

Versuchsprotokoll

Mößbauerspektroskopie

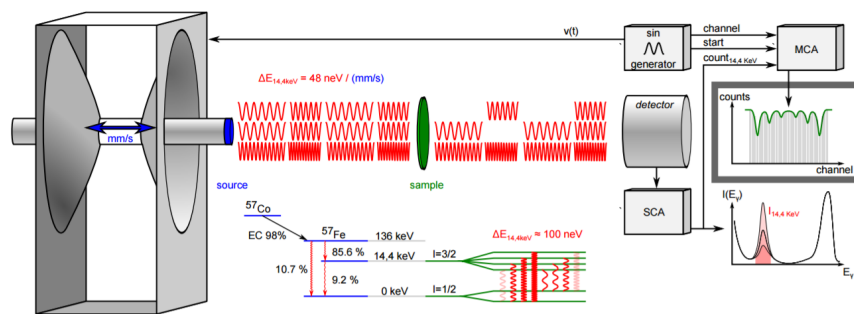
Maximilian Obst, Thomas Adlmaier

Protokoll: 23. November 2016

Messung: 18.11.2016

Ort: Technische Universität Dresden, Institut für Festkörperphysik

Betreuer: Philipp Materne

Abbildung 1: Aufbau und Funktionsprinzip der Mößbauerspektroskopie an ^{57}Fe [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Physikalische Grundlagen	3			
1.1	Hyperfeinwechselwirkungen	3	2.2	Eisenfolie	7
1.1.1	Magnetischer Kernspineffekt	3	2.3	Ferrocen	7
1.1.2	Elektrische Kernspineffekte	3	2.4	Auswirkungen eines Magnetfeldes	7
1.1.3	Isotopeneffekte	4	3	Analyse	7
1.2	Mößbauereffekt	4	3.1	Kalibrierung	7
1.3	Dopplereffekt	5	3.2	Mößbauerspektrum von ^{57}Fe	8
1.4	Radioaktiver Zerfall	5	3.3	Mößbauerspektrum von Ferrocen	10
2	Durchführung	6	4	Fazit	10
2.1	Kalibrierung	6	Literatur		10

1 Physikalische Grundlagen

Die Mößbauerspektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, bei dem zerstörungsfrei ein Material auf seine Bestandteile sowie ihre elektrische Interaktion untersucht wird. Das Hauptanwendungsgebiet ist dabei die Unterscheidung zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen. [2] Für die Mößbauerspektroskopie werden sowohl der Doppler- als auch der Mößbauer-Effekt genutzt.

1.1 Hyperfeinwechselwirkungen

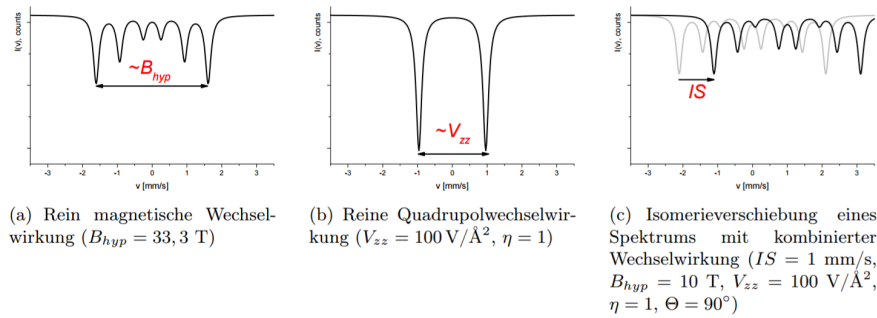


Abbildung 2: Hyperfeinwechselwirkungen von ^{57}Fe [1]

Die Hyperfeinstruktur ist eine Aufspaltung der Energieniveaus in den Spektrallinien der Atomspektren und damit einer der Effekte, die der Entartung entgegenwirken. Sie ist etwa 2000 mal kleiner als die Feinstruktur und wird durch die Interaktion der Elektronen mit dem Kernspin, die in elektrische und magnetische unterschieden werden können, und den verschiedenen Isotopen eines Atoms bewirkt. [3]

1.1.1 Magnetischer Kernspineffekt

Der magnetische Kernspineffekt führt zur sogenannten Zeeman-Aufspaltung: Dabei wird das Spektrum in $2I + 1$ Zustände geteilt. Für ^{57}Fe kann das Zeeman-Spektrum in Bild 2(a) gesehen werden.

$$H_z = -g_I \mu_n I_z B_z \quad (1)$$

1.1.2 Elektrische Kernspineffekte

Die Effekte des elektrischen Kernpotentials lassen sich über folgende Formel verstehen:

$$H_{\text{elektr.}} = \int \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) d^3 \quad (2)$$

Diese Formel kann mit einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$H_{\text{elektr.}} \approx Ze\Phi(0) - \frac{Ze \langle r^2 \rangle \rho_e(0)}{6\epsilon_0} + \frac{e}{6} \sum_i^3 V_{ii} Q_{ii} \quad (3)$$

Hierbei beschreibt der erste Teil die normalen Kernzustände, der zweite eine Isomerieverschiebung und der dritte das Quadropolmoment. Die Isomerieverschiebung beschreibt dabei die Energie des Kerns in der Elektronenhülle. Da sie nur von Größen aufgestellt wird (Ladungsdichte der Hülle ρ_e und Kernradius $\langle r^2 \rangle$, die für das ganze Atom gelten, verschiebt sie alle Übergangsenergien in gleichem Maß, wie in Bild 2(c) gesehen werden kann. Da eine Isomerieverschiebung auch in der Strahlungsquelle auftreten kann, muss sie stets auf die Quelle bezogen werden. Das Quadropolmoment schließlich lässt im Sonderfall, dass $V_{xx} = V_{yy}$ darauf schließen, wie groß der Kernspin ist: Bei einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ entsteht keine Aufspaltung, bei $\frac{3}{2}$ wird das Spektrum schon in zwei Zustände geteilt - dieser Fall tritt bei ^{57}Fe auf und das entstehende Bild kann in Bild 2(b) gesehen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im genannten Sonderfall das Quadropolmoment nur vom Quadrat der z-Richtung der Hauptquantenzahl I_z abhängig ist.

1.1.3 Isotopeneffekte

- **Kernmassen-Effekt** Bei Absorption und Emission von Photonen durch Atome findet eine Auslenkung der Atomkerne von ihrer Ruhelage statt. Dies führt zu einer Schwingung, die die effektive Masse der Elektronen absenkt. Das wiederum führt zu einer Ausspaltung der Energieniveaus, die von der Masse des Atomkerns und somit dem Isotop abhängt. Dieser Effekt wird bei steigender Kernmasse geringer.
- **Kernvolumen-Effekt** Elektronen der s-Schale haben eine große Wahrscheinlichkeit, sich im Atomkern zu befinden. Dies führt zu einer Abweichung des Potentials, was eine Anhebung der Energieniveaus zur Folge hat. Dieser Effekt wird größer, ja größer der Kern wird, die Abweichung bei verschiedenen Isotopen ist aber bei kleinen Kernen größer, da hier die Volumendifferenzen stärker ins Gewicht fallen.

1.2 Mößbauereffekt

Wie unter Isotopeneffekte beschrieben, beginnt ein Atomkern zu schwingen, sobald er ein Photon emittiert oder absorbiert. Diese Schwingung ist von der Energie des Photons und

der Masse des Atomkerns abhängig. Der Mößbauereffekt jedoch beseitigt diese Effekte nahezu vollständig: Bestimmte Elemente sind in der Lage, den entstehenden Stoß über das gesamte Gitter zu verteilen. Damit ist der Anteil der Masse des Atomkerns um Größenordnungen höher. Der Stoß wird damit nahezu rückstoßfrei.

1.3 Dopplereffekt

Der Doppler-Effekt beschreibt die Dehnung oder Stauchung von Wellen, die durch eine Bewegung des Wellen-Aussenders hervorgerufen werden. Beschrieben wird der Effekt häufig über die entstehende Frequenzänderung. Ohne Medium, also für elektromagnetische Wellen, kann diese Änderung mit folgenden Formeln beschrieben werden:

$$f_{\text{Beobachter;allgemein}} = f_{\text{Quelle}} \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c} \cos(\alpha)} \quad (4)$$

$$f_{B;\text{longitudinal}} = f_{\text{Quelle}} \sqrt{\frac{c+v}{c-v}} \quad (5)$$

$$f_{B;\text{transversal}} = f_{\text{Quelle}} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (6)$$

Dabei beschreibt α den Winkel zwischen Bewegung und der Strecke Beobachter-Quelle.

1.4 Radioaktiver Zerfall

Nicht alle Atomkerne sind stabil. Einige können zerfallen. Dieser Zerfall ist je nach Atomkern unterschiedlich, es werden vier Arten unterschieden:

Alpha-Strahlung: Hier werden beim Zerfall des Atomkerns He^{2+} -Kerne freigesetzt. Diese sind sehr schwer und können daher schwere Schäden in ihrer Umgebung anrichten. Allerdings fliegen diese Teilchen nicht sehr weit und können gut abgeschirmt werden.



Beta-Strahlung: Bei dieser Strahlungsart wandelt sich ein Neutron in ein Proton oder umgekehrt. Die entstehenden Elektronen oder Positronen fliegen weiter als Alpha-Teilchen, haben aber auch eine verringerte schädigende Wirkung.



Gamma-Strahlung: Diese Strahlung führt nicht zu einer Veränderung des Atomkerns sondern bringt diesen nur von einem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand.

Dabei werden hochenergetische Photonen ausgesendet, die nur schwach schädigend wirken, aber eine hohe Reichweite haben und kaum abzuschirmen sind.



2 Durchführung

Im Versuch wird eine ummantelte ${}^{57}\text{Co}$ -Quelle verwendet, die Gammastrahlung emittiert. Die Energie der emittierten Photonen haben Peaks bei 136 keV, 122 keV und 14,4 keV. Für die Messung sind Photonen der Energie 14,4 keV interessant. Für die Detektion wird ein Silicium-Detektor verwendet. Ziel des Versuchs ist eine Einführung in die Verwendungsmethoden von lokalen Sonden, im speziellen der Mößbauer-Spektroskopie.

2.1 Kalibrierung

Um die Messung möglichst genau zu machen, soll das Programm nur Photonen aufzeichnen, die im gewollten Energiespektrum liegen. Dafür muss am Anfang das Gamma-Fenster auf den 14,4 keV-Peak gesetzt werden. Um diesen zu bestimmen, wird je eine 5-minütige Messung des Pulshöhenspektrums von der Quelle ohne Probe und mit einer $4 \times 3 \mu\text{m}$ -Eisenfolie aufgenommen. Die Spektren werden übereinandergelegt und aus dem entstehenden Bild der 14,4 keV-Peak bestimmt. Anschließend wird das Gammafenster auf diesen Peak gesetzt.

Danach wird das Mößbauer-Spektrum der $4 \times 3 \mu\text{m}$ -Eisenfolie etwa 75 Minuten lang aufgenommen. Dafür wird eine Spannung U_{Antrieb} von etwa 195 mV an den Antrieb der ${}^{57}\text{Co}$ -Quelle angelegt. Mithilfe des aufgenommenen Spektrums wird der α -Faktor zwischen U_{Antrieb} und Geschwindigkeit v_{Quelle} bestimmt. Dafür wird das Programm Moessfit verwendet, welches mit einem ersten abgeschätzten α -Faktor einen Fit an das Mößbauer-Spektrum anlegt und einen dafür passenden Wert des Magnetfeldes zwischen den Atomen $B_{\text{fit};\text{Atome}}$ angibt. Mit dem Wissen, dass das Magnetfeld zwischen den Atomen $B_{\text{th};\text{Atome}}$ 33,3 T entsprechen soll, wird über die Formel 12 der korrekte α -Faktor bestimmt. Anschließend werden die in Moessfit zur Verfügung stehenden Variablen angepasst, bis das verwendete Modell bestmöglich dem betrachteten Verhalten entspricht. Die Anpassungen werden physikalisch erklärt.

$$v_{\text{Quelle}} = \alpha_{\text{exp}} U_{\text{Antrieb}} \quad (11)$$

$$\alpha_{\text{exp}} = \alpha_{\text{Schätzung}} \frac{B_{\text{th};\text{Atome}}}{B_{\text{fit};\text{Atome}}} \quad (12)$$

2.2 Eisenfolie

Nun wird das Mößbauer-Spektrum einer 25 μm -Eisenfolie wieder über etwa 75 Minuten aufgenommen. Im aufgenommenen Bild werden wieder die Variablen angepasst, bis das Modell bestmöglich übereinstimmt. Anschließend wird das betrachtete Spektrum mit dem der 4x3 μm -Eisenfolie verglichen und die Abweichungen physikalisch erklärt.

2.3 Ferrocen

Der Versuch wird ein weiteres Mal für Ferrocen durchgeführt. Dabei wird eine verringerte Antriebsspannung verwendet, die eine Geschwindigkeit der Quelle von $2,5 \text{ mm s}^{-1}$ bewirkt. Wieder werden im aufgenommenen Bild die Variablen angepasst und die Anpassungen physikalisch erklärt.

2.4 Auswirkungen eines Magnetfeldes

Im letzten Versuchsteil werden an die 25 μm -Eisenfolie zwei unterschiedliche Magnetfelder angelegt, wieder über etwa 75 Minuten das Mößbauer-Spektrum aufgenommen und in den erhaltenen Bildern die Variablen angepasst, bis das Modell die Werte am Besten wiedergibt. Die Bilder und Variablen werden miteinander und mit den Bildern und Variablen der anderen Eisenfolien-Messungen verglichen und die Ergebnisse physikalisch interpretiert.

3 Analyse

3.1 Kalibrierung

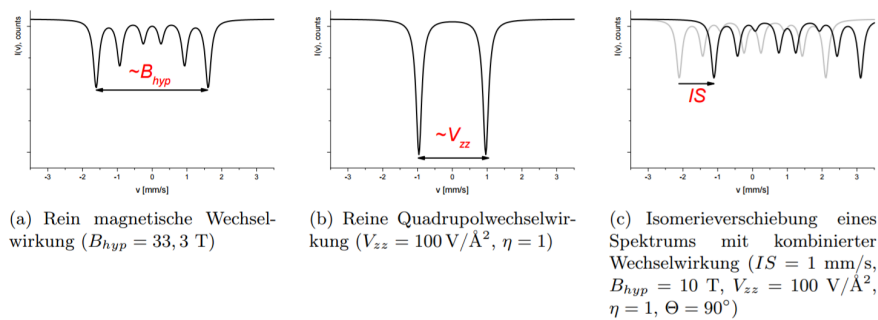


Abbildung 3: Pulshöhenspektren der verwendeten Quelle ohne und mit 4x3 μm -Eisenfolie

Zunächst wurde zur Festlegung des Gamma-Fensters das Pulshöhenspektrum der Quelle

mit und ohne 4x3 µm-Eisenfolie aufgenommen. Das Ergebnis kann in Bild 3 gesehen werden. Für eine bessere Sichtbarkeit der Ergebnisse wurde eine logarithmische Skala bei der Ordinate gewählt. Es können 8 Peaks in drei Gruppen beobachtet werden: Die erste Gruppe umfasst Peaks bei den Kanälen 56, 228 und 361, die zweite bei 1171 und 1349 und die dritte bei 2508, 2803 und 3024. Das Spektrum einer ^{57}Co -Quelle umfasst im Normalfall 4 Peaks, wie in Bild 4 gesehen werden kann. Von diesen können zwei zur ersten Gruppe gerechnet werden: Der 7 keV-Peak und der 14,4 keV-Peak, die den Peaks in den Kanälen 56 und 228 entsprechen. Diese Zuordnung ist möglich, da diese Peaks eine hohe Verringerung bei Einbringen des Eisens erfahren: Den Photonen niedriger Energie gelingt es seltener, das Eisen zu durchdringen. Die Photonen der Energie 14,4 keV werden vom Eisen absorbiert und in alle Raumrichtungen wieder abgestrahlt, was eine Verringerung im betrachteten Raumwinkel bedeutet. Die übrigen zwei Peaks können zur dritten Gruppe gezählt werden: Der größte Peak bei Kanal 2508 entspricht dem Peak bei 122 keV, der den größten Abstrahlungspeak einer ^{57}Co -Quelle entspricht. Der Peak danach bei Kanal 2803 kann dem darauf folgendem Peak bei 136 keV zugeordnet werden. Damit ist der gesuchte Peak bei 14,4 keV identifiziert. Die übrigen 4 Peaks bei den Kanälen 361, 1171, 1349 und 3024 sowie die Stufen bei den Kanälen 700 und 1745 sind schwieriger zu erklären.

Mit diesem Ergebnis wurde das Gamma-Fenster auf die Kanäle ??? bis ??? gesetzt.

Für die Antriebsspannung U_{Antrieb} wurde der Wert (190.5 ± 0.2) mV eingestellt. Zu Beginn wurde ein $\alpha_{\text{Schätzung}}$ -Wert von 0.02 angenommen. Diese Annahme führt zu einem $B_{\text{fit;Atome}}$ von 19,07 T. Damit ergibt sich über die Formel 12 folgender α -Faktor:

$$\alpha_{\text{exp}} = 0.03493034309$$

3.2 Mößbauerspektrum von ^{57}Fe

Für die Auswertung wird das Programm Moessfit verwendet. Eine Ansicht der standardmäßig verwendeten Fitparameter findet sich in Bild 5a. Die Parameter beschreiben folgende Dinge:

- **B:** Betrag des lokalen Magnetfelds
- **Vzz:** z-Komponente des lokalen elektrischen Felds
- **eta:** $(V_{xx}-V_{yy})/V_{zz}$, entspricht der Asymmetrie des E-Feldes
- **theta:** Winkel zwischen B-Feld und z-Achse, siehe Bild 5b
- **phi:** Winkel zwischen B-Feld und x-Achse, siehe Bild 5b
- **CS:** Isomerieverschiebung in Bezug zur Isomerieverschiebung der Quelle (hier als 0 gesetzt)
- **omega:** Breite der Linien/Peaks

- **I0**: Basis-Linie der Intensität des Fits
- **A0**: Fläche unter dem Fit-Graphen
- **beta**: Texturwinkel zwischen einfallenden Photonen und z-Achse, siehe Bild 5b
- **gamma**: Texturwinkel zwischen einfallenden Photonen und B-Feld, siehe Bild 5b

Um die Bilder 6, 7, 8 und 9 auszuwerten, muss das verwendete Modell und damit die Fitparameter angepasst werden. Dafür ist zunächst die Beobachtung hilfreich, dass wir bei allen Diagrammen 6 Peaks sehen. Diese Peaks entsprechen sehr gut denen in Bild 2(a). Es ist also davon auszugehen, dass für die Auswertung die Einflüsse des elektrischen Feldes weitestgehend ignoriert werden können - damit werden die Parameter V_{zz} und η nicht mehr benötigt. Mit der Definition, dass das betrachtete B-Feld entlang der z-Achse verläuft, können auch θ und ϕ 0 gesetzt und in Folge ignoriert werden. Mit diesen Definitionen spielt γ keine Rolle mehr und kann ignoriert werden. Benötigt werden also weiterhin: B, CS, ω , I0, A0 und beta. Nun muss betrachtet werden, was gemessen werden soll: Gesucht werden die Einflüsse der Probendicke und der Ausrichtung der Atome im Eisen. Um den Einfluss der Probendicke deutlicher zu machen, wird statt A0 der Parameter t_a gewählt, der für das Transmissionsintegral steht. Dieses wird vom Programm berechnet und beschreibt direkt den Einfluss der Probendicke: Je größer t_a wird, desto stärker absorbieren die kleinen Peaks/Linien im Diagramm im Vergleich zu den großen. Für weitere Berechnungen schließt das Programm aus dem t_a auf das A0. Um die Ausrichtung der Eisen-Atome deutlich zu machen, wird beta transformiert zu fraglong , was für den Anteil der Eisen-Atome steht, die parallel zum Strahl der Photonen stehen. Im Anschluss werden die Atome, die parallel zum Photonenstrahl stehen und die, die senkrecht dazu stehen, getrennt betrachtet: Ihr Anteil an A0 des Graphen wird getrennt ausgerechnet und anschließend addiert. Damit wird der mittlere Winkel der Atome beta nicht mehr gebraucht. Dieses Modell beschreibt bereits einen großen Teil der Daten, hat aber noch eine Schwäche: Bei der Betrachtung des Mößbauerspektrums der mit einem äußeren Magnetfeld ausgerichteten Eisen-Atome zeigt sich, dass die mittleren Peaks vom Modell als kleiner berechnet werden, als sie im Bild zu sehen sind. Grund dafür ist die Annahme, dass das Magnetfeld überall konstant ist, durch das Anlegen eines äußeren Feldes ist diese Annahme jedoch nicht mehr richtig. Daher werden zwei zusätzliche Parameter eingeführt, die eine Beschreibung des realen Magnetfeldes als Normalverteilung erlauben: B0 und sigma. Formel 13 zeigt die Nutzung der Parameter. Für B0 wird das normale magnetische Feld im Eisen, also 33,3 T, gewählt.

$$B_{Feld} = e^{-\frac{B-B0}{2\sigma^2}} \quad (13)$$

Für das verwendete Modell werden also die Parameter B, CS, ω , I0, t_a , fraglong , B0 und sigma verwendet. Die Ergebnisse können in den Bildern 6, 7, 8 und 9 gesehen werden.

3.3 Mößbauerspektrum von Ferrocen

Für Ferrocen muss das Modell eine andere Anpassung erfahren: Bei einer Betrachtung der Messwerte wird deutlich, dass nur zwei Peaks zu sehen sind. Diese stimmen sehr gut mit den beiden Peaks in Bild 2(b) überein. Daher liegt der Gedanke nahe, dass hier das Magnetfeld irrelevant ist und dafür das elektrische Feld betrachtet werden muss. Es werden also folgende Anpassungen vorgenommen: B wird aus genanntem Grund auf 0 gesetzt. η wird ebenfalls als 0 angenommen, da von einem symmetrischen Feld ausgegangen werden kann. Parallel zu den Anpassungen oben können auch θ und ϕ 0 gesetzt werden, und wie oben wird damit auch γ irrelevant. Da weder die Probendicke noch die Ausrichtung der Ferrocen-Moleküle weitergehend untersucht werden sollen, können diese Änderungen als vollständig angenommen werden. Es werden also folgende Parameter verwendet: V_{zz} , CS , ω , I_0 , A_0 und β .

4 Fazit

Literatur

- [1] <https://tu-dresden.de/mn/physik/ifp/ressourcen/dateien/lehre/praktika/mbs?lang=de>
16.11.2016 16:00 Uhr
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/M%C3%B6%C3%9Fbauerspektroskopie> 16.11.2016
16:15 Uhr
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Hyperfeinstruktur> 16.11.2016 16:15 Uhr
- [4] https://de.wikipedia.org/wiki/Doppler-Effekt#Doppler-Effekt_ohne_Medium
16.11.2016 17:50 Uhr

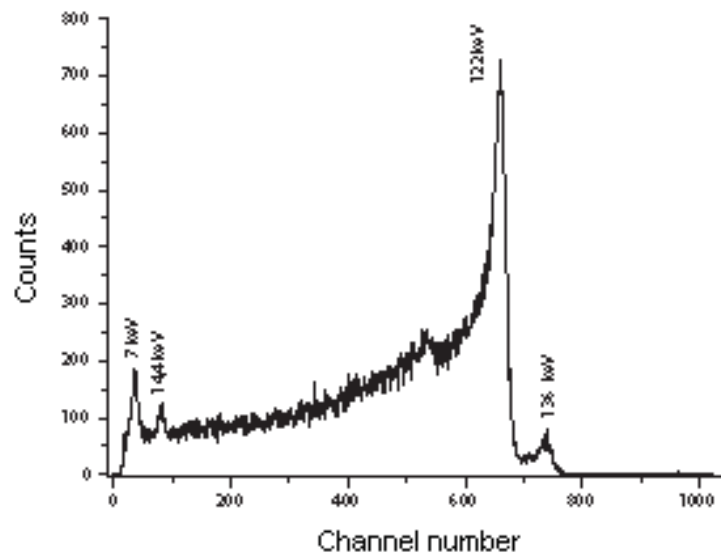
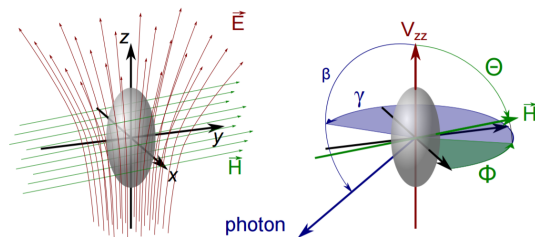


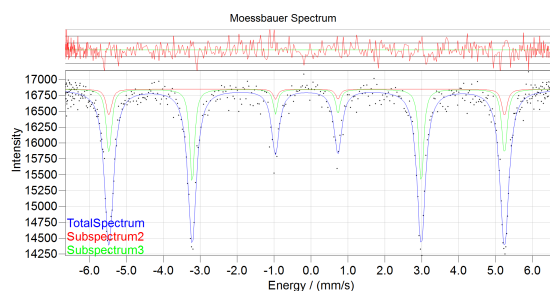
Abbildung 4: Gamma-Spektrum einer ^{57}Co -Quelle

name	slider min	slider max	Hide run	value	fit
B	23	43	<input type="checkbox"/>	33	<input checked="" type="checkbox"/>
Vzz	30	70	<input type="checkbox"/>	50	<input checked="" type="checkbox"/>
eta	-1	1	<input type="checkbox"/>	0	<input checked="" type="checkbox"/>
theta	-50	50	<input type="checkbox"/>	0	<input checked="" type="checkbox"/>
phi	-50	50	<input type="checkbox"/>	0	<input checked="" type="checkbox"/>
CS	0.2	0.6	<input type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>
omega	0.05	0.25	<input type="checkbox"/>	0.15	<input checked="" type="checkbox"/>
l0	89935.1	109921	<input type="checkbox"/>	99927.9	<input checked="" type="checkbox"/>
A0	3319.22	4056.83	<input type="checkbox"/>	3688.02	<input checked="" type="checkbox"/>
beta	24.7	84.7	<input type="checkbox"/>	54.7	<input checked="" type="checkbox"/>
gamma	-50	50	<input type="checkbox"/>	0	<input checked="" type="checkbox"/>

(a) Standardmäßig verwendete Parameter von Moessfit



(b) Verwendete Winkel im Modell



(a) Mößbauerspektrum

name	slider min	slider max	Hide run	value	fit
B	0	69.2	<input type="checkbox"/>	34.6	<input type="checkbox"/>
CS	-0.129747	-0.0946066	<input type="checkbox"/>	-0.112177	<input checked="" type="checkbox"/>
omega	0	0.14	<input type="checkbox"/>	0.07	<input type="checkbox"/>
l0	16774.4	16916.9	<input type="checkbox"/>	16845.6	<input checked="" type="checkbox"/>
l1	3.86198	5.1495	<input type="checkbox"/>	4.50574	<input checked="" type="checkbox"/>
fraglong	0.0626708	0.277829	<input type="checkbox"/>	0.17025	<input checked="" type="checkbox"/>
B0	33.168	33.4195	<input type="checkbox"/>	33.2938	<input checked="" type="checkbox"/>
sigma	0	-0.465517	<input type="checkbox"/>	-0.232759	<input checked="" type="checkbox"/>

(b) Gefittete Werte des Spektrums

Abbildung 6: Gefittetes Mößbauerspektrum von $4 \times 3 \mu\text{m}$ -Eisenfolien

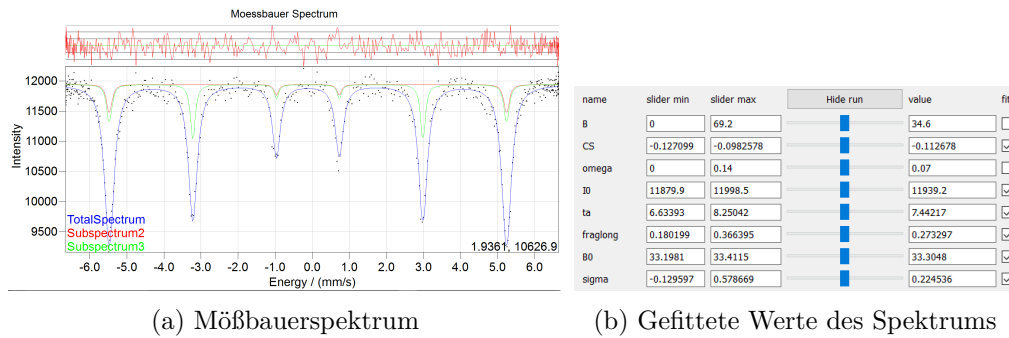


Abbildung 7: Gefittetes Mößbauerspektrum von einer 25 µm-Eisenfolie

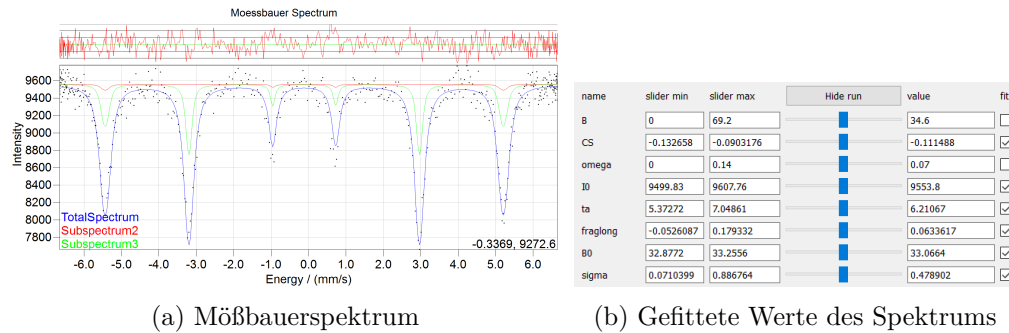


Abbildung 8: Gefittetes Mößbauerspektrum von einer mit zwei Stabmagneten ausgerichteten 25 µm-Eisenfolie

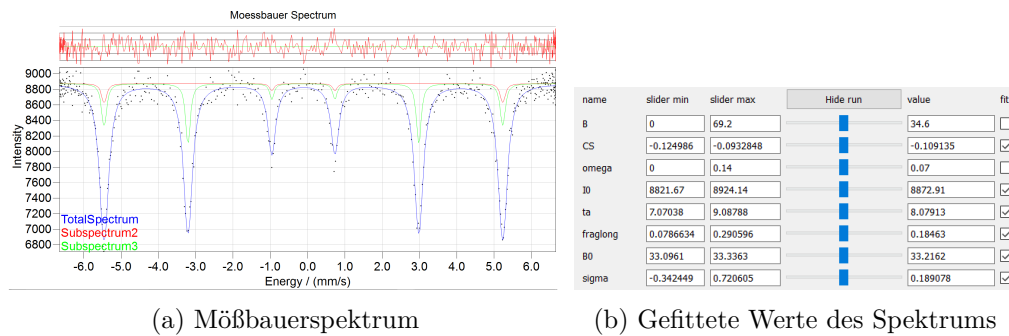


Abbildung 9: Gefittetes Mößbauerspektrum von einer mit zwei Ringmagneten ausgerichteten 25 µm-Eisenfolie

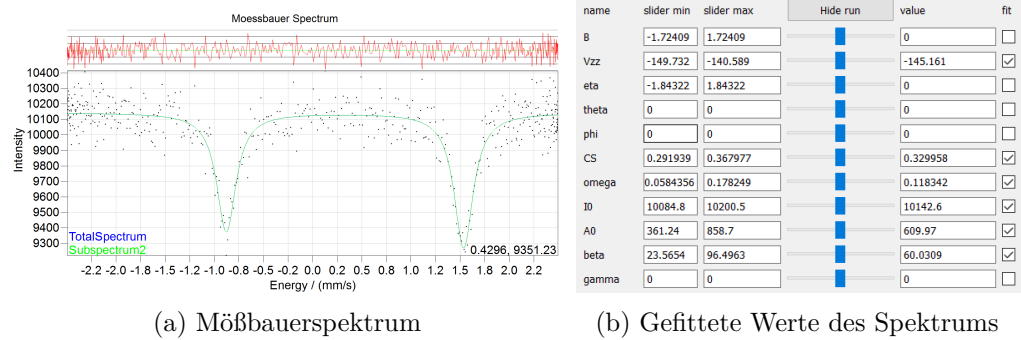


Abbildung 10: Gefittetes Mößbauerspektrum von Ferrocen