

**Untersuchung von  
Europiumzirkonaten mit  
Mößbauerspektroskopie**

**Investigation of Europium Zirconates  
using Moessbauer Spectroscopy**

Wilbert Röhrig

Bachelorarbeit in Physik

angefertigt am Peter Grünberg Institut 4

im Forschungszentrum Jülich

bei Prof. Dr. Manuel Angst

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

Aachen, den 01.08.2013

Wilbert Röhrig

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Mößbauer-Spektroskopie</b>	<b>2</b>
2.1	Mößbauereffekt . . . . .	3
2.2	Hyperfeinwechselwirkungen . . . . .	4
2.3	Lamb-Mößbauer Faktor . . . . .	6
2.4	Doppler-Verschiebung zweiter Ordnung . . . . .	8
2.5	Prinzipieller Aufbau der Mößbauerapparatur . . . . .	8
2.6	Ablauf einer Messung . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Europiumzirkonate</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Kryostat</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>Computerprogramm</b>	<b>16</b>
5.1	Programmroutinen . . . . .	16
5.2	Ausblick . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Messungen &amp; Ergebnisse</b>	<b>21</b>
6.1	Phasenreinheit aus der Europiumperspektive . . . . .	21
6.2	Überblick über die mößbauerspektroskopischen Messungen . . . . .	22
6.3	Auswertung der Messungen . . . . .	24
6.3.1	Ermittlung der Debye-Temperatur . . . . .	24
6.3.2	Isomerieverschiebung und $\delta_{SOD}$ . . . . .	26
6.3.3	Quadrupolaufspaltung . . . . .	28
6.3.4	Vergleiche bei Raumtemperatur . . . . .	29
6.3.5	Goldanskii-Karyagin-Effekt in $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in Pyrochlorstruktur . . . . .	30
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>32</b>
<b>8</b>	<b>Anhang: Messergebnisse und Ausgleichskurven</b>	<b>33</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>40</b>

# 1 Einleitung

Europiumzirkonate in Pyrochlorstruktur sind in jüngerer Zeit häufiger Gegenstand von Untersuchungen, da sie zum einen aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als mögliche Stoffe für Wärmeschutzschichten in Hochtemperaturanwendungen in Frage kommen [Sar12], [Leh02]. Zum anderen werden sie in der Nukleartechnik als Wirtsmaterialien zur Entsorgung radioaktiver Aktiniden in Betracht gezogen, da ein struktureller Phasenübergang von Pyrochlor- in Defektfluoritstruktur in diesen Materialien einer ungewünschten Amorphisierung aufgrund von Strahlenschäden entgegenwirkt [Sic07], [Ewi04].

Es wurde eine systematische mößbauerspektroskopische Untersuchung an  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - und  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$ -Proben, die im Forschungszentrum Jülich sowohl in Pyrochlor- als auch in Defektfluoritstruktur hergestellt wurden, vorgenommen. In bisherigen Veröffentlichungen findet man keine Ergebnisse für Zirkonate, die in beiden Strukturen vorkommen.

Die Untersuchungen dienten auch als Vorversuche, um Parameter für die Messung der Phononenzustandsdichte der Stoffe mittels Kernresonanzstreuung zu erhalten.

Weiterhin wurde  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur genauer hinsichtlich des sogenannten Goldanskii-Karyagin-Effekts untersucht. Dabei handelt es sich um einen relativ selten beobachtbaren Effekt, welcher mit der Anisotropie von Gitterschwingungen zusammenhängt und sich auf den sogenannten Lamb-Mößbauer-Faktor auswirkt. Da der Goldanskii-Karyagin-Effekt in  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nachweisbar ist [Chi78], erscheint die entsprechende Suche in  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  als naheliegend.

Mit dem Aufbau einer Probenumgebung und der Wiederinbetriebnahme eines Verdampferkryostaten wurde ein weiterer Messplatz im Labor geschaffen. Auf diesem wurde ein Teil der Messungen durchgeführt und dabei Einstellungen und Handhabung getestet.

Auch sollte die Softwareausstattung des Mößbauerlabors durch ein neues Computerprogramm erweitert werden, um die Anfangsbearbeitung der großen anfallenden Datenmengen zu automatisieren.

## 2 Mößbauer-Spektroskopie

### Das Mößbauerisotop $^{151}\text{Eu}$

Da im Folgenden in Beispielen mehrfach Bezug auf  $^{151}\text{Eu}$  genommen wird, werden hier zunächst einige Eigenschaften dieses Isotops angegeben. Die Werte stimmen, falls nicht anders vermerkt, mit den Werten des Mössbauer Effect Data Center [MED] überein.

Die natürliche Häufigkeit von  $^{151}\text{Eu}$  beträgt fast 48%, deshalb werden für Mößbauerexperimente keine angereicherten Proben benötigt. Eine Möglichkeit,  $^{151}\text{Eu}$  im ersten angeregten Zustand (Kernspinzquantenzahl  $I_a = 7/2$ ) zu erhalten, sind  $\beta^-$ -Zerfälle von  $^{151}\text{Sm}$ . Dabei gehen aber etwa 99% direkt in den Grundzustand von  $^{151}\text{Eu}$  ( $I_g = 5/2$ ) über und der Rest in den ersten angeregten Zustand. Dieser geht dann mit einer  $\gamma$ -Emission mit Energie  $E_\gamma = 21,54 \text{ keV}$  und einer mittleren Lebensdauer  $\tau = 14 \text{ ns}$  in den Grundzustand über (siehe auch Abb. 2.1).

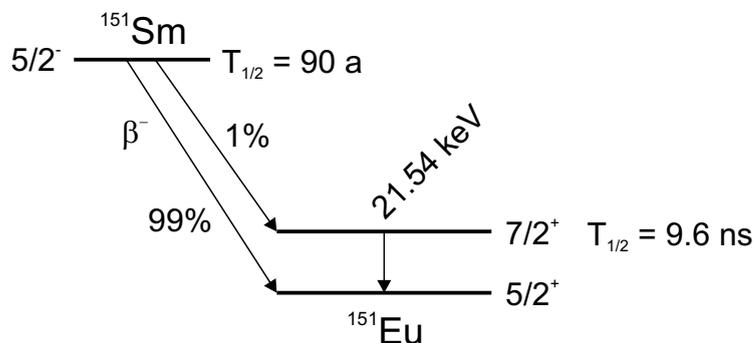


Abb. 2.1: Zerfallschema von  $^{151}\text{Sm}$

Aus der mittleren Lebensdauer  $\tau$  ( $= T_{1/2}/\ln(2)$ ) von 14 ns ergibt sich eine natürliche Linienbreite  $\Gamma$  des ersten angeregten Niveaus von ca.  $47 \text{ neV}$ , bzw.  $0,65 \text{ mm/s}$ <sup>1</sup>.

Für  $^{151}\text{Eu}$  gilt:

$$1 \text{ mm/s} = 7,185 \cdot 10^{-8} \text{ eV} \cdot \frac{c}{E_\gamma} = 17,37 \text{ MHz} \cdot \frac{h \cdot c}{E_\gamma}. \quad (\text{Gl. 2.1})$$

<sup>1</sup>Energien werden in der Mößbauerspektroskopie meist durch die Geschwindigkeit  $v$ , die durch den Dopplereffekt die entsprechende Energiedifferenz erzeugt, angegeben. Dabei ist zu beachten, dass in diese Energiedifferenz  $\Delta E = E_\gamma \cdot v/c$  ( $v \ll c$ ) auch die  $\gamma$ -Energie des Übergangs eingeht.

Die aus dem  $7/2^+ \rightarrow 5/2^+$ -Mößbauerübergang stammende Strahlung besteht hauptsächlich aus magnetischer Dipolstrahlung (M1), der Anteil der elektrischen Quadrupolstrahlung (E2) beträgt nur 2,9% ([NDS09], S. 92). Aufgrund dieser geringen Beimischung wird der elektrische Quadrupolanteil im Folgenden vernachlässigt.

Für das Verhältnis des Quadrupolmoments des angeregten Kerns zu dem im Grundzustand finden sich unterschiedliche Angaben,  $Q_a/Q_g = 1,34$  ([Gra89], S. 514) bzw.  $Q_a/Q_g = 1,42$  [MED], in der späteren Auswertung wird ein Computerprogramm<sup>2</sup> benutzt, welches den Wert 1,34 verwendet.

## 2.1 Mößbauereffekt

Unter dem Mößbauereffekt versteht man die **rückstoßfreie** Emission und Resonanzabsorption eines  $\gamma$ -Quants durch einen Atomkern.

Betrachtet man den  $\gamma$ -Übergang bei einem freien ruhenden Atomkern der Masse  $M$  mit Übergangsenergie  $E_0$  und Energie  $E_\gamma$  des Photons, so folgt aus der Impulserhaltung eine Rückstoßenergie

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2},$$

welche bei Emission der Energie des Photons entzogen würde und bei Absorption zusätzlich vom Photon aufgebracht werden müsste. Hierbei ist  $p$  der Betrag des Impulses des Photons bzw. des Atomkerns nach dem Übergang,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Dabei ist für einen angeregten Zustand keine scharf definierte Übergangsenergie  $E_0$  gegeben, sondern vielmehr eine lorentzförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W(E) = \frac{\Gamma/2}{\pi \left[ (E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2 \right]},$$

welche sich aus der mittleren Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustandes und der natürlichen Linienbreite  $\Gamma$  über den Zusammenhang  $\Gamma \tau = \hbar$  ergibt. Für "Kernübergänge, die hinsichtlich des Mößbauereffektes von Interesse sind," ([Bar80], S. 4) ist bei freien ruhenden Atomkernen aufgrund der Energiedifferenz von  $2E_R$  durch Rückstöße keine Resonanzabsorption möglich, wie folgende Abschätzung verdeutlicht:

Für Europium-151 ergibt sich mit  $E_0 = 21,54 \text{ keV} \approx E_\gamma$  und  $M \approx 151 \text{ u}$  für die einfache Rückstoßenergie  $E_R = 1,65 \text{ meV} = 3,5 \cdot 10^4 \cdot \Gamma$ . Die durch Rückstöße bedingte

<sup>2</sup>Programm von Benedikt Klobes (Forschungszentrum Jülich, JCNS-2 & PGI-4)

Energiedifferenz ist 70000 mal größer als die natürliche Linienbreite, deshalb gibt es keine Resonanzabsorption.

Rudolf Mößbauer [Mös58] beobachtete 1957, dass es eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür gibt, dass eine Energieverschiebung durch Rückstöße nicht auftritt, wenn die emittierenden und absorbierenden Atome in ein Kristallgitter eingebaut sind. Dann ergibt sich bei einem Experiment mit  $^{151}\text{Eu}$  eine minimale relative Energieunschärfe von ca.  $2 \cdot \Gamma/E_0 = 4,4 \cdot 10^{-12}$ , da bei einem Mößbauerexperiment die Energieunschärfen sowohl bei Emission als auch bei Absorption berücksichtigt werden müssen.

## 2.2 Hyperfeinwechselwirkungen

Die Energieniveaus eines Atomkerns können durch die Wechselwirkung zwischen Kern und seiner Umgebung leicht verschoben werden. Aufgrund der verhältnismäßig extrem genau definierten Energie der Kernübergänge ermöglicht der Mößbauereffekt die Untersuchung dieser Verschiebungen im Festkörper. Dabei kann man prinzipiell zwei Arten von hyperfeinen Wechselwirkungen beobachten:

1. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und inhomogenem elektrischem Feld am Kernort bewirkt die elektrische Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ).
2. Die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns und dem magnetischen Feld am Kernort bewirkt die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung ( $M$ ).

Außerdem bewirkt die unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kernladung und Elektronendichte im Grundzustand und angeregtem Zustand am Kernort die sogenannte Isomerieverschiebung ( $\delta$ ).

Man kann folgenden Wechselwirkungshamiltonian aufstellen, wobei in  $\mathcal{H}_0$  alle Terme, die nicht die Isomerieverschiebung oder Hyperfeinwechselwirkungen betreffen, zusammengefasst sind ([Voy06], S. 92):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_\delta + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{\Delta E_Q}$$

**Isomerieverschiebung:**  $\mathcal{H}_\delta$  ist der Term für die Isomerieverschiebung. Diese ist abhängig von der Differenz der Kernradien des Nuklids im Grundzustand sowie im angeregten Zustand ([Bar80], S. 145).

Die Isomerieverschiebung ist quantitativ nur messbar zu einem definiertem Bezugssystem, konkret zum Beispiel bezüglich der verwendeten Quelle (siehe Abb. 2.2).

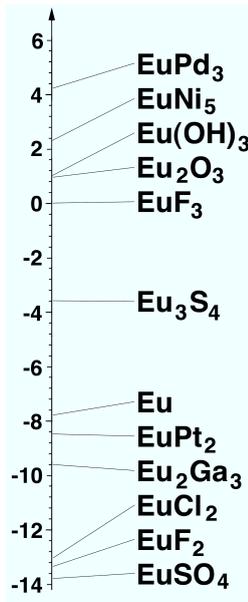


Abb. 2.2:

Isomerieverschiebungen  $\delta$  in mm/s einiger Europiumverbindungen [MED] bezüglich Eu in einer  $\text{SmF}_3$ -Quelle: Deutlich zu erkennen ist, dass die Verbindungen, in denen Europium dreiwertig vorliegt, größere Werte (hier:  $\delta \geq 0$  mm/s) haben als die, in denen Europium zweiwertig vorliegt (hier:  $\delta < -7$  mm/s). Man kann auch noch die Bindungsarten in den einzelnen Gruppen unterscheiden, die Werte bei metallischer Bindung liegen in der jeweiligen Gruppe jeweils höher als jene mit ionischer Bindung. Zwischen den Gruppen befindet sich hier das gemischtvalente  $\text{Eu}^{2+}\text{Eu}^{3+}_2\text{S}_4$  ([Gör74]).

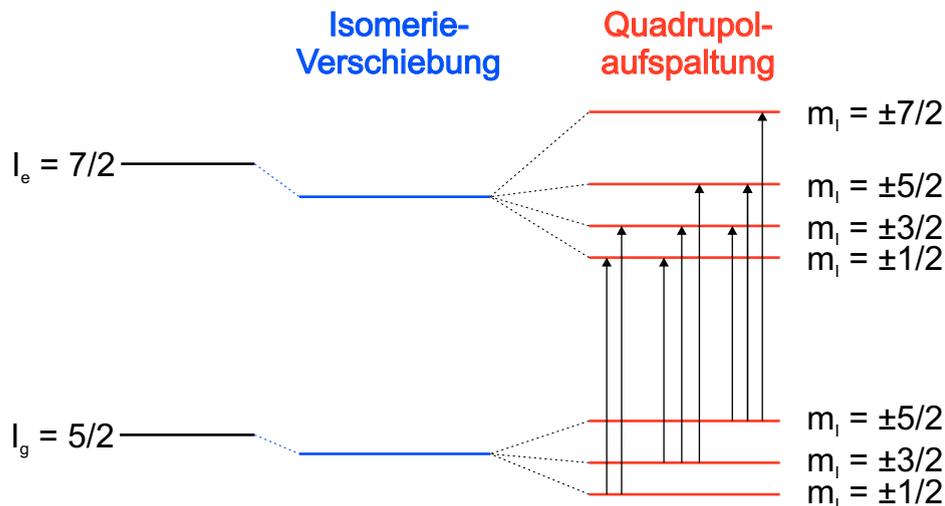


Abb. 2.3: Schema zur Änderung der Energieniveaus durch Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bei einem  $5/2 \rightarrow 7/2$ -Übergang. Es ergeben sich insgesamt acht mögliche  $\gamma$ -Übergänge. Bei voller Aufspaltung durch eine magnetische Wechselwirkung gibt es bis zu 18 mögliche Übergänge.

**Quadrupolwechselwirkung  $\Delta E_Q$ :** Bei nicht sphärischer Ladungsverteilung des Kerns ergibt sich ein Kernquadrupolmoment  $Q$ . Bei einem nicht verschwindenden elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort, z.B. durch eine nicht kubisch symmetrische Ladungsverteilung der nächsten Nachbaratome, bewirkt  $Q$  eine Aufspaltung des Energieniveaus des Kerns, also eine Aufhebung der Entartung der Zustände  $|I m_I\rangle$ , wobei  $I$  der Kernspin und  $m_I$  die Projektion auf eine Quantisierungsachse bezeichnet. Bei einem halbzahligen Kernspin  $I$  ergeben sich  $I + 1/2$  Unterzustände (vgl. Abb. 2.3).

Der Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\Delta E_Q}$  für die Quadrupolwechselwirkung ist ([Voy06], S. 93)

$$\mathcal{H}_{\Delta E_Q} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ \hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2) \right]. \quad (Gl. 2.2)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $\hat{I}_z$ ,  $\hat{I}_+$  und  $\hat{I}_-$  sind Spinoperatoren.  $V_{zz}$  ist die dominante Komponente des diagonalisierten Tensors des elektrischen Feldgradienten (EFG). Aufgrund der Spurfreiheit ist dieser Tensor mit einem zweiten Parameter, dem Asymmetriefaktor  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  mit der Festlegung  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  eindeutig bestimmt.

Für axiale Systeme ergibt sich für den Asymmetriefaktor des EFG  $\eta = 0$ . In diesem Fall sind die  $|I m_I\rangle$  Eigenzustände und für die Energieeigenwerte folgt aus Gleichung 2.2 ([Voy06]):

$$E_{m_I} = eQV_{zz} \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}. \quad (Gl. 2.3)$$

**Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung:** Die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort wird durch den Term  $\mathcal{H}_M$  beschrieben ([Bar80], S. 117). Sie bewirkt in ferri-, ferro- und antiferromagnetischen Stoffen eine weitere Zeeman-ähnliche Aufspaltung der Energieniveaus. Diese Wechselwirkung ist z.B. bei  $\alpha$ -Eisen zu beobachten, bei Europiumzirkonaten tritt sie nicht auf.

## 2.3 Lamb-Mößbauer Faktor

Der rückstoßfreie Anteil, der u.a. die Intensität des Mößbauer-Effekts bedingt, wird als Lamb-Mößbauer-Faktor  $f_{LM}$  bezeichnet. Dieser hängt von der mittleren quadratischen Auslenkung  $\langle x^2 \rangle$  der Kerne ab ([Güt11], S. 14). Für isotrope Auslenkungen kann er beschrieben werden als

$$f_{LM} = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}.$$

Dabei ist  $k$  der Betrag des Wellenvektors des Mößbauerquants mit  $k = \frac{E_\gamma}{\hbar c}$ . Dies verdeutlicht unter anderem, dass  $f_{LM}$  mit steigender Übergangsenergie sinkt.

In Näherung nach dem Debye-Modell ergibt sich  $f_{LM}$  zu ([Bar80], S. 20)

$$f_{LM} = \exp \left[ -\frac{3 \cdot E_R}{2 \cdot k_B \Theta_D} \left( 1 + 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right]. \quad (Gl. 2.4)$$

Dabei sind  $E_R = \hbar^2 k^2 / (2M)$  die Rückstoßenergie bei freiem Atom mit Masse  $M$ ,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $\Theta_D$  die Debye-Temperatur und  $T$  die Temperatur.

**Goldanskii-Karyagin-Effekt:** Für nicht isotrope Auslenkungen kann  $f_{LM}$  abhängig von den Winkeln  $\vartheta$  und  $\phi$  der Fortpflanzungsrichtung der  $\gamma$ -Strahlung mit dem elektrischen Feldgradienten (allgemein mit der Quantisierungsachse) dargestellt werden. Dieser sogenannte Goldanskii-Karyagin-Effekt ([Bar80], S. 138) kann zu messbar unterschiedlichen relativen Übergangsintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur führen. Für eine polykristalline Probe ergibt sich die mittlere Intensität  $\overline{I}_0$  einer Linie zu ([Bar80], S. 139)

$$\overline{I}_0 = \int_{\phi} \int_{\vartheta} f_{LM}(\vartheta, \phi) \cdot I_0(\vartheta, \phi) d\vartheta d\phi. \quad (Gl. 2.5)$$

Besonders gut ist dieser Effekt bei hohen Temperaturen nachweisbar, da dann die Anisotropie aufgrund von unterschiedlichen Debye-Temperaturen größer wird. Die Winkelverteilung des Lamb-Mößbauer-Faktors wird oft in Form eines Rotationsellipsoiden mit Rotationsachse parallel zu  $V_{zz}$  angenommen [Güt11]. Sei nun das Verhältnis des Lamb-Mößbauer-Faktors senkrecht zu  $V_{zz}$  zu dem parallel zu  $V_{zz}$  gegeben durch  $\frac{f_{LM,\perp}}{f_{LM,\parallel}} = \frac{a}{1}$ . Mit  $f_{LM}(\vartheta, \phi) \propto a / \sqrt{\sin^2 \vartheta + a^2 \cdot \cos^2 \vartheta}$  ergibt sich für die mittleren Linienintensitäten nach Gl. 2.5

$$\overline{I}_0 \propto \int_{\phi} \int_{\vartheta} a / \sqrt{\sin^2 \vartheta + a^2 \cdot \cos^2 \vartheta} \cdot I_0(\vartheta, \phi) d\vartheta d\phi.$$

Die Berechnung der Integrale für die M1-Übergangslinien ergibt, dass alle Linienintensitäten mit  $\Delta m = \pm 1$  bei Änderung von  $a$  gleich skalieren, ebenso wie solche mit  $\Delta m = 0$ , jedoch mit einem anderen Faktor. Für  $a \rightarrow 0$ , also einem maximalen Goldanski-Karyagin-Effekt, ergibt sich

$$\frac{\overline{I}_{0, GK_{max}}(\Delta m = \pm 1)}{\overline{I}_{0, GK_{max}}(\Delta m = 0)} = \frac{\overline{I}_0(\Delta m = \pm 1)}{\overline{I}_0(\Delta m = 0)} \cdot \frac{1}{0,667}. \quad (Gl. 2.6)$$

## 2.4 Doppler-Verschiebung zweiter Ordnung

Die Dopplerverschiebung zweiter Ordnung  $\delta_{SOD}$  (nach dem englischen “Second-order Doppler shift”) hängt von dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat des Kerns  $\langle v^2 \rangle$  ab.

Mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ergibt sich ([Bar80], S. 151) mit Gl. 2.1 (Seite 3):

$$\delta_{SOD} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2 \cdot c} \quad (\text{in mm/s}).$$

Die Abschätzung  $\langle v^2 \rangle = 3 \cdot k_B \cdot T / M$  für hohe Temperaturen  $T$ , mit Boltzmann-Konstante  $k_B$  und Kernmasse  $M$  liefert

$$\delta_{SOD} = -\frac{3 \cdot k_B}{2 \cdot M \cdot c} \cdot T \quad (\text{in mm/s}),$$

also eine lineare Abnahme bei steigender Temperatur.

In Näherung nach dem Debye-Modell ergibt sich mit der Debye-Temperatur  $\Theta_D$  die temperaturbedingte Änderung der Energieniveaus zu ([Bar80], S. 151)

$$\delta_{SOD} = -\frac{9 \cdot k_B}{16 \cdot M \cdot c} \left( \Theta_D + 8 \cdot T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right) \quad (\text{in mm/s}). \quad (\text{Gl. 2.7})$$

## 2.5 Prinzipieller Aufbau der Mößbauerapparatur

Der prinzipielle Aufbau einer Mößbauerapparatur zur Messung in Transmissionsgeometrie ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die radioaktive Quelle wird dabei von einem Motor/Antrieb relativ zu der zu untersuchenden Probe bewegt, wodurch die emittierten Mößbauerquanten dopplerverschoben werden. Das benötigte Antriebssignal wird von einem Funktionsgenerator und einer Verstärkereinheit, welche gleichzeitig für die Nachregelung des Motors sorgt, bereitgestellt. Die Transmission durch die Probe wird von einem Detektor gemessen, wobei die Detektionssignale von einer Diskriminatoreinheit hinsichtlich ihrer Energie aufgearbeitet werden. Schließlich sollen ausschließlich Quanten des Kernübergangs, nicht jedoch z.B. elektronische Fluoreszenzprodukte detektiert werden. In einem Vielkanalanalysator werden dann die momentane Geschwindigkeitsinformation und die momentane Zählrate miteinander korreliert. Auf diese Weise erhält man für eine Messung in Transmissionsgeometrie typischen Absorptionsspektren (siehe z.B. Abb. 5.1 in Kapitel 5). Alle in dieser Arbeit diskutierten Mößbauermessungen wurden in Transmissionsgeometrie im

Modus konstanter Beschleunigung des Antriebs aufgenommen. Dabei besteht der Vorteil darin, dass die Messzeit in jedem Geschwindigkeitskanal konstant ist. Ein Nachteil ist das Auftreten von Fehlern an den Endpunkten der Bewegung, da dort ein unstetiger Beschleunigungswechsel vorliegt.

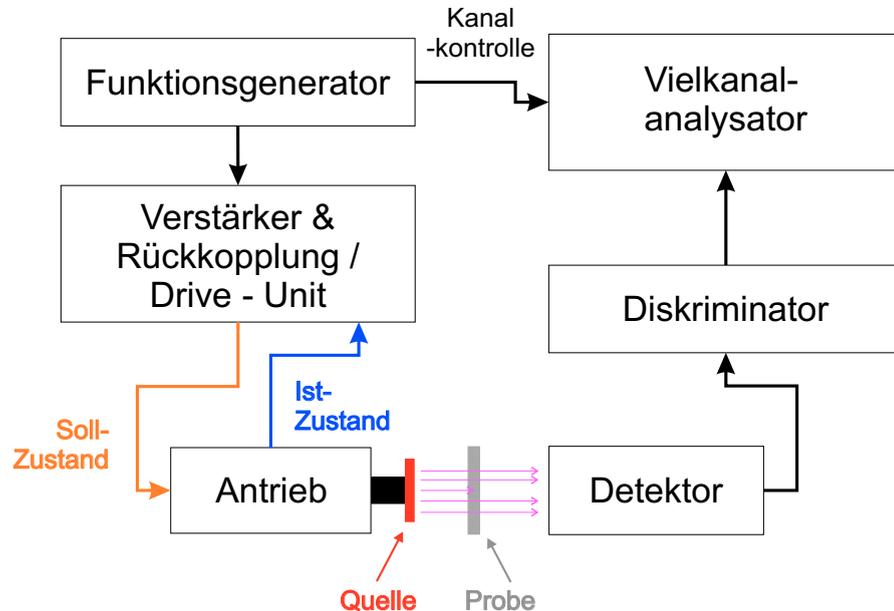


Abb. 2.4: Blockschaltbild der Mößbauerapparatur für Transmissionsexperimente

## 2.6 Ablauf einer Messung

Nach Einstellung des Geschwindigkeitsbereichs und der Rückkopplung über die Drive-Unit wird eine  $\alpha$ -Eisen-Messung zur Geschwindigkeitskalibration vorgenommen. Weil danach mit einer anderen Quelle gemessen wird, muss eine Referenzmessung mit einer Standardprobe zur Nullpunktsbestimmung bezüglich der Quelle aufgenommen werden. Bei einer  $\text{SmF}_3$ -Quelle für Europiummessungen bietet sich eine  $\text{EuF}_3$ -Probe an. Danach werden die eigentlichen Messungen durchgeführt, bei denen sich je nach Probenumgebung Parameter ändern lassen, z.B. Temperatur oder Druck. Die Rohdaten einer Messung, die nur die Anzahl der Ereignisse für die z.B. 1024 verschiedenen Kanäle enthalten, werden danach weiterbearbeitet.

# 3 Europiumzirkonate

**Zusammenfassung der Probenherstellung: [Fin13]** Die Herstellung<sup>1</sup> erfolgte in Anlehnung an eine Synthese von Chen u.a. [Che09], dort als "Reverse dropping"-Methode zur Herstellung reiner Proben beschrieben.

Wässrige Lösungen der Stoffe  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wurden in den jeweils benötigten molaren Verhältnissen ( $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : 2-0-2 bzw.  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$ : 1:1:2) gemischt und in konzentrierte  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung eingetropfelt. Der sich ergebende Niederschlag wurde abzentrifugiert, gewaschen, getrocknet, gemörsert, calciniert und wieder gemörsert. Durch unterschiedliche Zeiträume und Temperaturen (Defektfluoritstruktur: 10 Stunden bei 1000 °C; Pyrochlorstruktur: 5 Stunden bei 1600 °C) entstehen nun beim Sintern die unterschiedlichen Strukturen der Stoffe. Abschließend wurden die Proben ein letztes Mal gemörsert und die Kristallstruktur mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

**Defektfluoritstruktur:** Die Defektfluoritstruktur hat eine Formeleinheit  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (sie ist also sauerstoffdefizitär im Vergleich zur Fluoritstruktur) pro Elementarzelle. Sie kristallisiert im Mittel in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , der Raumgruppe von Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ). Bei der Versuchsauswertung wird deshalb von einer Axialsymmetrie des Feldgradienten (EFG) bezüglich der Eu-Atome ausgegangen. In Fluoritstruktur hätte Eu die Punktsymmetrie  $m\bar{3}m$ .

**Pyrochlorstruktur:** Die Pyrochlorstruktur hat acht Formeleinheiten  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pro Elementarzelle und kristallisiert in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Wenn man die Positionen der Sauerstoffanionen betrachtet, lässt sich die Strukturformel auch schreiben als  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  ([Leh02], S. 20). Dabei wird verdeutlicht, dass es unterschiedliche Plätze der Sauerstoffanionen im Gitter gibt. Es ergibt sich ein axialsymmetrischer elektrischer Feldgradient (EFG) am Kernort der Europiumkationen aufgrund der Punktsymmetrie  $\bar{3}m$  von Eu (s. Abb. 3.1).

---

<sup>1</sup>Die Synthese erfolgte durch Sarah Finkeldei (Forschungszentrum Jülich, IEK-6).

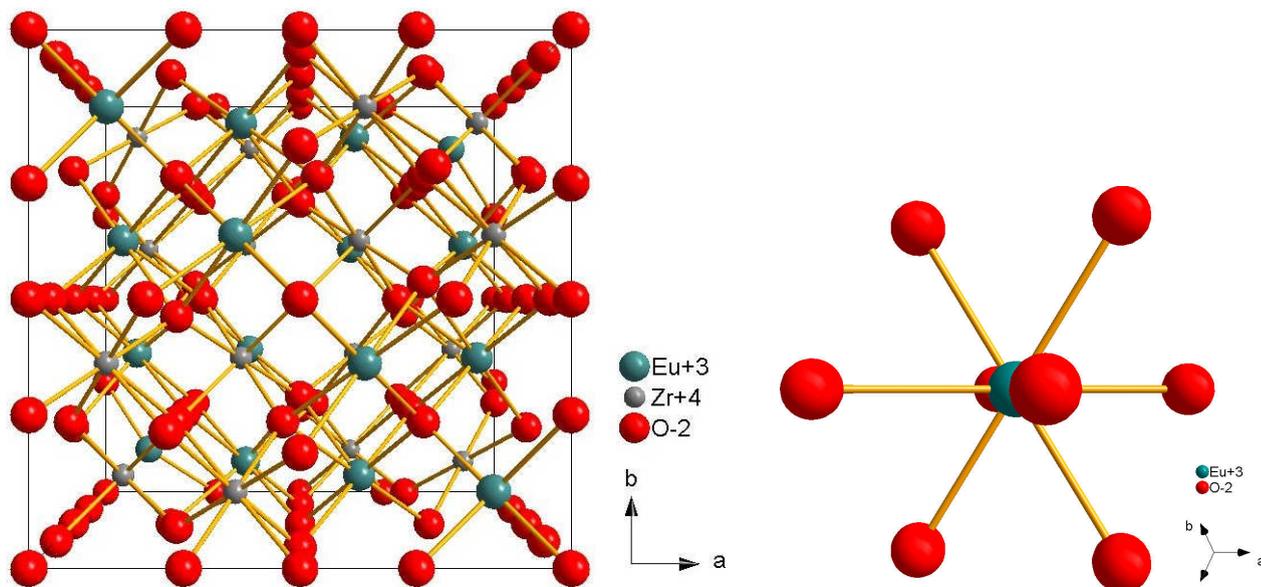


Abb. 3.1: links: eine Elementarzelle mit 8 Formeleinheiten  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur; rechts: die nächsten Nachbarn eines Europiumkations. In Richtung der Raumdiagonalen, der dreizähligen Drehachse, sind die Abstände zwischen den  $\text{Eu}^{3+}$  und den  $\text{O}^{2-}$  kleiner als in den anderen Richtungen.

**Funktion für die Ausgleichsrechnung:** Für die Auswertung der Messungen wurden aufgrund axialer Kristallsysteme ein verschwindender Asymmetriefaktor  $\eta = 0$  (s. S. 6) und ein isotroper Lamb-Mößbauer-Faktor vorausgesetzt.

Damit lassen sich für die M1-Strahlung Gleichungen für die acht möglichen Übergangsenergien bezüglich der Isomerieverschiebung  $\delta$  (s. Abb. 2.3) aufstellen. Sie ergeben sich aus den Differenzen der Energieeigenwerte  $\Delta E_{m_I}(m_{I_a} \rightarrow m_{I_g}) = E_{m_{I_a}} - E_{m_{I_g}}$  der erlaubten Übergänge ( $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ) und können mit Gleichung 2.3 berechnet werden.

Ein Ausklammern von  $\Delta E_Q := e \cdot Q_g \cdot V_{zz}$  aus  $\Delta E_{m_I}$  ergibt:

$$E_{0,i} := \Delta E_{m_I}(i) + \delta = \text{const}(i) \cdot \Delta E_Q + \delta.$$

Hierbei ist  $E_{0,i}$  das Zentrum des Absorptionspeaks  $i$ . Die Faktoren  $\text{const}(i)$  ergeben sich mit dem Verhältnis von  $Q_a/Q_g$  (s. Seite 3) zu

$$\text{const}(i) = \frac{Q_a}{Q_g} \cdot \frac{3(m_{I_a}(i))^2 - I_a(I_a+1)}{4I_a(2I_a-1)} - \frac{3(m_{I_g}(i))^2 - I_g(I_g+1)}{4I_g(2I_g-1)}.$$

Für  $\Delta E_Q = 1$  mm/s und  $\delta = 0$  mm/s sind die  $E_{0,i}$  in Abb. 3.2 dargestellt. Ebenfalls sind dort die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_i$  angegeben, die sich aus den Quadraten der Clebsch-Gordan-Koeffizienten ergeben ([Gra89], S. 520).

Für die acht Absorptionspeaks werden Lorentzkurven  $Lor_i$  mit einer Halbwertsbreite  $\Gamma$  angenommen

$$Lor_i(E) \propto \frac{W_i \cdot \Gamma}{4(E - E_{0,i})^2 + \Gamma^2}.$$

Insgesamt ergibt sich die Ausgleichskurve zu

$$fit(\delta, \Delta E_Q, A, \Gamma, b; E) = b - A \cdot \sum_{i=1}^8 Lor_i(E), \quad (Gl. 3.1)$$

wobei  $b$  den Untergrund bezeichnet und  $A$  die Absorption, d.h. die Absorptionsfläche beschreibt.

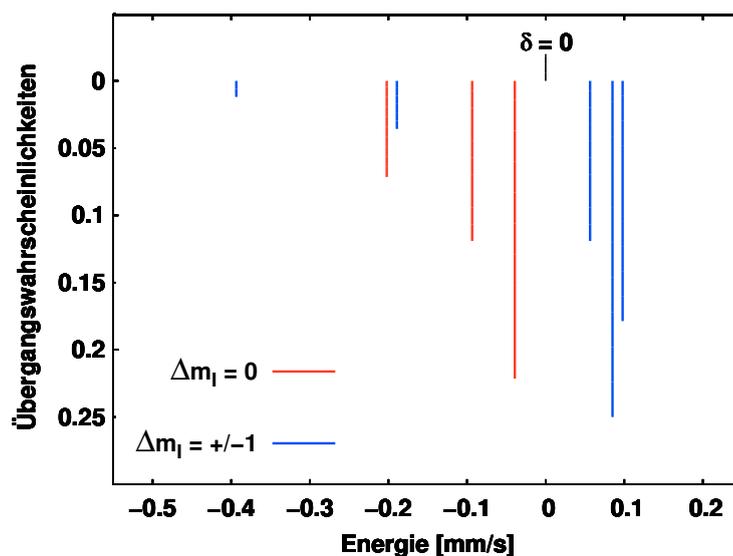


Abb. 3.2: Übergangsennergien und -wahrscheinlichkeiten berechnet mit  $\delta = 0$  und  $\Delta E_Q = 1$ .

## 4 Kryostat

In diesem Kapitel wird der (Wieder-)Aufbau eines Verdampferkryostaten beschrieben, der für einen Teil der Messungen verwendet wurde.

Der Kryostat wurde in die Platte eines Tisches eingelassen (s. Abb. 4.1). Da Mößbauerexperimente sehr schwingungsempfindlich sind, wurde eine massive Holzunterkonstruktion bebaut, deren Bodenplatte an den Ecken auf jeweils drei Tennisbällen gelagert wurde. Deshalb ist beim Aufstellen von Bleiabschirmungen darauf zu achten, dass durch Ausgleichsgewichte eine gleichmäßige Gewichtsverteilung erhalten bleibt.

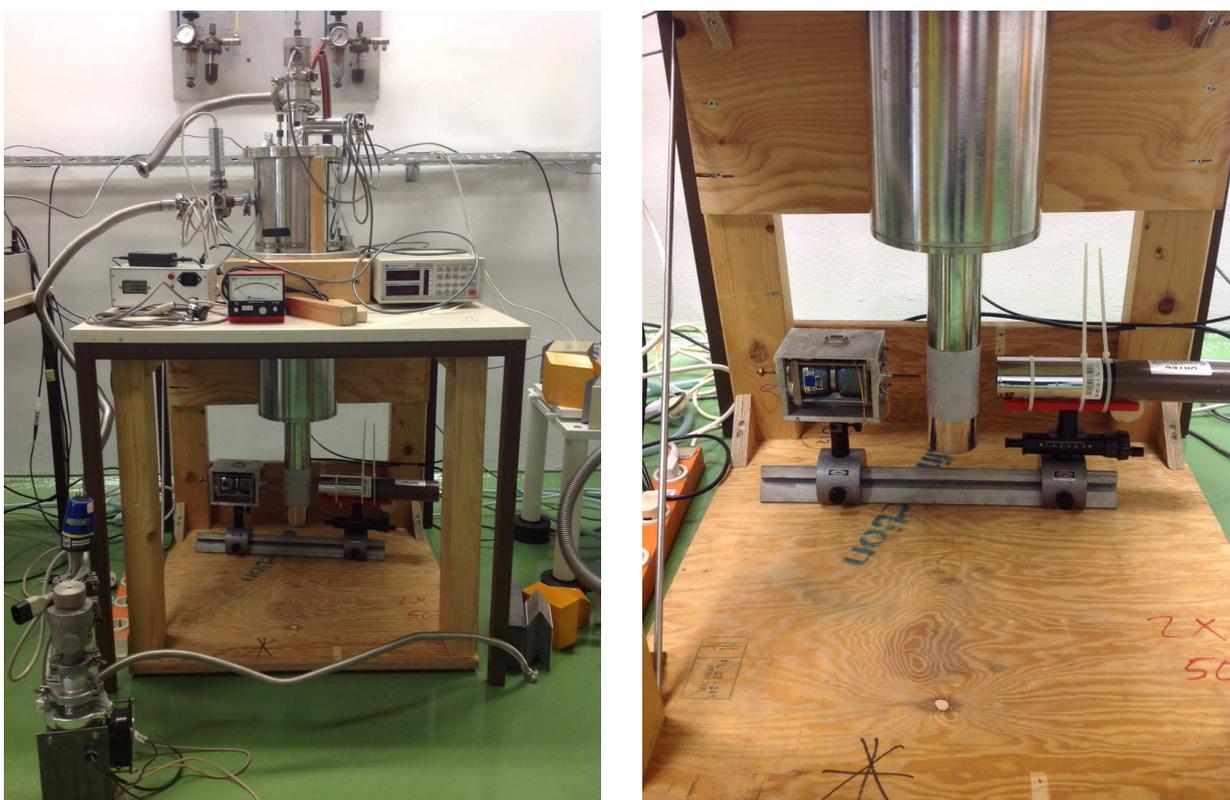


Abb. 4.1: Beim Aufbau gemachte Fotografien:  
links: Gesamtansicht mit Steuerinstrumenten für Temperatur- und Druckkontrolle (oben) und Vakuumpumpen (links unten), der Aufbau steht hier noch auf den Tischbeinen.  
rechts: Unterteil des Kryostaten mit Motor (links) und Detektor (rechts) der Mößbauerapparatur auf einer optischen Bank.

Vor Inbetriebnahme wurde eine Kalibration des Temperatursensor vorgenommen und die Probenhöhe wurde auf die vorhandenen  $\gamma$ -Fenster justiert.

Der Kryostat hat zwei Kühlmittelreservoirs, konzipiert für flüssigen Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) im äußeren und flüssiges Helium im inneren Reservoir. Er wurde mit  $\text{LN}_2$  in beiden Reservoirs betrieben. Die Füllhöhen in beiden Reservoirs betragen etwa 40 cm und können durch Einführen eines Metallröhrchen kontrolliert werden.

Zur Kälteisolierung nach außen und zwischen den Reservoirs wird ein Hochvakuum erzeugt. Dazu wird ein Pumpensystem, bestehend aus einer Vorpumpe und einer Öldiffusionspumpe, angeschlossen. Die Öldiffusionspumpe sollte erst bei einem Druck  $\lesssim 0,2$  mbar<sup>1</sup> zugeschaltet werden. Dazu wird ein Steuergerät, das die Spannung eines eingebauten Pirani-Vakuummeters ausliest und so die Spannungsversorgung für die Diffusionspumpe bei einem eingestellten Druck von ca. 0,1 mbar einschaltet und zur Sicherung der Pumpe bei mehr als ca. 0,2 mbar wieder abschaltet, verwendet. Der Toleranzbereich wird benötigt, da beim Anlaufen der Pumpe der Druck durch das Heizen und Verdampfen des Öls kurzzeitig ansteigt. Der Betriebsdruck beträgt weniger als  $10^{-4}$  mbar.

Bei bestehendem (Betriebs-)Hochvakuum dauert das Runterkühlen von Raumtemperatur auf ca. 80 K etwa eine Stunde. Dazu kann das Ventil zur Steuerung der Kühlflüssigkeitsmenge (gegen den Uhrzeigersinn) zwei Umdrehungen geöffnet werden. Die Heizung am Probenhalter muss eingeschaltet sein, um ein eventuelles Vollaufen der Probenkammer mit  $\text{LN}_2$  zu verhindern. Nach ca. 30 min muss die  $\text{LN}_2$ -Zufuhr langsam reduziert werden. Für den Dauerbetrieb ergaben sich Minimalwerte für die Ventilöffnung von einer dreiviertel Umdrehung bei ca. 90 K und einer halben Umdrehung bei 180 K.

Der  $\text{LN}_2$ -Verbrauch beträgt ca. 3 cm pro Stunde im äußeren Reservoir und weniger als 10 cm pro Tag für das innere Reservoir.

Ein Betrieb bei 80 K stellte sich als schwierig heraus, da die Gefahr besteht, dass sich flüssiger Stickstoff in der Probenkammer sammelt.

Bei 80 K wurde getestet, wie lange die Temperatur stabil bleibt. Es ergab sich, dass die Temperatur über 20 Stunden zu halten ist, nachdem das äußere Reservoir aufgefüllt wurde und sich genügend  $\text{LN}_2$  ( $\gtrsim 15$  cm) in inneren Reservoir befand. Somit stellt der Betrieb über Nacht kein Problem dar, abgesehen von sich sammelndem Kondenswasser auf der Deckplatte des Kryostaten, welches mit Papiertüchern gehalten wurde.

Die Steuereinheit zur Temperaturkontrolle und Probenheizungsansteuerung ermöglichte eine stabile Temperatur (Schwankungen  $< \pm 1$  K). Nur bei 80 K ergaben sich Probleme aufgrund der geringen Differenz zum Siedpunkt von  $\text{LN}_2$  ( $\approx 77$  K).

Bei der letzten Messreihe stellte sich das Problem ein, dass sich das Ventil bei eingefülltem

<sup>1</sup>Alle hier angegebenen Druckwerte sind aus den vom Steuergerät in cV angezeigten Spannungen berechnet. Dazu wurde die in der Bedienungsanleitung des Herstellers angegebene Formel benutzt:  $P = 10^{V-6}$  mbar (mit  $V$ : Spannung in Volt) .

LN<sub>2</sub> nicht mehr bewegen ließ, möglicherweise ist eingedrungenes Kondeswasser in die Führung des Ventils die Ursache.

# 5 Computerprogramm

Ein Teil dieser Arbeit bestand darin, durch einen objektorientierten Programmwurf einen Anfangsbaustein für eine vereinheitlichte Analysesoftware zu schaffen. Bei diesem Anfangsbaustein handelt es sich, wie auch bei der Analyse selbst, um die Erstellung einer Kalibration des Spektrometers sowie die Aufbereitung experimenteller Spektren in Form von Transmissions-Geschwindigkeits-Diagrammen.

## 5.1 Programmroutinen

**Laden von Rohdatendateien:** Die im Labor anfallenden Daten werden in unterschiedlichen Rohdatendateitypen abgespeichert. Anhand der Dateieindung werden sie vom Programm unterschieden und entsprechend des Dateityps eingelesen. Dabei wird eine Datei, in welcher jeweils zweimal der komplette Energiebereich abgespeichert wird ( $E_{max}$  bis  $E_{min}$  und umgekehrt, vgl. Abb. 5.1), in zwei getrennte Spektrenobjekte mit STL-Vektoren (<http://www.sgi.com/tech/stl/Vector.html>) als Speicherinstanz geladen. Die Verwendung der STL-Vektoren ermöglicht eine Variabilität der Kanalanzahl der Spektren. Die einzelnen Spektren werden mit Attributen versehen: links oder rechts (gibt die Reihenfolge in Rohdatendatei an), nah oder fern (gibt die Krümmungsrichtung des Untergrunds aufgrund des Raumwinkeleffekts bei Bewegung der Quelle an) und positive oder negative Beschleunigung. Es werden Eigenschaften des Spektrums (Mittelwert, Minimum, Maximum, ...) ermittelt und als unbrauchbar bekannte Werte aus dem Spektrum entfernt.

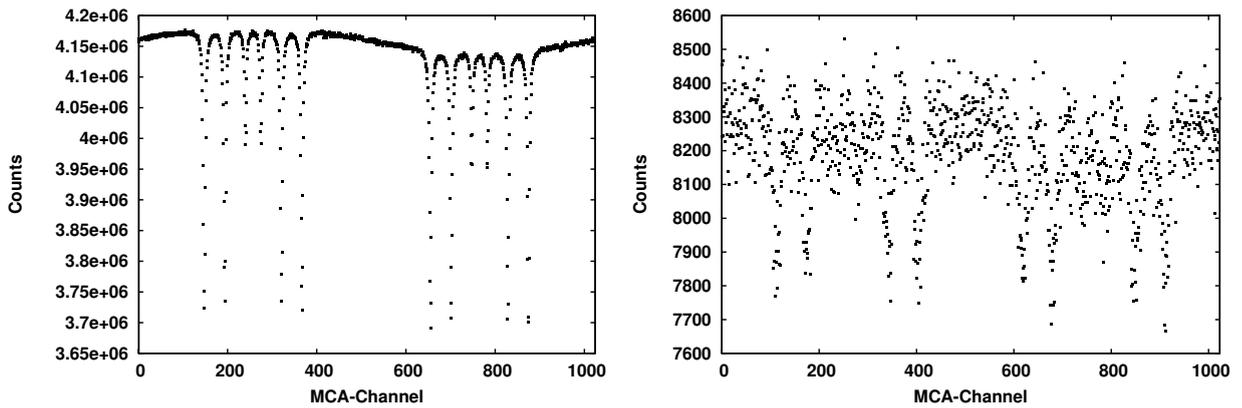


Abb. 5.1: Darstellung der Rohdaten zweier  $\alpha$ -Eisen-Messungen: links mit viel Statistik und “guten” Linienbreiten (A20130204\_001.ws5), rechts mit wenig Statistik und “schlechten” Linienbreiten (A20130123\_002.ws5); die rechte Messung wurde als Kalibrationsmessung wiederholt.

**Peaksuche:** Für die Geschwindigkeitskalibration mittels einer  $\alpha$ -Eisen-Messung wird die genaue Position der Peaks benötigt. Als Startwerte für die folgende Fitroutine werden vom Programm zunächst ungefähre Positionen der Peaks ermittelt. Dazu wird unterhalb eines Horizonts ( $\frac{\text{Mittelwert} + \text{Minimum}}{2} \cdot \text{Skalierung}$ ) nach “zusammenhängenden” Bereichen gesucht und deren Mitten bestimmt.

Dabei wurde das Auffinden von genau vier Peaks bei einer Antriebsgeschwindigkeit von mehr als ca. 6 mm/s als Kriterium festgelegt, bei dem das Programm automatisch zur Fitroutine übergeht. Bei Unklarheiten werden Vorschläge für Startwerte und Batchdateien für gnuplot [<http://www.gnuplot.info/>] ausgegeben (s. Abb. 5.2) und die Startwerte sind manuell setzbar.

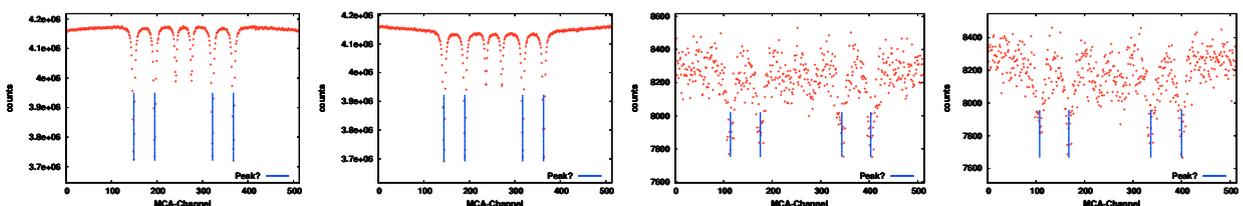


Abb. 5.2: Ergebnisse der Peaksuche für die Teilspektren (vgl. Abb. 5.1), erstellt mit der gnuplot-Batchdatei

**Fitroutine:** Aufbauend auf einer Implementierung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus aus der Gnu Scientific Library [GSL] kann mit einer einfach verketteten dynamischen Funktionenliste eine Funktion der Form

$$f(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + \sum_i d_{1,i} \cdot \frac{d_{2,i}^2}{4(x - d_{3,i})^2 + d_{2,i}^2}$$

angepasst werden. Mit den Parametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  werden Lage, Krümmung und ggf. Steigung des Untergrunds beschrieben,  $d_{1,i} \cdot \frac{d_{2,i}^2}{4(x-d_{3,i})^2+d_{2,i}^2}$  ist eine Lorentzkurve mit Zentrum  $d_{3,i}$ , Skalierungsfaktor  $d_{1,i}$  und Halbwertsbreite  $d_{2,i}$ .

Die möglichen Parameter sind jeweils als Produkt zweier Zahlen ( $a = a_{free} * a_{tied}, \dots$ ) implementiert, so dass die Möglichkeit besteht, beliebige Teilmengen von Parametern zu einer kombinierten Gruppe zusammenzufassen. Die Elemente der Gruppe werden dann mit einem gemeinsamen freien Parameter und einer jeweils festen Skalierung angepasst. Ebenfalls ist der in der Ausgleichsrechnung zu berücksichtigende Bereich einstellbar.

**Kalibration:** Zur Geschwindigkeitskalibration wird eine  $\alpha$ -Eisen-Messung aufgenommen, bei der die Energien der Absorptionspeaks bei  $\pm 5,312$ ,  $\pm 3,078$  und  $\pm 0,840$  mm/s bekannt sind ([Che07], S. 100). Ausgehend von einer konstanten Beschleunigung in jedem (Teil-)Spektrum werden jeweils die Fitwerte der Zentren zweier Peaks (z.B. die äußeren) als Geschwindigkeitsfixpunkte ( $\pm 5,312$  mm/s) gesetzt und den Kanälen dann Geschwindigkeiten bzw. Energien zugeordnet.

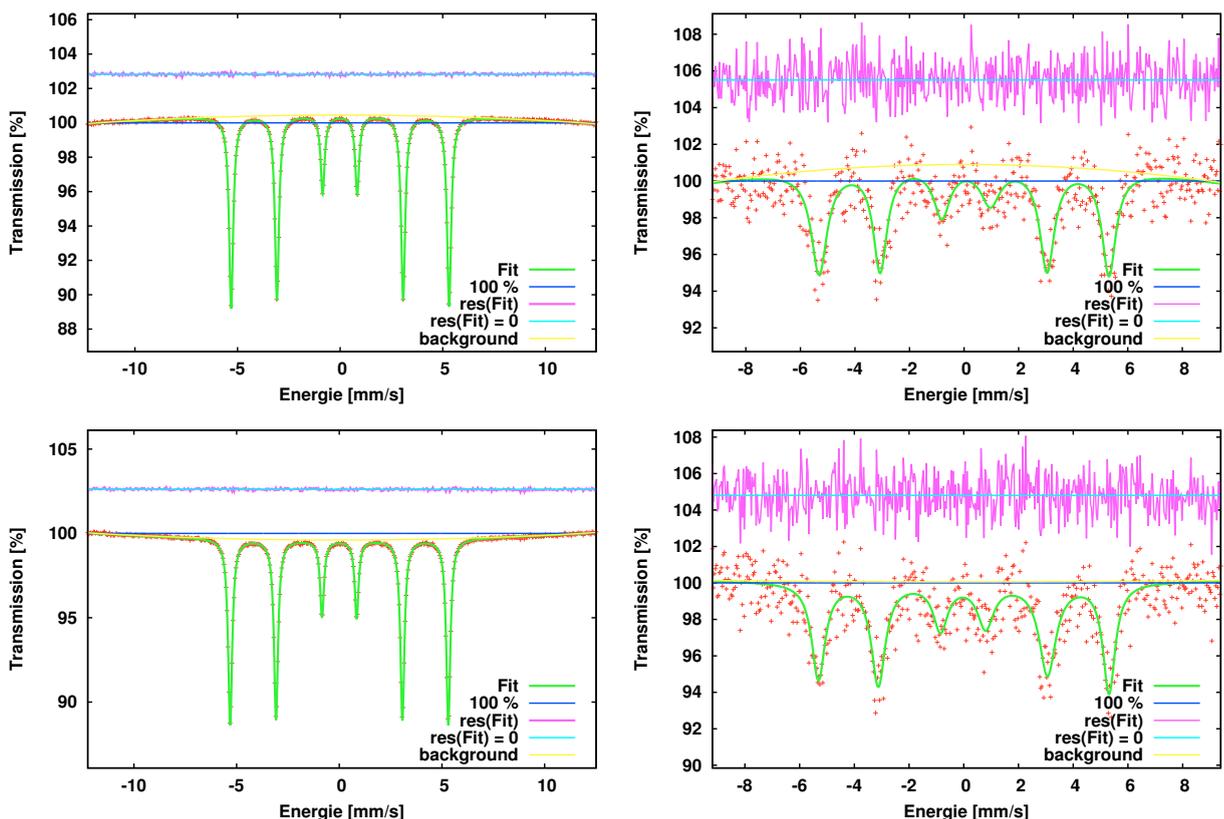


Abb. 5.3: Darstellung der Ergebnisse der Kalibration der Spektren: oben jeweils die Spektren, die nah am Detektor aufgenommen sind

Zum Zusammenfügen (Falten) der beiden Teilspektren werden zu den Counts des Spektrums mit der feineren Geschwindigkeitseinteilung die auf die entsprechenden Geschwin-

digkeiten interpolierten Counts des anderen Spektrums addiert. Dadurch wird die in erster Näherung gleichstarke entgegengesetzte Krümmung des Untergrunds aufgehoben. (Die Krümmung des Untergrunds wird durch den sich ändernden Raumwinkel aufgrund des unterschiedlichen Abstands von Quelle zu Detektor hervorgerufen (siehe Kap. 2.5)). Auf Programmierenebene kann zwischen unterschiedlichen Interpolationsmethoden (linear, Lagrange und Spline) gewählt werden. Der einzige Unterschied zwischen den verschiedenen Interpolationsmethoden sind die im Mittel etwas größeren Absorptionsflächen mit Spline-Interpolation bei  $\alpha$ -Eisen-Messungen aufgrund etwas größerer Amplituden der Peaks. Nach dem Falten wird das resultierende Spektrum nochmals kalibriert.

Es werden gnuplot-Batchdateien, mit denen die Bilder (Abb. 5.3 und 5.4) hier erstellt wurden, eine Textdatei mit den Fitparametern, Datendateien der Spektren (Geschwindigkeit, Transmission in % und deren Standardabweichung) und eine Kalibrationsdatei ausgegeben.

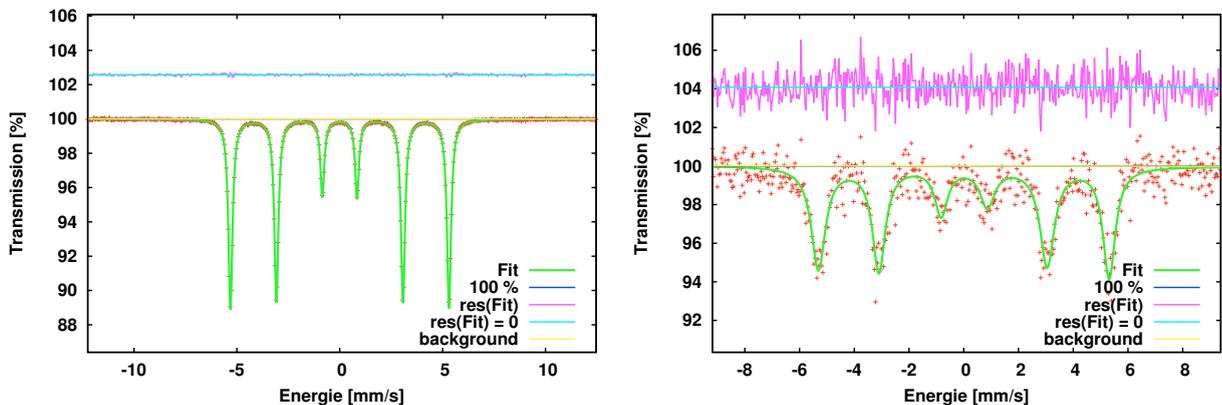


Abb. 5.4: Darstellung des Kalibrationsfits der gefalteten Spektren

**Messung mit vorhandener Kalibration falten:** Mit der Kalibrationsdatei, in der Geschwindigkeitsskalierung und -nullpunkt für linkes, rechtes und gefaltetes Spektrum stehen, werden den Kanälen des rechten und des linken Spektrums einer “echten” Messung zunächst die in der Kalibration ermittelten Geschwindigkeiten zugewiesen. Nach Interpolation auf die Geschwindigkeitsskala des gefalteten Spektrums werden die Counts der beiden Spektren addiert.

Es werden eine Datendatei des gefalteten Spektrums (Geschwindigkeit, Transmission in % und deren Standardabweichung) sowie eine Datendatei, in welcher zwei benachbarte Datenpunkte gemittelt wurden, ausgegeben.

## 5.2 Ausblick

Die Kalibrationsmöglichkeit für Messungen mit Maximalgeschwindigkeiten kleiner als ca. 6 mm/s muss noch implementiert werden. Des Weiteren muss festgelegt werden, welche Dateierendungen und Kürzel verwendet werden sollen und welche Ausgaben in welcher Ordnerstruktur erwünscht sind.

Wünschenswert ist ein grafisches Benutzer-Interface, da derzeit einige Eingabeparameter nur auf Programmiererebene geändert werden können.

Die nachfolgende Tabelle zeigt einen Vergleich der Kalibrationsdaten bei selber Kalibrationsmethode des dargestellten Programms (MD\_SPL) mit denen von moelafit<sup>1</sup>. Die Abweichungen der Werte sind kleiner als ein Promille, die abweichenden Zentren für die linken Spektren beruhen auf einer entgegengesetzten Zählrichtung der Kanäle.

Rohdatendatei		A20130204_001.ws5			A20130123_002.ws5	
Programm		MD_SPL	moelafit	$\Sigma$	MD_SPL	moelafit
Skalierung(links) [ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ /Kanal]		0.048485	0.048485		0.036467	0.036488
Skalierung(rechts) [ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ /Kanal]		0.048449	0.048449		0.036362	0.036380
Zentrum(links) [Kanäle]		258.273	254.727	513	259.024	253.967
Zentrum(rechts) [Kanäle]		253.821	253.821		253.652	253.603
Skalierung(gefaltet) [ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ /Kanal]		0.048449	0.048449		0.036346	0.036376
Zentrum(gefaltet) [ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ /Kanal]		253.821	253.820		253.643	253.591

Dies zeigt, dass die beiden Programme für diese Kalibrationsmethode dieselben Ergebnisse liefern.

Das neu erstellte Programm besitzt derzeit weniger Funktionalität als moelafit, ist aber wesentlich benutzerfreundlicher.

<sup>1</sup>moelafit ist ein von Raphael Hermann (Forschungszentrum Jülich, JCNS-2 & PGI-4) erstelltes Konsolenprogramm zur Bearbeitung von Mößbauer-Rohdatendateien.

# 6 Messungen & Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopischen Untersuchung dargestellt. Dabei wurden im Einzelnen folgende Proben untersucht:

1.  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur, im Folgenden mit E2-P bezeichnet.
2.  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur (E2-D)
3.  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur (EN-P)
4.  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur (EN-D)

Es wurden drei  $\text{EuF}_3$ -Referenzmessungen zur Bestimmung des (willkürlichen) Energienullpunkts durchgeführt. Relativ zur Kalibration mit  $\alpha\text{-Fe}$  ergibt sich das Zentrum der  $\text{EuF}_3$ -Linie bei 0,091(7) mm/s. Der Energienullpunkt aller hier dargestellten Messungen entspricht dabei dem Zentrum von  $\text{EuF}_3$ .

## 6.1 Phasenreinheit aus der Europiumperspektive

Um zu untersuchen, ob es sich bei den Proben um phasenreine chemische Verbindungen handelt, wurden zu Beginn Raumtemperaturmessungen der Proben mit einer Maximalgeschwindigkeit von ca.  $\pm 17$  mm/s aufgenommen. In diesem Geschwindigkeitsbereich zeigen sich vor allem Verunreinigungen mit einer Valenz von  $\text{Eu}^{2+}$  gut, da diese eine Isomerieverschiebung von ca. -10 mm/s aufweisen (s. Abb. 6.1, vgl. auch Abb. 2.2). Die vier Messungen sind auf Seite 34 im Anhang dargestellt. Bei allen Proben sieht man, dass keine  $\text{Eu}^{2+}$ -Verunreinigungen vorliegen. Die weiteren Ergebnisse legen auch nahe, dass es ebenfalls keine  $\text{Eu}^{3+}$ -Verunreinigungen gibt, da alle Spektren unter der Annahme eines einzigen Eu-Platzes angepasst werden konnten.

Da auch mit Röntgendiffraktometrie keine Sekundärphasen festgestellt werden konnten [Fin13], handelt es sich somit um chemisch reine Phasen.

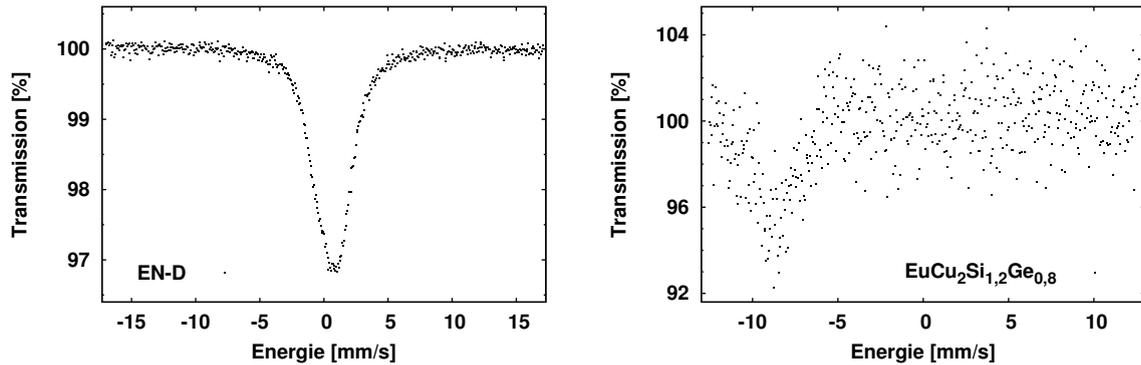


Abb. 6.1: Messung von EN-D mit  $\pm 17$  mm/s (links) und einer gemischtvalenten Eu-Verbindung mit geringer Statistik. Deutlich zu sehen ist die unterschiedliche Isomerieverschiebung.

## 6.2 Überblick über die mößbauerspektroskopischen Messungen

Alle Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen vermessen, die gefalteten Spektren sind im Anhang zu finden (Seiten 35ff).

Für jede Messung wurde unter der Voraussetzung, dass die Halbwertbreiten bei einer Probe konstant sind, die Ausgleichskurve (s. Gl. 3.1, S. 12) berechnet und der Kurvenverlauf in das Spektrum im Anhang eingefügt. Die Parameter der Ausgleichskurven sind bis auf den Untergrunds in den Tabellen 6.1 bis 6.4 aufgeführt.

Es werden im Folgenden die gebräuchlichen Abkürzungen für Halbwertsbreite ( $\Gamma$ ), Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und Temperatur ( $T$ ) verwendet.

### $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in Pyrochlorstruktur

E2-P wurde bis zu einer Temperatur von 660 K vermessen, um gegebenenfalls das Auftreten des Goldanskii-Karyagin-Effektes beobachten zu können. Diese Messreihe wurde mit einem schwingungsentkoppelten "closed cycle" Kryostaten durchgeführt. Es wurden Messungen bei 6 K, 300 K, 375 K, 500 K und 660 K durchgeführt. Für die Messungen bei hohen Temperaturen war ein Wechsel des Temperatursensors von einer Diode zu einem Typ K-Thermoelement nötig. Wegen des Umbaus änderte sich die Geometrie des Messaufbaus leicht. In beiden Geometrien wurde deshalb eine Messung bei 300 K durchgeführt, um die Absorptionsfläche der Messung bei 6 K auf die Flächen der Messungen bei hohen Temperaturen skalieren zu können. Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für E2-P.

Tabelle 6.1: Parameter der Mößbauerspektren von  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur

Geometrie	$T$ [K]	Absorptionsfläche [%·mm/s]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
1	6	-24,8(4)	0,69(2)	-8,0(3)	2,75(5)
1	300	-18,0(4)	0,57(3)	-5,9(5)	- “ -
2	300	-22,2(3)	0,59(2)	-5,6(4)	- “ -
2	375	-19,8(3)	0,57(2)	-5,9(3)	- “ -
2	500	-15,7(2)	0,53(2)	-6,5(4)	- “ -
2	660	-10,8(3)	0,47(3)	-7,9(5)	- “ -

Für die spätere Auswertung wurde die Absorptionfläche bei 6 K an Geometrie 2 angepasst und für  $\delta$  und  $\Delta E_Q$  bei 300 K wurden Mittelwerte bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

$$\text{Absorptionsfläche}_{\text{Geometrie 2}}(6 \text{ K}) = -30,5(5) \% \cdot \text{mm/s}$$

$$\delta(300 \text{ K}) = 0,58(2) \text{ mm/s}$$

$$\Delta E_Q(300 \text{ K}) = -5,7(3) \text{ mm/s} .$$

### **$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -D, $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$ -P, $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$ -D**

Mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Kryostaten wurden die Proben E2-D und EN-P bei 80, bzw. 90 K, 180 K und 300 K vermessen. Die Tabellen 6.2 und 6.3 zeigen die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für E2-D, EN-P.

Für die Probe EN-D wurden Messungen bei 80 K, 180 K und 295 K auf dem “closed cycle” Kryostaten durchgeführt, da es auf dem anderen Kryostaten Probleme mit der Kühlung gab. Tabelle 6.4 zeigt alle Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für EN-D.

Tabelle 6.2: Parameter der Mößbauerspektren von  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur

$T$ [K]	Absorptionsfläche [%·mm/s]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
80	15,8(4)	0,82(3)	-4,4(8)	2,91(11)
180	13,9(3)	0,78(3)	-4,7(8)	- “ -
300	10,5(3)	0,69(4)	-3,1(1,3)	- “ -

Tabelle 6.3: Parameter der Mößbauerspektren von  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur

$T$ [K]	Absorptionsfläche [%·mm/s]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
90	-20,7(5)	0,60(4)	-7,2(7)	2,61(11)
180	-18,1(5)	0,60(4)	-7,4(6)	- “ -
300	-13,2(4)	0,51(5)	-6,5(8)	- “ -

Tabelle 6.4: Parameter der Mößbauerspektren von  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur

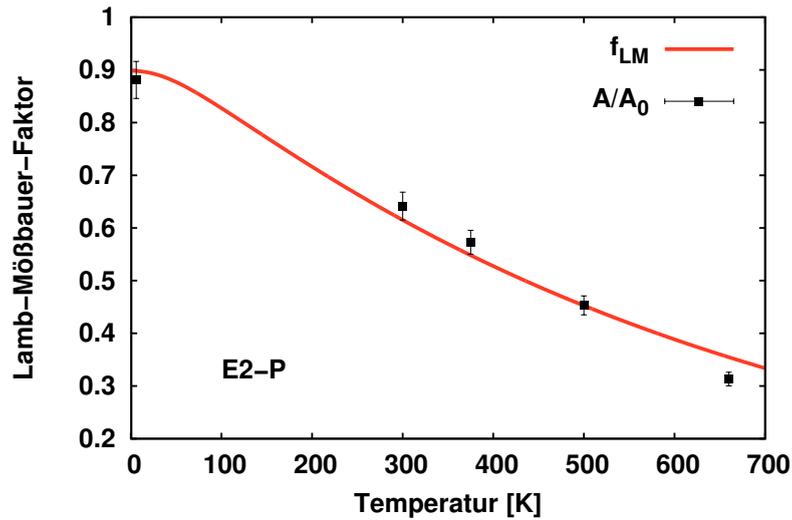
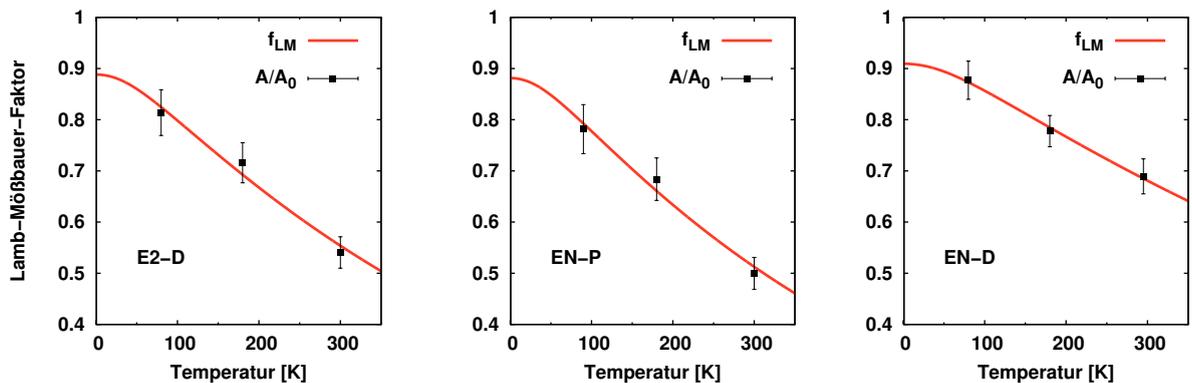
$T$ [K]	Absorptionsfläche [%·mm/s]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
80	-26,3(8)	0,78(5)	-5,0(1,4)	2,94(20)
180	-23,3(5)	0,72(4)	-3,2(1,8)	- “ -
295	-20,7(1.0)	0,65(7)	-4,9(1,7)	- “ -

## 6.3 Auswertung der Messungen

### 6.3.1 Ermittlung der Debye-Temperatur

In der Näherung dünner Absorber ist die Gesamtabsorption einer Probe proportional zum Lamb-Mößbauer-Faktor  $f_{LM}$ , womit dieser dann im Rahmen einer temperaturabhängigen Messung in der Debye-Näherung bestimmt werden kann. Über die Anpassung der Absorptionsflächen  $A$  an die Kurve für  $f_{LM}$ , die sich im Debye-Model ergibt (Gl. 2.4), kann die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für E2-P ist in Abb. 6.2 und die für E2-D, EN-P und EN-D sind in Abb. 6.3 dargestellt, dabei bezeichnet  $A_0$  den jeweils sich ergebenden Proportionalitätsfaktor [ $A(T) = A_0 \cdot f_{LM}(T)$ ].

Abb. 6.2: E2-P: skalierte Absorptionsflächen  $A(T)/A_0$  und Ausgleichskurve für  $f_{LM}(T)$ Abb. 6.3:  $A(T)/A_0$  und  $f_{LM}(T)$ : links: E2-D; Mitte: EN-P; rechts: EN-D

Die Resultate der Ausgleichsrechnung für die Debye-Temperaturen sind

$$\text{E2-P: } \Theta_D = 268(11) \text{ K,}$$

$$\text{E2-D: } \Theta_D = 242(19) \text{ K,}$$

$$\text{EN-P: } \Theta_D = 227(17) \text{ K und}$$

$$\text{EN-D: } \Theta_D = 302(10) \text{ K.}$$

Insbesondere für  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  lässt sich hinsichtlich  $\Theta_D$  ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Strukturen erkennen, der sich zudem gegensätzlich zu  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  verhält. Die Substitution von Eu durch Nd beeinflusst die Bindung von Eu also in beiden Strukturen stark.

Eine genauere Untersuchung wird auf Basis von Eu-spezifischen Phononenzustandsdichten erfolgen, zu deren (bereits durchgeführten) Messungen die hier bestimmten Lamb-Mössbauer-Faktoren zur Bestimmung der Messtemperatur [Klo13] bereits verwendet

wurden. Diese konnten dabei auch qualitativ und recht gut quantitativ bestätigt werden [Klo13].

Ein mittels Kalorimetrie ermittelter Wert für E2-P ist

$$\Theta_{D, \text{Kalorimetrie}} = 425.7 \text{ K} \text{ ([Fen11], S. 1755)}.$$

Die Werte für  $\Theta_{D, \text{Kalorimetrie}}$  und  $\Theta_D$  sind aber nicht direkt vergleichbar, da in eine Kalorimetriemessung alle Gitterschwingungen eingehen, in unsere Messung aber nur die der Europiumkationen. Daraus kann man folgern, dass die Bindungen zwischen den  $\text{Zr}^{4+}$  und den  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  stärker sein müssen, als die zwischen den  $\text{Eu}^{3+}$  und den  $\text{O}^{2-}$ .

### 6.3.2 Isomeriewerschiebung und $\delta_{SOD}$

Die temperaturabhängige Änderung der Isomeriewerschiebung in E2-P ist in Abb. 6.4, die in E2-D, EN-P und EN-D sind in Abb. 6.5 dargestellt. Um abschätzen zu können, inwieweit die Änderung von  $\delta$  durch die Dopplerverschiebung zweiter Ordnung ( $\delta_{SOD}$ ) erklärbar ist, ist diese in den Abbildungen ebenfalls eingetragen.  $\delta_{SOD}$  wurde nach Gl. 2.7 mit den zuvor bestimmten Debye-Temperaturen berechnet und in der Höhe jeweils am Messwert bei tiefster Temperatur fixiert.

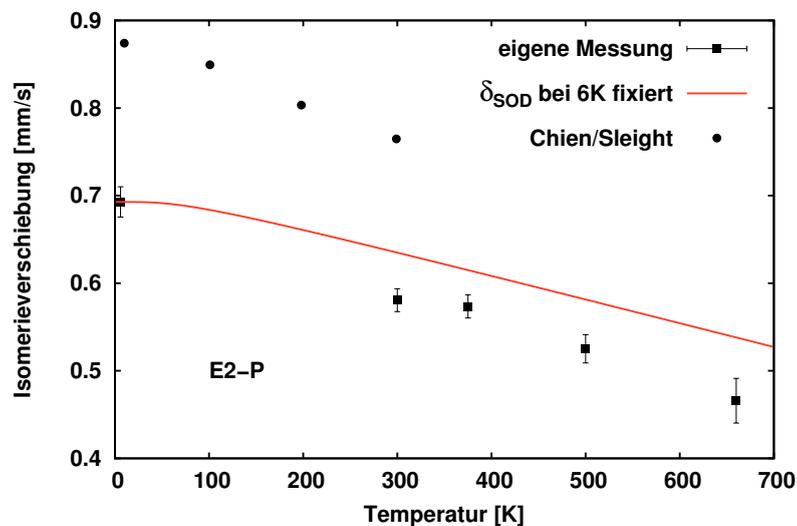


Abb. 6.4: E2-P  $\delta(T)$ : Messwerte und Werte von Chien und Sleight ([Chi78], S. 2037), die mit einer  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Referenz bestimmt wurden; Der Wert bei 300 K wurde durch Mittelung aus den beiden Messungen aus 0,57 mm/s (tiefe  $T$ ) und 0,59 mm/s (hohe  $T$ ) gewonnen.

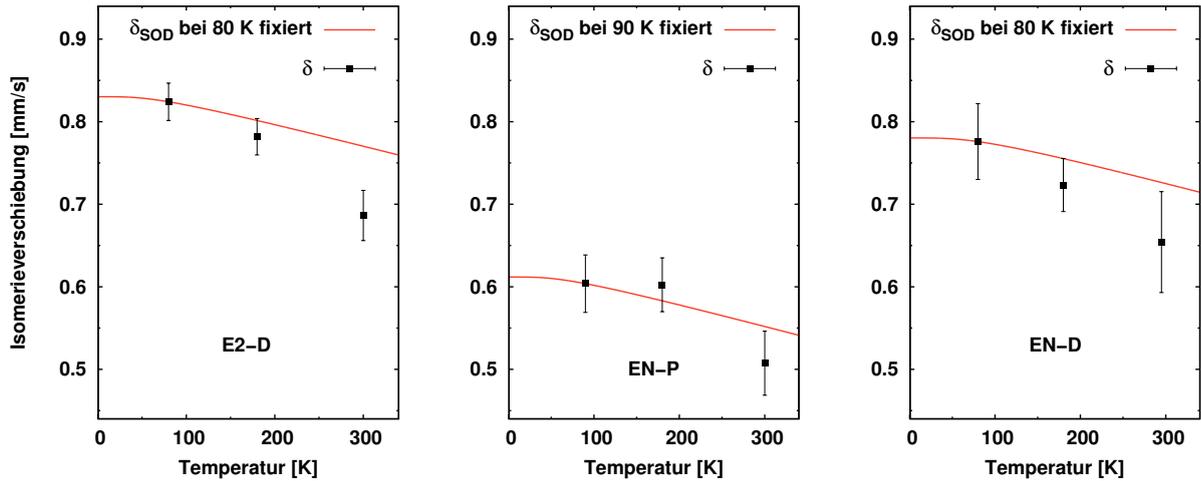


Abb. 6.5:  $\delta(T)$ : links: E2-D ; Mitte: EN-P ; rechts: EN-D

Dabei zeigt sich, dass die Abnahme von  $\delta$  jeweils stärker ist als durch die Dopplerverschiebung zweiter Ordnung zu erwarten. Dieses ist auf die Abnahme der s-Elektronendichte zurückzuführen, die zumindest zum Teil durch die temperaturbedingte Ausdehnung des Gitters erklärt werden kann ([Chi78], S. 2037).

Die Werte von Chien und Sleight in Abb. 6.4 zeigen ähnliches Krümmungsverhalten, sind aber in der Größenordnung nicht vergleichbar. Eine mögliche Ursache ist, dass dort eine  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Referenz verwendet wurde. Die Umrechnung der Werte wurde mit einem Referenzwert von 1,037 mm/s [Gra89] für die relative Isomerieverschiebung von kubischem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zu  $\text{EuF}_3$  vorgenommen. Eine  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Referenz liefert aber nicht immer reproduzierbare Daten, da die Synthese von reinem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ohne weitere Oxide schwierig ist ([Gra89], S. 515f).

In den Abb. 6.4 und 6.5 ist gut zu sehen, dass  $\delta$  sich beim Wechsel von Pyrochlor- zu Defektfluoritstruktur jeweils vergrößert. Das Ergebnis deckt sich mit der allgemeinen Beobachtung, dass  $\delta$  mit der mittleren Eu-O Bindungslänge korreliert und größere Bindungslängen zu kleinerem  $\delta$  führen ([Mas02], S. 217). In Pyrochlorstruktur sind die Europiumkationen achtfach und in Defektfluoritstruktur im Vergleich dazu geringer koordiniert, was zu einer kleineren Bindungslänge in der Defektfluoritstruktur führt.

### 6.3.3 Quadrupolaufspaltung

Die temperaturabhängige Änderung der Quadrupolaufspaltung in E2-P ist in Abb. 6.6, die in E2-D, EN-P und EN-D sind in Abb. 6.7 dargestellt.

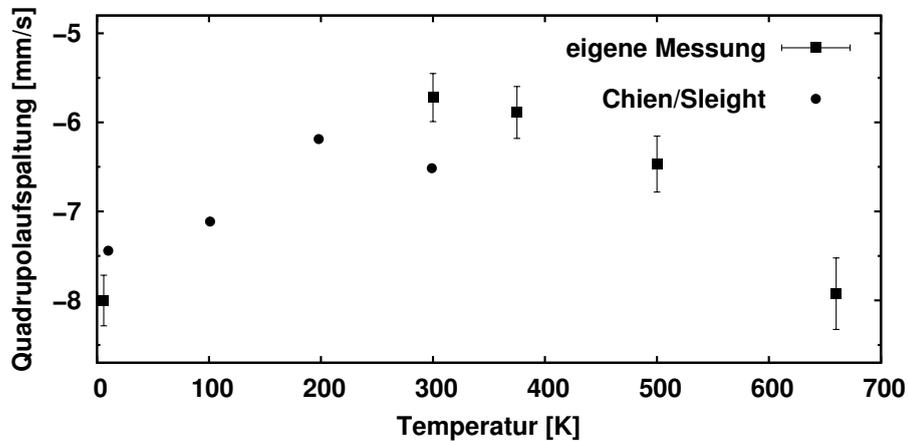


Abb. 6.6: E2-P  $\Delta E_Q(t)$  : Messwerte und Werte von Chien und Sleight ([Chi78], S. 2034)

Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E_Q$  in E2-P zeigt einen qualitativ ähnlicher Verlauf wie in anderen Pyrochlor-Zirkonaten [Chi78]. Die Verzerrung des Gitters, als deren Maß der Absolutwert der Quadrupolaufspaltung verwendet werden kann, ist im Bereich der Raumtemperatur am geringsten, im Bereich sehr tiefer und hoher (etwa 700 K) Temperaturen größer. Der elektrische Feldgradient setzt sich zusammen aus einem Gitteranteil und einem Anteil der  $4f$ -Elektronen der Kationen ([Chi78], S. 2032). Für beide Anteile ist eine (schwache) Temperaturabhängigkeit gegeben.

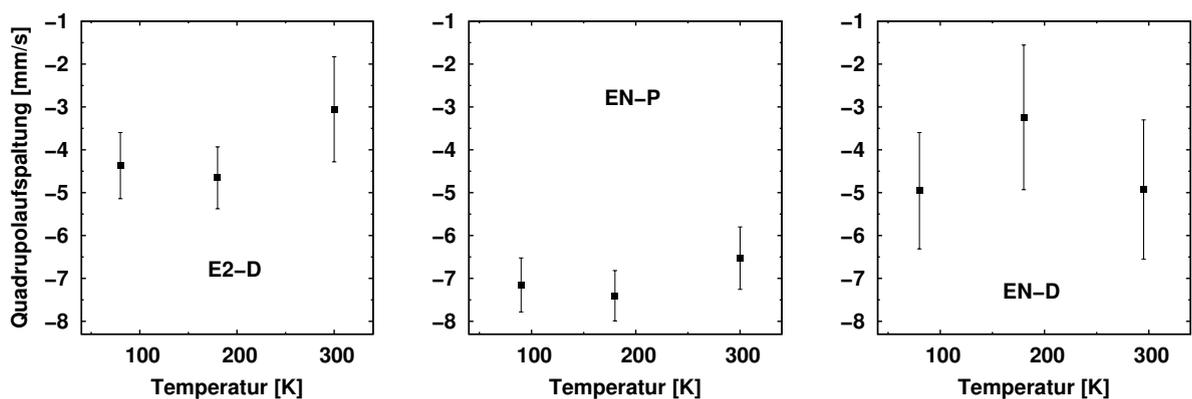


Abb. 6.7:  $\Delta E_Q(T)$  : links: E2-D ; Mitte: EN-P ; rechts: EN-D

Über den temperaturabhängigen Verlauf von E2-D, EN-P und EN-D in Abb. 6.7 kann aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten und der großen Fehler keine Aussage getroffen werden.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigt sich jedoch, dass die Stoffe in Defektfluoritstruktur geringere Absolutwerte für  $\Delta E_Q$  aufweisen. Die geringere Verzerrung des Gitters ist auf ungeordnete Sauerstofflückenstellen und Kationen zurückzuführen ([Mas05], S. 316).

Die ermittelten Werte für die Quadrupolaufspaltung bei 300 K konnten ferner durch Messungen mittels Kernresonanzstreuung in Vorwärtsrichtung (NFS, engl.: nuclear forward scattering) an den selben Proben bestätigt werden [Klo13]. Dabei wird vermög der Zeitstruktur von Synchrotronstrahlung im Wesentlichen Mößbauerspektroskopie in der Zeitdomäne durchgeführt, d.h. hyperfeine Wechselwirkungen modulieren den Zerfall des angeregten Kernniveaus in messbarer Weise durch sogenannte Quantenschwingungen ähnlich einer Schwebung ([Röh04], S. 8)

### 6.3.4 Vergleiche bei Raumtemperatur

Tabelle 6.6: Vergleich der Proben bei Raumtemperatur, für die Pyrochlorstruktur auch mit Werten aus Masaki u.a. ([Mas05], S. 315)

		Masaki u.a.			Masaki u.a.
Stoff	$\delta$ [mm/s]	$\delta$ [mm/s]		$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]
E2-P	0,58(2)	$\approx 0,6$		-5,7(3)	$\approx -7,0$
EN-P	0,51(5)	$\approx 0,49$		-6,5(8)	$\approx -6,1$
E2-D	0,69(4)			-3,1(1,3)	
EN-D	0,65(7)			-4,9(1,7)	

In Tabelle 6.6 ist zu sehen, dass die  $\delta$  für E2-P und EN-P in etwa mit denen von Masaki u.a. übereinstimmen. Sie entsprechen der dort angenommenen empirischen Korrelation, die eine lineare Abnahme von  $\delta$  mit zunehmendem Verhältnis der mittleren Ionenradien  $r_A/r_B$  erwartet. Dabei bezeichnen  $A$  und  $B$  die unterschiedlichen Kationenpositionen in  $A_2B_2O_7$ .

Die  $\delta$  für die Defektfluoritstruktur nehmen bei zunehmenden  $r_A/r_B$  leicht ab.

Die  $\Delta E_Q$  für E2-P und EN-P weichen von denen von Masaki u.a. ab. Die hier gemessenen Werte entsprechen aber eher der dort angenommenen Korrelation. Auch bei  $\Delta E_Q$  wird eine lineare Abnahme, d.h. betragsmäßige Zunahme, mit zunehmenden  $r_A/r_B$  erwartet.

Auch in der Defektfluoritstruktur ist  $\Delta E_Q$  für  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  betragsmäßig eher größer als  $\Delta E_Q$  von  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

### 6.3.5 Goldanskii-Karyagin-Effekt in $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in Pyrochlorstruktur

Zum Nachweis des Goldanskii-Karyagin-Effekts (GK) wurde das 660 K Mößbauerspektrum von E2-P verwendet.

Es wurde eine Ausgleichsfunktion erstellt, für die die maximal mögliche Anisotropie des Lamb-Mößbauer-Faktors angenommen wurde. Dazu wurde die bisherige Ausgleichsfunktion (Gl. 3.1, S. 12) dahingehend abgeändert, dass das Verhältnis der Linienintensitäten sich gemäß Gleichung 2.6 (S. 7) ändert. (Oder anschaulich: In Abbildung 3.2 auf Seite 12 werden nur die roten Linien um 33% verkürzt.) Diese Funktion wurde mit der für diese Messreihe ermittelten festen Halbwertsbreite von  $\Gamma = 2,75(5)$  mm/s und den freien Parametern  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  dem Untergrund und der Absorptionsfläche an das Spektrum angeglichen.

Es ergaben sich dabei für  $\delta$  und  $\Delta E_Q$

$$\delta_{GK} = 0,57(3) \text{ mm/s und für } \Delta E_{Q,GK} = -7,85(44) \text{ mm/s,}$$

$$\delta_{ohneGK} = 0,47(3) \text{ mm/s und } \Delta E_{Q,ohneGK} = -7,92(41) \text{ mm/s}$$

waren die entsprechenden Werte im Fall für isotropen Lamb-Mößbauer-Faktor.

Beide Ausgleichskurven sind in Abb. 6.8 dargestellt.

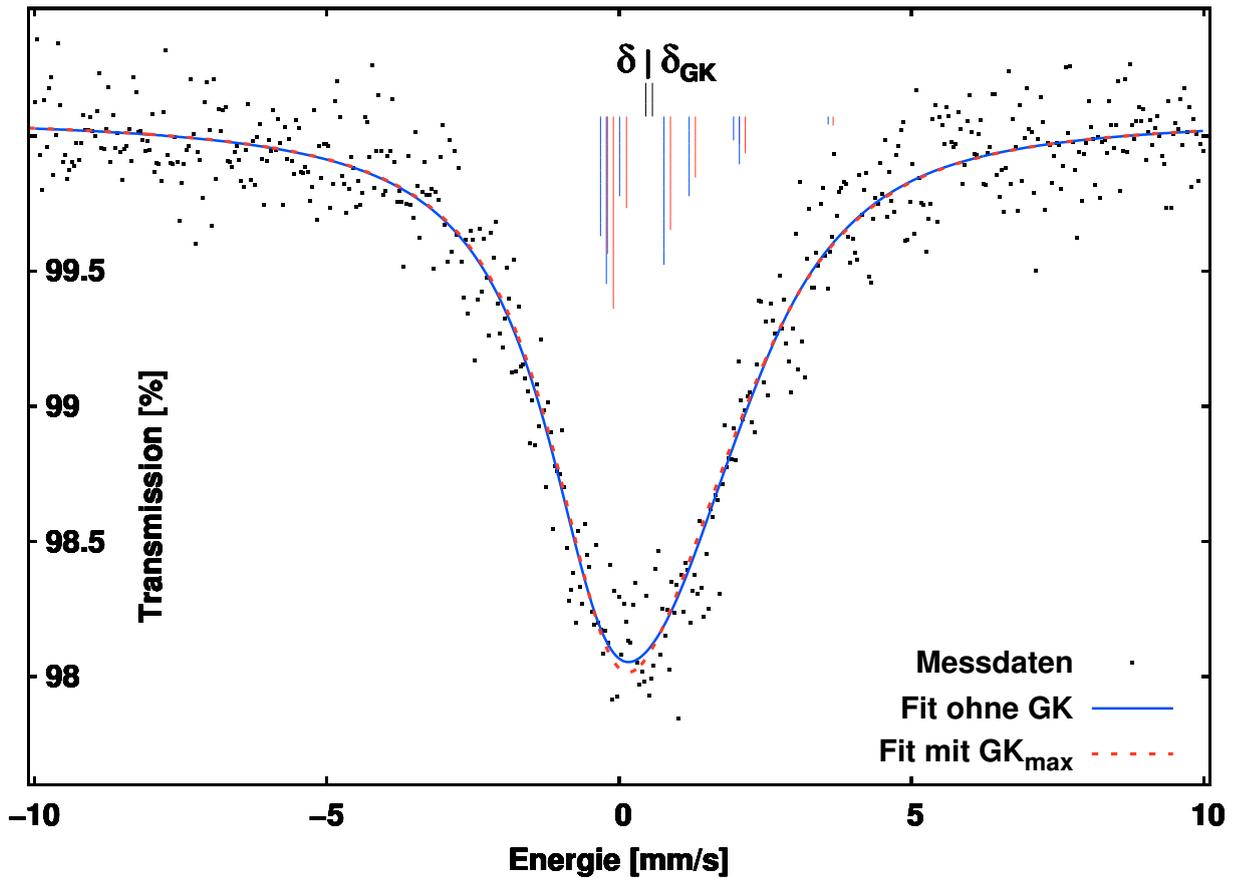


Abb. 6.8: Messung von  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bei 660 K und der Ausgleichkurve ohne Goldanskii-Karyagin-Effekt. Zusätzlich ist ein Ausgleichkurve für dieselbe Messung mit Goldanskii-Karyagin-Effekt (Verhältnis  $f_{LM,\perp}/f_{LM,\parallel} \rightarrow 0$ ) eingefügt. Die Übergangsenergien und ihre Intensitäten sind für beide Fälle als vertikale Linien dargestellt.

Wie Abb. 6.8 zeigt, ist über das aufgenommene Spektrum keine Aussage über das Auftreten des Goldanskii-Karyagin-Effekts möglich. Das Verhältnis von Halbwertsbreite zum Abstand der Absorptionslinien, die über die Quadrupolaufspaltung skaliert werden, ist in E2-P zu groß, um die beiden möglichen Kurven zu unterscheiden. Im Gegensatz zu  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist in diesem Fall  $\Delta E_Q$  zu gering ( $\Delta E_Q$  für  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  beträgt  $-16,9$  mm/s ([Chi78], S. 2033)), um eine signifikante statistische Aussage zu treffen.

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Europiumzirkonate in Pyrochlor- und Defektfluoritstruktur mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie untersucht.

Dabei wurde zunächst im Zuge einer Softwareharmonisierung ein Computerprogramm zur Kalibration des Spektrometers und zur Aufbereitung der Messdaten fertiggestellt, welches bei der Anfangsauswertung der Messdaten zuverlässig zu gebrauchen war.

Ebenfalls wurde ein Verdampferkryostat wieder in Betrieb genommen, auf dem dann ein Teil der temperaturabhängigen Messungen durchgeführt wurde.

Die ermittelten Parameter der vier untersuchten Europiumzirkonate stimmen mit bereits bekannten Literaturwerten überein und ergänzen diese hinsichtlich des Verhaltens stöchiometrisch gleicher, aber strukturell abweichender Proben.

Es wurden temperaturabhängige Messungen mit zwei Stoffen, in jeweils in beiden Strukturen vorlagen, vorgenommen.

Für die Debye-Temperaturen ergab sich im Vergleich der beiden Stoffen ein gegensätzliches Verhalten in Bezug zur Struktur, für einen Stoff auch ein deutlicher Unterschied.

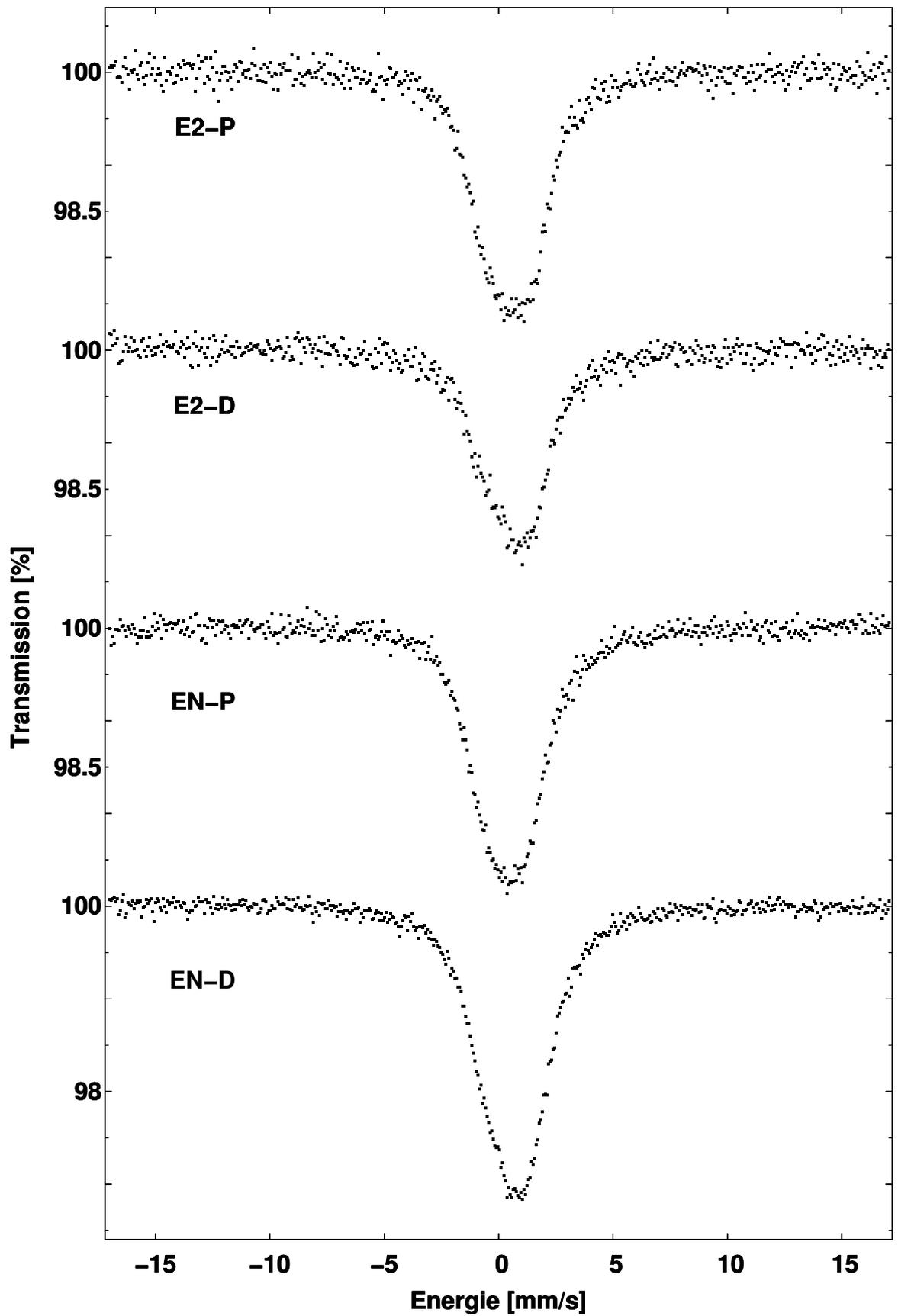
Die Isomeriewerschiebung zeigte ein erwartbares temperaturabhängiges Verhalten und die strukturellen Unterschiede waren ähnlich und deckten sich mit allgemeinen Beobachtungen.

Die hyperfeine Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  wich bei Raumtemperatur für die beiden Pyrochlorproben von den Vergleichswerten von Masaki u.a. [Mas05] ab, bestätigte aber deren Hypothese. In beiden Strukturen waren die  $\Delta E_Q$  bei den hier durchgeführten Messungen für eine Probe größer.

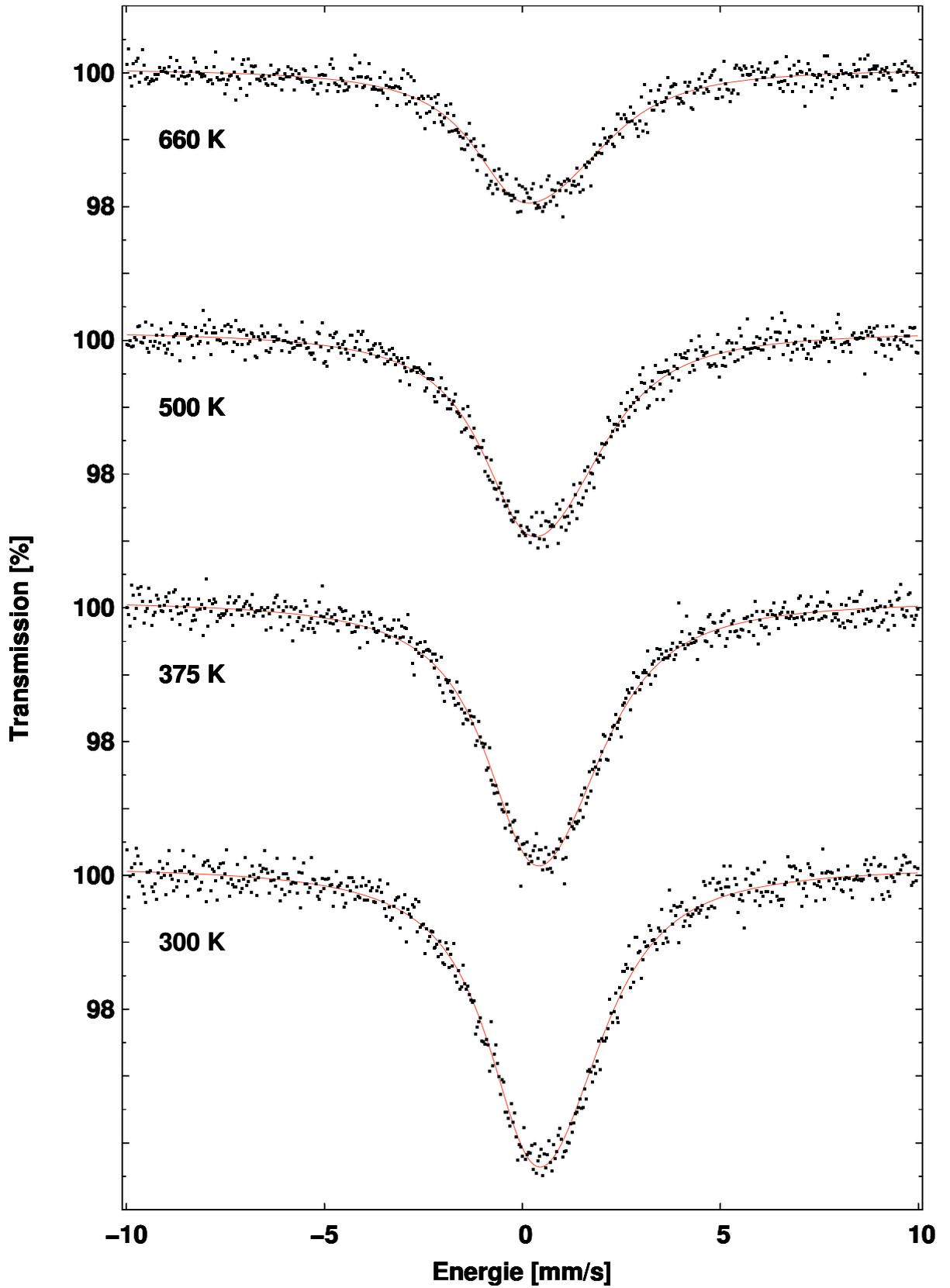
Es wurde gezeigt, dass der Goldanskii-Karyagin-Effekt aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Halbwertsbreite zum Linienabstand bei einer Hochtemperaturmessung von Europiumzirkonat in Pyrochlorstruktur weder verifizierbar noch falsifizierbar war.

## 8 Anhang: Messergebnisse und Ausgleichskurven

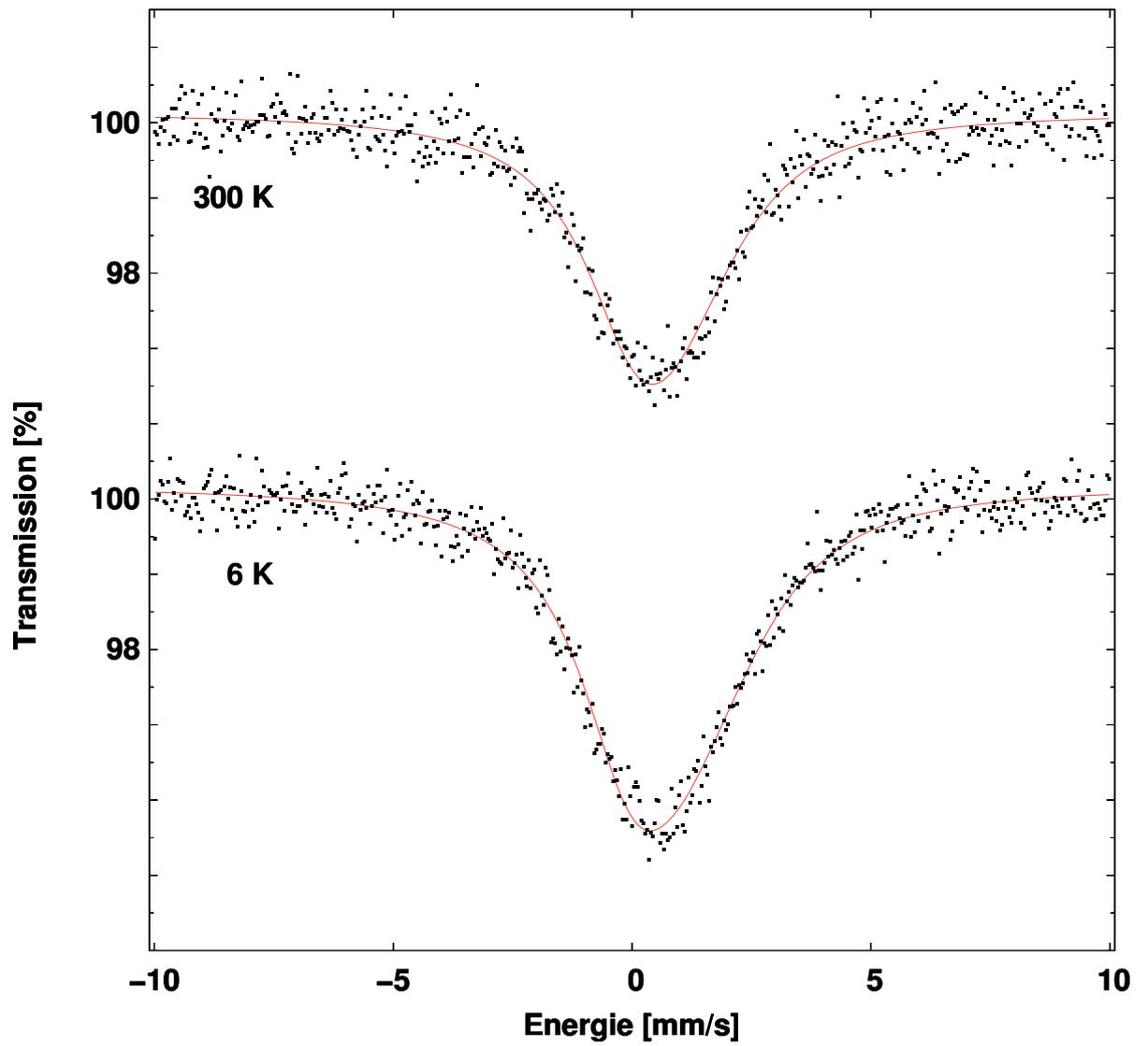
1. Messungen der vier Proben mit  $v_{max} = \pm 17,1$  mm/s zur Demonstration der Phasenreinheit (Seite 34)
2.  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur bei 660 K, 500 K, 375 K, 300 K (Seite 35)
3.  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur bei 300 K (Referenzmessung), 6 K (Seite 36)
4.  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur bei 300 K, 180 K, 80 K (Seite 37)
5.  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur bei 300 K, 180 K, 90 K (Seite 38)
6.  $\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur bei 295 K, 180 K, 80 K (Seite 39)



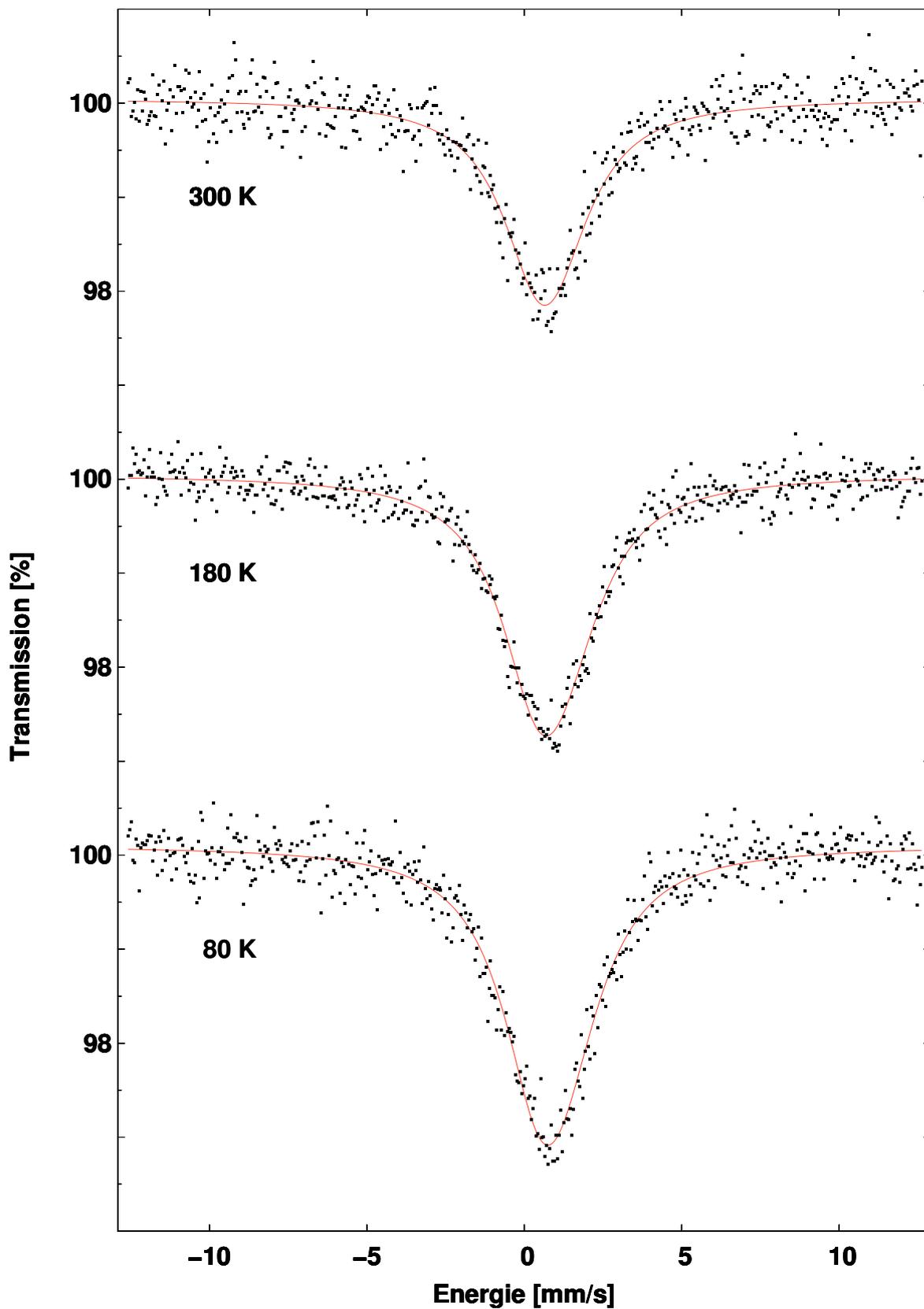
Messungen mit großer Geschwindigkeit ("Phasenreinheit")



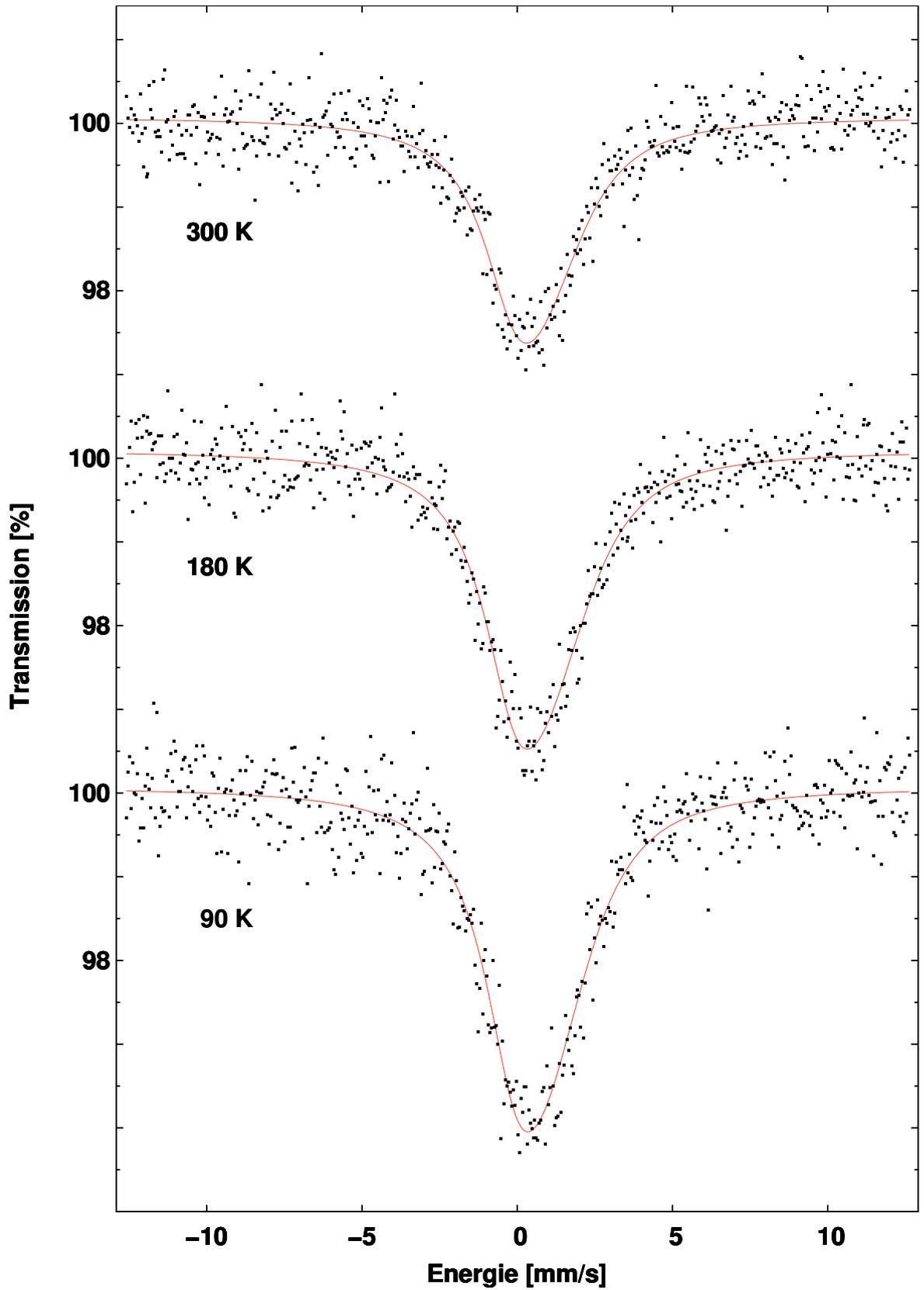
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur



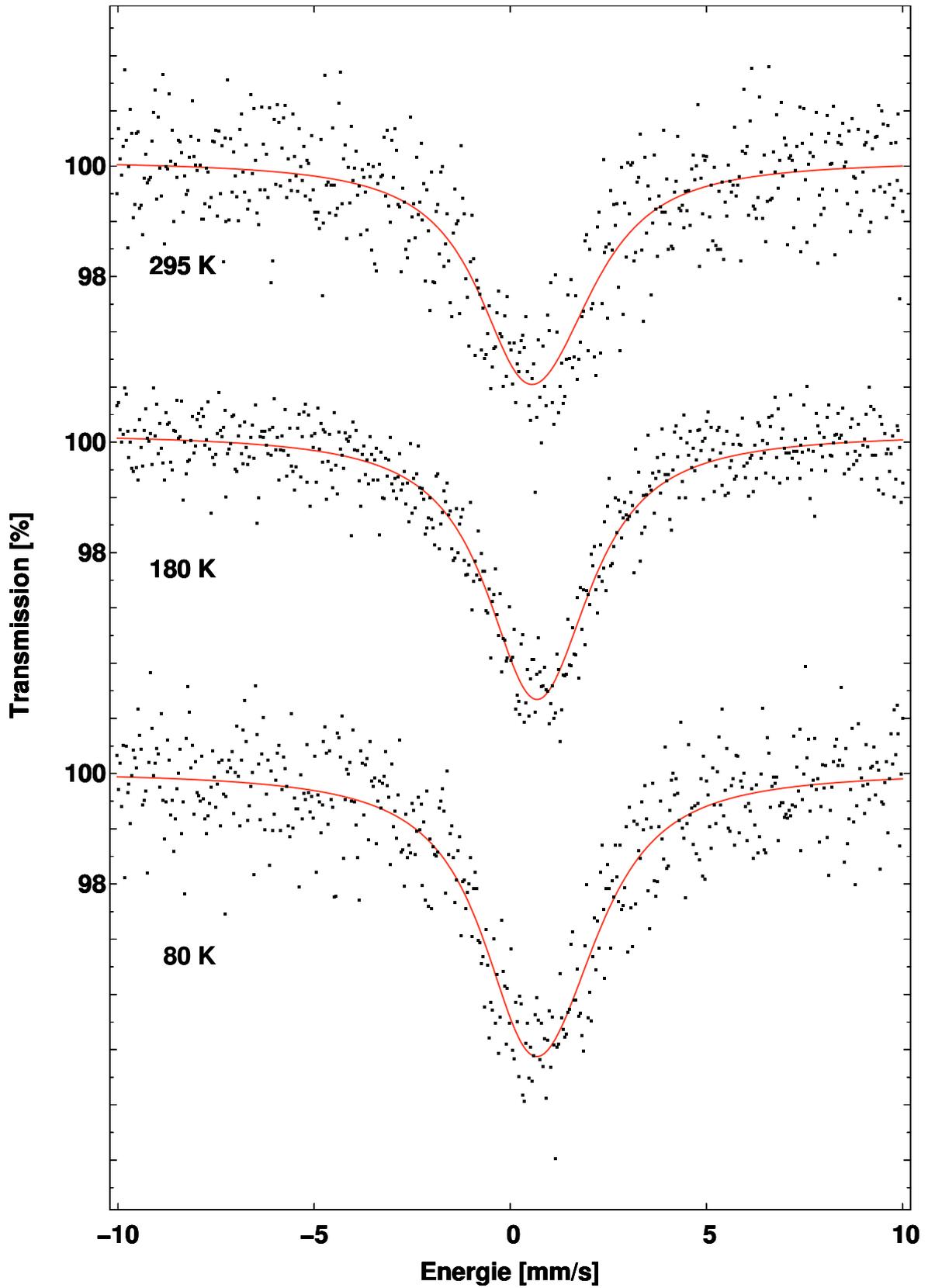
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur



$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoritstruktur



$\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Pyrochlorstruktur



$\text{EuNdZr}_2\text{O}_7$  in Defektfluoridstruktur

# Literaturverzeichnis

- [Bar80] Danila Barb. *Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie*. Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [Che07] Yi-Long Chen, De-Ping Yang. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- [Che09] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo. Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Journal of Alloys and Compounds 480*, pages 843–848, 2009.
- [Chi78] C.L. Chien, A.W. Sleight. Mössbauer effect studies of europium pyrochlores. *Physical Review B*, Vol. 18. 5:Seiten 2031–2038, 1978.
- [Ewi04] R. C. Ewing, W. J. Weber, J. Lian. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and 'minor' actinides. *Journal of Applied Physics*, Volume 95, Issue 11, 2004.
- [Fen11] J. Feng, B. Xiao, C.L. Wan, Z.X. Qu, Z.C. Huang, J.C. Chen, R. Zhou, W. Pan. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  and  $\text{Gd}$ ) pyrochlore. *Acta Materialia 59*, pages 1742–1760, 2011.
- [Fin13] persönliche Mitteilung von Sarah Finkeldei. S. Finkeldei ist die Mitarbeiterin am Forschungszentrum Jülich im Institut für Energie- und Klimaforschung, die die Proben hergestellt hat. 2013.
- [Gra89] F. Grandjean, G.J. Long. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, volume 3. Plenum Press, New York, 1989.
- [GSL] GSL GNU Scientific Library. Copyright © 2009 free software foundation, inc. [http://www.gnu.org/software/gsl/manual/html\\_node/Nonlinear-Least\\_002dSquares-Fitting.html](http://www.gnu.org/software/gsl/manual/html_node/Nonlinear-Least_002dSquares-Fitting.html), Updated: Date: 2013/06/04 18:19:37 , Zugriff am 26.06.2013.
- [Gör74] E. Görlich, H.U. Hryniewicz, R. Kmiec, K. Latka. The Mössbauer Effect in  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  at Low Temperatures. *physica status solidi (b)*, Volume 64, Issue 2:K147–K151, 1974.
- [Güt11] P. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.

- [Klo13] persönliche Mitteilung von Benedikt Klobes. Forschungszentrum Jülich JCNS-2 und PGI-4. 2013.
- [Leh02] Henry Lehmann. Entwicklung neuer Wärmedämmschichten für thermisch hochbelastete Komponenten in Gasturbinen. *Berichte des Forschungszentrums Jülich : 4042*, Dissertation, 2002.
- [Mas02] N.M. Masaki, H. Ootobe, A.Nakamura, D. Harada, K. Ito, Y. Sasaki, Y. Hinatsu.  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer Spectroscopic Study on the  $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-x}$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ ) (M=Th, U). *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, supplement 3*, pages 217–220, 2002.
- [Mas05] N.M. Masaki, A. Nakamura, F. Furuuchi, Y. Hinatsu.  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the  $\text{Eu}_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$  and  $\text{LnEuZr}_2\text{O}_7$  (Ln=lanthanide) systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids 66*, pages 312–317, 2005.
- [MED] Mössbauer Effect Data Center MEDC.  $^{151}\text{eu}$  isotope properties. <http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources-isotopes/Resource-Eu.php>, Updated: July 2010, Zugriff am 26.06.2013.
- [Mös58] Rudolph L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191. *Zeitschrift für Physik*, Bd. 151:Seiten 124–143, 1958.
- [NDS09] Balraj Singh: NDS. Nuclear Data Sheets for A = 151. 2009. [www.elsevier.com/locate/nds](http://www.elsevier.com/locate/nds), Zugriff am 30.06.2013.
- [Röh04] Ralf Röhlsberger. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: Basic Principles, Methodology and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- [Sar12] M. P. Saradhi, S. V. Ushakova, A. Navrotsky. Fluorite-pyrochlore transformation in  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - direct calorimetric measurement of phase transition, formation and surface enthalpies. *RSC Advances*, Issue 8, 2012.
- [Sic07] K.E. Sickafus, R.Grimes, J.A. Valdezi, A.Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S.M. Corish, C.R. Stanek, B.P. Uberuaga. Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. *nature materials*, [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials), Vol. 6:Seiten 217–223, 2007.
- [Voy06] C.J. Voyer, D.H. Ryan. A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place. *Hyperfine Interactions*, Vol. 170. 1, 2006.