im Kryostaten erlauben.

Durch eine Kapillare mit 2 mm Durchmesser und ein Nadelventil wird ein Kühlmittel, entweder flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium, in ein größeres Rohr mit einem Durchmesser von 4 mm (Expansionsrohr) geleitet. Dort expandiert das Kühlmittel und wird durch zwei Düsen von unten in die Spule des in den Kryostaten eingesetzten Probenträgers geblasen. Das kalte Gas wird durch zwei Ringkanäle aus dem Kryostaten abgepumpt. Die Kanäle bilden zusammen mit Bauteilen des Probenträgers eine Sperre für das kalte Gas, so daß der Temperatursausgleich mit dem hinteren Bereich der Kammer minimiert wird.

Die Temperatur in der Kammer wird durch die Saugleistung an der Abgasleitung geregelt. Hier kommt ein manuelles Nadelventil und ein elektromagnetisches Ventil mit einem PID Regler zum Einsatz. Die Temperatur kann mit einem Gold-Eisen / Chromel-Thermoelement auf dem Expansionsrohr sowie mit einem Kupfer / Konstantan-Thermoelement auf der Kammerstirnfläche gemessen werden.

Um eine schnelle Erwärmung nach einer Messung zu erreichen, ist der Kryostat mit einem Heizdraht aus bifilar gewickeltem Kupfer versehen.

Im Zentrum der Kammerstirnfläche befindet sich eine 10 mm Bohrung mit einem Indium-abgedichteten Strahleintrittsfenster aus 30 µm dicker Aluminiumfolie. Der Andruckring der Folie ist mit Leuchtmittel (ZnS) beschichtet, das die Beobachtung des Strahls zur Fokussierung ermöglicht.

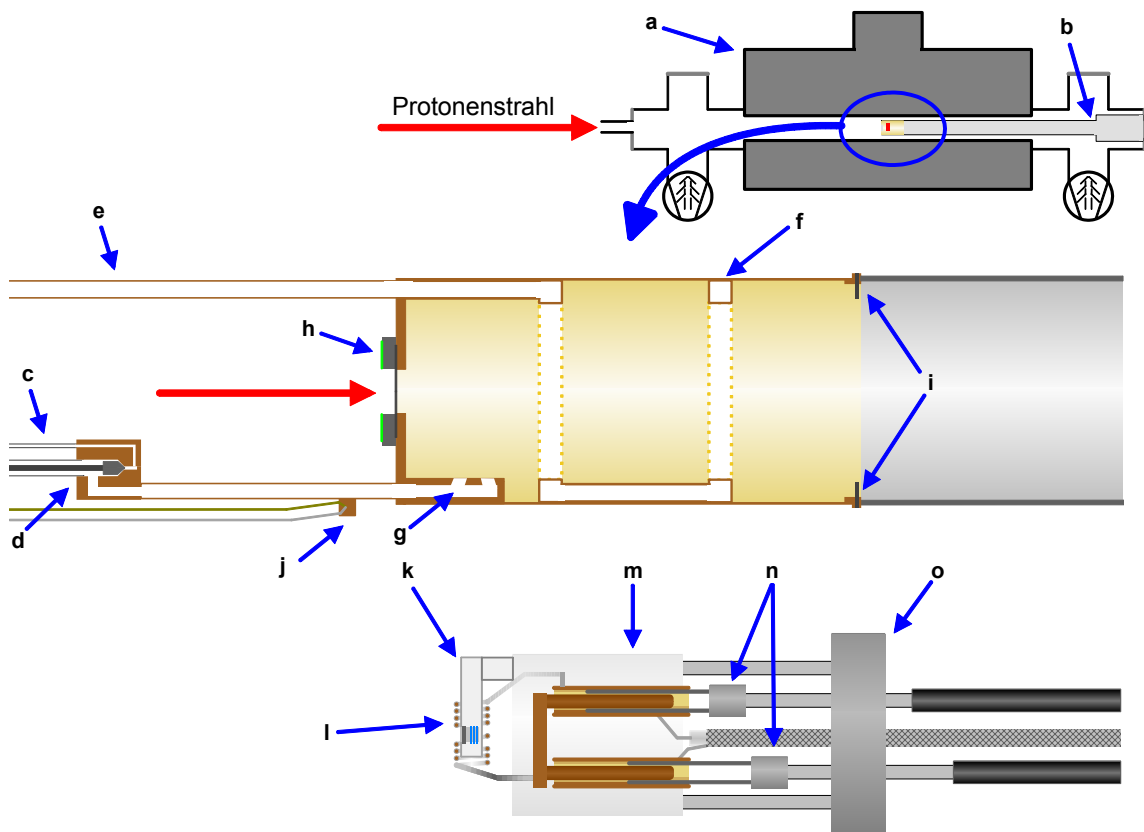


Abbildung 3.5: Übersicht (oben), Kryostatkammer (Mitte), Probenträger mit Schwingkreis (unten)
 a supraleitender Magnet, b Kryostat, c Zuleitung für flüssiges Helium, d Nadelventil, e Absaug-
 leitung, f Kühlkanäle, g Einblasdüse, h Ring mit Leuchtschirm und Vakuumfenster, i Positio-
 nierungsstifte für den Probenträger, j Kupferblock mit isoliert angebrachtem Gold-Eisen / Chromel-
 Thermoelement, k Probenhalter mit Quarzfenster und Folien, l NMR Spule, m Teflonblock,
 n Verstellkondensatoren, o Aluminiumträger.

3.2.2 Probenhalter und NMR Schwingkreis

Der Probenhalter muß einige wichtige Anforderungen erfüllen:

- Es dürfen keine ferromagnetischen Werkstoffe verwendet werden, damit die Homogenität des äußeren Magnetfelds nicht beeinträchtigt wird.
- In der Nähe der Schwingspule soll möglichst wenig Metall verwendet werden, um die Dämpfung des Schwingkreises durch Wirbelströme klein zu halten.
- Im empfindlichen Bereich des Schwingkreises dürfen keine wasserstoffhaltigen Materialien wie Kunststoffe oder Kleber verwendet werden, um Meßartefakte zu vermeiden.

- Der Probenhalter muß beständig für Temperaturen bis 20 K sein und sollte durch den 7,5 MeV Protonenstrahl möglichst wenig aktiviert werden.

Um diese Forderungen zu erfüllen, besteht der Probenhalter aus einem Teflonzylinder, in den der Schwingkreis eingebaut und an dem eine Halterung für Proben vorgesehen ist. Dieser Zylinder ist über 4 Stangen mit einer Aluminiumplatte verbunden, die in die Positionierungsstifte der Kammer einrastet. Die Trägerplatte ist durch ein Edelstahl-Aluminiumgestänge mit dem Vakuumflansch am Raumtemperatur-Ende der Kammer verbunden.

Als Kernstück der Meßapparatur muß der Schwingkreis eine Reihe von Anforderungen mit unterschiedlichen Prioritäten erfüllen:

- An erster Stelle steht eine möglichst hohe Güte¹⁰. Durch eine hohe Güte wird das NMR Signal der Protonen besser in ein elektrisches Signal umgewandelt. Darüber hinaus sinkt die benötigte elektrische HF Pulsleistung, so daß eine größere Variabilität der Pulslänge und Pulshöhe gegeben ist.
- Diese Güte muß auch beim Einbau in das Strahlrohr erhalten bleiben. Limitierender Faktor sind Wirbelströme, die durch HF Abstrahlung des Schwingkreises im Strahlrohr induziert werden. Durch diese Abstrahlungsverluste wird die Resonanzkurve gedämpft.
- Eine möglichst große Fläche sollte für die Implantation der polarisierten Protonen zur Verfügung stehen.
- Die Resonanzfrequenz muß beim Kühlen auf 30 K konstant gehalten werden können.
- Die Resonanzfrequenz soll als Kompromiß zwischen Empfindlichkeit und Skin-effekt bei ca. 42 MHz liegen.

Außer der Spule besteht der Schwingkreis aus einem Glimmer-Kondensator, einem sog. „Verklatschungs“-Kondensator¹¹, mit einer Kapazität zwischen 30 und 60 pF.

¹⁰ Güte ist hier definiert als die Resonanzfrequenz geteilt durch die volle Breite bei halber Höhe einer Resonanzkurve.

¹¹ Firma Richard Jahre, Bremerhaven. Diese spezielle Bauform ermöglicht den Verzicht auf eine Kunststoffummantelung, so daß der Kondensator nur aus Silberplatten und Glimmer Dielektrikum besteht. Dies ist sowohl in Hinsicht auf Meßartefakte als auch für die Temperaturkonstanz vorteilhaft.

Dieser Variationsbereich entspricht einem Frequenzintervall zwischen 42 MHz und 49 MHz.

Der Schwingkreis wird durch zwei von außen mechanisch verstellbare Kondensatoren aus Kupfer mit verschiebbarem Quarzglasdielektrikum eingestellt (siehe Abbildung 3.6). Einer der Verstellkondensatoren erlaubt eine Anpassung der Resonanzfrequenz insbesondere bei der Abkühlung, der zweite dient zur Ankopplung und zur Impedanzanpassung.

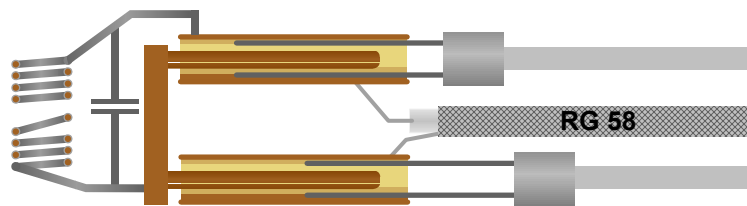


Abbildung 3.6: Aufbau des Schwingkreises. Die verstellbaren Quarzglasröhrchen in den Zylinderkondensatoren aus Kupfer dienen zum Einstellen der Ankopplung (unten) und zur Frequenzanpassung (oben). Sie können über Gewinde und Vakuumdurchführungen (nicht eingezeichnet) auch im kalten Zustand von außen verstellt werden. Die Spule besteht aus versilbertem Kupferdraht und weist 4 + 4 Windungen auf. Die mittlere Windung ist zu einem etwa 3 mm hohen Fenster für die Probe auseinandergezogen.

Während die Leitungen und Kondensatoren von Anfang an unverändert geblieben sind, wurde die Spule des Schwingkreises durch einen fortlaufenden Evolutionsprozeß verbessert. Zunächst wurde eine Spule aus 25 μm Silberfolie verwendet, die auf ein halbiertes Quarzrohr mit einem Durchmesser von 4,5 mm gewickelt war. Bei dieser Konstruktion durchdringen die Protonen das Spulenmaterial, wodurch die Probe nicht durch die Spule verdeckt wird. Dieses Konzept war bei früheren Messungen am Hochenergieplatz erfolgreich [Sch00]. Obwohl sich eine hohe Güte von ca. 100 erzielen ließ, erwies sich diese Konstruktion als ungeeignet, da die Quarzglaträger beim Einkühlen brachen.

Daraufhin wurden Spulen mit einem runden Querschnitt (Innendurchmesser: 5 mm) eingesetzt, die aus 1 mm starkem versilberten Kupferdraht gewickelt waren. Um implantieren zu können, ist die mittlere Windung zu einem Fenster von ca. 3 mm Höhe aufgeweitet worden. Damit stand eine Fläche von ca. $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ für Proben zur Verfügung mit einem optimalen Strahldurchmesser von ca. 1,5 mm und einem runden Strahlfleck. Diese Spule erlaubte die Messung erster NMR Signale in Gold.

Dabei konnte eine Dämpfung der Signale durch zunehmenden Strahlenschaden beobachtet werden.

Um die Flächendosis und damit die Strahlenschädigung für eine gegebene Anzahl an Protonen zu senken, mußte eine größere Probenfläche ermöglicht werden. Dazu wurde eine Spule mit annähernd rechteckigem Querschnitt aus versilbertem Kupferdraht gewickelt. Bei einer Querschnittsfläche von $4 \cdot 9 \text{ mm}^2$ und einem Fenster von 3 mm Höhe zwischen 4 + 4 Windungen kann eine Probenfläche von $3 \cdot 8 \text{ mm}^2$ bestrahlt werden. Wird die Fläche vom Strahl nicht vollständig ausgeleuchtet, kann während einer Meßreihe durch Verstellen der Strahlführung die Probe ganz ausgenutzt werden.

Trotz der mit der Fläche ansteigenden Abstrahlungsverluste kann mit diesem Spulentyp eine Güte von ca. 90 bei Raumtemperatur (RT)¹² erzielt werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit diesem Spulentyp aufgezeichnet.

3.2.3 Probenaufbau

Beim Aufbau der Proben müssen zwei wichtige Punkte beachtet werden: die Stoppverteilung der Protonen muß innerhalb der Probe liegen, und die Protonen müssen innerhalb der Skintiefe bleiben. Bei Halbleitern ist dies leicht zu erfüllen, da hier die Skintiefe groß im Vergleich zur Protonenreichweite ist. Bei Metallen ist dies jedoch umgekehrt, so daß der Strahl vor der Implantation auf eine kleinere Energie abgebremst werden muß. Als Absorber dienen dafür Scheiben aus Quarzglas, die innerhalb der Schwingspule unmittelbar vor den zu untersuchenden Metallfolien eingesetzt werden. Die Probe, bestehend aus Absorber und zwei bis drei Folien in einem Teflonhalter, kann in einem in die Spule eingesetzt werden.

¹² Beim Einkühlen steigt die Güte des Schwingkreises bis auf 160. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten der Resonanzfrequenz beim Einkühlen von der individuellen Spulenkonstruktion abhängig. Konkurrierende Einflüsse sind: 1. die Veränderung der Spulenform durch thermische Expansion, 2. die Temperaturabhängigkeit der Kapazität und 3. die Verbesserung der Leitfähigkeit, die zu einer höheren Resonanzfrequenz führt. Je nach Schwingkreis trat zwischen RT und 20 K eine Änderung der Resonanzfrequenz von bis zu $\pm 1,5 \text{ MHz}$ auf.

Neben der einfachen Montage wird durch den kleinen Abstand zwischen Absorber und Probe die Aufstreuung des Strahles minimiert. Quarzglas ist als Absorbermaterial sehr gut geeignet, da es sowohl gegen Temperaturänderungen als auch gegen Bestrahlung resistent ist.

Um Protonen mit 7,5 MeV in 25 μm dicken Schwermetallfolien zu stoppen, wird nach Simulationen mit SRIM ein Quarzabsorber von 300 – 350 μm Dicke benötigt. In einem Vorversuch wurde dies überprüft und bestätigt, indem der Strahlstrom hinter verschiedenen Absorbern gemessen wurde. Die Energie nach Verlassen des Absorbers beträgt noch zwischen 800 keV und 1 MeV. Ein erwünschter Nebeneffekt ist, daß bei diesen Energien keine Kernreaktionen mehr stattfinden. Es wird nur der Absorber aktiviert¹³, der schnell abklingt (siehe Abschnitt 2.3.3).

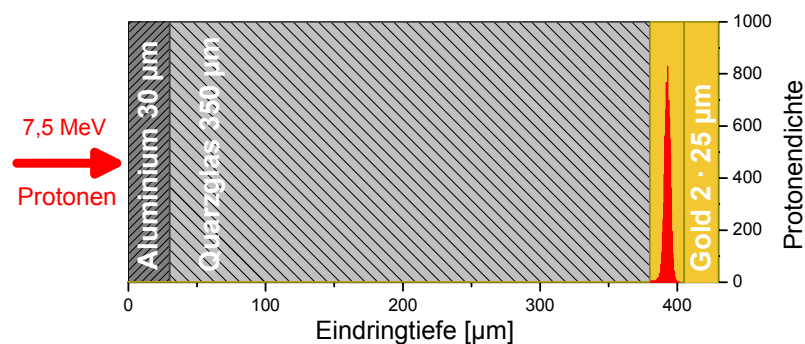


Abbildung 3.7: Implantationsprofil der polarisierten Protonen in einer Goldprobe. Der 7,5 MeV Protonenstrahl (roter Pfeil) durchdringt zunächst ein Vakuumfenster aus Aluminiumfolie, danach legt er ca. 2 cm in einer Heliumatmosphäre zurück (hier nicht berücksichtigt), bevor er in den Absorber aus Quarzglas tritt. Mit einer Restenergie von knapp 1 MeV werden die Protonen in die beiden 25 μm dicken Goldfolien implantiert. Die Stoppverteilung (rot) ist so schmal, daß der Strahl in nur einer Folie gestoppt werden kann. Die zweite Folie dient als Reserve, so daß Variationen der Quarzdicke und rechnerische Ungenauigkeiten ausgeglichen werden.

¹³ Bei den Bremsprozessen entstehen Neutronen, die zu einer geringfügigen Aktivierung auch hinter dem Absorber führen können.

3.3 NMR Spektrometer

Das NMR Spektrometer (siehe Abbildung 3.8) lässt sich in zwei Bereiche teilen: die Erzeugung der HF Pulse zur Manipulation der Magnetisierung und den Empfänger zur Aufbereitung der NMR Signale.

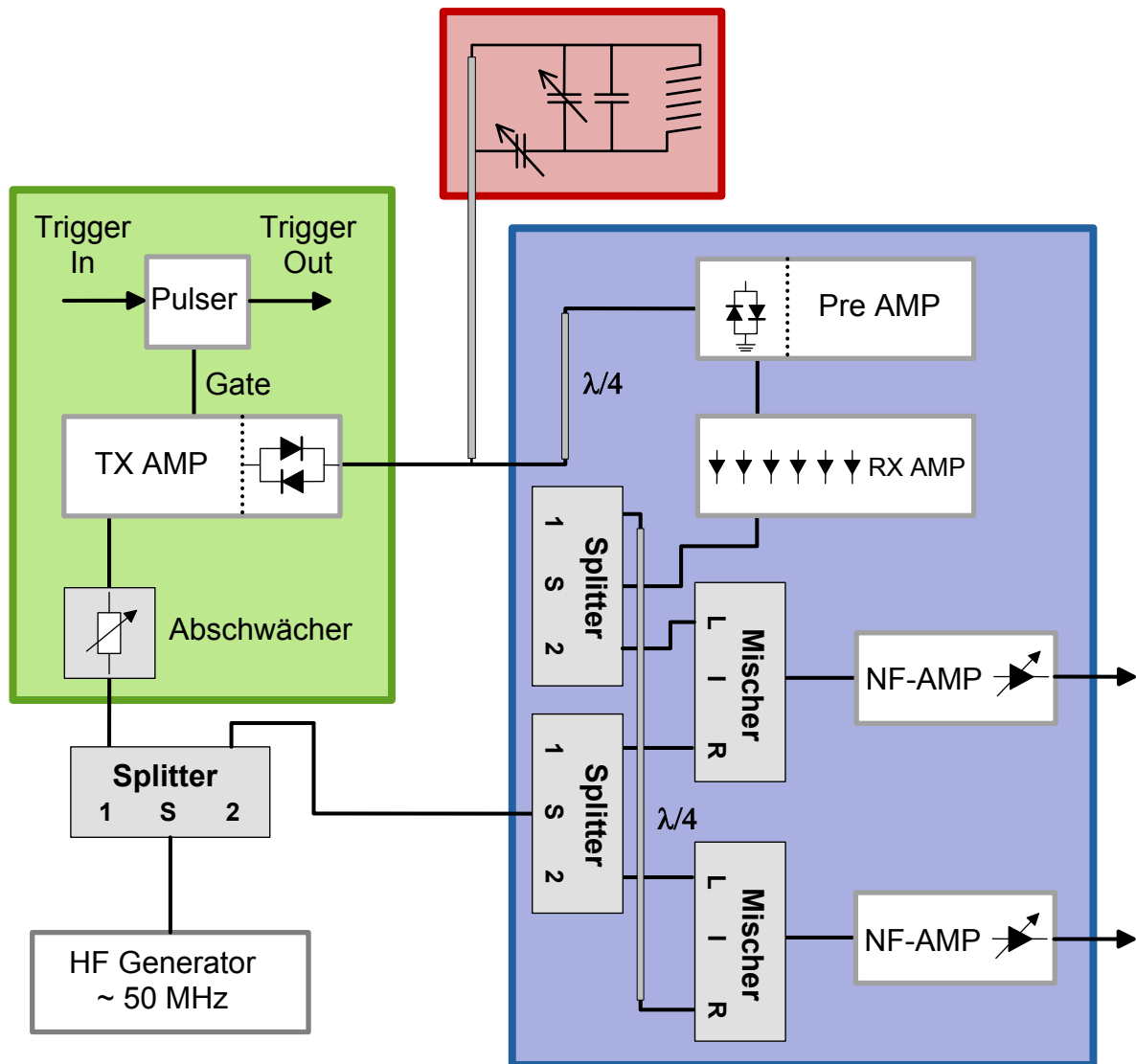


Abbildung 3.8: NMR Spektrometer. Im grün markierten Teil der Schaltung wird der 90° Puls erzeugt. Der Pulser kann intern oder durch ein externes Signal ausgelöst werden. Die Pulslänge wird am Pulser eingestellt, die Pulshöhe am Abschwächer. Der Empfangszweig (blau) verstärkt in mehreren Stufen das HF Signal aus dem Schwingkreis (rot) und mischt es mit dem Signal des HF Generators zu zwei NF Signalen. Diese werden mit einem Digitalscope aufgezeichnet.

Zur Erzeugung der HF Pulse wird ein Zweig des aufgespalteten HF Signals¹⁴ des HF Generators durch einen einstellbaren Abschwächer in einen schaltbaren Pulsverstärker (TX Amp) eingespeist. Dieser Verstärker wird durch einen Pulsgenerator (Pulser) mit einstellbaren Pulslängen zwischen fünf und einigen hundert μs geschaltet. Der Pulser kann dabei mit einer einstellbaren Wiederholrate betrieben oder aber durch eine externe Quelle getriggert werden. Nach der Verstärkung stehen Pulse mit einer Amplitude von bis zu $15 V_{\text{ss}}$ an 50Ω zur Verfügung, die in den Schwingkreis eingespeist werden. Am Ausgang des Pulsverstärkers sind gekreuzte Dioden eingesetzt, so daß die Pulse hoher Amplitude den Verstärker ungehindert verlassen, jedoch die NMR Signale mit kleinem Pegel am Verstärker vorbeigehen. Um den empfindlichen Vorverstärker¹⁵ (Pre Amp) im Empfangskreis vor den hohen Pegeln des Pulsverstärkers zu schützen, ist zwischen beiden ein $\lambda/4$ Kabel eingesetzt. Die NMR Signale aus dem Resonanzschwingkreis werden in den rauscharmen Vorverstärker geleitet und zunächst um 50 dB verstärkt. Danach können die Signale durch modulare, fest eingestellte Verstärkerstufen (RX Amp) von je 17 dB weiter verstärkt werden. Um ein möglichst gutes Signal zu Rausch Verhältnis zu erreichen, werden zwischen den Verstärkerstufen zwei einstellbare Bandpaßfilter eingesetzt. Nach der Verstärkung wird das Hochfrequenzsignal für die Quadraturdetektion (siehe Abschnitt 3.5.2) in zwei Zweige aufgeteilt, von denen einer mit einem $\lambda/4$ Kabel verzögert wird. Beide Signale werden dann mit dem zweiten Zweig des Sender-Signals gemischt.

Ein Mischer kann als Analog-Multiplikator verstanden werden [Hor89]. Liegen zwei Frequenzen $\cos \omega_1 t$ und $\cos \omega_2 t$ an den Eingängen des Mixers an, erzeugt der Mischer das Produkt, das trigonometrisch in zwei Beiträge aufgespaltet werden kann:

$$\cos \omega_1 t \cdot \cos \omega_2 t = \frac{1}{2} \cos(\omega_1 + \omega_2) t + \frac{1}{2} \cos(\omega_1 - \omega_2) t$$

¹⁴ Das Signal wird mit einem „Splitter“ aufgespalten. Dieses Bauteil teilt ein Eingangssignal am Eingang S zu gleichen Teilen auf die Ausgänge 1 und 2 auf. Die beiden Durchgangszweige S \leftrightarrow 1 und S \leftrightarrow 2 haben eine Impedanz von 50Ω , während 1 \leftrightarrow 2 hochohmig getrennt ist.

¹⁵ DOTY LN-2L, Doty Scientific, Columbia, SC

Das Ausgangssignal der Mischer besteht also aus der Summe und der Differenz der Eingangssignale. Ein „double balanced mixer“, wie er hier verwendet wurde, unterdrückt zusätzlich die Übertragung der Eingangssignale und ihrer Oberschwingungen in das Ausgangssignal.

Die Eingangsfiler der auf die Mischer folgenden NF Verstärker, die auf eine obere Grenzfrequenz von 50 kHz begrenzt sind, lassen nur das Differenzsignal passieren. Das Signal wird im NF Verstärker verstärkt, in die Meßwarte geleitet, dort mit einem Digitalscope aufgezeichnet und schließlich über eine GPIB-Schnittstelle (IEEE 488) in den Rechner übertragen (siehe Abbildung 3.9).

Trotz der Schutzdioden und des $\lambda/4$ Kabels zwischen Pulsverstärker und Vorverstärker ist der HF Pegel am Eingang des Vorverstärkers während des 90° Pulses so hoch, daß die gesamte Verstärkerkette bis zu den NF-Verstärkern übersteuert. Etwa $80 \mu\text{s}$ nach Ende der HF Anregung kommt der Empfangszweig aus der Sättigung und kann NMR Signale empfangen. Daher wurde der Trigger des Oszilloskops so eingestellt, daß die Datenaufnahme ca. $70 \mu\text{s}$ nach Ende des 90° Pulses begann.

3.4 Steuerung und Datenaufnahme

3.4.1 Steuerung

Zur Steuerung des Experiments wird ein Computerprogramm¹⁶ auf der Basis von Realtime-Linux eingesetzt. Das System kontrolliert die HF Übergänge der Polquelle, schaltet den Strahl und gibt den Trigger für die NMR Messung. Da der Zeitpunkt der NMR Messung relativ zur Phasenlage der 50 Hz Netzfrequenz die Signale beeinflusst [Sci00], wird das Experiment netzsynchron getriggert. Dazu wird die Netzspannung in eine Pulsfolge umgewandelt. Soll rechnergesteuert ein Trigger ausgelöst werden, wartet das Programm auf einen entsprechenden Puls und löst dann aus.

¹⁶ Erstellt von Joachim Schüth

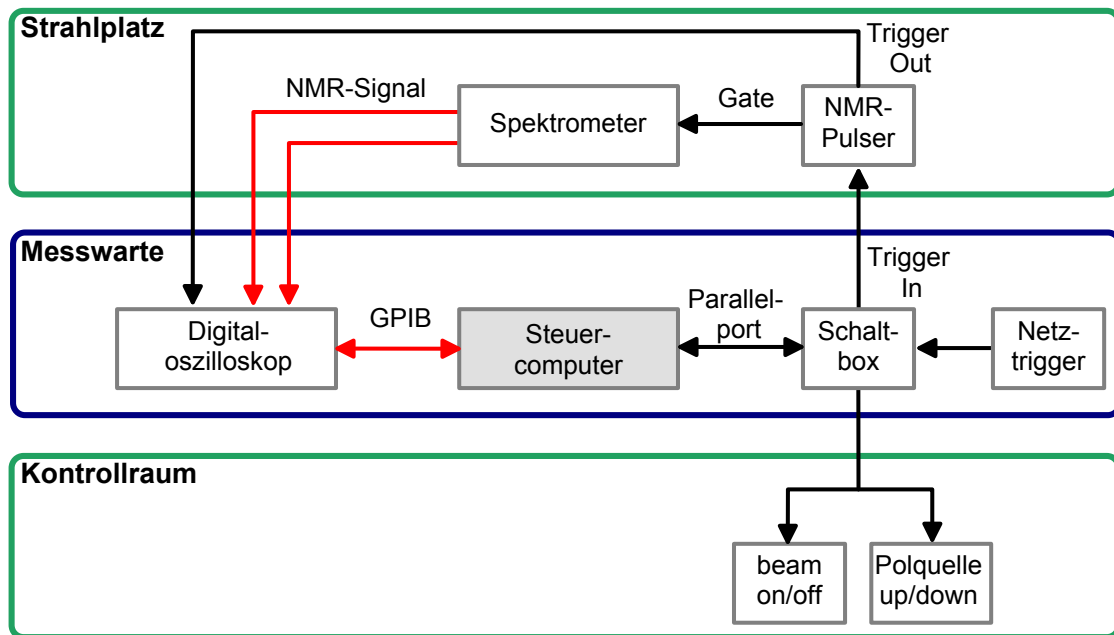


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Datenaufnahme und Steuerung des PB-NMR Experiments. Die Zeilen zeigen jeweils verschiedene Orte an. Pulser und Spektrometer befinden sich direkt am Strahlplatz, der zentrale Rechner mit dem Digitalscope in der Meßwarte und die Ansteuerung von Polarisationsrichtung und Strahl im Kontrollraum des Zyklotrons. Rote Pfeile kennzeichnen die Meßdatenströme, schwarze stellen die Steuerleitungen dar.

3.4.2 Ablauf der Messung

Zur Messung von Linienbreiten und zur Suche von Resonanzsignalen werden bei den PB-NMR Messungen abwechselnd Protonen mit Spin parallel und Spin anti-parallel zu B_0 implantiert. Da die Protonen nach der Implantation mit der Relaxationszeit T_1 in den durch die Boltzmannverteilung definierten Gleichgewichtszustand übergehen, kann mit einem gegebenen Strahlstrom I nur eine endliche Magnetisierung M in der Probe erreicht werden:

$$\vec{M} \propto I \cdot t \left(1 - e^{-t/T_1} \right)$$

Daher ist nur eine Implantationszeit t von ein bis zwei T_1 Zeiten sinnvoll. Außerdem sollte die Implantationszeit bei Tieftemperaturmessungen wegen der unerwünschten Erwärmung der Probe durch den Strahl möglichst kurz gehalten werden.

Am Ende der Implantation steht die größte Magnetisierung zur Verfügung, die unmittelbar mit einem 90° Impuls ausgelesen wird. Bis zum nächsten Schuß mit

invertierter Polarisation werden mehrere T_1 Zeiten abgewartet, damit es keine Dämpfung des Signals durch noch nicht relaxierte Magnetisierung des vorhergehenden Schusses gibt.

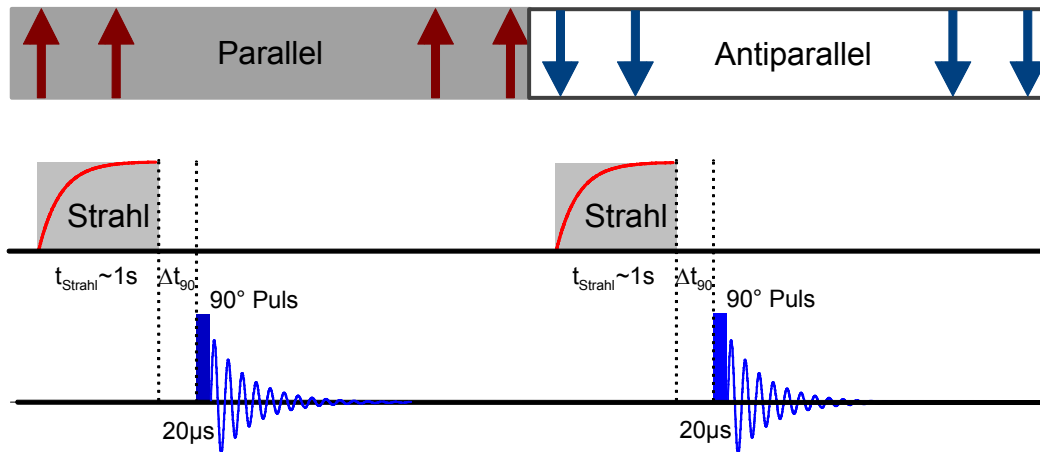


Abbildung 3.10: Zeitlicher Ablauf zur Messung von Linienbreiten und Suche von Resonanzsignalen. Eine typische Zykluszeit liegt bei 6 s in Metallen und bis zu 15 s in Schwerwasser. Zur Messung von T_1 Zeiten werden zwei Einzelzyklen mit unterschiedlicher Δt_{90} zu einem Meßzyklus zusammengefaßt.

Ein großer Vorteil der PB-NMR ist die leichte Messung von T_1 Zeiten. Wird der 90° Auslesepuls relativ zum Ende der Implantation um eine Zeit Δt_{90} verzögert, kann die verbliebene Magnetisierung $M(t)$ durch die Anfangsamplitude des FID bestimmt werden. Für diese Messungen wird der Zyklus auf vier Schüsse erweitert: je ein Schuß parallel und antiparallel mit dem 90° Puls unmittelbar nach der Implantation und ein Schuß parallel und antiparallel mit der Verzögerung Δt_{90} . Dadurch wirken sich Schwankungen und Drift im Strahlstrom¹⁷ sowie der Signalzerfall durch den Strahlenschaden in der Probe auf beide Messungen gleich aus. Für die Messungen an Metallen und Halbleitern wurden jeweils zwischen 1000 und 4000 Schüsse aufgenommen.

¹⁷ Die Strahlführungssysteme bestehen aus normalleitenden Magnetspulen. Schwankungen der Netzteile und thermische Drift der Magnete übertragen sich trotz verschiedener Regelsysteme auf den Strahlstrom.

3.5 Datenaufbereitung

3.5.1 Fouriertransformation und Apodisation

Nach der Messung liegen die Daten als Zeitreihen mit 5000 – 15000 Datenpunkten pro NF Kanal und einer Auflösung von 9,7 Bit¹⁸ pro Datenpunkt vor. Neben den Zeitreihen werden in jedem Datensatz die Polarisationsrichtung und der Zeitpunkt der Messung aufgezeichnet. Zur Analyse müssen die Daten, wie in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, fouriertransformiert und aufaddiert werden. Dafür wurde ein Computerprogramm verwendet, das den „FFT“ Algorithmus [Pre93] einsetzt.

Vor der Fouriertransformation werden die Zeitreihen mit einer abfallenden e-Funktion multipliziert. Ergebnis dieser Gewichtung, der „Apodisation“ ist ein besseres Signal zu Rausch-Verhältnis auf Kosten einer schlechteren Frequenzauflösung [Fuk81, Tra83]. Die optimale Zeitkonstante der Apodisation TAP entspricht der T_2^* Relaxationszeit. Die Verbreiterung der Resonanzlinie durch die Apodisation kann korrigiert werden, indem die Linienbreiten auf eine unendlich lange Apodisationszeit extrapoliert werden (siehe Abbildung 3.11).

Die freien Parameter der Umrechnung in den Frequenzraum sind neben der Apodisationszeit die Schrittweite der Fouriertransformation im Frequenzraum und das bearbeitete Zeitfenster. Die Schrittweite wurde an die Linienbreiten angepaßt und betrug bei den Messungen an Metallen meist 10 Hz. Das Zeitfenster wird durch einen Start- und einen Stoppparameter festgelegt. Die Startzeit wurde auf das Ende des Verstärkerübersteuerns festgelegt, wobei ein kleiner Teil des 90° Pulses mit aufgezeichnet wurde (siehe Abschnitt 3.3). Der Stoppparameter wurde jeweils an die Apodisationszeit angepaßt. Neben diesen Auswerteparametern muß noch die Feld-drift des Magneten berücksichtigt werden.

¹⁸ Gegeben durch den „HiRes“ Modus des Tektronix TDS 744A Oszilloskops. Herstellerangabe: Vertikale Auflösung im HiRes Modus >13 Bit, effektiv 9,7 Bit.

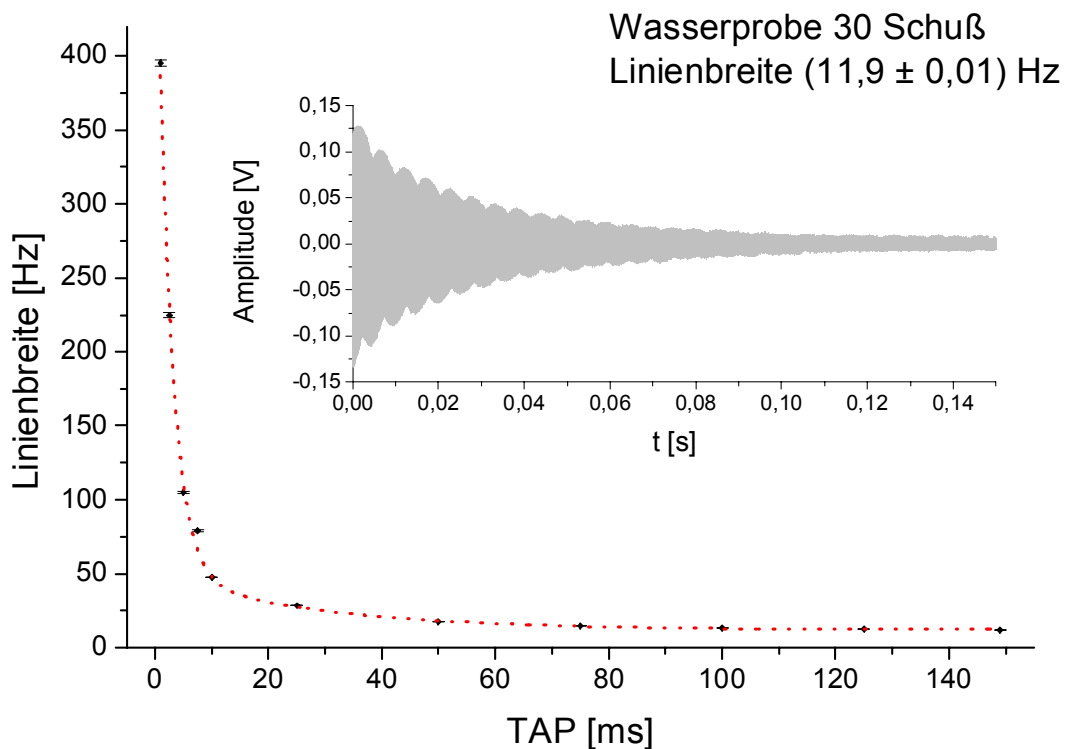


Abbildung 3.11: Vor der Fouriertransformation wird der FID (oben) mit einer abfallenden e-Funktion multipliziert. Die Zeitkonstante der Apodisation TAP beeinflusst die Linienbreite. Trägt man die Linienbreite gegen TAP auf, kann die Linienbreite für $TAP = \infty$ durch einen Exponentialfit bestimmt werden. Der hier gezeigte FID setzt sich aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Relaxationszeiten T_2^* zusammen, so daß der Kurvenfit für die Linienbreite aus der Summe zweier e-Funktionen gebildet wird.

3.5.2 Quadraturauswertung

In den aufgezeichneten Daten sind durch das Mischen sowohl Signale mit positiver als auch mit negativer Differenzfrequenz zur Referenz des HF Generators enthalten. Liegen alle interessanten Signale auf einer Seite der Referenzfrequenz, führt die Fouriertransformation zu einem erhöhten Rauschen im Frequenzspektrum, da sie Rauschfrequenzen von der anderen „leeren“ Seite der Mischfrequenz in das Spektrum spiegelt. Dieser Effekt kann durch das Quadraturverfahren unterdrückt werden. Die beiden dazu aufgezeichneten Zeitreihen enthalten die in den NF-Bereich gemischten FID Daten mit einer Phasenverschiebung ϕ_{quad} zwischen beiden Kanälen. Da die Fouriertransformation mit komplexen Zahlen arbeitet, könnten die Kanäle direkt als Real- und Imaginärteil in einem Durchgang verarbeitet werden. Dagegen sprechen allerdings zwei Argumente: zum einen ist die Verstärkung für beide Kanäle nie exakt gleich, so daß die aufgezeichneten Amplituden nicht normiert sind. Zum

anderen ist die Phasenverschiebung zwischen den beiden Kanälen nicht exakt 90° , da jeweils ein $\lambda/4$ Kabel für einen Frequenzintervall von 2 bis 3 MHz verwendet wurde. Die Fouriertransformation wird daher auf beide Kanäle getrennt angewandt.

Durch die Transformation der reellen Signale werden zwei komplexe Spektren I und Q erzeugt, von denen nur der positive Frequenzanteil getrennt aufsummiert und gespeichert wird. I und Q spannen in der komplexen Ebene den Winkel ϕ_{quad} auf. Nach der Normierung können beide Kanäle zu dem resultierenden Vektor S addiert werden (siehe Abbildung 3.12). Durch die Drehung von Q um $\phi_{quad} + 180^\circ$ vor der Addition wird erreicht, daß nur Frequenzanteile auf einer Seite der Mischfrequenz zum resultierenden Spektrum beitragen. Der Vektor S bildet mit der reellen Achse den Winkel ϕ_s , der durch den experimentellen Aufbau im allgemeinen ungleich null ist. Durch die Festlegung von ϕ_{mix} wie folgt:

$$\phi_s = \phi_{quad} + \phi_{mix} - 90^\circ$$

wird S auf die reelle Achse gedreht und kann dadurch als Absorptionsspektrum dargestellt werden.

Die Quadraturauswertung erst nach der Fouriertransformation und Summation durchzuführen bietet den Vorteil, daß diese rechen- und somit zeitintensiven Prozesse von der iterativen Bestimmung der korrekten Quadraturparameter getrennt werden.

Die Quadraturauswertung erfolgt mit Hilfe von Skripten für das Programm PHYSICA¹⁹. Der Normierungsparameter „iqnorm“ für die Verstärkung der beiden Kanäle wird aus dem Integral der Kanäle berechnet. Die Winkel ϕ_{quad} und ϕ_{mix} werden so angepaßt, daß die resultierenden Spektren die Form einer Absorptionslinie haben.

¹⁹ Ein frei erhältliches mathematisches Programmpaket, das zur Zeit vom Forschungszentrum TRIUMF in Vancouver zur Verfügung gestellt wird.

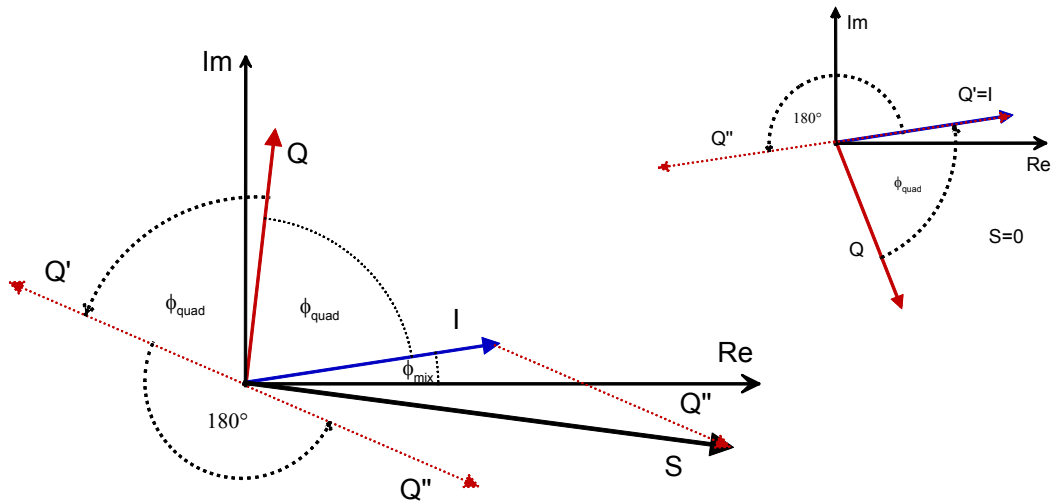


Abbildung 3.12: Summation der Kanäle im Quadraturverfahren. Für Signale mit einer Frequenz oberhalb der Mischfrequenz ist der Winkel ϕ_{quad} positiv (links). Diese Signale gehen durch die Drehung von Q zu Q'' in das Spektrum ein. Bei Signalen, die unterhalb von ϕ_{quad} liegen, heben sich die beiden Kanäle Q und I bei korrekter Normierung auf (rechts). So kann verhindert werden, daß Rauschanteile vom negativen in den positiven Frequenzbereich gespiegelt werden.

3.5.3 Korrektur der Felddrift des Magneten

Obwohl der Magnet mit einem supraleitenden Kurzschluß betrieben wird (siehe Kapitel 3.2), ist das B_0 Magnetfeld nur endlich stabil. Hauptursache für die Drift ist der allmähliche Feldverlust des Magneten durch den Verlust von magnetischen Flußquanten. Da der Feldverlust bei typischen Resonanzlinien mit 200 – 300 Hz Breite schon nach 15 Minuten eine Verschiebung der Larmorfrequenz in der Größenordnung einer Linienbreite bewirkt, muß der Verlust kompensiert werden. Dies geschieht durch eine Frequenzverschiebung der Spektren entsprechend ihrer Entstehungszeit vor dem Aufaddieren.

Der Feldverlust wird durch Restwiderstände vor allem in den Verbindungen einzelner supraleitender Drähte verursacht [Ox04]. Mit der Induktivität L der Spule kann der Magnet als LR Kreis mit einer charakteristischen Zeitkonstante $\tau = L/R$ für den Abfall des gespeicherten Stroms beschrieben werden. Diese Zeitkonstante ist

jedoch so groß, daß eine lineare Approximation für die Drift des Magneten auch über mehrere Stunden ausreichend ist²⁰ (siehe Abbildung 3.13).

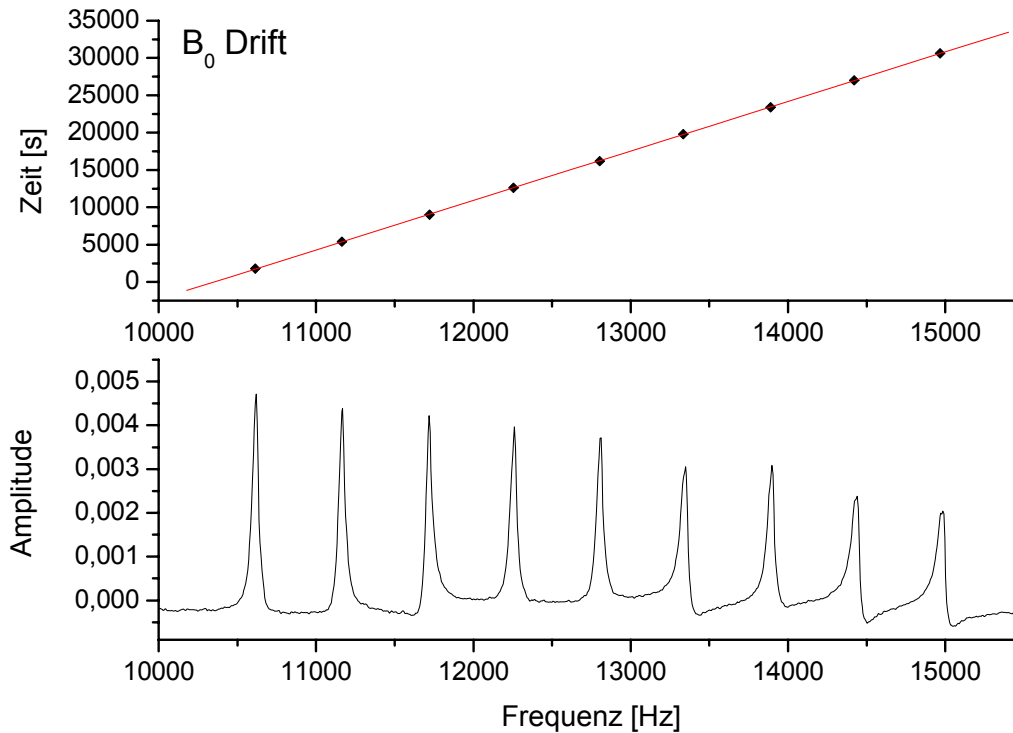


Abbildung 3.13: Felddrift des supraleitenden Magneten. Oben ist die Zeit der Datenaufnahme gegen die Frequenz einer Wasserprobe aufgetragen, unten sind die dazugehörigen Einzelspektren ohne Korrektur aufaddiert. Über einen Zeitraum von 8 Stunden weicht der exponentielle Feldverlust nicht signifikant von der linearen Näherung ab. Der Amplitudenverlust wurde durch ein allmähliches Verdunsten der Probe bewirkt.

Trotz des definierten Verlaufs mußte die Driftkompensation immer wieder neu bestimmt werden, da der Magnet nach jedem Einfrieren des magnetischen Flusses mit einer anderen Rate driftet. Die beobachteten Feldverluste lagen dabei zwischen 0,13 und 0,16 Hz/s bei Feldern zwischen 1 und 1,1 T.

²⁰ Bei Messungen über mehrere Stunden und erwarteten Linienbreiten von 200 - 300 Hz muß die Driftkorrektur genauer als 10^{-3} Hz/s bestimmt werden, damit die künstliche Linienverbreiterung kleiner bleibt als der Fehler bei der Bestimmung der Linienbreite.

4 POLARIZED-BEAM-NMR MESSUNGEN

4.1 Probenmaterialien

Bei der Auswahl der Modellsysteme mußten einige Punkte berücksichtigt werden:

- Um eine schmale Stoppverteilung innerhalb der Skintiefe zu erreichen, wurden bevorzugt Metalle mit hoher Dichte und Kernladungszahl ausgewählt.
- Lange Relaxationszeiten erleichtern die Beobachtung von Signalen. Daher wurden Kerne mit kleinen oder verschwindenden magnetischen Momenten sowie Quadrupolmomenten verwendet. Ferromagnetische oder paramagnetische Materialien kommen für PB-NMR Messungen nicht in Frage, da sie zu starke Feldinhomogenitäten verursachen.
- Neben Messungen an reinen Metallen wurde auch eine Legierung (PtRh) verwendet. Durch die schlechtere Leitfähigkeit der Legierung ist die Skintiefe größer. Dies führte zu einer geringeren Dämpfung der Signale durch den Skineffekt.
- Bei Halbleitern spielt der Skineffekt keine Rolle, deshalb wurden hier gut verfügbare Standardmaterialien verwendet.

Tabelle 4.1: Probenmaterialien. Die Angaben über die Verlagerungsenergie stammen wenn nicht anders angegeben aus [LB91] sowie * aus [Sim65] und + aus [Pol97]. Restliche Angaben aus [Wea84].

Element	Isotop	Natürliche Häufigkeit [%]	Kernspin	μ	Q	Verlagerungs-Energie [eV]
Kohlenstoff	C ¹²	98,89	0	-	-	25*
	C ¹³	1,11	1/2	0,7024		
Silizium	Si ²⁸	92,21	0	-	-	15
	Si ²⁹	4,7	½	-0,5553		
	Si ³⁰	3,09	0	-		
Gallium	Ga ⁶⁸	60,4	3/2	2,016	0,19	20+
	Ga ⁷¹	39,6	3/2	2,562	0,12	in GaAs
Arsen	As ⁷⁵	100	3/2	1,439	0,29	10+ in GaAs
Rhodium	Rh ¹⁰³	100	1/2	-0,0883	-	
Wolfram	W ¹⁸⁰	0,14	0	-	-	193
	W ¹⁸²	26,41	0	-		
	W ¹⁸³	14,4	1/2	0,1172		
	W ¹⁸⁴	30,64	0	-		
	W ¹⁸⁶	28,41	0	-		
Platin	Pt ¹⁹²	0,78	0	-	-	44 ± 5
	Pt ¹⁹⁴	32,9	0	-		
	Pt ¹⁹⁵	33,8	1/2	0,6060		
	Pt ¹⁹⁶	25,3	0	-		
	Pt ¹⁹⁸	7,21	0	-		
Gold	Au ¹⁹⁷	100	3/2	0,37	0,547	49

4.2 Test- und Eichmessungen

4.2.1 Reichweitenüberprüfung

Um die Reichweitenberechnungen von SRIM zu überprüfen, wurde neben dem in Abschnitt 3.2.3 erwähnten Vorversuch nach einer NMR Messung eine Messung der Strahlenschädigung in einigen Probenfolien mit der Positronen-Mikrosonde durchgeführt. Die Probe bestand aus drei Goldfolien, die mit einem Strahlstrom von 300 nA insgesamt ca. 4000 s lang bei tiefer Temperatur (ca. 60 K) bestrahlt wurden. Vor der Messung an der Mikrosonde wurden die Folien einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, so daß keine Einzelleerstellen im Material mehr zu erwarten waren; die Stufe 3 für die Erholung in Gold liegt bei 290 K [LB90].

Die Goldfolien wurden zunächst auf der strahlzugewandten, dann auf der strahlabgewandten Seite mit einem 4 · 4 Punktraster vermessen. Das Raster wurde so gewählt, daß auf jeden Fall mehrere Punkte im erwarteten Strahlfleck lagen. Die Meßdaten wurden auf den S-Parameter einer unbestrahlten Goldfolie normiert, die aus der gleichen Charge stammte und zusammen mit den Probenfolien vor der NMR Messung ausgeheilt wurde.

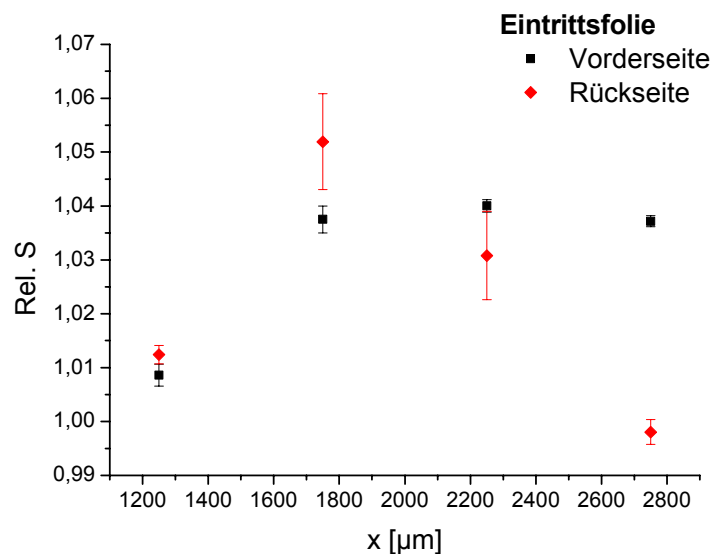


Abbildung 4.1: Positronen-Annihilations-Messung der Strahlenschädigung an einer Goldfolie. Die vermessene Folie ist die primäre Eindringfolie für die Protonen. Dargestellt ist jeweils ein vertikaler Schnitt durch das Strahlprofil für Vorder- und Rückseite.

Auf der Eintrittsfläche liegt der Strahlfleck deutlich im Meßraster. Auf der Rückseite wurden die Koordinaten nicht gleich gewählt, da kein Bezugspunkt zur Verfügung stand, so daß die Ergebnisse räumlich nicht verglichen werden können. Allerdings wird auch hier ein Strahlenschaden in ähnlicher Größenordnung festgestellt.

Um die Schädigung der Folien vergleichen zu können, wurde der Mittelwert der normierten S-Parameter für jede Oberfläche gebildet (siehe Abbildung 4.2).

Während die erste Folie eindeutig Strahlenschaden zeigt, wurde die zweite Folie nur auf der Vorderseite geschädigt. Die Protonen wurden daher spätestens in der zweiten Folie gestoppt. Der S-Parameter an den letzten drei Oberflächen entspricht dem Wert in der Referenzprobe. Der kleinere Fehler an diesen letzten drei Meßpunkten zeigt eine homogenere Fehlstellendichte im Vergleich mit den drei ersten Punkten an. Der Grund hierfür ist, daß in den ersten drei Messungen jeweils Punkte aus dem relativ ungeschädigten Material sowie Punkte aus dem stark geschädigten Bereich des Strahlflecks enthalten sind.

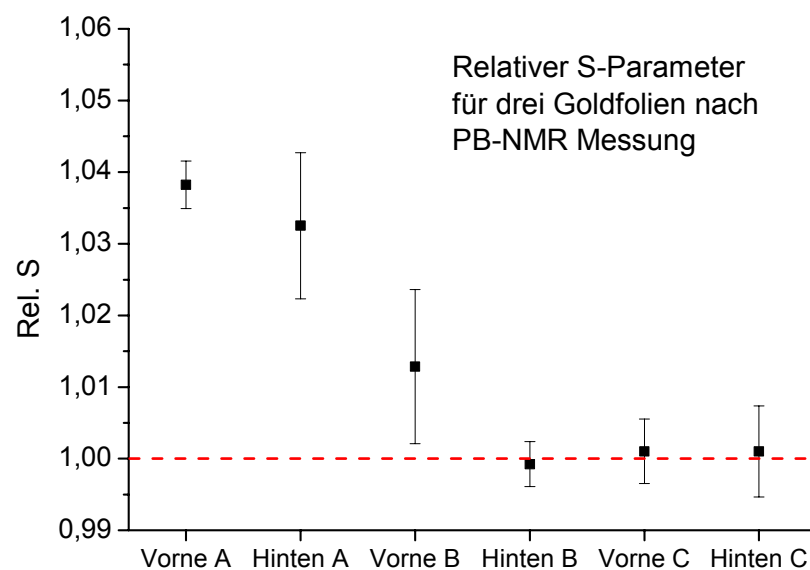


Abbildung 4.2: Mittelwert der S-Parameter für die Oberflächen des Folienstapels. In dieser Darstellung kommt der Protonenstrahl von links. Alle Messungen sind auf den Wert des ungeschädigten Materials normiert.

4.2.2 Schwerwasser

Als Test für die Empfindlichkeit des Versuchsaufbaus und die Einstellung des polarisierten Strahles wurde zu Beginn jeder Strahlzeit eine Messung an Schwerwasser durchgeführt. Die T_1 Relaxationszeit ist mit einigen Sekunden deutlich länger als die erwartete T_1 Zeit in Metallen und Halbleitern [Def77]. Dadurch steht nach gleicher Implantation mehr Polarisation für die Messung zur Verfügung. Noch wichtiger jedoch ist die um mehrere Größenordnungen längere T_2 Zeit in Schwerwasser. Sie ist in unserem Fall durch die Feldinhomogenität des Magneten gegeben und liegt als T_2^* bei bis zu 30 ms. Dadurch kann ein entsprechend längerer FID aufgezeichnet werden und durch die höhere Empfindlichkeit schon nach wenigen Schüssen ein Signal der polarisierten Protonen detektiert werden.

Für die Messung wird ein abgeschmolzenes Quarzröhrchen verwendet, das mit 10 μl D_2O mit einer Deuterium Isotopenreinheit von 99,99 % gefüllt ist. Das Röhrchen ist auf einer Seite bis auf eine Wandstärke von 300 μm abgeschliffen, so daß der polarisierte Protonenstrahl im Schwerwasser gestoppt wird.

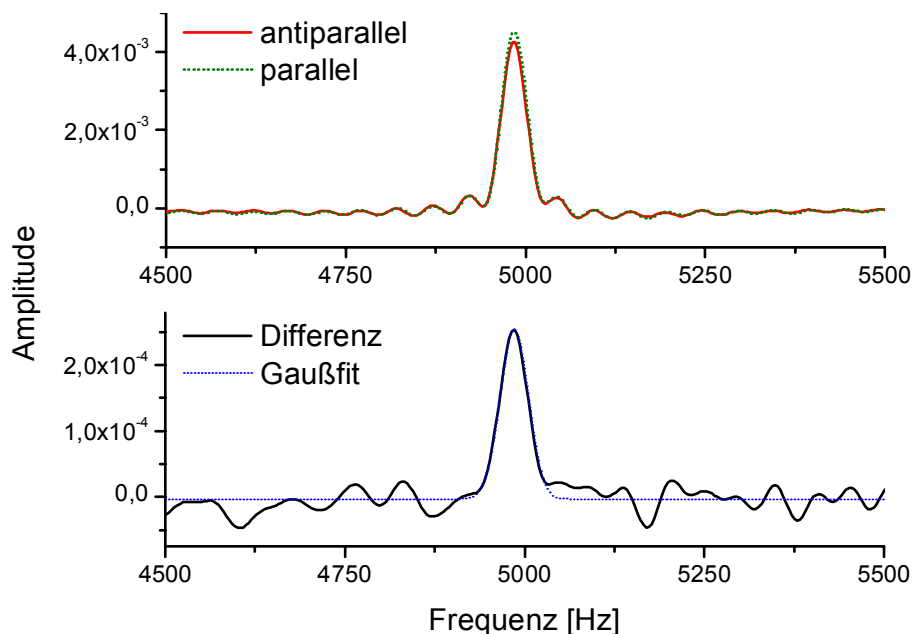


Abbildung 4.3: Schwerwasser-Summenspektrum mit zehn Schüssen je Polarisationsrichtung. Durch die HDO Verunreinigung der Probe ist auch ohne Strahl ein Protonensignal zu sehen (oben). Bildet man die Differenz der beiden Polarisationsrichtungen (unten), bleibt nur das Signal der implantierten Protonen übrig. An die Differenzlinie läßt sich ein Gaußfit mit einer Breite (FWHM) von (39 ± 1) Hz anpassen.

In dem aufgenommenen Spektrum fällt zunächst die große Resonanzlinie in den Summenspektren auf. Sie entsteht durch die HDO-Verunreinigung der Probe. Erst wenn die Spektren mit Polarisation parallel und antiparallel voneinander abgezogen werden, wird das Signal der implantierten Protonen sichtbar.

Die Linienbreite der HDO Linie liegt in diesen Messungen bei $(32,9 \pm 0,2)$ Hz, die Linie im Differenzspektrum ist durch das schlechtere Signal zu Rausch Verhältnis auf (39 ± 1) Hz verbreitert.

4.2.3 Referenzmessung

Linienform und -breite einer Resonanz können leicht bestimmt werden. Dagegen muß für die Messung der Verschiebung, sei es durch chemische Verschiebung oder durch den Knight-Shift, das Magnetfeld am Ort der Probe genau bekannt sein. Dafür wird die Resonanz einer Probe mit bekannter Larmorfrequenz gemessen. Für die PB-NMR gibt es im derzeitigen Aufbau zwei Möglichkeiten, eine solche Referenzlinie zu bestimmen. Zum einen kann vor dem Einbau der Probe die Referenzlinie z.B. von einer Wasserprobe aufgezeichnet werden. Zum anderen kann die Meßprobe mit einer Protonenreferenz versehen werden, z.B. mit einer kleinen Menge Silikonfett oder mit einem kleinen Wasserbehälter außerhalb des Strahlbereichs. Beide Möglichkeiten bringen bei gekühlten Messungen Probleme mit sich.

Bei der Abkühlung kommt es zu einer Verlagerung des Probenorts durch die thermische Schrumpfung des Kryostaten. Dadurch unterscheidet sich der Ort von Referenz und Meßprobe im Magnetfeld, wenn die Referenzlinie vor der eigentlichen Messung bestimmt wird. Wird dagegen der Probenhalter mit einer Protonenreferenz versehen, wird diese mit abgekühlt und bleibt relativ zur Probe ortsfest. Allerdings kam es beim Abkühlen aller erprobten Referenzmaterialien²¹ zu einer starken Verbreiterung der Resonanzlinie, so daß der Linienschwerpunkt kaum zu bestimmen war. Aus diesem Grund ist die absolute Verschiebung der gemessenen Resonanzlinien mit einem schwer abschätzbaren Fehler versehen.

²¹ Erprobt wurden Silikonfett, Eis und Silikongummi.

4.3 Silizium

Um die Empfindlichkeit des PB-NMR Aufbaus für Messungen in Festkörpern mit kurzen T_2 Zeiten zu testen, wurden Messungen an einkristallinem Silizium durchgeführt. Dieses System bot sich aus zwei Gründen an: zum einen liegen Daten aus Messungen mit 14,4 MeV Protonen zum Vergleich vor [Sch00]. Zum anderen konnte bei den Messungen auf ein Abbremsen des Strahls in einem externen Degrader verzichtet werden, da im Halbleitermaterial die Skintiefe für die Messungen keine Rolle spielt. Damit konnten Fehler durch eine zu große oder zu kleine Reichweite sowie durch Aufstreuen des Strahls ausgeschlossen werden.

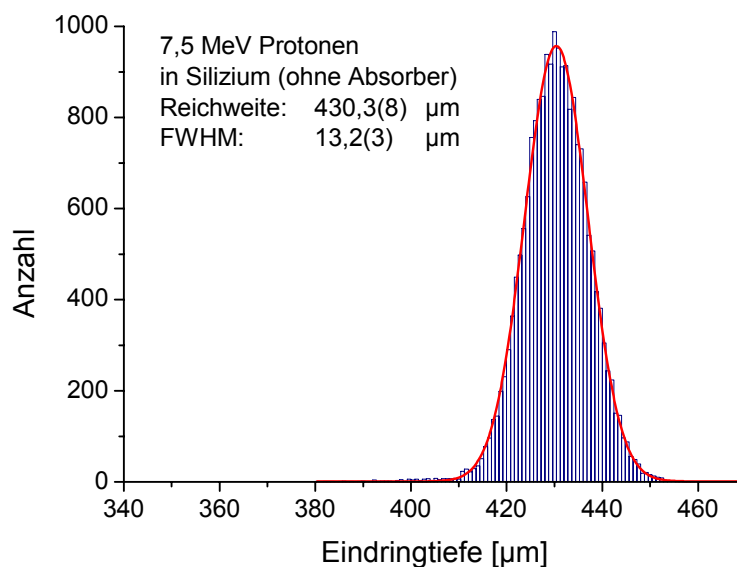


Abbildung 4.4: Reichweite und Stoppverteilung in Silizium, berechnet mit SRIM.

Bei der Strahlenergie von 7,5 MeV beträgt die mittlere Eindringtiefe nach Berechnungen mit SRIM 430 μm (siehe Abbildung 4.4). Die Probe konnte daher aus einem 0,6 mm dicken Wafer geschnitten werden²². Als Duty cycle wurde 1 s Einstrahlung mit nachfolgend 6 s Pause gewählt. Der maximale Strahlstrom betrug dabei 300 nA. Um die Probe nicht zu stark aufzuheizen, wurde von unten Luft durch die Spule geblasen.

²² n-dotiertes Cz-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 20 - 40 Ωcm .

Nach dem Aufaddieren von 1000 Schuß ergibt sich eine Resonanzlinie, die durch einen Lorentzfit mit 200 Hz Breite gut beschrieben werden kann. Diese Linienform spricht für einen deutlichen Einfluß der Bewegungsverschmälnerung auf die Protonen [Fuk81]. Bei einer Larmorfrequenz von 48,156 MHz entspricht die Linienbreite 4,15 ppm. Daraus ergibt sich eine T_2 Zeit von 1,6 ms.

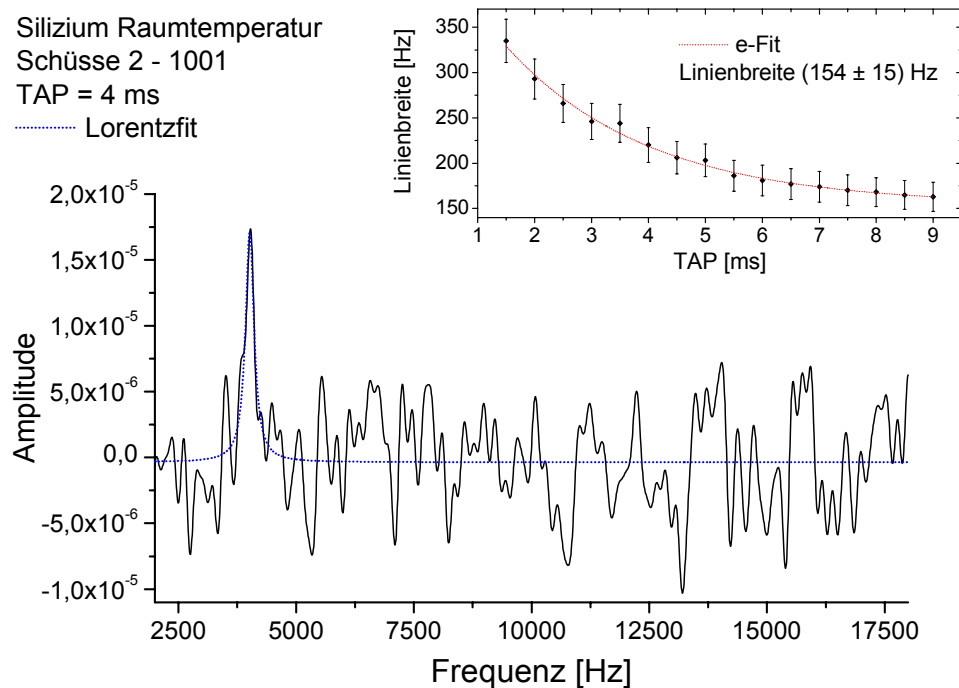


Abbildung 4.5: Differenzspektrum von Silizium (unten) und Extrapolation für $TAP \rightarrow \infty$ (oben). Aus dem Lorentzfit für das Spektrum mit $TAP = 4$ ms ergibt sich die Linienbreite von (220 ± 19) Hz, die extrapolierte Linienbreite beträgt (154 ± 15) Hz.

Beim weiteren Aufaddieren verschwindet die Resonanzlinie wieder im Rauschen. Offensichtlich wird durch den Strahlenschaden die Relaxationszeit so weit verkürzt, daß kein Signal mehr zu beobachten ist.

Die gemessenen Werte stimmen nicht gut mit den Ergebnissen von [Sch00] überein, wo eine Linienbreite von über 13 ppm und damit eine T_2 Zeit von 0,60(8) ms bestimmt wurde. Hier müssen allerdings die stark unterschiedlichen Meßbedingungen berücksichtigt werden. Durch den wesentlich höheren Strahlstrom ($>1 \mu A$) wurden bei dieser Messung bei 14,4 MeV mit 172 Schüssen und 4 s Einschußzeit $690 \cdot 10^{-3}$ As Protonen implantiert. Der Durchmesser des Strahlflecks lag bei 5 mm [Mai03].

Dem gegenüber ergaben bei der Messung mit 7,5 MeV in der vorliegenden Arbeit $300 \cdot 10^{-3}$ As Protonen in einem Strahlfleck von 2,5 mm Durchmesser ein optimales Meßsignal.

Die durch den geringeren Strahlstrom bedingte große Schußzahl führte zu einer besseren statistischen Rauschunterdrückung in der Messung mit 7,5 MeV und damit zu einer besseren Frequenzschärfe der Fouriertransformation. Dies ist ein Grund für die erheblich schmalere Linie.

4.4 Graphit

An Graphit wurden drei Messungen durchgeführt. Als Proben wurden jeweils zwei Graphitfolien mit einer Dicke von 250 μm hinter einem 320 μm Quarzglasabsorber eingesetzt. Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen eine möglichst tiefe Temperatur zur Akkumulation von ausreichend viel Polarisation unabdingbar ist, können die optimalen Versuchsbedingungen in Graphit schlecht abgeschätzt werden, da nicht bekannt ist, welcher Relaxationsmechanismus dominiert. Beim ersten Meßversuch wurde die Probe im Kryostat auf ca. 100 K abgekühlt. Mit einem Strahlstrom von 300 nA und einem Meßzyklus von 1 s Strahl und 6,5 s Wartezeit wurden 2500 Einzelspektren aufgezeichnet. In den Daten ließ sich keine Resonanzlinie der implantierten Protonen erkennen.

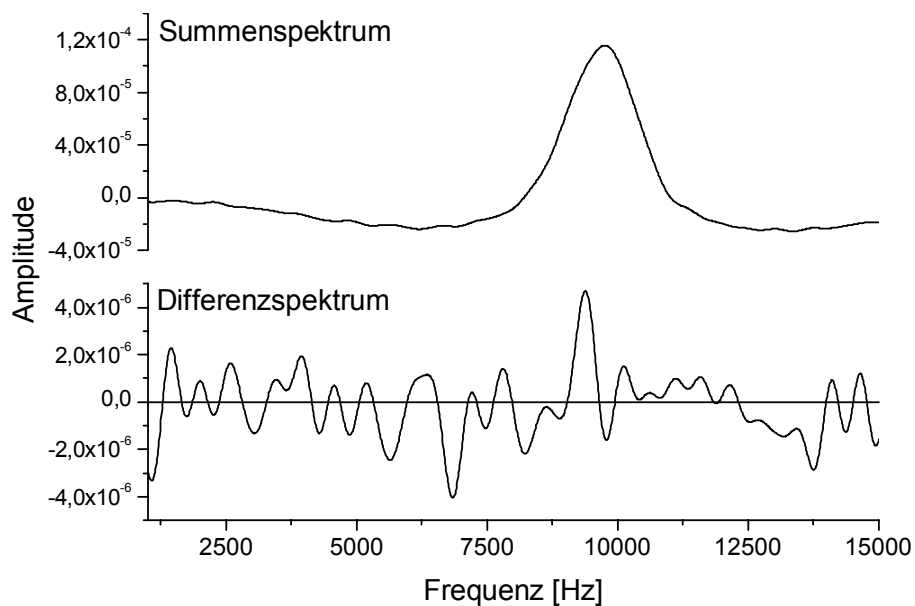


Abbildung 4.6: Summen- und Differenzspektrum einer Raumtemperaturmessung an Graphit. Die Spektren enthalten 1050 Schüsse. Der Peak im Differenzspektrum bei 9,4 kHz konnte nicht eindeutig den implantierten Protonen zugeordnet werden.

Bei einer weiteren Messung bei Raumtemperatur trat nach ca. 1050 Schüssen eine Linie im Spektrum auf. Das Signal zu Rausch Verhältnis ist aber nicht ausreichend hoch, so daß die Linie auch als zufälliger Rauschpeak bewertet werden kann (siehe Abbildung 4.6).

Bei der dritten Messung (siehe Abbildung 4.7) wurde ebenfalls bei Raumtemperatur gemessen. Der Strahlstrom betrug 300 nA, als Duty cycle wurde eine Implantationszeit von 1 s bei einer Zykluszeit von 6,5 s eingestellt. Nach der Addition der Differenzspektren zeigt sich eine Resonanzlinie bei 17,2 kHz. Dies entspricht einer Verschiebung von 68 ppm gegen die Protonenlinie in flüssigem HDO in Richtung eines kleineren Feldes.

Die asymptotische Linienbreite beträgt ca. 260 Hz, entsprechend 5 ppm. Im Summenspektrum tritt zusätzlich eine breite Resonanz (Breite 29 ppm) mit einer Verschiebung von -35 ppm auf. Diese Linie wird durch Wasserstoff verursacht, der schon vor der Bestrahlung im Graphit vorhanden war. Ähnliche Linien traten auch bei weiteren Messungen an Graphit auf.

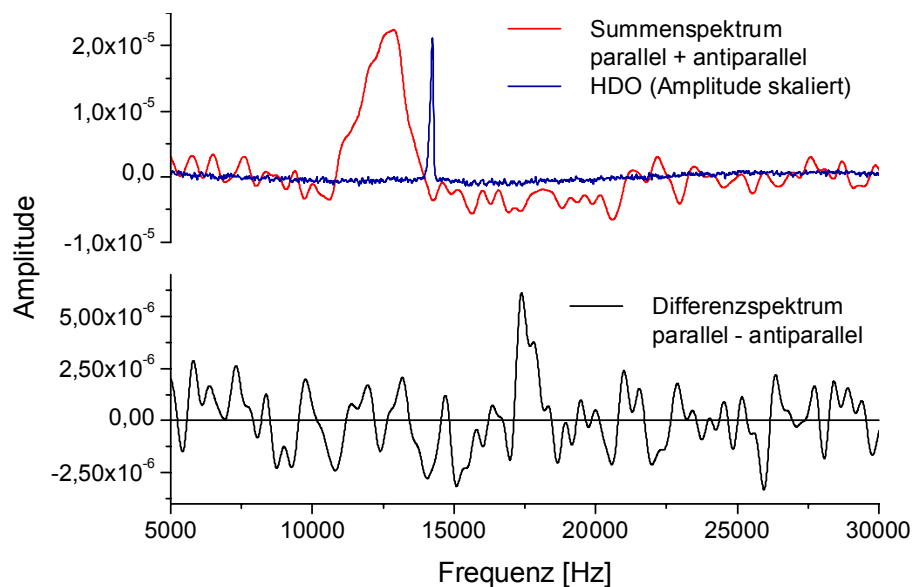


Abbildung 4.7: NMR Spektrum einer Graphitprobe bei Raumtemperatur. Das Summenspektrum (oben) zeigt Wasserstoff, der schon vor der Bestrahlung in der Probe vorhanden war, das Differenzspektrum (unten) zeigt die Resonanzlinie der implantierten Protonen. Im oberen Spektrum ist zusätzlich eine vor der Messung aufgenommene Resonanz aus Schwerwasser gezeigt, auf die die Verschiebung der Resonanzlinien bezogen wird.

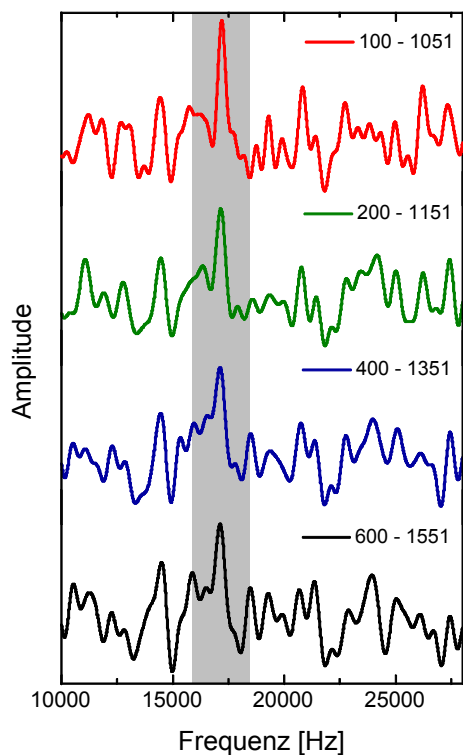


Abbildung 4.8: Entwicklung des Resonanzsignals bei 17,2 kHz in Graphit.

Bei der Messung wurden insgesamt 1600 Schüsse aufgezeichnet. Beim Aufaddieren stellt sich das beste Signal zu Rausch Verhältnis nach 950 Schüssen ein. Um das Verhalten des Signals im Verlauf der Bestrahlung zu untersuchen, wurden jeweils 950 Schüsse aufaddiert, wobei der Beginn der Summe immer um 200 Schuß verschoben wurde. Dabei zeigt sich ein Verlust der Amplitude mit zunehmender Dosis (siehe Abbildung 4.8).

Der schnelle Signalzerfall in Graphit zeigt einen großen Einfluß des Strahlenschadens. Leider kann durch die kleine Signalamplitude nicht festgestellt werden, ob der Signalverlust mit einer Linienverbreiterung einhergeht.

Die Verschiebung der Resonanzlinie ist mit 35 ppm sehr klein gegen Myon Knight-Shift Daten [Gyg83]. Hier konnten Verschiebungen zwischen 300 und 550 ppm in einer Graphitfolie und einem Graphitkristall gemessen werden. Bei einem Teil des Probenmaterials kam es beim Ausheilen zur Bildung von Blasen und zur Ablösung von Graphitschichten. Möglicherweise ist die kleine Verschiebung darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff an Oberflächen und in die Poren im Material diffundiert. Dies könnte auch die schmale Linie erklären, die für eine erhöhte Mobilität spricht. Verglichen mit der Resonanzlinie der bereits im Material vorhandenen Protonen liegt hier offensichtlich eine zweite Wasserstoffspezies mit unterschiedlicher Umgebung und Mobilität vor.

Die breitere, schon vorhandene Resonanzlinie läßt sich eher mit Messungen vereinbaren, bei denen Graphit durch Kugelmahlen in Wasserstoffatmosphäre beladen wurde [Maj03]. Diese Messungen zeigten bei Raumtemperatur zwei verschiedene Wasserstoffspezies mit Linienbreiten von 4,5 kHz und 46 kHz. Die schmalere dieser Linien könnte mit der hier beobachteten Linie übereinstimmen. Die

breitere Linie kann aufgrund der begrenzten Bandbreite der NF Verstärker mit dem hier verwendeten Spektrometer nicht beobachtet werden.

4.5 Gold

Für die ersten Versuche, eine PB-NMR Resonanz in Metallen zu messen, wurde Goldfolie verwendet. Neben der hohen Masse und dem kleinen Dipolmoment (siehe Abschnitt 4.1), die eine gut kontrollierbare Stoppverteilung und ein lange T_1 Zeit erwarten lassen, können Goldfolien leicht ausgeheilt und präpariert werden.

Vor den Messungen wurden die Folien zugeschnitten, anschließend zum Ausheilen von Fehlstellen an Luft für 8 Stunden bei 1000°C geblüht und mit 5° pro Minute abgekühlt. Eine Probe bestand aus jeweils drei Goldfolien hinter einer $330\ \mu\text{m}$ Quarzglasscheibe. In dieser Arbeit sind Meßergebnisse aus zwei Strahlzeiten (A und B) dargestellt.

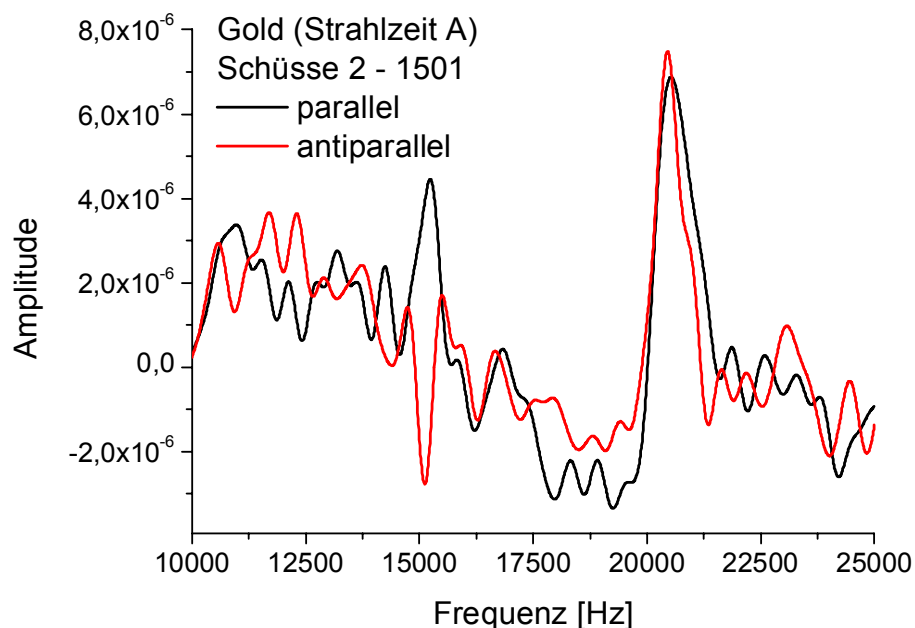


Abbildung 4.9: PB-NMR Messung einer Goldprobe, Strahlzeit A. Die Spektren wurden jeweils für eine Polarisationsrichtung des Strahls summiert. Neben dem Signal der implantierten Protonen bei ca. 15 kHz Mischfrequenz zeigt sich eine breite Resonanzlinie bei 20,5 kHz. Zu diesem Signal tragen Protonen aus einem Silikonfetttröpfchen bei, der als Referenz auf dem Probenhalter plaziert wurde. Im Gegensatz zu den Messungen an Schwerwasser wird in Metall die Resonanzlinie der implantierten Protonen nicht durch in der Probe vorhandenen Wasserstoff überdeckt. Die entgegengesetzten Polarisationsrichtungen äußern sich daher in einer Umkehr des Vorzeichens der Resonanzlinie.

4.5.1 Erste Messung: Strahlzeit A

Bei der Messung aus der Strahlzeit A wurden bei einer Temperatur von ca. 60 K 2100 Schüsse aufgezeichnet. Der Strahlstrom betrug ca. 350 nA und blieb während der Messung stabil. In den aufsummierten Differenzspektren ergibt sich eine Resonanzlinie bei einer Mischfrequenz von 15,15 kHz, entsprechend einer Verschiebung von 112 ppm in Richtung eines höheren Magnetfelds gegenüber der Referenzlinie von Silikonfett im gleichen Spektrum. Die asymptotische Linienbreite beträgt (300 ± 2) Hz. Das beste Signal zu Rausch Verhältnis stellt sich nach Aufaddieren von 1500 Schuß ein. Danach fällt die Amplitude des NMR Signals kontinuierlich ab. Verschiebt man bei gleicher Statistik die Summe in den aufgenommenen Schüssen nach hinten (siehe Abbildung 4.11), wird der Signalverlust besonders deutlich. Das Signal zu Rausch Verhältnis sinkt annähernd linear mit dem Start des Summationsintervalls.

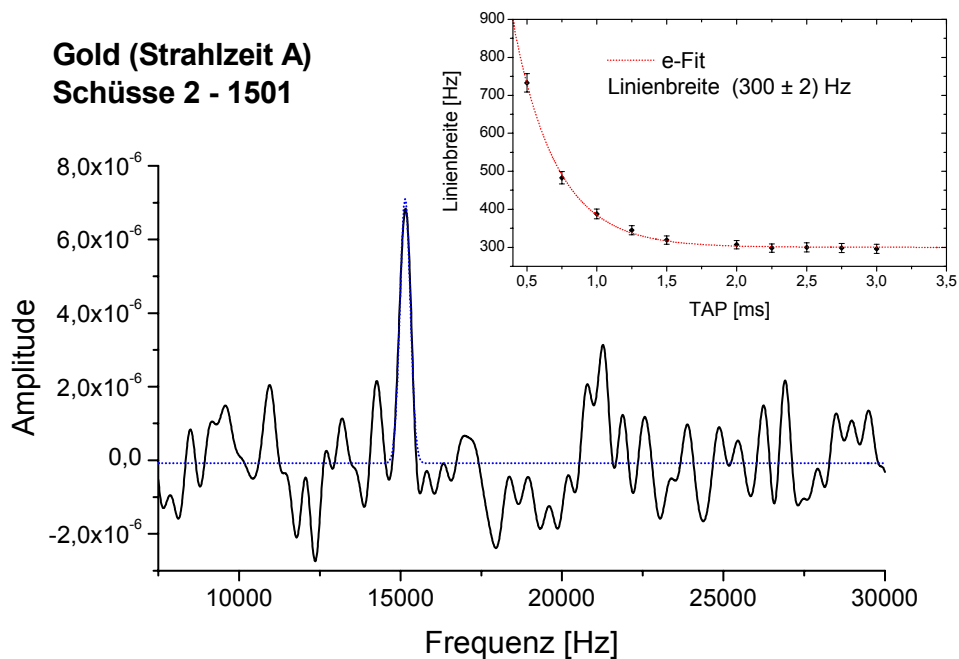


Abbildung 4.10: Differenzspektrum von Gold, Strahlzeit A (unten) und Extrapolation der Linienbreite für $TAP \rightarrow \infty$ (oben).

Dagegen tritt insbesondere in Spektren ab 202 und ab 302 neben der Linie bei 15 kHz eine breite Struktur bei ca. 21 kHz auf, die bis zum Ende sichtbar bleibt. Allerdings ist die Amplitude dieser Struktur zu schwach, um sie als Resonanzlinie zu interpretieren. Es ist naheliegend, die Struktur als Artefakt der Auswertung zu interpretieren, da sie bei der gleichen Frequenz auftritt wie die Referenzlinie.

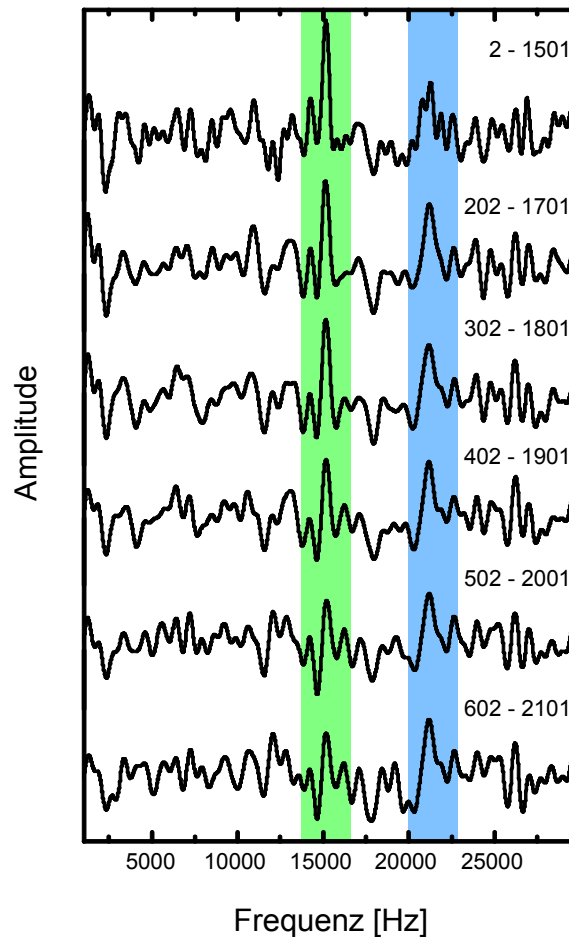


Abbildung 4.11: Entwicklung der Signalamplitude in den Differenzspektren einer Goldprobe, Strahlzeit A. Neben dem kontinuierlichen Amplitudenverlust der Resonanzlinie fällt eine Struktur bei ca. 21 kHz auf, die insbesondere im zweiten Spektrum von oben gut sichtbar ist. Diese Struktur stimmt mit der Position der Protonenreferenz in den Summenspektren überein und könnte ein Artefakt der Auswertung darstellen.

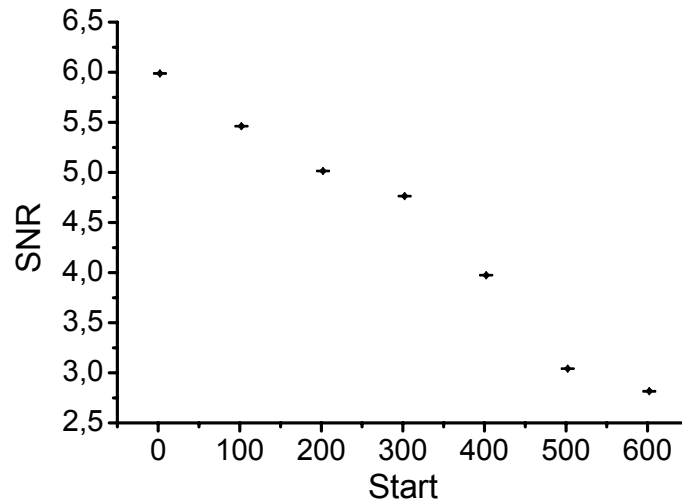


Abbildung 4.12: Das Signal zu Rausch Verhältnis (SNR) für die Spektren in Abbildung 4.11. Die SNR wurde als Quotient aus der Peakamplitude und der Standardabweichung der Daten außerhalb der Resonanzlinie berechnet.

4.5.2 Zweite Messung: Strahlzeit B

Bei dieser Messung betrug die Temperatur zwischen 50 und 70 K, der Strahlstrom lag bei ca. 300 nA. In der Summe der Differenzspektren tritt bei 25 kHz Mischfrequenz eine Resonanzlinie mit einer asymptotischen Linienbreite von (236 ± 4) Hz auf. Das maximale Signal zu Rausch Verhältnis dieser Linie wird nach ca. 950 Schüssen erreicht. Allerdings schwankte während der Messung der Strahlstrom stark und fiel nach etwa 2000 Schüssen so weit ab, daß die Datenaufnahme beendet wurde. Durch einen Fehler bei der Datenaufnahme konnte die Verschiebung der Resonanz bei dieser Messung nicht bestimmt werden.

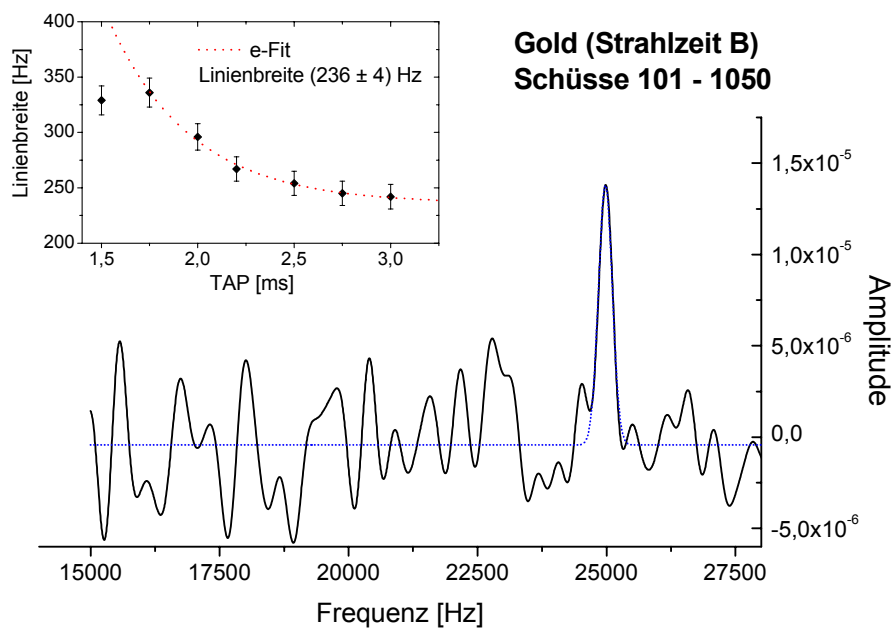


Abbildung 4.13: Messung an einer Probe aus drei Goldfolien, Strahlzeit B. Die asymptotische Linienbreite beträgt 236 Hz, entsprechend 5 ppm.

4.5.3 Diskussion

Wie bei den Messungen in Graphit und Silizium kommt es auch bei Gold zu einem Zerfall des Meßsignals mit zunehmender Dosis. Das beste Signal zu Rausch Verhältnis wird zwischen $0,3 \cdot 10^{-3}$ und $0,5 \cdot 10^{-3}$ As erreicht. Die vom Strahl getroffene Fläche und das Intensitätsprofil des Strahls variieren abhängig von der individuellen Fokussierung des Strahls, so daß diese Werte leicht der gleichen Flächendosis entsprechen können. Der Amplitudenverlust ist dem zunehmenden Strahlenschaden zuzuschreiben, durch den die Beweglichkeit der Protonen eingeschränkt wird. Damit wird der Einfluß des motional narrowing geringer und die Linie wird breiter und flacher. Das kleine Signal zu Rausch Verhältnis führt so schnell zu einem Verschwinden der Resonanz im Rauschen.

Die Linienbreiten zwischen 250 und 300 Hz sprechen für bewegliche Protonen im Metall. Dabei kann es sich um Tunnelprozesse handeln, die eine Protonenbeweglichkeit ermöglichen, obwohl die klassische Diffusion durch die tiefen Temperaturen verschwindend klein wird. Ein solches Verhalten wurde von Kreitzman in Palladium beobachtet [Kre82]. Bei Temperaturen unterhalb 130 K bildet sich im

Palladium-Wasserstoffsystem eine ca. 30 kHz breite Linie, die von einer deutlich schmalen Linie überlagert wird. Diese Linie wird Protonen zugeschrieben, die sich durch Tunnelübergänge im Gitter bewegen können.

Die Verschiebung der Resonanz um gut hundert ppm zu einem größeren Magnetfeld wird durch den Knight-Shift hervorgerufen. Die Größenordnung der Verschiebung zeigt eine gute Übereinstimmung mit Daten aus anderen Experimenten: Messungen mit μ^+ SR [Sch85] sowie ^8Li β -NMR [Mac03] konnten temperaturunabhängige Verschiebungen der Resonanz in Gold zwischen 70 und 200 ppm zeigen. Die Verschiebung wird einer Kopplung der Spins mit der temperaturunabhängigen Pauli-Spin-suszeptibilität der Leitungselektronen zugeschrieben.

4.6 Wolfram

An Wolfram wurden insgesamt drei Messungen durchgeführt. Bei den beiden ersten Messungen wurde wie in den bisher dargestellten Messungen die Resonanzlinie der implantierten Protonen bestimmt und die Linienbreite gemessen. In der dritten Messung wurde erstmals versucht, eine T_1 Relaxationszeit mittels PB-NMR zu bestimmen. Wolfram wurde dafür als Testmaterial verwendet, da in den ersten beiden Messungen ein deutlich besseres Signal zu Rausch Verhältnis, verglichen mit den anderen untersuchten Materialien, erreicht wurde.

Als Proben wurden jeweils zwei 25 μm dicke Folien hintereinander eingesetzt. Da ausgeheilte Wolframfolien in dieser Dicke extrem spröde und schwer zu handhaben sind, wurde auf das Ausheilen verzichtet, und die Proben wurden eingesetzt wie geliefert. Daher muß davon ausgegangen werden, daß von vornherein eine hohe Fehlstellenkonzentration in den gewalzten Folien vorlag.

4.6.1 Bestimmung der Linienbreite

4.6.1.1 Erste Messung: Strahlzeit A

Bei einer Temperatur zwischen 59 und 70 K wurde an einer Probe aus zwei Folien gemessen. Der Strahlstrom betrug 350 nA. Um den von den Messungen an Gold bekannten Zerfall der Signalamplitude mit zunehmender Meßdauer zu verkleinern, wurde der Strahl auf eine möglichst große Probenfläche verteilt. Dazu wurde zunächst ein runder Strahlfleck eingestellt und anschließend der Steuermagnet

„SH4C“ unmittelbar vor dem letzten Umlenk magnet A4 (siehe Abbildung 3.3) mit einem Wechselstrom von ca. 20 Hz angeregt. Um die Amplitude einzustellen, wurde der Strahl vor der Messung durch eine Schlitzblende auf den Strommesser geleitet. Die Breite der Schlitzblende entsprach der Folienbreite. Amplitude und Nullpunkt des Steererstroms wurden so eingestellt, daß die Schlitzblende möglichst gut ausgeleuchtet wurde.

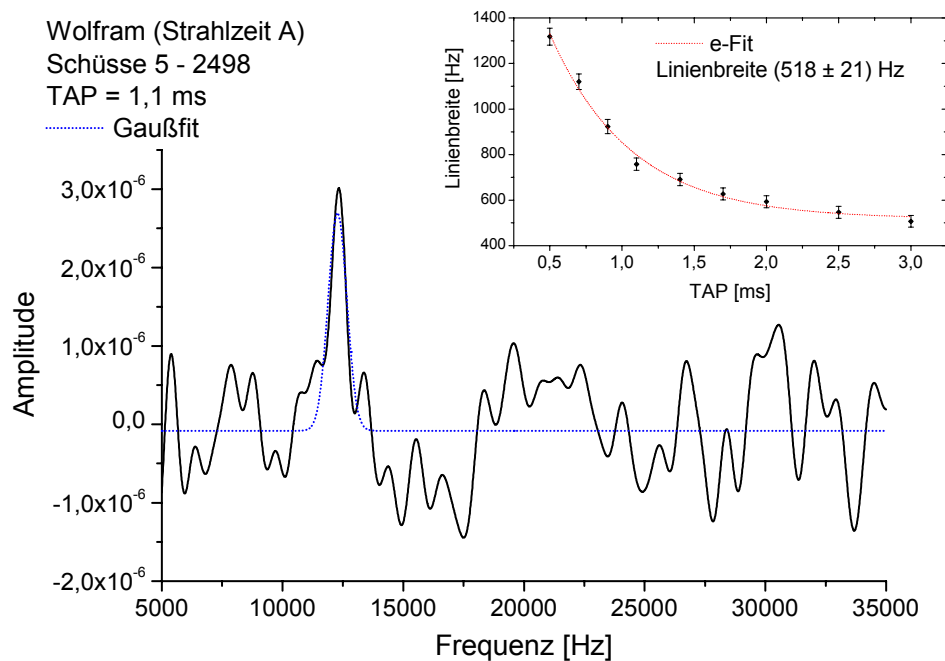


Abbildung 4.14: Differenzspektrum von Wolfram (unten) und Extrapolation der Linienbreite für $TAP \rightarrow \infty$. Die Referenzfrequenz einer Wasserprobe liegt bei 10 kHz, die Senderfrequenz bei 48,15 MHz.

Die aufgenommene Meßreihe besteht aus 2500 Einzelspektren. Trotz dieser großen Zahl wird im Gegensatz zu den Messungen an Gold und Graphit das Maximum des Resonanzsignals noch nicht erreicht.

Die extrapolierte Linienbreite beträgt (518 ± 21) Hz, entsprechend einer T_2^* Zeit von 0,6 ms. Die Verschiebung der Wolframlinie gegenüber Protonen im Wasser beträgt (49 ± 1) ppm in Richtung eines kleineren Magnetfeldes.

4.6.1.2 Zweite Messung: Strahlzeit B

Bei dieser Messung wurde auf eine Modulation der Strahlposition verzichtet, da der Strahlfleck von vornherein mit einem ovalen Querschnitt einen großen Teil der Probe ausleuchtete. Die Temperatur bei der Messung lag zwischen 66 und 79 K, der Strahlstrom betrug zu Anfang 300 – 350 nA, fiel aber während der Messung mehrfach kurzzeitig ab. Die Messung mußte nach 2750 aufgenommenen Spektren wegen eines Ausfalls des Beschleunigers beendet werden.

Um die Entwicklung der NMR Spektren mit zunehmender Bestrahlung zu untersuchen, wurde die Summe der Messungen in drei Abschnitte aufgeteilt. Während im ersten und im letzten Abschnitt der Daten Resonanzlinien gut sichtbar sind, zeigt der mittlere Abschnitt fast kein Signal.

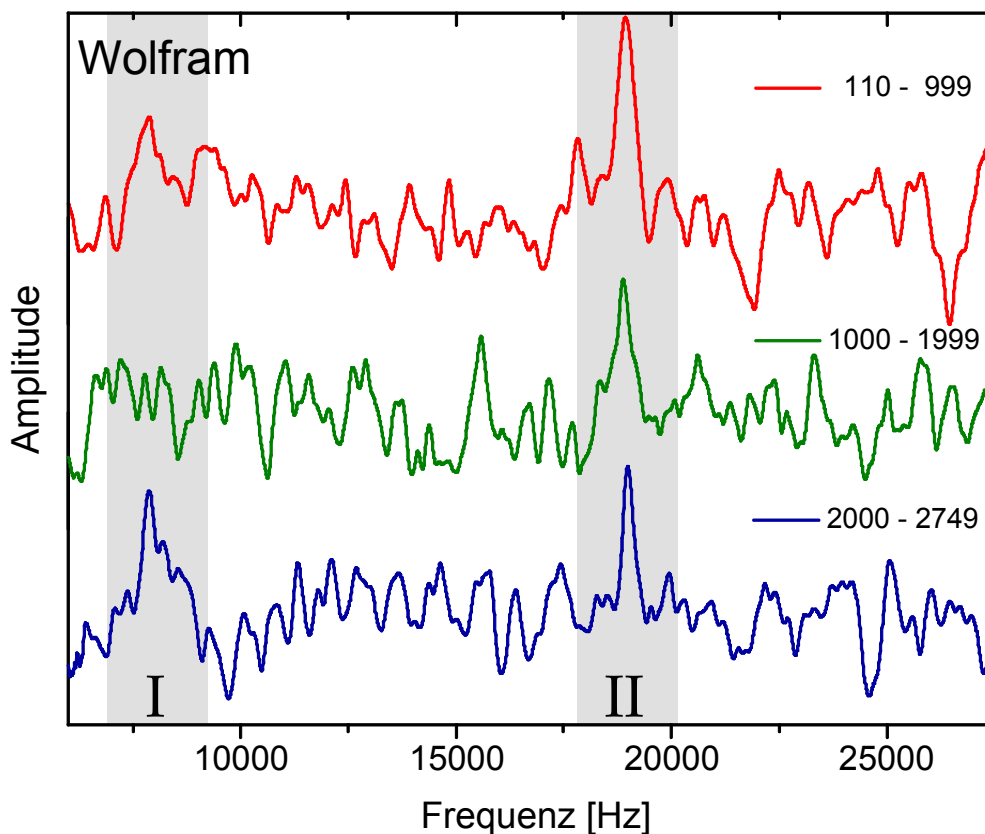


Abbildung 4.15: Entwicklung des Resonanzsignals der Wolframprobe. Im ersten Abschnitt (oben) ist die Resonanzlinie bei 19 kHz (II) deutlich zu erkennen. Die breite Linie (I) bei 7,9 kHz läßt sich im Rauschen erahnen. Im zweiten Abschnitt (Mitte) ist trotz der besseren Statistik die Resonanz kaum zu erkennen. Im letzten Abschnitt der Messung (unten) tritt die breite Linie bei 7,9 kHz deutlich hervor und gewinnt an Amplitude gegenüber der Linie bei 19 kHz.

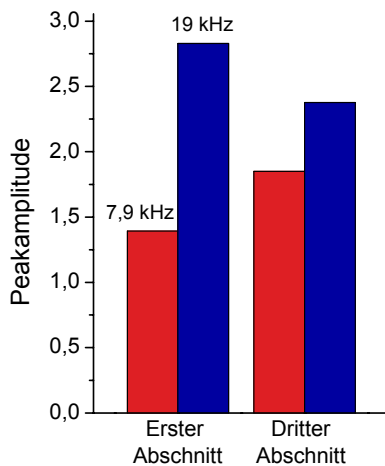


Abbildung 4.16: Amplitudenverhältnis für die Resonanzlinien bei 7.9 kHz und 19 kHz in Abbildung 4.15.

In den Spektren lassen sich zwei Linien erkennen, eine schon am Anfang eindeutig erkennbare Resonanz (II) bei 19 kHz sowie eine zweite Linie (I), die bei 7,9 kHz liegt. Diese Linie (I) ist im dritten Abschnitt deutlich sichtbar, im ersten Abschnitt tritt sie nur schwach hervor.

Im ersten Abschnitt der Messung beträgt das Verhältnis der Amplituden I/II 0,48, im letzten Abschnitt liegt das Verhältnis bei 0,8. Die Änderung wird gleichermaßen von einer Amplitudenzunahme der Linie I sowie von einer Verkleinerung der Amplitude von Linie II verursacht (siehe Abbildung 4.16).

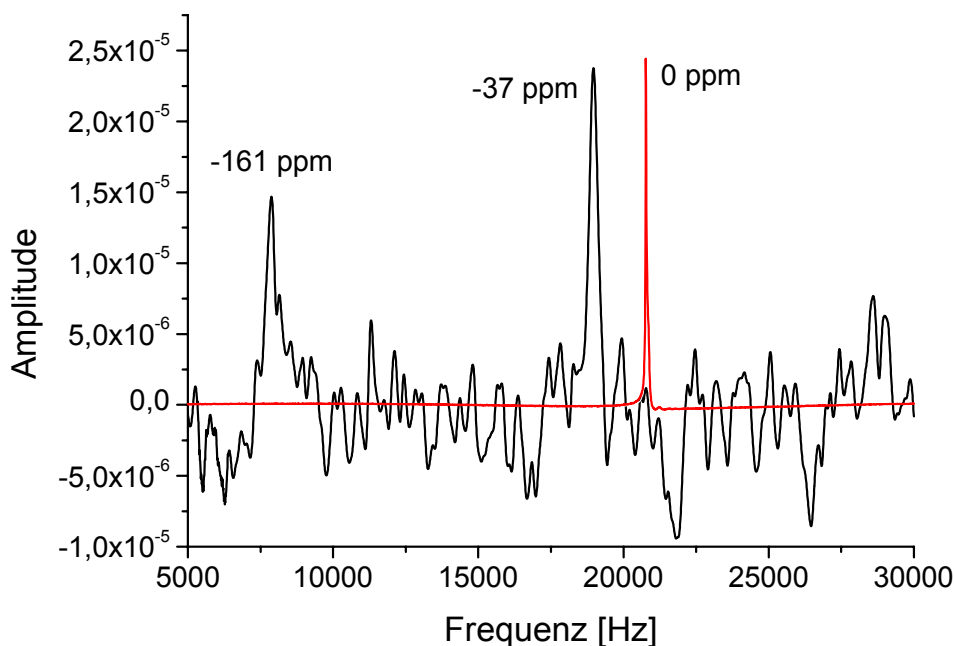


Abbildung 4.17: Differenzspektrum von Wolfram Strahlzeit B, Schüsse 110 – 999 und 2000 – 2749. Die dazwischenliegenden Schüsse enthalten hauptsächlich Rauschen und werden nicht berücksichtigt. Zusätzlich ist die unmittelbar zuvor gemessene Resonanzlinie einer Wasserprobe (rot) eingezeichnet.

Die Linienbreiten und -verschiebungen wurden aus der Summe des ersten und des dritten Abschnitts bestimmt, um ein möglichst gutes Signal zu Rausch Verhältnis zu erzielen. Die Verschiebung der Resonanzlinie bei 19 kHz (II) entspricht 37 ppm gegenüber Wasser. Die zusätzlich auftretende Linie bei ca. 7,9 kHz (I) weist eine Verschiebung von 161 ppm auf. Beide Linien sind in Richtung eines kleineren Feldes verschoben. Mit Gaußfits wurden die Breiten und Frequenzen der beiden Resonanzlinien bestimmt. Für $TAP \rightarrow \infty$ ergibt sich eine Breite von (295 ± 22) Hz für Linie II bei 7,9 kHz und eine Breite von (244 ± 3) Hz für Linie I bei 19 kHz.

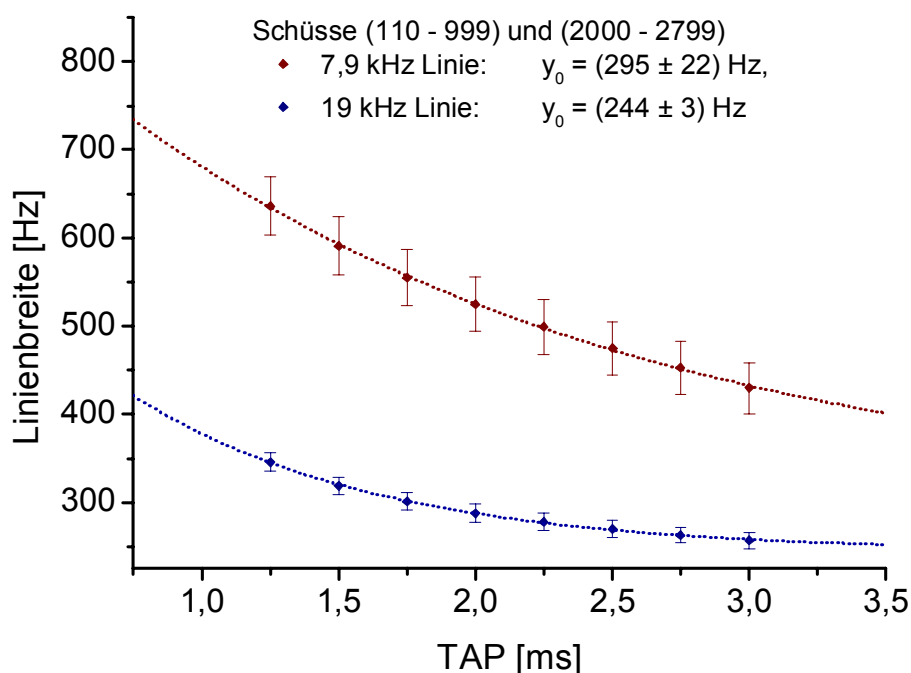


Abbildung 4.18: Bestimmung der asymptotischen Linienbreiten für Wolfram, Strahlzeit B. Die Linienbreiten wurden durch Gaußfits der beiden Resonanzpeaks ermittelt.

4.6.2 T_1 Messung: Strahlzeit C

Zum ersten Versuch, eine T_1 Relaxationszeit mit der PB-NMR zu messen, wurde eine Wolframprobe verwendet. Von allen untersuchten Materialien wurde in Wolfram das beste Signal zu Rausch Verhältnis erreicht, vor allem durch die geringe Verschlechterung des Signals bei zunehmender Dosis. Die Probe war identisch aufgebaut wie in den beiden schon beschriebenen Messungen. Der Strahlstrom betrug ca. 300 nA, die Temperatur lag zwischen 57 und 72 K. Die Protonen wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, abwechselnd mit Spin parallel und antiparallel

implantiert. Bei je zwei Schüssen wurde 100 ms nach der Implantation der 90° Puls ausgelöst, bei den nächsten beiden Schüssen nach einer Wartezeit von 600 ms.

Während der Wartezeit findet ausschließlich Spin-Gitter Relaxation statt, da keine Quermagnetisierung vorliegt. Da beide Meßreihen mit dieser Sequenz alternierend aufgenommen wurden, konnte ein unterschiedlicher Einfluß durch Strahlenschaden, Strahlstromschwankungen und Temperaturdrift auf die beiden Messungen minimiert werden.

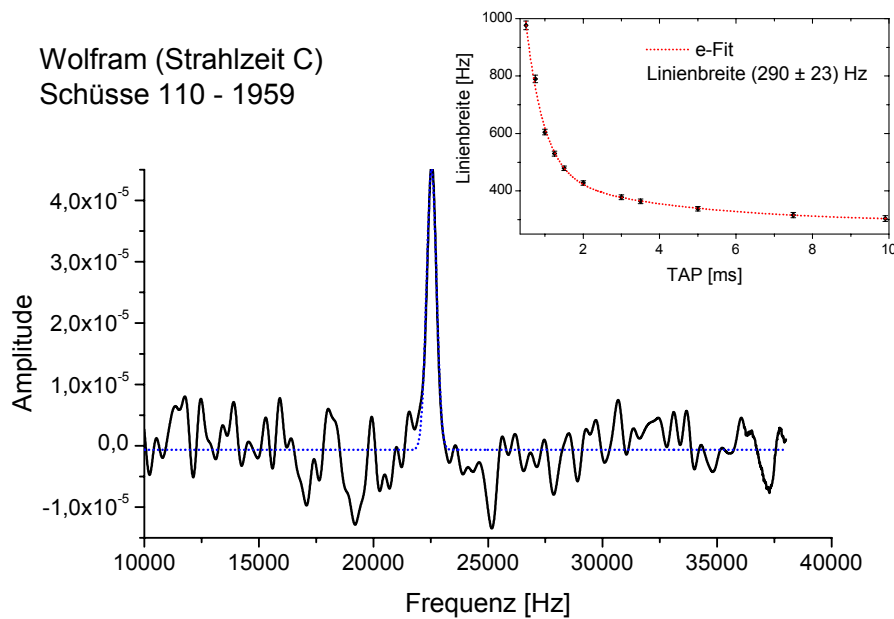


Abbildung 4.19: Bestimmung der asymptotischen Linienbreiten für Wolfram, Strahlzeit C. Die Linienbreite wurde durch Gaußfits nur aus den Messungen mit kurzer Wartezeit ermittelt.

Beide Meßreihen wurden getrennt aufsummiert und eine Fouriertransformation durchgeführt. Die Messungen zeigen eine Resonanzlinie bei 22,6 kHz für beide Reihen (siehe Abbildung 4.20). Dies entspricht einer Verschiebung von 26 ppm gegen Wasser in Richtung eines kleineren Magnetfelds. Die Linienbreite der unmittelbar aufgenommenen Spektren für $TAP \rightarrow \infty$ beträgt (290 ± 23) Hz (siehe Abbildung 4.19). Daraus ergibt sich eine T_2^* Zeit von 1,1 ms.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Messungen an Wolfram. Die Verschiebung der Resonanzlinie ist jeweils gegenüber einer Wasserresonanz angegeben, die vor dem Abkühlen aufgezeichnet wurde.

Messung	Linienbreite [ppm]	Verschiebung [ppm]	ω_L (Wasser) [MHz]
A	518 ± 20	49 ± 1	48,15
B Linie I	295 ± 22	161 ± 3	48,8
B Linie II	244 ± 3	37 ± 2	
C	290 ± 23	26 ± 1	43,0

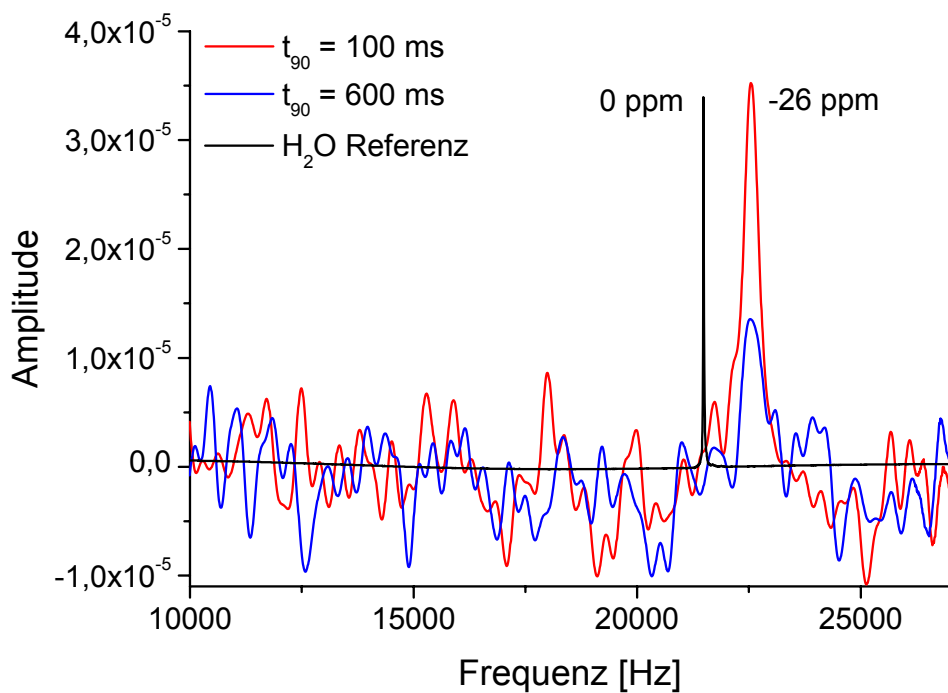


Abbildung 4.20: Aufaddierte Differenzspektren (je 2000 Schuß) einer Wolframprobe, Strahlzeit C. Bei der Messung wurden je zwei Schüsse (einmal Polarisation parallel, einmal antiparallel) mit dem 90° Puls 100 ms nach dem Ende der Implantation und zwei Schüsse mit einer Wartezeit von 600 ms aufgenommen. Während der Wartezeit relaxieren die implantierten Protonen mit der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 , die durch die Bestimmung der Amplitudendifferenzen berechnet werden kann. Die unmittelbar vor der Messung aufgenommene Resonanzlinie einer Wasserprobe ist ebenfalls dargestellt.

Durch die Amplituden der Resonanzlinien in beiden Meßreihen kann eine abfallende e-Funktion gelegt werden, um die Spin-Gitter Relaxationszeit zu bestimmen. Es ergibt sich eine T_1 Zeit von (590 ± 80) ms.

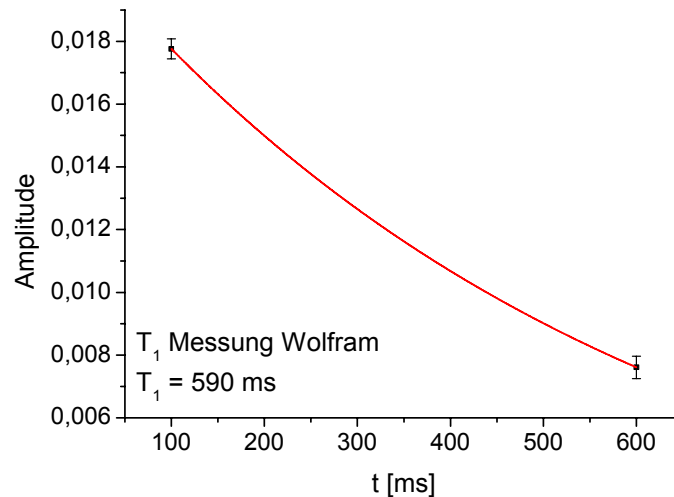


Abbildung 4.21: Die Amplitude der NMR Resonanzlinie in Wolfram, aufgetragen gegen die Wartezeit zwischen dem Ende der Implantation und dem 90° Puls. Die eingezeichnete e-Funktion geht gegen Null und ergibt damit eine T_1 Zeit von 590 ms.

4.6.3 Diskussion

Die Messungen an Wolfram zeigen die deutlichsten Resonanzlinien von allen untersuchten Materialien. Dies wird vor allem durch die höhere Statistik verursacht. Im Gegensatz zu den anderen Messungen wurde bei Wolfram in keiner Messung der Punkt erreicht, bei dem ein weiteres Aufaddieren von Spektren das Signal verschlechtert. Dies kann zwei Gründe haben: es werden weniger Strahlenschäden verursacht als in anderen Materialien, und der verursachte Schaden stört das NMR Signal weniger.

Durch die hohe Verlagerungsenergie in Wolfram (siehe Tabelle 4.1) werden am Ende einer Stoßkaskade deutlich weniger Leerstellen und Zwischengitteratome erzeugt als in Gold. Für die leichteren Probenmaterialien wie Graphit und Silizium wirkt sich außerdem noch der höhere Energieübertrag aus.

Zusätzlich bestimmt die Verlagerungsenergie die Entfernung der gestoppten Protonen von den erzeugten Leerstellen und könnte dadurch die Wirkung der Strahlenschäden beeinflussen.

Zur Erzeugung einer Leerstelle in Wolfram muß ein Proton nach Abschnitt 2.3.1 eine Mindestenergie von ca. 18 keV aufweisen, während in Gold 5 keV ausreichen. Die Reichweite für 18 keV Protonen in Wolfram beträgt 70 nm, dagegen liegt sie in Gold für 5 keV bei 20 nm. Erreicht die Diffusionslänge der Protonen während der Implantationszeit die gleiche Größenordnung, wird dadurch in Wolfram die Wahrscheinlichkeit geringer, daß Protonen nach dem Abbremsen zu den Strahlenschäden am Bahnende zurückdiffundieren.

Die Auswirkung der Strahlenschäden kann schlechter abgeschätzt werden, wobei beachtet werden muß, daß die Wolframproben im Gegensatz zu Gold nicht ausgeheilt wurden. Die Wolframproben enthielten daher schon vor der Protonenimplantation mehr Fehlstellen, so daß sich die Fehlstellenkonzentration im Material durch die Bestrahlung in Relation deutlich weniger änderte als in den ausgeheilten Goldproben.

Aufgrund des fehlenden Quadrupolmoments kommt es bei Wolfram in der Nähe von Fehlstellen nicht zu Feldgradienten. In Gold jedoch bilden sie sich bei einer Störung der kubischen Symmetrie [Sch97]. Somit sollte der Einfluß von Gitterfehlern auf die T_2^* Zeit und damit auf die Detektierbarkeit des Signals in Wolfram kleiner sein als in Gold.

Neben der besseren Statistik durch den geringeren Amplitudenverlust bewirken auch die Kerneigenschaften ein deutlicheres Signal in Wolfram. Im Gegensatz zu Gold hat nur ein Teil der Wolframkerne ein kleines Dipolmoment, ein Quadrupolmoment fehlt völlig (siehe Tabelle 4.1). Dies sollte zu kleineren Spin-Gitter Relaxationsraten in Wolfram führen. Damit kann bei gegebenem Strahlstrom mehr Magnetisierung in der Probe angesammelt und eine höhere Anfangsamplitude des FID erzielt werden.

Die beobachteten Linienbreiten sprechen für das Vorliegen beweglicher Protonen, die Variation der Linienbreite zwischen den einzelnen Messungen kann den unterschiedlichen Temperaturen zugeschrieben werden. In die Linienbreite ω_{FWHM} geht die Aktivierungsenthalpie E_a für die Wasserstoffbewegung ein:

$$\omega_{FWHM} \propto e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$

Die Verschiebung der Resonanzlinie gegenüber einer Wasserreferenz stimmt im Rahmen der in Abschnitt 4.5.3 diskutierten Einschränkungen für drei der vier beobachteten Resonanzlinien überein.

Die Ausnahme bildet die zusätzliche Resonanzlinie in der zweiten Messung. Sie konnte in den beiden anderen Messungen nicht reproduziert werden. Für diese Linie kann es verschiedene Ursachen geben. Zunächst kann nicht ausgeschlossen werden, daß es sich um ein Artefakt der Messung oder der Datenanalyse handelt. Allerdings unterschied sich die Vorgehensweise bei dieser Messung nicht von den anderen Messungen, so daß diese Ursache unwahrscheinlich ist.

Ebenfalls unwahrscheinlich ist ein Einfluß des Probenaufbaus. Wenn z.B. ein Teil der Protonen im Quarzglasabsorber stecken bleibt und so eine zusätzliche Resonanzlinie verursacht, sollte die Frequenzverschiebung kleiner und nicht größer werden, da in Quarzglas kein Knight-Shift vorliegt.

Wenn Protonen sowohl in der ersten wie auch in der zweiten Probenfolie gestoppt werden und ein Magnetfeldgradient vorliegt, könnte ebenfalls eine zweite Linie entstehen. Der Abstand der beiden Folien ($r < 1$ mm) ist jedoch deutlich kleiner als der Durchmesser des Strahlflecks.

Der Abstand der beiden Resonanzlinien könnte daher nur durch einen Feldgradienten $> 0,1$ T/m in Strahlrichtung erklärt werden. Jedoch schließen die beim Shimmen beobachteten Linienbreiten in Wasser so starke Gradienten aus.

Die zweite Resonanzlinie kann schließlich durch eine zweite Spezies von Spins verursacht werden. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen.

Befindet sich ein Teil der Protonen nach der Implantation auf anderen Plätzen im Gitter, kann dies die zweite Resonanzlinie mit unterschiedlicher Verschiebung und Linienbreite hervorrufen. Denkbar wäre eine Kombination von Wasserstoff im Zwischengitter und Wasserstoff in Leerstellen. Die Amplitudenverhältnisse zweier

solcher Zustände sind temperaturabhängig, da die Besetzung von der Diffusion des Wasserstoffs durch das Gitter bestimmt wird. Nimmt man an, daß die Resonanz bei höherer Feldverschiebung durch Wasserstoff in Leerstellen verursacht wird, kann auch die Verschiebung der Amplituden im Verlauf der Messung erklärt werden. Durch zunehmenden Strahlenschaden werden immer mehr Leerstellen erzeugt, wodurch die Wahrscheinlichkeit für den Einfang von Wasserstoff ansteigt [Fra91].

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die zusätzliche Resonanzlinie durch Wasserstoff verursacht wird, der an der Oberfläche der Folien lokalisiert ist. Da die Quarzabsorber eine Dickentoleranz von einigen μm aufweisen, variiert die Eindringtiefe der Protonen von Messung zu Messung. Liegt die Stoppverteilung zwischen beiden Folien, kann trotz der niedrigen Temperatur ein beträchtlicher Teil der Protonen durch Diffusion eine der beiden Oberflächen erreichen.

Tatsächlich konnten in einer Studie von Ito [Ito77] zwei unterschiedliche Oberflächenzustände von Wasserstoff auf Wolframpulver festgestellt werden. Hierbei liegen jedoch nur Messungen von 350 – 470 K vor. In diesem Temperaturbereich wird für eine Spezies eine Verschiebung von 50 – 80 ppm in Richtung eines höheren Feldes festgestellt, somit entgegengesetzt der hier beobachteten Verschiebung. Die zweite Spezies liegt nur wenige ppm über der Resonanz von Wasser. Weiterhin wird für beide Linien eine Verbreiterung zu tieferer Temperatur beobachtet. Leider liegen keine Messungen vor, die diese Daten bis in den von uns untersuchten Temperaturbereich fortsetzen.

4.7 Weitere Messungen

4.7.1 Galliumarsenid

Für die Messung an GaAs wurde eine Probe aus einem Wafer geschnitten und ohne Absorber in den Probenhalter eingesetzt. Die Protonenimplantation fand bei Raumtemperatur mit einem Strahlstrom von 280 nA statt. Als Meßzyklus wurde zunächst eine Implantationsdauer von 1 s bei einer Zykluszeit von 10 s gewählt. Nach ca. 1000 Schuß wurde der Zyklus zu 1,5 s in 5 s geändert.

Die aufaddierten Spektren lassen bei beiden Meßzyklen keine Resonanzlinie der implantierten Protonen erkennen. Die starke Aktivierung der Probe zeigte allerdings, daß der Strahl die Probe nicht verfehlt haben kann. Zwei andere Ursachen können

aber zusammen für das fehlende Signal verantwortlich gemacht werden: zum einen war der Strahlstrom vergleichsweise schwach und schwankend, zum anderen führen die großen Dipol- und Quadrupolmomente von Gallium und Arsen (siehe Abschnitt 4.1) vermutlich zu hohen Relaxationsraten. Als Folge dieser beiden Bedingungen konnten nicht ausreichend viele polarisierte Protonen für ein Signal angesammelt werden.

Das Experiment an GaAs wurde nicht wiederholt, da Messungen an Wolfram die zur Verfügung stehende Strahlzeit ausfüllten. Daher ist es nicht ausgeschlossen, daß bei besseren Strahlbedingungen in Zukunft eine Protonenresonanz in GaAs beobachtet werden kann.

4.7.2 Platin-Rhodium

Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, ist die Skintiefe, die die Empfindlichkeit der Protonen NMR mitbestimmt, vom spezifischen Widerstand des Probenmaterials abhängig. Daher bot es sich an, eine Schwermetallegierung als Probe zu nutzen, da bei Legierungen der Widerstand höher ist als bei reinen Materialien. Verschiedene Thermoelement-Legierungen sind leicht erhältlich, von diesen wurde Platin (90%) / Rhodium (10%) als Testsystem ausgewählt. Der spezifische Widerstand dieser Legierung²³ beträgt $18,7 \mu\Omega\text{cm}$, verglichen mit $2,2 \mu\Omega\text{cm}$ für Gold und $5,4 \mu\Omega\text{cm}$ für Wolfram. Damit ergibt sich für 50 MHz eine Skintiefe von über $50 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur. Messungen an PtRh wurden in den ersten Strahlzeiten durchgeführt. Dabei wurde die erforderliche Statistik für ein Resonanzsignal unterschätzt, so daß nur ca. 500 Schüsse pro Meßreihe aufgenommen wurden. Darüber hinaus wurde die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Spule mit rundem Querschnitt verwendet, die einen Strahldurchmesser von ca. 1,5 mm bedingte. Damit war die Flächendosis bei gleicher Gesamtdosis um einen Faktor 4 bis 8 höher als bei anderen hier vorgestellten Messungen. In den aufsummierten Spektren läßt sich daher keine eindeutige Resonanzlinie der implantierten Protonen beobachten. Es sind jedoch ähnliche Resonanzlinien wie in Gold oder Wolfram zu erwarten.

²³ Lieferantenangabe: Goodfellow GmbH, Bad Nauheim

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spektrometer zur Untersuchung von Wasserstoff in Metallen und Halbleitern mit geringer Wasserstofflöslichkeit entwickelt. Durch die Verwendung eines hyperpolarisierten Protonenstrahls konnten erstmals erfolgreich Protonen-NMR Messungen in Gold und Wolfram durchgeführt werden. Dabei konnte beweglicher Wasserstoff in den Metallsystemen bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.

Die bei Gold beobachtete Frequenzverschiebung der Resonanzlinie stimmt mit Knight-Shift Daten aus μ SR und β -NMR Experimenten überein.

Für Wolfram wurde ebenfalls die Frequenzverschiebung bestimmt, allerdings liegen hier weder Vergleichsdaten aus NMR Experimenten noch μ SR oder β -NMR Messungen vor. Darüber hinaus konnte in Wolfram durch das gute Signal zu Rausch Verhältnis die Spin-Gitter Relaxationszeit der implantierten Protonen bestimmt werden.

Neben den Messungen an Metallen wurden auch Experimente an Halbleitern und an Graphit durchgeführt. Die Messung an Silizium konnte mit dem ersten PB-NMR Aufbau von Schüth [Sch99] verglichen und dadurch die Empfindlichkeit überprüft werden.

Graphit als Probenmaterial bereitete bei der Wahl der richtigen Meßbedingungen Schwierigkeiten, es konnte jedoch eine erste Resonanzlinie bestimmt werden. Dabei scheinen deutliche Unterschiede gegenüber Messungen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen aufzutreten. Sowohl die Linienbreiten, als auch die -verschiebungen sind bei den vorliegenden Messungen deutlich geringer. Dies zeigt, daß die PB-NMR auch bei Materialien mit hoher Wasserstofflöslichkeit Informationen liefern kann, die mit anderen Verfahren nicht erschließbar sind.

Der unterschiedliche Verlauf der Signalamplitude mit zunehmender Bestrahlungsdosis in den verschiedenen Probenmaterialien kann durch die Erzeugung von Strahlenschaden erklärt werden.

Die Experimente haben auch Limitierungen der Methode aufgezeigt:

- Um Störungen durch den Strahlenschaden zu minimieren, mußte ein Kompromiß zwischen Probengröße und Flächendosis gefunden werden.
- Aufgrund der kurzen Spin-Gitter Relaxationszeit konnten mit dem vorhandenen Aufbau an Metallen nur Messungen bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.
- Der Erfolg der Messungen ist neben dem Spektrometer von der Stabilität des Protonenstrahls abhängig. Als besonders kritisch bei lang andauernden Messungen hat sich dabei das Driften der Strahlführung erwiesen.

Diese Probleme können bei der Weiterentwicklung des Spektrometers berücksichtigt und gelöst werden. Es bietet sich an, Materialien zu untersuchen, bei denen sich der Strahlenschaden weniger stark auswirkt. Insbesondere sind an Wolfram noch genauere Messungen der Spin-Gitter Relaxation erforderlich.

Um die Möglichkeiten des Spektrometers zu vergrößern, ist die Installation einer Impulsheizung geplant. Damit kann bei tiefen Temperaturen und langen Spin-Gitter Relaxationszeiten Polarisation akkumuliert werden und vor dem 90° Puls die Probe schlagartig aufgewärmt werden.

Die polarisierte Quelle bleibt der Schlüssel für den Erfolg des Experiments. Zwar arbeitete die Quelle bei den vorliegenden Messungen meist zuverlässig, allerdings liegt der Strahlstrom auch bei optimalen Bedingungen an der unteren Grenze für erfolgreiche Messungen. Verbesserungen vor allem an den Einstellsystemen der Quelle werden in Zukunft zuverlässig stabile Messungen erlauben.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [Abr61] A. Abragam, *Principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961)
- [Ale78] *Hydrogen in Metals II*, Herausgeber G. Alefeld, J. Völkl, Springer, Berlin, Heidelberg (1978)
- [Aul78] A. Ault, G.O. Dudek, *Protonen-Kernresonanz-Spektroskopie*, UTB 842, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1978)
- [Bak94] D.B. Baker, M.S. Conradi, R.E. Norberg et al., *Explanation of the high-temperature relaxation anomaly in a metal-hydrogen system*, Phys. Rev. B, **49** (1994) 11773
- [Bar97] R.G. Barnes, *Nuclear Magnetic Resonance in Metal Hydrogen Systems*, in [Wip97]
- [Ber92] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, Herausgeber W. Raith, de Gruyter, Berlin, New York (1992)
- [Bet30] H. Bethe, Ann. Phys., **5** (1930) 325 ff.
- [Bie80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*, Nuc. Instr. Meth., **174** (1980) 257-269
- [Blo33] F. Bloch, Z. Phys., **81** (1933) 363 ff.
- [Cla74] J.F. Clare, *A high-efficiency polarimeter for 8 to 16 MeV protons*, Nuc. Instr. Meth., **116** (1974) 525-534
- [Def77] T. DeFries, J. Jonas, *Pressure dependence of NMR proton spin-lattice relaxation times and shear viscosity in liquid water*, J. chem. phys., **66** (3) (1977) 896-901
- [Emi79] D. Emin, M.I. Baskes, W.D. Wilson, *The diffusion of hydrogen and its isotopes in BCC metals*, Z. Phys. Chem. NF, **114** (1979) 231
- [Fly70] C.P. Flynn, A.M. Stoneham, *Quantum theory of diffusion, with application to light interstitials in metals*, Phys. Rev. B, **1** (1970) 3966
- [Fra91] J.R. Fransens, M.S. Abd el Keriem, F. Pleiter, *Hydrogen-vacancy interaction in tungsten*, J. Phys.: Condens. Matter, **3** (1991) 9871-9886

- [Fuk81] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *Experimental pulse NMR*, Addison-Wesley, Reading MA (1981)
- [Gho95] V. Ghosh, *Positron implantation profiles in elemental and multilayer systems*, Appl. Surf. Sci., **85** (1995) 187
- [Got98] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1998)
- [Gra66] T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **156** (1866) 399
- [Gra97] H. Grabert, H.R. Schober, *Theory of tunneling and diffusion of light interstitials in metals*, in [Wip97]
- [Gyg83] F.N. Gygax, A. Hintermann, A. Schenck et al., *Positive muon knight shift in graphite and grafoil*, Hyperfine Interact., **17-19** (1984) 383-386
- [Haa74] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg (1974)
- [Haa03] M. Haaks, *Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spannwurzeln*, Dissertation, Universität Bonn (2003)
- [Hah50] E.L. Hahn, *Spin echoes*, Phys. Rev., **80** (1950) 580-594
- [Ham91] M. Hampele, G. Majer, R. Messer, A. Seeger, *Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen and deuterium in tantalum*, J. Less-Comm. Met., **172-174** (1991) 631
- [Hau79] P. Hautojärvi, *Positrons in solids*, Topics in current physics, **12** Springer, Berlin, Heidelberg (1979)
- [Hin75] F. Hinterberger, H.G. Ehrlich, K. Euler et al., *The beam handling system at the Bonn isochronous cyclotron*, Nucl. Instr. And Meth., **130** (1975) 335-346
- [Hor89] P. Horowitz, W. Hill, *The art of electronics*, Sec. Ed., Cambridge University Press, Cambridge (1989) 885 ff.
- [Ito77] T. Ito, T. Kumagai, T. Kadowaki, *NMR study of adsorption of hydrogen on tungsten*, Jap. J. of appl. Phys., **16**, No. 11 (1977) 1919-1928
- [Jac83] J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York (1983) 350 ff.
- [Joh70] I.A. Johnston, P.S. Dobson, R.E. Smallman, *The heterogeneous nucleation of tetrahedra in quenched gold*, Proc. Roy. Soc. A, **315** (1970) 231
- [Juc01] C. Juchem, *Polarized-Beam-NMR mit Protonen an Metallen*, Diplomarbeit, Universität Bonn (2001)

- [Ka95] *Karlsruher Nuklidkarte*, Herausgeber W. Seelmann-Eggebert, Karlsruhe (1995)
- [Kit99] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, Wien (1999)
- [Kni49] W.D. Knight, *Nuclear magnetic resonance shifts in metals*, Phys. Rev., **76** (1949) 1259
- [Kop02] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (2002)
- [Kor50] J. Korrynga, *Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals*, Physica (Utrecht), **16** (1950) 601
- [Kra99] R. Krause-Rehberg, H. Leipner, *Positron annihilation in semiconductors*, Springer, Berlin, Heidelberg (1999)
- [Kre82] S.R. Kreitzman, R.L. Armstrong, *Low-temperature proton-magnetic-resonance line-shape measurements in the palladium-hydrogen system*, Phys. Rev. B, **25**, No. 3 (1982) 2046-2049
- [Kum74] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Met. Trans., **5** (1974) 1199
- [LB73] Landolt-Börnstein, *Q-Werte und Anregungsfunktionen von Kernreaktionen*, Herausgeber H. Schopper, Springer, Berlin, Heidelberg (1973)
- [LB82] Landolt-Börnstein, *Metalle: Elektrische Transportphänomene*, Herausgeber J. Bass, K.H. Fischer, Springer, Berlin, Heidelberg (1982)
- [LB90] Landolt-Börnstein, *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Herausgeber H. Bakker, Springer, Berlin, Heidelberg (1990)
- [LB91] Landolt-Börnstein, *Atomic Defects in Metals*, Herausgeber H. Ullmaier, Springer, Berlin, Heidelberg (1991)
- [Leo87] W.R. Leo, *Techniques for nuclear and particle physics experiments*, Springer, Berlin, Heidelberg (1987)
- [Lin61] J. Lindhard, M. Scharff, *Energy dissipation by ions in the keV region*, Phys. Rev., **124** (1961) 128
- [Lyn92] K.G. Lynn, P. Asoka-Kumar, *Slow positron studies of hydrogen interaction with SiO₂ / Si (100) interfaces*, Mat. Sci. For., **105-110** (1992) 359-368
- [Mac03] W.A. Mac Farlane, G.D. Morris, R.F. Kiefl et al., *⁸Li β -NMR in thin metal films*, Physica B, **326** (2003) 213-216

- [Mai03] K. Maier, persönliche Mitteilung (2003)
- [Maj00] G. Majer, *Die Methoden der Kernspinresonanz zum Studium der Diffusion von Wasserstoff in Metallen und intermetallischen Verbindungen*, Habilitation, Stuttgart (2000)
- [Maj03] G. Majer, E. Stanik, S. Orimo, *NMR studies of hydrogen motion in nanostructured hydrogen-graphite systems*, *J. alloys and compounds*, **356-357** (2003) 617-621
- [Mat83] H.G. Mathews, A. Krüger, S. Penselin, A. Weinig, *The new high intensity polarized proton and deuteron source for the Bonn isochronous cyclotron*, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.*, **213**, No. 2-3 (1983) 155-164
- [Nie80] R. Nieminen, J. Oliva, *Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces*, *Phys. Rev. B*, **22** (1980) 2226
- [Ori70] R.A. Oriani, *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*, *Acta Met.*, **18** (1970) 147
- [Ox04] Technischer Kundendienst von Oxford Instruments, persönliche Mitteilung (2004)
- [Pet93] M.A. Petrich, *Nuclear magnetic resonance of amorphous hydrogenated silicon*, *Mag. Res. Rev.*, **16**, No. 3-4 (1993) 183-236
- [Pic74] S.T. Picraux, F.L. Vook, *Lattice location studies of ^2D and ^3He in W*, in *Applications of Ion Beams to Metals*, Herausgeber S.T. Picraux, E.P. EerNirse, F.L. Vook, Plenum Press, New York (1974) 407-421
- [Pol97] A. Polity, *Strahlendefekte in Festkörpern*, Habilitation, Universität Halle-Wittenberg (1997)
- [Pre93] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge (1993)
- [Pus94] M. Puska, R. Nieminen, *Theory of positrons in solids and on solid surfaces*, *Rev. Mod. Phys.*, **66** (1994) 841
- [Ros97] D.K. Ross, *Neutron scattering studies of metal hydrogen systems*, in [Wip97]
- [Rys78] H. Ryssel, I. Ruge, *Ionenimplantation*, Teubner, Stuttgart (1978)
- [Sch99] J. Schüth, P.-D. Eversheim, P. Herzog et al., *NMR on protons from a polarized cyclotron beam*, *Chemical Physics Letters*, **303** (1999) 453

- [Sch00] J. Schüth, P.-D. Eversheim, P. Herzog et al., *Replacing muons by protons: polarized beam NMR*, *Physica B*, **289-290** (2000) 672-675
- [Sch81] H. Schäfer, *Gitterlücken und Positronenzerstrahlung in Metallen*, Habilitation, Universität Stuttgart (1981)
- [Sch85] A. Schenck, *Muon spin rotation spectroscopy*, Hilger, Bristol (1985)
- [Sch97] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1997)
- [Sci00] T. Schieder, *Weiterentwicklung eines NMR-Experimentes mit polarisierten Protonen*, Diplomarbeit, Universität Bonn (2000)
- [Sim65] J.H.W. Simmons, *Radiation damage in graphite*, Pergamon Press, Oxford, London (1965)
- [Tra83] D.D. Traficante, G.A. Nemeth, *A new and improved apodization function for resolution enhancement in NMR spectroscopy*, *J. of Magnetic Resonance*, **71**, No. 2 (1987) 237-245
- [Wea84] *CRC Handbook of chemistry and physics*, 64th Ed., Herausgeber R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton (1984)
- [Wer78] C.A. Wert, *Trapping of Hydrogen in Metals*, in [Ale78]
- [Wip97] *Hydrogen in Metals III*, Herausgeber H. Wipf, Springer, Berlin, Heidelberg (1997)
- [Zam02] C. Zamponi, *Positronenspektroskopie an plastischen Zonen in Al-Legierungen und GaAs-Wafern*, Dissertation, Universität Bonn (2002)
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.B. Biersack, U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York (1985)

DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater Karl Maier danke ich ganz besonders für seine unermüdliche Betreuung und Unterstützung. Ob es um einen experimentellen Kniff, um eine physikalische Frage oder schlicht um die letzten Stunden einer viel zu langen Strahlzeit ging, er war immer mit Rat und Tat dabei. Geholfen hat auch der ein oder andere Picknickkorb von der „Chefin“, Frau Maier, die einen großen Anteil am Zusammenhalt der Gruppe hat.

Ich danke:

Professor Herzog für die Übernahme des Koreferats und viele Anregungen und Einsichten;

P.D. Eversheim, der sein Wissen und seine Erfahrungen mit Polquelle und Zyklotron bereitwillig teilte und immer einsprang, wenn Not am Mann war;

G. Majer vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart für seine Hilfe bei der Suche nach der Resonanz und viele Tips, nachdem sie gefunden war;

Professor Urban für die Überlassung des Magneten, durch den wir den „Heliumsäufer“ ausrangieren konnten;

den Mitarbeitern des Zyklotrons, die meine ewige Frage nach mehr Strahlstrom nicht nur gelassen ertrugen, sondern mit viel Einsatz tatsächlich immer noch ein paar zusätzliche Nanoampère herauskitzelten;

den Mitarbeitern der Werkstätten des ISKP, der Gasverflüssigung und der Sekretariate, die alle einen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen;

der „Maierbande“, für ein Klima, in dem die Arbeit viel Spaß gemacht hat: den „Magnetikern“ Moritz Beckmann, Marcus Krechel, Andreas Goris und Lucian Isfand, den „Positronis“ Matz Haaks, der für Ideen und Konstruktionen immer Zeit hatte, Ingo Müller, der die Mikrosonde dirigierte, Christine Negrini, Martin Hövel, Thorsten Müller und Christiane Zamponi - trotz einer klassischen rheinischen Verabredung haben wir es doch noch geschafft, den Badmintonschläger gegen Skulls einzutauschen; den Experimentaltheoretikern Torsten Staab und Michael Röbel, den Kern-„Spinnern“ Jo Schüth, Thomas Schieder, Christoph Juchem, Abdelilah Sameh, Andre Engelbertz und Poornnima Anbalagan;

allen anderen, die mir ihre Unterstützung gegeben haben;

und Bettina, für das da sein.