

**Anorganische nichtmetallische Festkörper  
ohne Translationssymmetrie untersucht mit der  
Methode der gestörten **gg** Winkelkorrelation**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Peter Friedsam**

aus Waldorf

Bonn 2000

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

1. Referent: PD. Dr. R. Vianden
2. Referent: Prof. Dr. M. Forker

Tag der Promotion:

## **Erklärung**

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt habe, daß ich keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall als Entlehnung kenntlich gemacht habe. Das gleiche gilt auch für die Darstellungen und Zeichnungen dieser Arbeit.

Bonn, den

# Inhaltsverzeichnis

<b>I.</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>II.</b>	<b>Amorphe und glasartige Zustände</b>	4
II.1	Klassische Vorstellung	4
II.2	Gläser	6
II.2.1	Der Begriff Glas	6
II.2.2	Struktur von Gläsern	8
II.2.3	Heutige Gastheorie	9
II.3	Glaskeramiken	10
<b>III.</b>	<b>Die Meßmethode der gestörten <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math> Winkelkorrelation</b>	11
III.1	Theorie der $\gamma$ - $\gamma$ Winkelkorrelation	11
III.1.1	Die ungestörte Winkelkorrelation	11
III.1.2	Die Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten	13
III.2	Der Aufbau der Meßapparatur	18
III.2.1	Der PAC-Meßofen	21
III.3	Die Sondenkerne $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) und $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ )	23
III.4	Einbau geeigneter Sonden in amorphe Meßkörper	26
III.4.1	Der chemische Einbau von Sonden	26
III.4.2	Ionenimplantation	27
III.4.3	Das Verfahren der Reaktoraktivierung	28
III.5	Die Datenanalyse	29
III.5.1	Die R-Wert Bildung	29
III.5.2	Anpassung an die theoretischen Störfunktionen	30
III.5.3	Anpassen der Störfunktionen an die Spektren	35
III.5.4	Die Fourieranalyse der Spektren	35
III.5.5	Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie	35
III.5.6	Die DSC-Methode	38
<b>IV.</b>	<b>Das Testsystem <math>\text{SiO}_2</math></b>	40
IV.1	Simulation von PAC-Spektren in amorphem $\text{SiO}_2$	40
IV.1.1	Das Punktladungsmodell	40
IV.1.2	Berechnung elektrischer Feldgradienten im Punktladungsmodell	41
IV.1.3	Elektrostatische Grundlagen	42
IV.1.4	Die untersuchten $\text{SiO}_2$ -Cluster	45
IV.1.5	Diskussion der Gittersummenrechnung	47
IV.2	Die experimentellen Ergebnisse in $\text{SiO}_2$	48
IV.2.1	Vergleichsuntersuchungen an amorphem bzw. kristallinen $\text{SiO}_2$	48
IV.2.1.1	Ergebnisse der Messungen an $\alpha$ -Kristoballit	49
IV.2.1.2	Diskussion der Messungen an $\alpha$ -Kristoballit	51
IV.2.1.3	Ergebnisse der Messung an amorphem Quarzglas	51
IV.2.1.4	Diskussion der Messung an amorphem Quarzglas	53
IV.2.1.5	Zusammenfassung der Vergleichsuntersuchung	53
IV.2.2	PAC-Messung mit implantierten $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) Sonden in Infrasil	54
IV.2.2.1	Ergebnisse der Messung von $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) Sonden in Infrasil	54
IV.2.2.2	Diskussion der Messung $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) in Infrasil	56

IV.2.3	Messungen mit der PAC-Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ in amorphem $\text{SiO}_2$ (Herasil SV)	57
IV.2.3.1	Ergebnisse der Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$	59
IV.2.3.2	Diskussion der Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$	60
IV.3	Zusammenfassung der Messungen und Berechnungen im Testsystem $\text{SiO}_2$	61
<b>V.</b>	<b>Untersuchungen in weiteren amorphen Systemen</b>	62
V.1	Die Systeme „ $\text{Si}_5\text{B}_3\text{N}_7$ “ und „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “	62
V.2	Die Systeme „Si-Al-O“ und „Ba-Si-O“	64
V.3	Ergebnisse der mit implantierten Sonden durchgeführten Messungen	67
V.3.1	Ergebnisse und Diskussion des System „ $\text{Si}_5\text{B}_3\text{N}_7$ “	67
V.3.2	Ergebnisse und Diskussion des Systems „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “	68
V.3.3	Ergebnisse und Diskussion der $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ -Messung im System „Si-Al-O“	69
V.3.4	Ergebnisse und Diskussion der $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Messung im System „Si-Al-O“	71
V.3.5	Ergebnisse und Diskussion der Messung im System „Ba-Si-O“	72
V.4	Zusammenfassung der PAC-Messungen mit implantierten Sonden	73
<b>VI.</b>	<b>Messungen an Hafnium dotierten Mullitprecursoren</b>	75
VI.1	Die Probenherstellung	75
VI.2	Die Röntgendiffraktometriespektren	78
VI.3	Pac-Untersuchungen der Hf dotierten Mullitprecursoren	80
VI.3.1	Der Mullitprecursor (a) Mu0495	80
VI.3.1.1	Ergebnisse der Messung von Probe (a) Mu0495	80
VI.3.1.2	Diskussion der Messungen von Probe (a) Mu0495	82
VI.3.2	Der Mullitprecursor (b) Mu10	82
VI.3.2.1	Ergebnisse der Messungen von Probe (b) Mu10	83
VI.3.2.2	Diskussion der Messungen von Probe (b) Mu10	85
VI.3.3	Der Mullitprecursor (c) Mu05	85
VI.3.3.1	Ergebnisse der Messungen von Probe (c) Mu05	86
VI.3.3.2	Diskussion der Messungen von Probe (c) Mu05	87
VI.4	Diskussion der Mullitprecursor Messungen	88
<b>VII.</b>	<b>Messungen im System Zr-Ba-Hf-F</b>	89
VII.1	Das Probenmaterial	89
VII.2	Die gemessenen Spektren in System Zr-Ba-Hf-F	91
VII.2.1	Der amorphe Bereich	92
VII.2.2	Das Einsetzen der Kristallisation	93
VII.2.3	Umwandlungen im Kristallinen	95
VII.2.4	Die Messungen bei Raumtemperatur	98
VII.3	Der Vergleich mit der Röntgendiffraktometrie	100
VII.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	101
<b>VIII.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	104
	<b>Literaturverzeichnis</b>	109

## I. Einleitung

Festkörper ohne translationssymmetrische Ordnung (Translationsymmetrie: symmetrische Anordnung der Atome bezüglich der Raumrichtungen), im allgemeinen als amorphe Festkörper bezeichnet, sind von hohem Interesse für industrielle Anwendungen. Die herausragenden Eigenschaften dieser Werkstoffe vor allem bei höheren Temperaturen, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit, höhere Bruchfestigkeit und Stabilität gegenüber vergleichbaren kristallinen Materialien (vergl. z.B. [BALD 97]) lassen ein breites Anwendungspotential erkennen. Vor allem in Bereichen, bei denen Werkstoffe unter sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden, kommen solche Hochtemperaturkeramiken zum Einsatz (z.B. Flugzeugturbinen). Insbesondere finden große Forschungsanstrengungen zur Optimierung und Verbesserung der technischen Eigenschaften solcher Materialien statt.

Zu den Festkörpern ohne Translationssymmetrie rechnet man, neben den meisten keramischen Werkstoffen, auch den großen Bereich der Gläser. Hier liegt der aktuelle Forschungsschwerpunkt unter anderem bei der Verbesserung der optischen Eigenschaften solcher Gläser zum Einsatzes in der Glasfaserindustrie.

Obwohl eine erste Strukturforschung an Gläsern und Keramiken schon seit Anfang dieses Jahrhunderts existiert [GOLD 26], ist der heutige Kenntnisstand über den molekularen Aufbau solcher Materialien noch sehr gering. Selbst das einfachste, vielfach untersuchte System  $\text{SiO}_2$  ist bisher noch völlig unzureichend hinsichtlich seiner Struktur verstanden. Ziel der heutigen Forschung ist es, durch den gezielten Einsatz möglichst vieler lokaler und integraler Sonden und dem Vergleich mit berechneten Strukturmodellen, die Glasstruktur soweit wie möglich zu ermitteln, zu beschreiben und zu verstehen. Damit man das Verhalten und die Eigenschaften solcher Materialien vorhersagen, bzw. verbessern kann, bedarf es des Verständnisses des Aufbaus bis in den molekularen und atomaren Bereich hinein.

Im Gegensatz zum kristallinen Festkörper, bei dem die Symmetrie eindeutig definiert ist und sich mit der Kenntnis der Einheitszelle die Gitterstruktur vollständig erschließt, z.B. in Metallen oder Halbleitern (abgesehen von Gitterdefekten), gibt es bei einem amorphen Festkörper keine solche Translationssymmetrie, d.h. einen regelmäßigen, sich ständig wiederholenden Struktur Aufbau bezüglich der Raumkoordinaten. Im allgemeinen verwendet man für einen solchen Festkörperaufbau den Begriff „amorph“ (griech.: gestaltlos). Ob ein Stoff als amorph anzusehen ist, leitet sich von der Untersuchungsmethode, im allgemeinen der Röntgendiffraktometrie her ab und bedeutet, daß im Röntgendiffraktometriesspektrum einer solchen Probe keine eindeutigen, definierten Reflexe mehr auftreten (Vergl. Kap III.5.5). Aufgrund der spektralen Auflösung dieser Messmethode ist man damit jedoch nur in der Lage nachzuweisen, daß innerhalb eines auf diese Weise untersuchten Festkörpers keine Kristallite (kristalline Anteile) mit einem Durchmesser größer als ca.  $100\text{\AA}$  existieren. Sollte es unterhalb dieser Grenze kleine, eindeutige Unterstrukturen geben (z.B. Cluster von Atomen), aus denen sich solche Festkörper eventuell aufbauen, so sind diese zu klein, um mit der Röntgendiffraktometriemethode aufgelöst werden zu können. Um die Frage zu klären, ob es solche wiederkehrenden Unterstrukturen gibt, d.h. ob amorphe Festkörper durch eindeutige Umgebungen im atomaren Bereich klassifiziert werden können, bedarf es einer wesentlich besseren Auflösung. Daher benö-

tigt man Untersuchungsmethoden, mit denen man in der Lage ist die Anordnung der Atome untereinander zu bestimmen.

Aus diesem Grund wurde der SFB 408 (Sonder-Forschungs-Bereich) der DFG (Deutsche-Forschungs-Gemeinschaft) ins Leben gerufen, mit dem Ziel, Strukturmodelle für Festkörpern ohne Translationssymmetrie (amorphe Festkörper) zu entwickeln. Damit sollten in Zukunft die technischen Anwendungsmöglichkeiten solcher Materialien verbessert und eventuell auch die Eigenschaften äquivalenter Systeme vorhergesagt werden können. Man versucht, durch die einzelnen Teilbereiche des SFB 408 wie Präparation (Teilbereich A), Analyse (Teilbereich B) und schließlich Modellierung (Teilbereich C) den komplexen Aufbau solcher amorpher Materialien physikalisch sichtbar zu machen, um dem Endziel, der Vorhersage von physikalischen und chemischen Eigenschaften, bzw. deren Verbesserung und Optimierung, näher zu kommen.

Da bisher noch keine eindeutige Vorstellung einer amorphen Struktur existiert, ist es wichtig, geeignete Basissysteme zu finden, die gute Ansätze zur Strukturuntersuchung liefern (vergl. Kap IV). Die nächsten Nachbarn, d.h. die erste Koordinationsschale kann meist noch (analog zur kristallinen Umgebung) mit geeigneten experimentellen Methoden ermittelt, bzw. verstanden werden. So ist z.B. im amorphen, wie auch im kristallinen  $\text{SiO}_2$ , das Silizium in der ersten Nachbarschaft stets tetraedisch von Sauerstoff umgeben. Unterschiede treten erst in den höheren Koordinationssphären auf, d.h. in der Art der Verknüpfungen dieser Grundbausteine (Sauerstofftetraeder) miteinander. Insbesondere sind in amorphen Festkörpern Unterschiede bezüglich der Winkel zwischen diesen atomaren Anordnungen, gegenüber dem kristallinen Aufbau, zu erwarten. Diese Verschiedenheiten in der weitergehenden Umgebungsstruktur führen dazu, daß ein Material keine translationssymmetrische Struktur (kristallin) mehr aufweist und somit als amorph (röntgenamorph) anzusehen ist. Will man die genaue Anordnung der Atome, die weiter voneinander entfernt liegenden, erkennen, so bedarf es des Zusammenspiels einer Vielzahl physikalischer und chemischer Meßmethoden.

Um die theoretisch erstellten Strukturmodelle überprüfen zu können, benötigt man experimentelle Untersuchungsmethoden, die in der Lage sind, auch langreichweitigere Wechselwirkungen von Atome in der Struktur zu detektieren. Nur damit lassen sich Änderungen in den höheren Koordinationsschalen gegenüber kristallinen Strukturen feststellen. Die so gewonnenen experimentellen Ergebnisse können anschließend zur Verbesserung (Optimierung) der theoretischen Strukturmodelle herangezogen werden, um dann schließlich in einem iterativen Prozeß zu einem Modell für die untersuchte amorphe Struktur eines solchen Festkörpers zu gelangen.

Das Teilprojekt B setzt die unterschiedlichsten Untersuchungsverfahren zur Analyse der, hauptsächlich in A hergestellten, amorphen Festkörper ein. Die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden wie z.B. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) liefern in erster Linie Informationen über die radiale Verteilung der Nachbaratome um ein Aufatom. Aus solchen radialen Verteilungsfunktionen lassen sich aber nur sehr schwer Informationen über die räumliche Anordnung der umgebenden Atome gewinnen; speziell bei Festkörpern, die aus mehreren Komponenten bestehen. Daher sollen Hyperfeinwechselwirkungsmethoden wie Mößbauerspektroskopie und insbesondere die gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation helfen, solche fehlenden Informationen zu gewinnen. Diese Meßmethoden sind aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Störungen in der Umgebung eingebrachter Sonden in der Lage, auch kleinste Struktu-



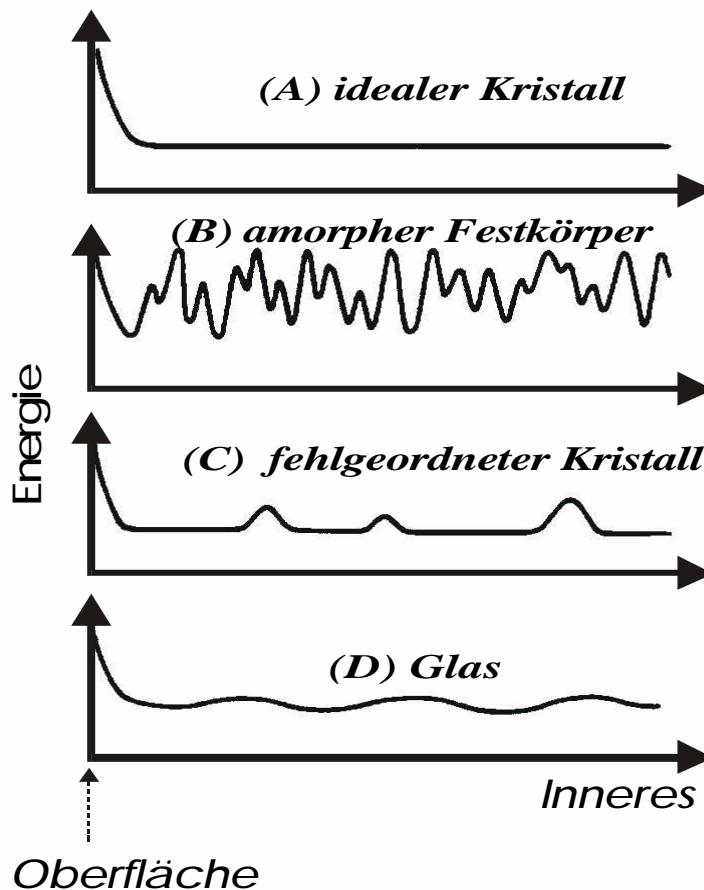
rumwandlungen zu detektieren. Aus den erhaltenen Ergebnissen können Rückschlüsse über Art (Größe, Ladung) der Nachbaratome der Sonden, bzw. Abstände zwischen der Atomen und deren Anordnung untereinander (Winkel) gezogen werden (vergl. Kap. III). Solche Verfahren können somit helfen, die radialen Untersuchungsmethoden zu unterstützen.

Der vorliegenden Arbeit liegen erste, mit der Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation erhaltenen Untersuchungsergebnisse an anorganischen nichtmetallischen amorphen Festkörpern zugrunde. Sie zeigen, wie die Methode erfolgreich zum Studium bei Phasenübergängen von amorpher- zu kristalliner Umgebungsstruktur eingesetzt werden kann und welche stofflichen amorphen Systeme sich besonders gut für Strukturuntersuchungen eignen.

## II. Amorphe und glasartige Zustände

### II.1. Klassische Vorstellung

In der Literatur findet sich keine einheitliche Definition für den amorphen und glasartigen Zustand. Üblicherweise wird Glas als ein Festkörper, der eine Nahordnung, aber keine Fernordnung besitzt, definiert (z.B. [HOLL 95]). Unter einem amorphen Festkörper versteht man im allgemeinen einen Zustand, bei dem die Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind [RÖMP 95]. In früherer Literatur (siehe z.B. [SALM 82]) wird häufig noch zwischen Glas und amorphem Festkörpern unterschieden. Nach dieser Definition haben glasierte Festkörper bei vorhandener Nahordnung und geringer Oberfläche eine im Vergleich zum Kristall etwas höhere innere Energie. Amorphe Festkörper hingegen besitzen einen noch höheren Energieinhalt, was entweder durch eine große Oberfläche bei vorhandener Nahordnung oder durch eine gestörte Nahordnung bei geringer Oberfläche bedingt ist. Man kann sich anhand von Energieprofilen, wie in Abbildung II.1 dargestellt, die möglichen Zustände veranschaulichen.

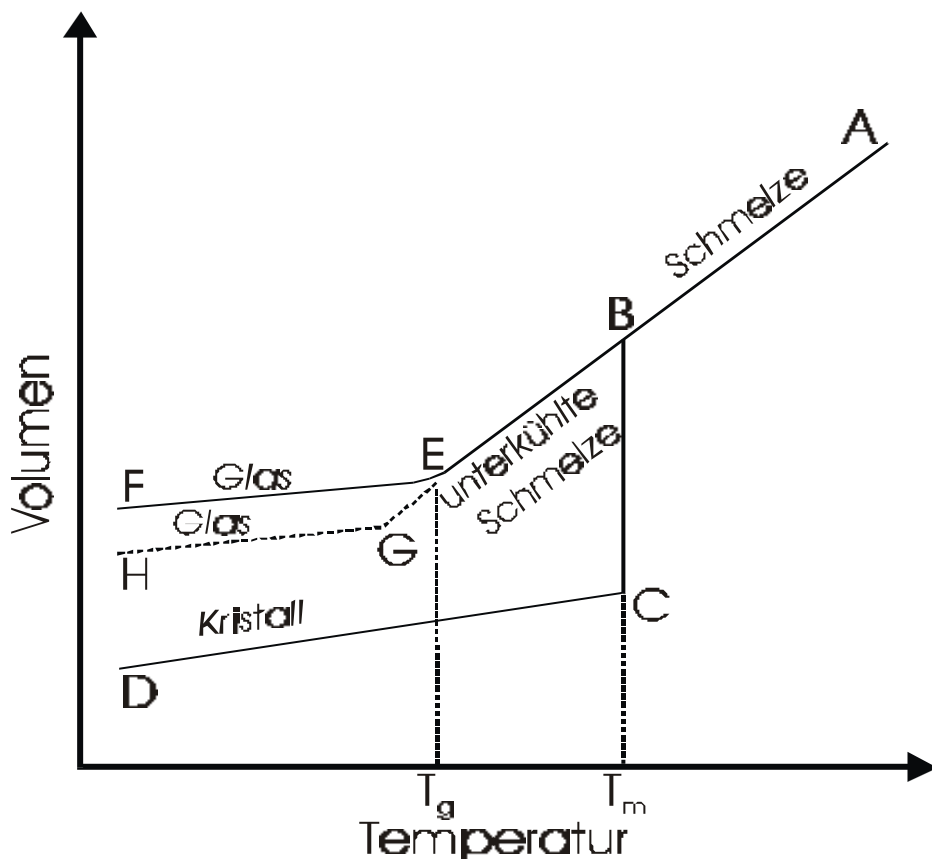


**Abb. II.1:** Energieprofile von Festkörpern [SALM 82]

Beim einem idealen Kristall (A) ist lediglich die Oberflächenenergie gegenüber der Energie im Inneren des Kristalls erhöht, welche konstant ist. Bei einem fehlgeordneten Kristall (C) zeigt

sich aufgrund seiner Fehlstellen eine peakförmige Abweichungen vom ansonsten konstanten Energieprofil. Beim Glas (D) schwankt der Energieverlauf geringfügig um einen Basiswert. Im Vergleich dazu zeigt ein amorpher Festkörper (B) ein völlig ungeordnetes Energieprofil. Die exakte Trennung zwischen Glas und amorphem Festkörper wird jedoch vielfach für willkürlich erachtet. In neueren Untersuchungen [ELLI 92] werden deshalb auch die Begriffe Glas und amorph zunehmend synonym verwendet.

Eine weitere thermodynamische Bestimmung der Begriffe Glas und amorph, leitet sich aus der Tatsache ab, daß Gläser bisher meist aus Schmelzen hergestellt werden. Bei geeigneten Ausgangssubstanzen und unter der Einhaltung bestimmter Bedingungen, wie der Vermeidung des Einsetzens von Kristallisation (z.B. durch rasches Abkühlen), entsteht aus der Schmelze eine unterkühlte, eingefrorene Flüssigkeit, also ein Glas. Dies läßt sich anhand der folgenden Abbildung II.2 [WEST 89] verdeutlichen.



**Abb. II.2:** Spezifisches Volumen gegen die Temperatur bei flüssiger Schmelze, Glasern und Kristall

Aufgetragen wurde das spezifische Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur. Einen ähnlichen Verlauf würde man aber auch erkennen, wenn man andere thermodynamische Größen wie z.B. Entropie oder Molwärme in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Im Abschnitt A/B ist die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht (flüssiger Zustand). Bei den meisten Stoffen findet nun beim Schmelzpunkt  $T_m$ , d. h. im Bereich B/C, ein sprunghafter Übergang in den festen, kristallinen Zustand statt. Gewöhnlich ist dies mit einer Verkleinerung des Volumens (Volumenkontraktion) verbunden. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur bewegt man sich entlang der Geraden C/D, deren Steigung geringer ist, als die der Geraden A/B. Dies kommt daher, daß Festkörper eine geringere Kompressibilität als Flüssigkeiten

haben. Der Kristall selbst befindet sich dann wieder im thermodynamischen Gleichgewicht. Allerdings gibt es auch Schmelzen, die bei Erreichen des Schmelzpunktes  $T_m$  nicht sofort kristallisieren, sondern sich unterkühlen lassen. Das bedeutet anschaulich, daß sich die Kurve der Schmelze zu tieferen Temperaturen hin verlängert (Bereich B/E bzw. B/G). An dieser Stelle befindet sich die Schmelze in einem internen thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. bei jeder Temperatur wird von allen möglichen Energiezuständen in der Schmelze der energieärmste angenommen. Jeder dieser Zustände ist metastabil bezüglich des kristallinen Zustandes. Wenn die Unterkühlung zunimmt, steigt damit gleichzeitig auch die Viskosität der Schmelze stark an. Diese erreicht schließlich bei der Glastransformationstemperatur  $T_g$  einen so hohen Wert, daß sich aufgrund der geringen Beweglichkeit der Teilchen kein Gleichgewicht mehr einstellen kann. Bei Erreichen der Temperatur  $T_g$  wird der Zustand der Struktur zu tiefen Temperaturen hin eingefroren. Erst wenn der Bereich E/F bzw. G/H erreicht ist, spricht man von einem Glas als Zustand des Festkörpers.

Bei dieser Glastransformationstemperatur  $T_g$  handelt es sich aber nicht um eine Konstante, sondern um eine Funktion der Abkühlraten. Bei langsamer Abkühlung steht den Teilchen mehr Zeit zur Verfügung, das interne Gleichgewicht in der Schmelze anzunehmen;  $T_g$  wird somit erniedrigt. Die Übergang läßt sich jedoch nicht zu beliebig kleinen Werten verschieben. Er kann lediglich nur der sogenannten idealen Glastransformationstemperatur angenähert werden. Für genauere Ausführung dazu sei z.B. auf [SCHO 88, VOGÉ 92] verwiesen.

## II.2. Gläser

Glas ist ein uralter Werkstoff, der in einer primitivem Form bereits im fünften Jahrtausend vor Christus bekannt war. Die ersten echten Gläser wurden um 3400 v. Chr. im alten Ägypten hergestellt; die Glasfabrikation im großen Stil begann dort etwa um 1370 v. Chr. Als Ausgangsmaterial diente dabei Quarzsand, der zusammen mit Soda zu Glas verschmolzen wurde. Das älteste heute bekannte Glasrezept stammt etwa aus dem siebten Jahrhundert v. Chr.

### II.2.1. Der Begriff Glas

In der Literatur findet man keine einheitliche Definition für den Begriff "Glas". Aufgrund der historische Entwicklung des Herstellungsprozesses definiert man Glas üblicherweise als ein anorganisches Schmelzprodukt, daß beim Abkühlen erstarrt ohne merklich zu kristallisieren. Diese Definition ist allerdings einschränkend, da sie nur für anorganische Materialien gilt, obwohl inzwischen auch viele organische Gläser bekannt sind und die Definition den Herstellungsprozeß enthält. Auf der ständigen Suche nach neuen, besseren Materialien haben Chemiker neben diesem klassischen Herstellungsverfahren auch viele andere Techniken zur Synthese von nicht-kristallinen Stoffen entwickelt. Dazu zählt u.a. auch der Sol-Gel-Prozeß, der aufgrund der einfachen präparativen Umsetzung und der gemilderten Reaktionsbedingung für technische Anwendungen eine echte Alternative zum klassischen Schmelzprozeß darstellt (vergl. Kap VI.1, bzw. [TAAK 99]). Für die hauptsächlich untersuchten Oxidgläser ist diese althergebrachte Definition aber nach wie vor gültig. Die thermodynamische Definition betrachtet Glas als eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit. Im allgemeinen wird Glas als nicht-kristalliner

Festkörper definiert. Diese Definition umfaßt die gesamte Stoffbreite und auch alle möglichen Synthesarten.

Obwohl die moderne Glasstrukturforschung schon zu Anfang 20 des Jahrhunderts einsetzt, ist unser heutiger Kenntnisstand über die Struktur von Gläsern immer noch vergleichsweise unvollständig. Selbst für das einfache System  $\text{SiO}_2$  (Quarzglas) fehlt ein allgemein anerkanntes Strukturmodell. Das Hauptziel moderner Glasstrukturforschung ist daher, durch den gleichzeitigen Einsatz möglichst vieler lokaler und integraler Sonden, in Kombination mit berechneten Strukturmodellen, die Glasstruktur soweit wie möglich zu ermitteln, zu beschreiben und zu verstehen. Dabei stellt Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) sowohl für die Anwendungstechniken als auch für die Grundlagenforschung das wichtigste Glas dar. Die gezielte Entwicklung neuer Gläser bildet einen wichtigen Schritt auf dem Weg zu einem tiefergehenden Verständnis der Glasstruktur. Erste Ansätze ein Strukturmodell für  $\text{SiO}_2$  zu entwickeln gab es schon seit den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts. So wurde versucht, ähnliche Systeme zu finden, die einfacher in der Herstellung, d.h. bei niedrigeren Schmelzpunkten als  $\text{SiO}_2$  ( $T_s = \text{ca. } 1350^\circ\text{C}$ ) aufgeschmolzen werden konnten. Mit Hilfe einfacher Prinzipien der Kristallchemie gelang es Goldschmidt [GOLD 26] solche Systeme zu postulieren. Aus seiner grundlegenden Arbeit zur Glaschemie stammt der Begriff "Modellglas".  $\text{BeF}_2$  stellt ein solches "Modellglas" dar, das aufgrund vergleichbarer Atomradienverhältnisse wie bei  $\text{SiO}_2$  ähnlich gute Glaseigenschaften zeigt, aber aufgrund der um den Faktor 0,25 geringeren Bindungskräfte und des daraus resultierenden niedrigeren Schmelzpunktes ( $T_s = \text{ca. } 552^\circ\text{C}$  [HOLL 95]) für Glasstrukturuntersuchung besser geeignet sein sollte.  $\text{BeF}_2$  kann als ein abgeschwächtes Modell für Quarzglas angesehen werden, das dessen Struktur gewissermaßen maßstabsgerecht verkleinert widerspiegelt [WARR 34]. Auch Modellgläser, die die  $\text{SiO}_2$ -Struktur sozusagen vergrößern, wurden postuliert (z.B. Bornitrid BN, Siliziumcarbid SiC). Hier sind die Bindungskräfte der Atome gegenüber  $\text{SiO}_2$  wesentlich stärker. Goldschmidt unterschied die bereits bekannten und die theoretische möglichen Gläser nach Stärke der Bindungskräfte zum Anion und teilte sie in die folgenden Gruppen ein [GOLD 26]:

1. monovalente Gläser (Fluoridgläser)
2. divalente Gläser (Silicat-, Borat-, Phosphat-, Arsenat-, Sulfidgläser usw.)
3. trivalente Gläser (Nitridgläser)
4. tetravalente Gläser (Carbidgläser)

Aufgrund der stärkeren chemischen Bindungskräfte sollten daher insbesondere nitridische- oder carbidische-Gläser bessere optischen Eigenschaften und eine größere Härte als Quarzgläser aufweisen [VOGE 92], was inzwischen weitgehend bestätigt werden konnte.

Bei den meisten Untersuchungen standen bisher die makroskopischen Eigenschaften der Gläser im Vordergrund. Insbesondere die Herstellung von Vielkomponenten Gläsern bietet wegen der geringen Schmelztemperaturen Vorteile für die Anwendungstechnik.

Solche Gläser sind relativ einfach herzustellen und ihre Eigenschaften können über die Variation der Zusammensetzung leicht beeinflußt werden. Eine systematische Strukturaufklärung kann bei diesen Gläsern jedoch aufgrund der Vielfalt der möglichen Effekte kaum erfolgen.

Hierfür sind einfachere Modellsysteme, die nur aus wenigen Komponenten bestehen, wesentlich besser geeignet. Bei diesen ist eine eindeutige Zuordnung von spektroskopischen Daten möglich und sie stellen geeignete Prototypen für theoretische Simulationen dar.

### II.2.2. Struktur von Gläsern

W. Zachariasen machte 1932 die ersten strukturellen Aussagen über den Glaszustand. In seiner Netzwerktheorie [ZACH 32], die von Waren [WARR 33] durch röntgenographische Untersuchungen untermauert wurde, postulierte er, daß ein glasbildendes System, welches aus einfachen Verbindungen wie z.B.  $B_2O_3$  oder  $BeF_2$  besteht, in der Lage ist, ein dreidimensionales Netzwerk ohne Fernordnung zu bilden. Es hat dabei den folgenden Regeln zu gehorchen:

1. Ein Anion ist höchstens mit zwei anderen Atomen verknüpft.
2. Die Koordinationszahl der anderen Atome ist klein.
3. Die Koordinationspolyeder, die von den Kationen um die anderen Atome herum gebildet werden, sind ecken-, aber nie kanten- oder flächenverknüpft.
4. Die Polyeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk.

Grundvoraussetzung dafür, das Glasbildung überhaupt einsetzen kann, ist Regel 4. Ein dreidimensionales Netzwerk ohne Fernordnung wird durch die Regeln 1 und 3 ermöglicht. Die Regel 2 ist verwandt mit Regel 1, da für eine gegebene Formel die Koordinationszahlen der verschiedenen Atome voneinander abhängig sind. Mit Hilfe dieser einfachen Regeln von Zachariasen lassen sich bereits viele typische Glaseigenschaften erklären. So kommt es z.B. durch die Bildung der ungeordneten dreidimensionalen Netzwerke beim Abkühlen von Glasmelzen zu einem starken Anstieg der Viskosität. Auch können damit (in gewissen Grenzen) Vorhersagen über die Glasbildungstendenz von Verbindungen gemacht werden. Beispielsweise ist  $MgO$  kein Glasbildner, da hier die Koordinationszahl des Sauerstoffs 6 ist (Widerspruch zu Regel 2) und kantenverknüpfte Polyeder vorliegen (Widerspruch zu Regel 1 und 3). Im Gegensatz dazu ist  $B_2O_3$  im Einklang mit den Regeln ein guter Glasbildner. Diese Netzwerktheorie wurde den vierziger Jahren von Dietzel [DIET 42] weiterentwickelt und insbesondere auf mehrkomponentige Gläser ausgedehnt. Während für Goldschmidt die Radienverhältnisse der Maßstab für die Glasbildungstendenz war [GOLD 26], berücksichtigte Dietzel zusätzlich die Feldstärke der Ionen. Die Feldstärke ( $F$ ) ist abhängig von der Wertigkeit des Kations ( $Z_k$ ) und umgekehrt proportional zum Radius von Anion und Kation ( $a$ ) gemäß Gleichung II.1.

$$F = \frac{Z_k}{a^2} \quad (II.1)$$

Kühlt man eine ternäre Oxidschmelze ab, so werden beide Kationen um die Sauerstoffionen in Konkurrenz treten. Insgesamt wird dann daraus die energetisch günstigste Packung resultieren. Bei geringen Feldstärkendifferenzen  $\Delta F$  kommt es zur Entmischung in zwei Phasen. Ab einem Wert von  $\Delta F > 0,3$  entstehen bereits stabile Verbindungen und bei hohen Feldstärkendifferenzen ( $\Delta F \geq 1,33$ ) kommt es schließlich zur Glasbildung. Mit dieser Theorie ließen sich auch Phänomene der Glasbildung erklären, die allein durch die Hypothese von Zachariasen, nicht zu verstehen waren. So sind z.B.  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  und  $P_2O_5$  sehr gute Glasbildner.

Wenn man jedoch zwei dieser Komponenten zusammen aufschmilzt, so erstarren sie meist kristallin, was im Widerspruch zu den Ordnungsregeln steht, nach denen auch hier eine hohe Glasbildungstendenz vorhanden sein sollte [VOGE 92]. Zieht man jedoch die Feldstärkebetrachtungen hinzu, so kann man das kristalline Erstarren der Schmelzen dieser Systeme leicht verstehen.

Parallel zur Netzwerktheorie entstand eine erste Kristalltheorie über die Struktur von Gläsern [LEBE 21]. Nach dieser, wurde Glas als eine Anhäufung von mikrokristallinen Gebilden, die durch eine stark amorphisierte Zwischenschicht miteinander verbunden sind, interpretiert. Der Durchmesser dieser Kristallite sollte dabei sehr klein sein und zwischen 0,8 und 1,5 nm liegen. Eine sehr empfindliche Meßmethode, wie z.B. die für diese Arbeit eingesetzte gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation, sollte jedoch in der Lage sein, solche kleinsten, kristallinen Strukturen zu detektieren, um somit diese Modellvorstellung für amorphe Festkörper bestätigen bzw. widerlegen zu können. Mit der Kristallittheorie ließen sich insbesondere Unstetigkeiten in den Eigenschaftskurven von Glassystemen erklären. Für diese Fälle findet man in der Netzwerktheorie keine ausreichende Erklärung. Es wurde angenommen, daß es sich bei den, bei bestimmten Glaszusammensetzungen in den Eigenschaftskurven von Glassystemen beobachteten Knick- oder anderen Extremstellen, um die Bildung einer neuen Kristallart handelte. Diese Stellen liegen häufig bei Glaszusammensetzungen, die definierten chemischen Verbindungen entsprechen, was diese Hypothese zu untermauern schien.

Diese Kristalltheorie für Gläser stand ursprünglich in scharfem Gegensatz zur Netzwerkhypothese. Verfechter beider Theorien näherten sich jedoch schon bald an, in dem z.B. Hartleif und Dietzel [HART 38, DIET 48] sich von der Vorstellung einer rein statistischen Verteilung der Kationen im Raumnetzwerk des Glases lösten und statt dessen "schwammartige" Verteilungen favorisierten, die über das statistische Maß hinausgehen. Eine statistische Verteilung läßt nach Laves [LAVE 34] auch gewisse Aggregationen zu. Im Gegensatz dazu sprach Botwinkin als Verfechter der Kristalltheorie schon bald von Mikroheterogenitäten im Glas und schuf somit der Grundlage für unser heutiges Glasverständnis [BOTW 40].

### II.2.3. Heutige Glastheorie

Der scheinbare Gegensatz von Kristallit- und Netzwerktheorie ist in der modernen Glasstrukturtheorie überwunden. Das Hauptziel in der heutigen Glasstrukturforschung ist das Auffinden und Beschreiben von Ordnungsphänomen. Nur in einem idealen Gas bewegen sich die Teilchen unabhängig voneinander und verteilen sich ohne jede Ordnung im Raum. In Flüssigkeiten und Festkörper hingegen herrschen Wechselwirkung, die stets zu einer Art von Ordnung führen.

Zu Klassifizierung von Ordnungsphänomenen unterscheidet man die folgenden Bereiche [ELLI 94] :

- A. "Nahordnung" (Short-Range-Ordner)  $\leq 5 \text{ \AA}$
- B. "mittelreichweitige Ordnung" (Medium-Range-Ordner)  $\approx 5 - 20 \text{ \AA}$
- C. "Fernordnung" (Long-Range-Ordner)  $> 20 \text{ \AA}$

Die Nahordnung umfaßt definierte Koordinationspolyeder, d.h. die Anzahl und Art der nächsten Nachbaratome sowie deren Abstände und Bindungswinkel. Die mittelreichweitige Ordnung wird bestimmt durch die Verknüpfung und Orientierungen dieser Polyeder bis hin zum Auftreten von Strukturelementen wie Ringe, Ketten oder Cluster. Die Schwerpunkte heutiger Glasstrukturforschung liegen hinsichtlich der Nahordnung auf der exakteren Bestimmungen und Quantifizierung der vorhandenen Koordinationspolyeder und im Bereich der mittelreichweitigen Ordnung auf der Polyederverknüpfung und der Ausbildung von Cluster [BORN 95]. Zumindest in diesem Bereich hat sich unser Verständnis der Glasstruktur in den letzten Jahren wesentlich erweitert. Bei Quarzglas werden z.B. für die mittelreichweitige Ordnung mögliche Ringsstatistiken und Ringverknüpfungen angenommen [KERN 94, ELLI 94a]. Die Ausbildung von Sechsringen (im kristallinen Zustand unbekannt), die sich aus drei  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern zusammensetzen, soll das amorphe Erstarren beim Abkühlen einer Quarzschmelze begünstigen. Insgesamt befindet man sich jedoch erst am Beginn einer vollständigen Beschreibung und einem tieferen Verständnis der Glasstruktur. Die bisherigen Methoden zur Aufklärung und Beschreibung von Strukturen waren zu sehr auf kristalline Festkörper zugeschnitten.

### II.3. Glaskeramiken

Unter Glaskeramiken versteht man polykristalline Festkörper, die durch eine gesteuerte Kristallisation von Gläsern hergestellt werden [STOO 59]. Dabei werden durch erzwungene hohe Keimbildungsraten im gesamten Glasvolumen einheitliche Kristallite geringer Größe (im Bereich weniger  $\mu\text{m}$ ) erzeugt. Durch diesen homogenen Aufbau besitzen Glaskeramiken gegenüber herkömmlichen Keramiken eine bessere mechanische Belastbarkeit.



### III. Die Meßmethode der gestörten $\gamma\gamma$ Winkelkorrelation

Zur Untersuchung der amorphen Festkörper wurde die Untersuchungsmethode der gestörten  $\gamma\text{-}\gamma$  Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation, PAC) angewendet. Diese Methode ist bereits seit langer Zeit bekannt [BRAD 47] und gehört inzwischen zu den Standardmethoden der nuklearen Festkörperphysik. Speziell im Bereich der Untersuchung von Strukturdefekten in Metallen [VIAN 88] und in jüngerer Zeit auch bei der Charakterisierung von Defekten in Halbleitern [WEHN 97], hat sie sich ausgezeichnet bewährt. Ihre Übertragung auf die Strukturuntersuchung amorpher Festkörper ist jedoch neu und wurde bisher nur in einzelnen Fällen versucht [CZJZ 81]. Sie sollte sich aber aufgrund der Reichweite der Hyperfeinwechselwirkungen dazu eignen, Aufschlüsse über die Anordnung der Atome in der 1. bzw. 2 und unter besonders günstigen Umständen in der 3. Koordinationsschale um die Sonde zu geben. Die theoretischen Grundlagen der Methode sind weitestgehend entwickelt und z.B. in [FRAU 65, STEF 75, BUTZ 89a] ausführlich dargestellt. Im folgenden Kapitel wird somit nur ein kurzer Überblick über die Theorie der PAC-Methode gegeben, die für das Verständnis der durchgeführten Messungen und ihrer Auswertung erforderlich ist.

Die gestörte  $\gamma\text{-}\gamma$  Winkelkorrelation bedient sich der Zeit- und Richtungsabhängigkeit der Emission von  $\gamma$ -Quanten einer  $\gamma\text{-}\gamma$  Kaskade aus dem radioaktiven Zerfall eines angeregten Atomkerns. Dazu werden radioaktive Sondenkerne, die über eine geeignete  $\gamma\text{-}\gamma$  Kaskade zerfallen, in den zu untersuchenden Festkörper eingebracht. Gemessen wird die räumliche Ausstrahlungscharakteristik des zweiten  $\gamma$ -Quanten bezüglich der Emissionsrichtung des ersten  $\gamma$ -Quanten dieser  $\gamma\text{-}\gamma$  Kaskade. Wirkt am Ort der Sonde ein magnetisches Feld oder ein elektrischer Feldgradient (EFG), so führt die Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernmomenten zu einer zeitabhängigen Störung der  $\gamma$ -Ausstrahlungscharakteristik. Man spricht von einer Präzession der Winkelkorrelation. Eine geeignete Analyse der Meßdaten erlaubt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Störung, wie z.B. Stärke und Symmetrie am Ort der Sonde auftretender elektrischer Feldgradienten, sowie deren Anteile und Verteilungen.

#### III.1. Theorie der $\gamma\gamma$ Winkelkorrelation

##### III.1.1. Die ungestörte Winkelkorrelation

Im allgemeinen erfolgt die Aussendung von  $\gamma$ -Quanten beim radioaktiven Zerfall eines Atomkerns isotrop in alle Raumrichtungen d.h., bei einem Ensemble radioaktiver Kerne ist normalerweise keine Spinrichtung bevorzugt. Zerfällt der Sondenkern jedoch über eine  $\gamma\text{-}\gamma$  Kaskade in seinen Grundzustand (Abb. III.1), so wird durch Nachweis des zeitlich ersten  $\gamma$ -Quanten  $\gamma_1$  in der Richtung  $\vec{k}_1$  eine Teilmenge von Kernen ausgewählt, bei denen der Kernspin  $I$  des Zwischenniveaus bezüglich dieser Richtung orientiert ist. Im Sinne der Quantenmechanik bedeutet dies, daß die magnetischen  $m$ -Unterzustände des Zwischenniveaus  $|I, M\rangle$  bezüglich der Emissionsrichtung  $\vec{k}_1$  als Quantisierungsachse ungleich besetzt werden. Aufgrund dieses Alignments des Zwischenzustandes kommt es wegen der Drehimpulserhaltung zu einer bezüglich der Richtung  $\vec{k}_1$  anisotropen Aussendung des zweiten Quanten  $\gamma_2$ .

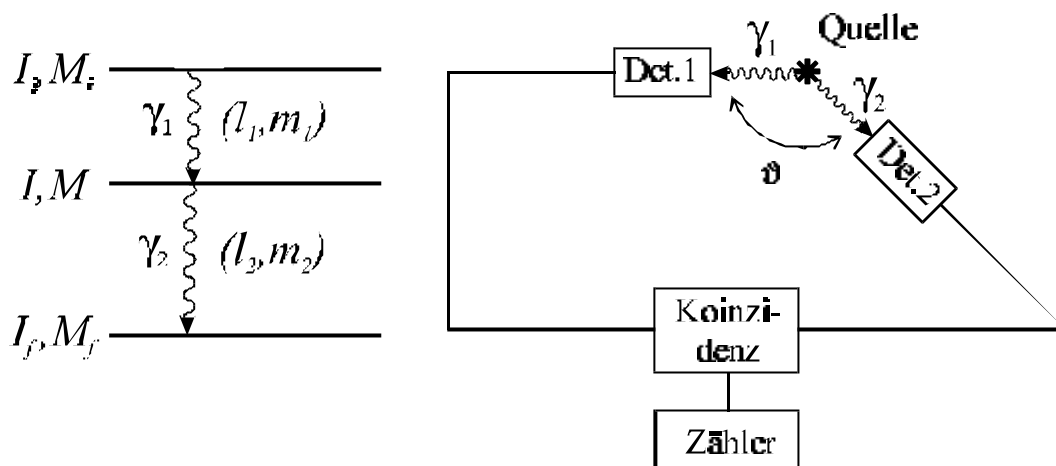


Abb. III.1: Das Prinzip der  $\gamma\gamma$  Winkelkorrelation

Mißt man also die Emission von  $\gamma_2$  in Koinzidenz mit  $\gamma_1$ , wie in Abb. III.1 schematisch dargestellt, so ist eine Verteilung beobachtbar, die durch eine Wahrscheinlichkeit  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  beschrieben werden kann. Solange keine weitere Richtung ausgezeichnet ist, genügt es, wegen der Zylindersymmetrie bezüglich  $\vec{k}_1$ , zur Beschreibung dieser Winkelkorrelation nur den Winkel  $\mathbf{J}$  zwischen den Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  zu nehmen. In diesem Fall kann man die ungestörte Winkelkorrelationsfunktion  $W(\mathbf{J})$  nach Legendre-Polynomen  $P_k(\cos \mathbf{J})$  entwickeln:

$$W(\mathbf{J}) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \text{ gerade}}}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos \mathbf{J}) \quad (\text{III.1})$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $A_{kk}$  in dieser Reihe sind die sogenannten Anisotropiekoeffizienten, die durch den Kernspin  $I$  und die Multipolaritäten  $l_1, l_2$  der beteiligten  $\gamma$ -Übergänge festgelegt sind. Tabelliert findet man diese z.B. in [FRAU 65, STEF 75]. Diese zeitunabhängige Beschreibung gilt jedoch ausschließlich für den Fall, daß der Sondenkern im Zwischenzustand nicht mit seiner Umgebung wechselwirkt. Wegen der Paritätserhaltung kann  $k$  nur gerade Werte annehmen. Aufgrund der Drehimpulserhaltung gilt für den Maximalwert  $k_{\max}$  von  $k$ :

$$k_{\max} \leq \text{Min}(2I, 2l_1, 2l_2) \quad (\text{III.2})$$

Für die experimentell eingesetzten Sondenkerne  $^{111}\text{In}$  und  $^{181}\text{Hf}$  (siehe Kapitel III.3) ergibt sich damit, daß  $k$  keine größeren Werte als 4 annehmen kann. Die in Gleichung III.1 auftretenden Legendre-Polynome sind somit:

$$\begin{aligned} P_0(\cos \mathbf{J}) &= 1 \\ P_2(\cos \mathbf{J}) &= 1/2 \cdot (3 \cdot \cos^2 \mathbf{J} - 1) \\ P_4(\cos \mathbf{J}) &= 1/8 \cdot (35 \cdot \cos^4 \mathbf{J} - 30 \cdot \cos^2 \mathbf{J} + 3) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

### III.1.2. Die Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten

Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung zwischen den elektrischen bzw. magnetischen Kernmultipolmomenten und den elektromagnetischen Feldern, die am Ort des Sondenkerns auftreten, kommt es zu einer zeitabhängigen Störung der  $\gamma\gamma$  Winkelkorrelation. Dies kann man sich als eine Präzession des Kernspins  $I$  um die Richtung des EFG veranschaulicht vorstellen. Im diskreten Bild der Quantenmechanik entspricht dies einer zeitlich periodischen Umbesetzung der durch den EFG energetisch aufgespaltenen  $M$ -Unterzustände.

Ein EFG wird durch die den Sondenkern umgebende Ladungsverteilung erzeugt und tritt bei Abweichungen von einer kugelsymmetrischen Verteilung dieser Ladungen auf. Er wird als die zweite partielle Ableitung des elektrostatischen Potentials  $V(\vec{r})$  nach den Ortskoordinaten definiert:

$$V_{ij} = \frac{\nabla^2 V(\vec{r})}{\nabla k_i \cdot \nabla k_j} \quad \text{mit } i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{III.4})$$

Durch eine Koordinatentransformation auf das Hauptachsensystem lassen sich die Komponenten dieses Tensors auf die drei Diagonalelemente  $V_{xx}, V_{yy}$  und  $V_{zz}$  reduzieren.

Unter der Annahme, daß innerhalb des Kernvolumens keine weitere Ladungen zum EFG beitragen<sup>1</sup>, gilt die Laplace-Gleichung:

$$\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{III.5})$$

Deshalb ist ein EFG durch die Angabe zweier Größen eindeutig bestimmt. Konventionsgemäß wählt man die Koordinatenachsen so, daß  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ . Der EFG wird dann durch seine betragsmäßig größte Komponente  $V_{zz}$  und eine symmetriespezifische Größe, den sogenannten Asymmetrieparameter  $h$ , beschrieben:

$$h := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \leq h \leq 1) \quad (\text{III.6})$$

Anstelle von  $V_{zz}$  wird oft auch die sogenannte Quadrupolkopplungskonstante  $n_Q$  angegeben, da zu ihrer Messung das elektrische Quadrupolmoment  $Q$  des Zwischenzustands nicht bekannt sein muß. Man definiert:

$$n_Q := \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{h} \quad (\text{III.7})$$

Besitzt der Sondenkern ein Quadrupolmoment  $Q$  im Zwischenzustand, so führt die Wechselwirkung mit dem EFG zu einer teilweise Aufhebung der Entartung der  $M$ -Unterzustände.

---

<sup>1</sup> Nur s-Elektronen haben hier eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese besitzen jedoch kugelsymmetrische Ladungsverteilung und bewirken deshalb keine Aufhebung der m-Entartung des Kernzustandes, sondern lediglich eine Verschiebung aller  $M$ -Unterzustände um denselben Energiebetrag. D.h. sie liefern nur einen Beitrag zur Isomerieverschiebung und werden deshalb im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

### III. Die Meßmethode der gestörten $gg$ Winkelkorrelation

Im Hauptachsensystem läßt sich diese durch den EFG hervorgerufene elektrische Quadrupolaufspaltung durch folgenden Hamiltonoperator beschreiben [BUTZ 89]:

$$\begin{aligned} H_{M,M}^{el} &= \hbar \cdot \mathbf{w}_Q \cdot (3M^2 - I(I+1)) \\ H_{M,M\pm 1}^{el} &= 0 \\ H_{M,M\pm 2}^{el} &= \frac{1}{2} \cdot \hbar \cdot \mathbf{w}_Q \cdot \mathbf{h} \cdot \sqrt{(I \mp M - 1) \cdot (I \mp M) \cdot (I \pm M + 1) \cdot (I \pm M + 2)} \quad (\text{III.8}) \end{aligned}$$

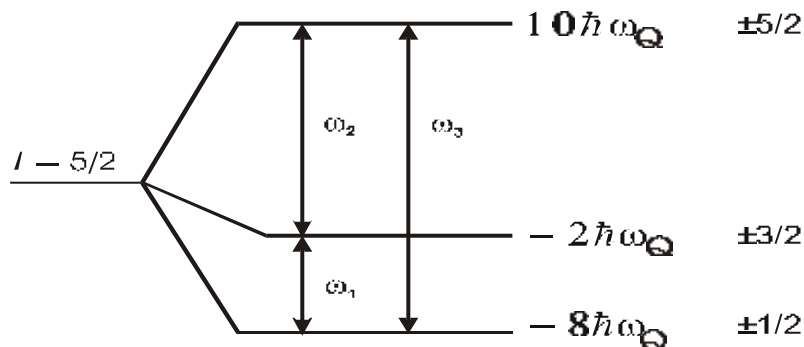
wobei die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\mathbf{w}_Q$  definiert ist durch:

$$\mathbf{w}_Q := \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4I \cdot (2I - 1) \cdot \hbar} \quad (\text{III.9})$$

Für einen axialsymmetrischen EFG (d.h.  $\eta=0$ ) ist der Hamiltonoperator (III.8) diagonal und besitzt die Energie-Eigenwerte:

$$E_M = \hbar \cdot \mathbf{w}_Q \cdot (3M^2 - I(I+1)) \quad (\text{III.10})$$

Die Sondenkerne  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) und  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) besitzen im Zwischenniveau den Kernspin  $I = 5/2$ . Eine daraus resultierende Aufspaltung der  $M$ -Unterzustände ist in folgender Abbildung III.2 dargestellt.



**Abb. III.2:** Quadrupolaufspaltung für  $I = 5/2$  und  $\eta = 0$

Man erhält für die niedrigste Übergangsfrequenz  $\mathbf{w}_0$  zwischen zwei  $M$ -Unterzuständen:

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_0 &= 3 \cdot \mathbf{w}_Q \quad \text{für ganzzahligen Kernspin } I \\ \text{bzw. } \mathbf{w}_0 &= 6 \cdot \mathbf{w}_Q \quad \text{für halbzahligen Kernspin } I \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Im axialsymmetrischen Fall ergibt sich damit eine einfache Beziehung für die Übergangsfrequenzen  $\omega_n$ :

$$\mathbf{w}_n = n \cdot \mathbf{w}_0 \quad \text{für } n = 1, 2, 3 \quad (\text{III.12})$$

Ist der EFG nicht axialsymmetrisch, so ist die Berechnung der Matrixelemente  $E_M$  in der Regel nicht mehr analytisch möglich und der Hamiltonoperator (III.8) muß numerisch diagonalisiert werden. Für die verwendeten Sondenkerne  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) und  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) mit Spin  $I = 5/2$  kann jedoch ein geschlossener Ausdruck für die Quadrupolaufspaltung als

Funktion des Asymmetrieparameter  $\mathbf{h}$  und der Quadrupolfrequenz  $\mathbf{w}_Q$  angegeben werden [GERD 69]:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm 5/2} &= E_0 + 2a\hbar w_Q \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \mathbf{b}\right) \\
 E_{\pm 3/2} &= E_0 - 2a\hbar w_Q \cos\left(\frac{1}{3} (\mathbf{p} + \arccos \mathbf{b})\right) \\
 E_{\pm 1/2} &= E_0 - 2a\hbar w_Q \cos\left(\frac{1}{3} (\mathbf{p} - \arccos \mathbf{b})\right)
 \end{aligned} \tag{III.13}$$

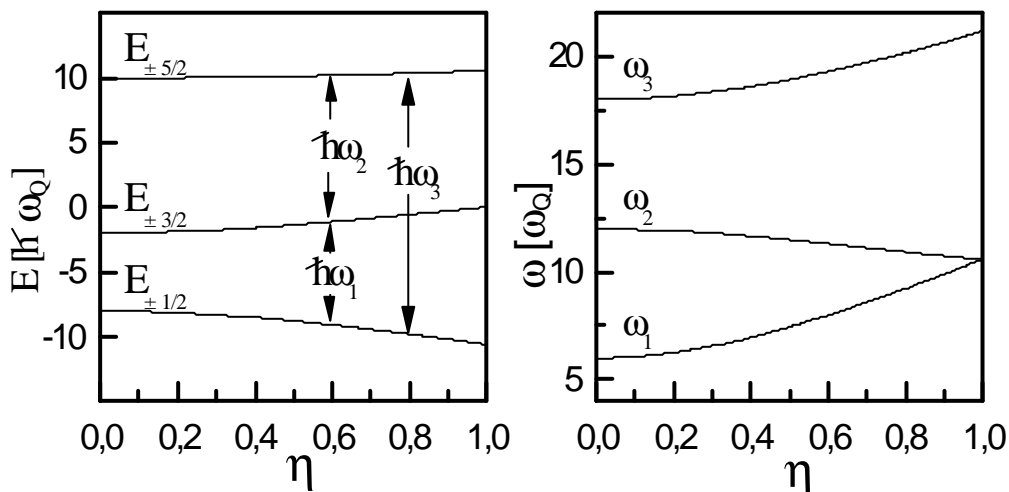
mit

$$\mathbf{a} = \sqrt{\frac{28}{3}(3 + \mathbf{h}^2)} \quad \text{und} \quad \mathbf{b} = \frac{80(1 - \mathbf{h}^2)}{\mathbf{a}^3} \tag{III.14}$$

Aus den Energiedifferenzen der  $M$ -Unterszustände ergeben sich dann für die einzelnen Übergangsfrequenzen  $\omega_n$  folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{w}_0 &= 0 \\
 \mathbf{w}_1 &= 2\sqrt{3}a\hbar w_Q \sin\left(\frac{1}{3} \arccos \mathbf{b}\right) \\
 \mathbf{w}_2 &= 2\sqrt{3}a\hbar w_Q \sin\left(\frac{1}{3} (\mathbf{p} - \arccos \mathbf{b})\right) \\
 \mathbf{w}_3 &= \mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 = 2\sqrt{3}a\hbar w_Q \sin\left(\frac{1}{3} (\mathbf{p} + \arccos \mathbf{b})\right)
 \end{aligned} \tag{III.15}$$

Der Verlauf der Energieeigenwerte  $E_M$  sowie der zugehörigen Wechselwirkungsfrequenzen ist in Abb. III.3 in Abhängigkeit von dem Asymmetrieparameter  $\mathbf{h}$  dargestellt. Bei axialsymmetrischem EFG ( $\mathbf{h} = 0$ ) ist die Aufspaltung der  $M$ -Unterszustände äquidistant und es gilt  $\mathbf{w}_n = n\mathbf{w}_0$  mit  $n = 1, 2, 3$ .



**Abb. III.3:** Die Aufspaltung eines  $I = 5/2$  Zwischeniveaus als Funktion des Asymmetrieparameters  $\mathbf{h}$

Der Einfluß einer Störung durch einen statischen EFG bewirkt nun, daß die magnetischen  $m$ -Unterszustände des Zwischeniveaus mit der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_n$  periodisch umbesetzt werden.

Gehen wir zunächst einmal davon aus, das ein statischer EFG in einem polykristallinen Material eine solche Störung der  $\gamma$ - $\gamma$  Winkelkorrelation hervorruft. Da in einer solchen polykristallinen Probe die einzelnen Mikrokristalle völlig ungeordnet vorliegen, wird keine Raumrichtung bevorzugt. Somit wird auch bei Einführung einer zusätzlichen Störung durch einen EFG neben der Emissionsrichtung  $\vec{k}_1$  keine weitere Raumrichtung ausgezeichnet und die Zylindersymmetrie des Systems bezüglich  $\vec{k}_1$  erhalten bleiben. Die gestörte Winkelkorrelationsfunktion enthält auch in diesem Fall nur eine Abhängigkeit vom Winkel  $\vartheta$  zwischen den Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$ . Die Modulation der Winkelverteilung  $W(\vartheta, t)$  läßt sich dann durch eine zeitabhängige Störfunktion  $G_{kk}(t)$  für polykristalline Proben beschreiben [ FRAU 65 ].

$$W(\mathbf{J}, t) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \text{ gerade}}}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(\mathbf{h}, t) P_k(\cos \mathbf{J}) \quad (\text{III.16})$$

Die Störfunktion  $G_{kk}(\mathbf{h}, t)$  läßt sich im Fall  $I = 5/2$  als Überlagerung der in Gleichung III.15 angegebenen Wechselwirkungsfrequenzen  $\mathbf{w}_n$  darstellen (mit  $\mathbf{w}_0 = 0$ ):

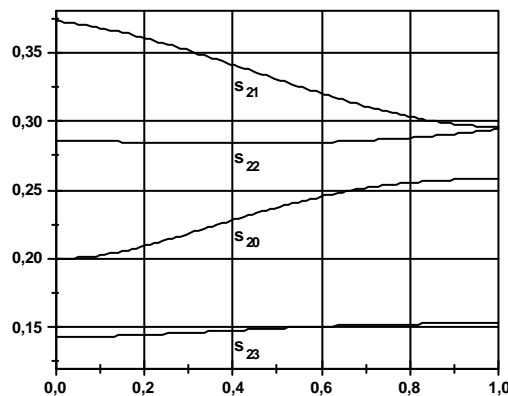
$$G_{kk}(\mathbf{h}, t) = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\mathbf{h}) \cdot \cos(\mathbf{w}_n(\mathbf{h} V_{ZZ}) \cdot t) \quad (\text{III.17})$$

Für den Sondenkern  $^{111}\text{In}$  kann der Anisotropiekoeffizient  $A_{44}$  vernachlässigt werden (siehe Tab. III.2), so daß sich Gleichung III.16 folgendermaßen vereinfacht:

$$W(\mathbf{J}, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{22}(\mathbf{h}, t) \cdot P_2(\cos \mathbf{J}) \quad (\text{III.18})$$

Die Fourierkoeffizienten  $s_{2n}$  hängen nur von dem Asymmetrieparameter  $\mathbf{h}$  ab und lassen sich für eine polykristalline Probe sowie  $k = 2$  und  $I = 5/2$  in guter Näherung als Polynom darstellen [PÜTZ 82]:

$$\begin{aligned} s_{20} &= 0.20018 - 0.00642 \cdot \mathbf{h} + 0.33630 \cdot \mathbf{h}^2 - 0.42682 \cdot \mathbf{h}^3 + 0.15533 \cdot \mathbf{h}^4 \\ s_{21} &= 0.37294 - 0.03492 \cdot \mathbf{h} - 0.15689 \cdot \mathbf{h}^2 + 0.11476 \cdot \mathbf{h}^3 \\ s_{22} &= 0.28595 - 0.00472 \cdot \mathbf{h} - 0.00837 \cdot \mathbf{h}^2 + 0.02186 \cdot \mathbf{h}^3 \\ s_{23} &= 0.14318 - 0.00167 \cdot \mathbf{h} + 0.05591 \cdot \mathbf{h}^2 - 0.06813 \cdot \mathbf{h}^3 + 0.02376 \cdot \mathbf{h}^4 \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$



**Abb. III.4:**  $s_{2n}$ -Koeffizienten für  $I=5/2$  in Abhängigkeit von  $\eta$

Im Fall einer gedämpften statischen Wechselwirkung zwischen einem EFG und einem Kernquadrupolmoment sinkt  $G_{kk}(\mathbf{h}, t)$  für  $t \rightarrow \infty$  nicht unter den sogenannten „hard core“-Wert  $G_{kk}^{hc}$ , einen Grenzwert, der durch den Term  $s_{k0}$  in Gleichung III.17 gegeben ist. Für axial-symmetrische EFG nimmt er sein Minimum an mit:

$$G_{kk}^{hc}(t) = \frac{1}{2k+1} \quad (\text{III.20})$$

Bei Verwendung des Sondenkerns  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  ist die Näherung  $A_{44}=0$  nicht mehr zulässig. Man muß in diesem Fall neben der Störfunktion  $G_{22}(\mathbf{h}, t)$  auch die Funktion  $G_{44}(\mathbf{h}, t)$  berücksichtigen. Da man die gestörte Winkelkorrelation normalerweise nur unter zwei Winkeln beobachtet ( $\vartheta = 180^\circ$  bzw.  $90^\circ$ ), ist eine unabhängige Bestimmung der beiden Störfunktionen nicht möglich. Daher definiert man sogenannte  $s_n^{eff}$ -Koeffizienten:

$$s_n^{eff}(\mathbf{J}, \mathbf{h}) := s_{2n}(\mathbf{h}) \cdot P_2(\cos \mathbf{J}) + \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\mathbf{h}) \cdot P_4(\cos \mathbf{J})$$

$$s_n^{eff}(180^\circ, \mathbf{h}) := s_{2n}(\mathbf{h}) + \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\mathbf{h})$$

also:

$$s_n^{eff}(90^\circ, \mathbf{h}) := -0,5 \cdot s_{2n}(\mathbf{h}) + 0,375 \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\mathbf{h}) \quad (\text{III.21})$$

und bekommt damit eine Störfunktion  $G(\mathbf{J}, t)$ :

$$G(\mathbf{J}, t) = \sum_{n=0}^3 s_n^{eff}(\mathbf{J}, \mathbf{h}) \cdot \cos(\mathbf{w}_n(\mathbf{h}, V_{zz}) \cdot t) \quad (\text{III.22})$$

mit der die Winkelkorrelationsfunktion  $W(\mathbf{J}, t)$  die folgende Form annimmt:

$$W(\mathbf{J}, t) = 1 + A_{22} \cdot G(\mathbf{J}, t) \quad (\text{III.23})$$

Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben ausschließlich als polykristallin<sup>2</sup> anzusehen sind, wird an dieser Stelle auf eine Darstellung der Winkelkorrelation im Einkristall verzichtet (vergl. z.B. [WEHN 97]).

---

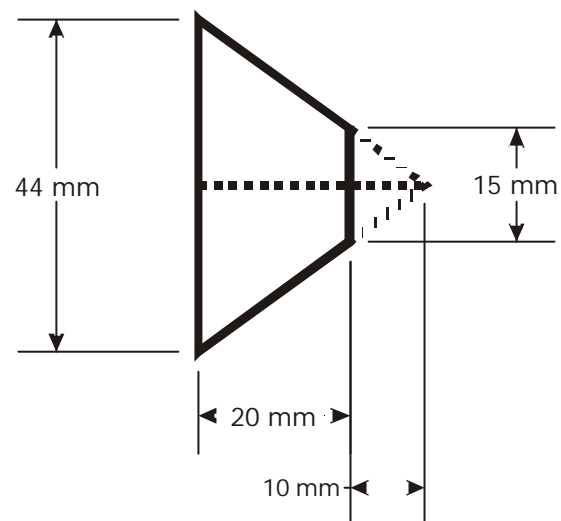
<sup>2</sup> Um eine Auswertung durchführen zu können, werden die gemessenen amorphen Spektren als näherungsweise polykristallin angenommen und die Störfunktionen  $G_k$  mit polykristallinen  $s_n$ -Koeffizienten gefittet. Eine exaktere Anpassung an die Spektren ist aufgrund fehlender genauerer Verteilungsmodelle für solche Strukturen bisher noch nicht möglich (vergl. [DESS 98]).

### III.2. Der Aufbau der Meßapparatur

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an verschiedenen PAC-Apparaturen ausgeführt. Alle verwendeten Apparaturen sind mit  $BaF_2$ -Szintillationsdetektoren ausgerüstet und arbeiten nach dem konventionellen Fast-Slow-Koinzidenzprinzip. Hauptsächlich kam bei den durchgeführten Messungen eine Vier-Detektor-Winkelkorrelationsapparatur in Kombination mit einem Ofen-System zum Einsatz, auf deren Funktionsweise im folgenden kurz eingegangen werden soll. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Apparaturen findet sich in [SCHA 87, SCHA 92, SCHU 94]. Abbildung III.6 zeigt ein Blockschaltbild einer solchen 4-Detektor Anordnung.

Bei einer PAC-Messung mißt man die Lebensdauer im Zwischenniveau der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade des Sondenkerns, wobei jeweils zwei Detektoren unter einem festen Winkel  $\vartheta$  zueinander stehen. Da es Ziel der Messung ist, die Störfunktion  $G_{kk}(\vartheta, t)$  geeignet zu bestimmen, wählt man zweckmäßiger Weise eine Detektoranordnung, bei der der Zählratenunterschied aufgrund der Werte für  $P_2(\cos \vartheta)$  maximal wird (vgl. Gl. III. 18). Dies ergibt für die Winkel zwischen den Detektoren den Wert  $\vartheta=90^\circ$  bzw.  $\vartheta=180^\circ$ . Da es sich bei den verwendeten Proben ausschließlich um polykristallines Material handelte, wurden alle Messungen mit dieser Detektorstellung durchgeführt (vgl. z.B. [MARX 95, WEHN 97]).

Als Detektoren wurden Szintillationsdetektoren mit  $BaF_2$ -Kristallen eingesetzt. Diese besitzen eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit für  $\gamma$ -Quanten und eine sehr gute Zeitauflösung. Die Energieauflösung, im Bereich der zu messenden  $\gamma$ -Energien, ist ausreichend [SCHA 92]. Um die Detektoren möglichst nahe an die Probe bringen zu können, eignet sich eine konische Form der Kristalle am besten (Abb. III. 5). Der Öffnungswinkel des Detektors wurde so dimensioniert, daß einerseits die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors nicht zu klein wird, andererseits jedoch die theoretischen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kk}$  durch die Öffnungswinkelkorrektur (siehe Kapitel III.5.2) nicht zu stark herabgesetzt werden. Die Kristalle sind mit Silikonöl auf den Photomultiplerröhren aufgesetzt und zur Verbesserung der Reflexionseigenschaften mit Teflonband umwickelt. Das Ganze wird durch schwarzes Klebeband vor äußerem Lichteinfall geschützt. Die emittierte  $\gamma$ -Strahlung der Probe wird im  $BaF_2$ -Kristall in ihrer Energie proportionale Lichtblitze umgewandelt. Diese lösen auf der Photokathode des Photomultipliers (XP2020Q) eine proportionale Photonenemission aus, welche dann mit einer Hochspannung von ca. 2,3 kV über 12 Dynoden stufenweise verstärkt wird. An der 9. Dynode [SCHA 87] wird das schnelle Zeitsignal (auch „Fast“-Signal) ausgekoppelt, das unverstärkt auf einen Constant-Fraction-Diskriminator (CFD) gegeben wird. Dieser legt, unabhängig von der Signalanstiegszeit, den Eintrittszeitpunkt der  $\gamma$ -Quanten in den Detektor fest. Die zugehörigen Energiesignale werden an der Anode der Photomultipliers abgegriffen und über Vor- und Hauptverstärker auf die Eingänge zweier Einkanalanalysatoren (Single Channel Analyzer SCA) gegeben. Für jeden Detektor gibt es somit jeweils einen SCA zur Registrierung der Energie  $E(\gamma_1)$  des zeitlich ersten  $\gamma$ -Quants der



**Abb. III.5:**  $BaF_2$  Szintillatorkristall



verwendeten  $\gamma\text{-}\gamma$ -Kaskade (START-Signal) und einen SCA zur Registrierung der Energie  $E(\gamma_2)$  des zweiten  $\gamma$ -Quants (STOP-Signal). Die SCA erzeugen beim Nachweis eines  $\gamma$ -Quants der entsprechenden Energie positive und negative Normsignale (SLOW-Signale). Die negativen Normpulse werden zusammen mit den entsprechenden Zeitsignalen auf ein AND-Gatter gelegt. Eine Weiterleitung der Zeitsignale erfolgt nur dann, wenn das Signal koinzident mit dem START- bzw. STOP-Signal des entsprechenden Einkanalanalysators ist, d.h. tatsächlich ein  $\gamma$ -Quant der Kaskade nachgewiesen wurde. Eine Verzögerung von ca.  $0,6 \mu\text{s}$  durch ein dämpfungsarmes, etwa 200m langes Koaxialkabel sorgt dafür, daß die Laufzeitunterschiede der langsameren Energiesignale gegenüber den schnelleren Zeitsignalen (im sogenannten FAST-Kreis der Elektronik) wieder ausgeglichen werden. Über zwei OR-Gatter werden die START- bzw. STOP-Ereignisse der vier Detektoren zusammenfaßt und auf die entsprechen Eingänge des Time-to-Amplitude-Converters (TAC) gegeben. Die Amplitude des Ausgangspulses des TAC ist proportional zum Zeitintervall zwischen dem Nachweis von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ . Die TAC-Signale werden schließlich im Analog-Digital-Wandler (Analog-Digital-Converter ADC) digitalisiert und über die sogenannte Routing-Einheit an den Vielkanalanalysator (MCA Multi-Cannel-Analyzer) weitergeleitet. Zur Identifizierung der angesprochenen Detektorkombination werden in der Routing-Einheit die von den SCA gelieferten, positiven Normpulse verarbeitet [WRED 82, WILL 84]. Findet eine erwünschte Koinzidenz statt, so wird ein GATE-Puls erzeugt, der den ADC zur Konversion des anliegenden TAC-Ausgangspulse veranlaßt. Weiterhin sorgt die Routing-Einheit für die Codierung der vorliegenden START-STOP- Kombination in drei Steuerbits, die zusammen mit der digitalisierten Zeitinformation an einen PC-MCA (Accuspec) weitergeleitet werden. Diese zusätzlichen Bits sorgen dafür, daß die gemessene Zeitspektren, je nach angesprochener Detektorkombination, in verschiedenen Speicherbereichen abgelegt werden. Ein Online-Programm [LIED 93] ermöglicht die Auswertung der gemessenen Koinzidenzzählraten bereits während der laufenden Messung.

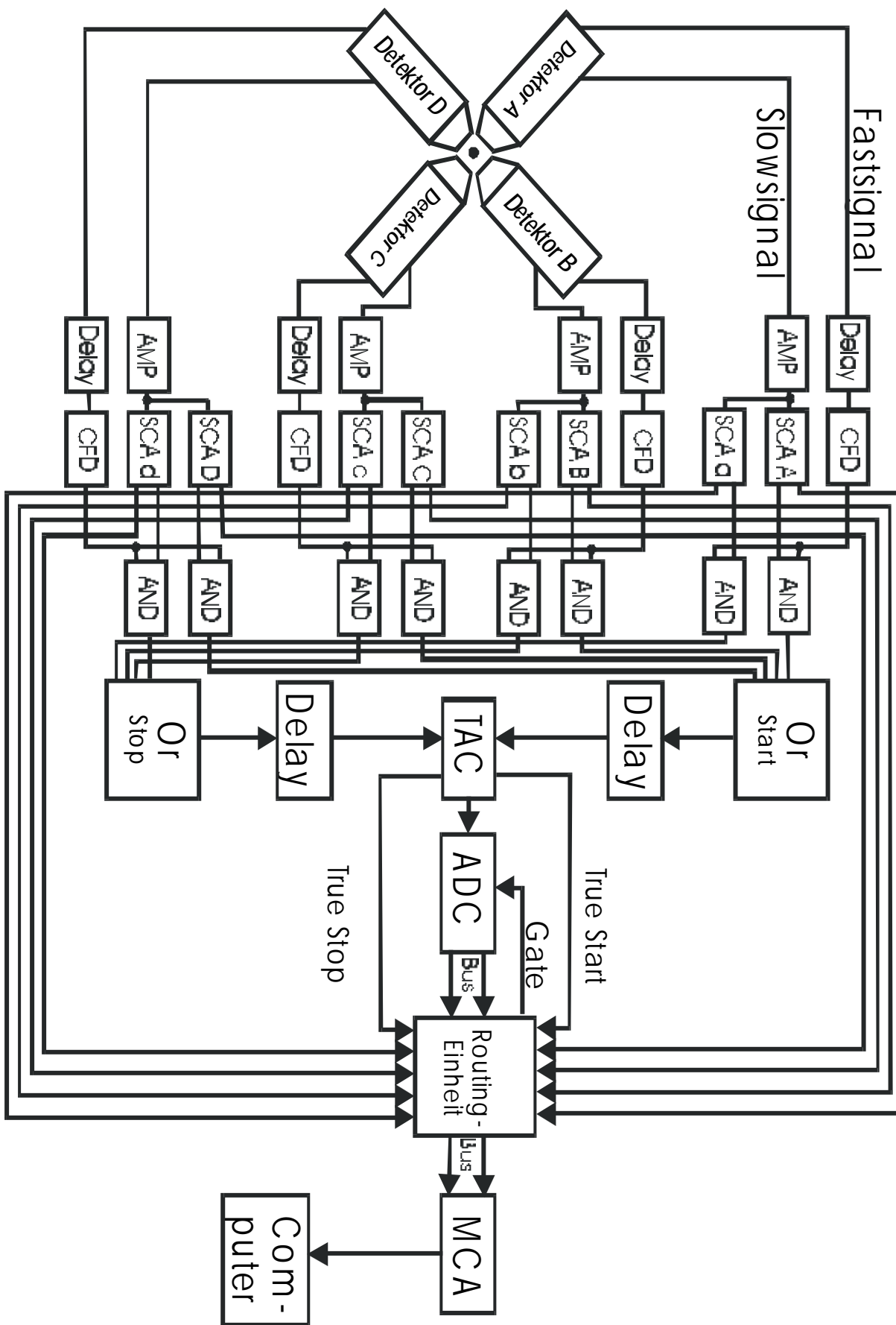


Abb. III.6: Blockschaltbild der verwendeten Vier-Detektor-Apparatur (Fast-Slow-Koinzidenzprinzip)

### III.2.1. Der PAC-Meßofen

Um die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsfrequenzen bestimmen und entsprechende Tempererihen durchführen zu können, muß man die Proben für längere Zeit auf verschiedene konstante Temperaturen erhitzen können. Deshalb wird die Probe in einem speziell konzipierten Ofen untergebracht, der sich in der Mitte zwischen den vier Detektoren befindet. Dieser PAC-Ofen ist in Abb.III.7 im Querschnitt dargestellt. Die Probe befindet sich in einem Quarzglas Röhrchen ( $\varnothing=5$  mm, meist unter Vakuum abgeschmolzen) im Inneren eines Graphit-Heizers. Dieser hat die Form eines geschlitzten Rohres, um eine gleichmäßige Erwärmung zu erreichen. Um zu verhindern, daß die empfindlichen Szintillatorkristalle der Detektoren durch die Wärmestrahlung des Heizers beschädigt werden, besteht die Außenwand des Ofens aus zwei, ineinander geführten, dünnen Aluminiumrohren, zwischen denen Kühlwasser fließt. Der Außendurchmesser des äußeren Aluminiumrohres beträgt an dieser Stelle nur 22 mm, so daß man die konische Form der Szintillatorkristalle auch bei Einsatzes des Ofens ausnutzen kann (vergl. Abb.III. 5). Die Temperaturmessung erfolgt direkt an der Quarzampulle durch ein Ni-Cr-Ni-Mantelthermoelement<sup>3</sup>, das für den Einsatz bis etwa 1200° Celsius geeignet ist. Im Innern des Ofens herrscht Vakuum ( $<10^{-5}$  mbar), um ein Verbrennen des Graphitheizers und eine Oxidation des Thermoelements bei hohen Temperaturen zu verhindern. Die Temperaturmessungen sowie die Ansteuerung des Netzgerätes, das den Heizstrom liefert, erfolgt automatisch über einen PC [SCHU 94]. Die Regelung des Heizstromes ist so genau, daß die Temperaturschwankungen deutlich unter 0,5° Celsius liegen! Es ergibt sich jedoch, daß das verwendete Ni-Cr-Ni-Thermoelement mit der Zeit, insbesondere beim Betrieb bei hohen Temperaturen, seine Charakteristik ändert. Diese Tatsache, in Verbindung mit der nicht ganz exakten Positionierung des Thermoelements unterhalb der Glasampulle, führt zu einem Offset in der absoluten Bestimmung der Ofentemperatur. Sie liegt etwa in der Größenordnung von 20-25°C (Abschätzung aus Messung mit Thermoelement am Ort der eigentlichen Probe).

---

<sup>3</sup> Hierdurch war bisher der nutzbare Temperaturbereich des Ofens eingeschränkt. In Zukunft wird ein Rh-Pd-Mantelthermoelement verwendet, so daß dann Temperaturen von bis zu 1800°C möglich sein sollten.

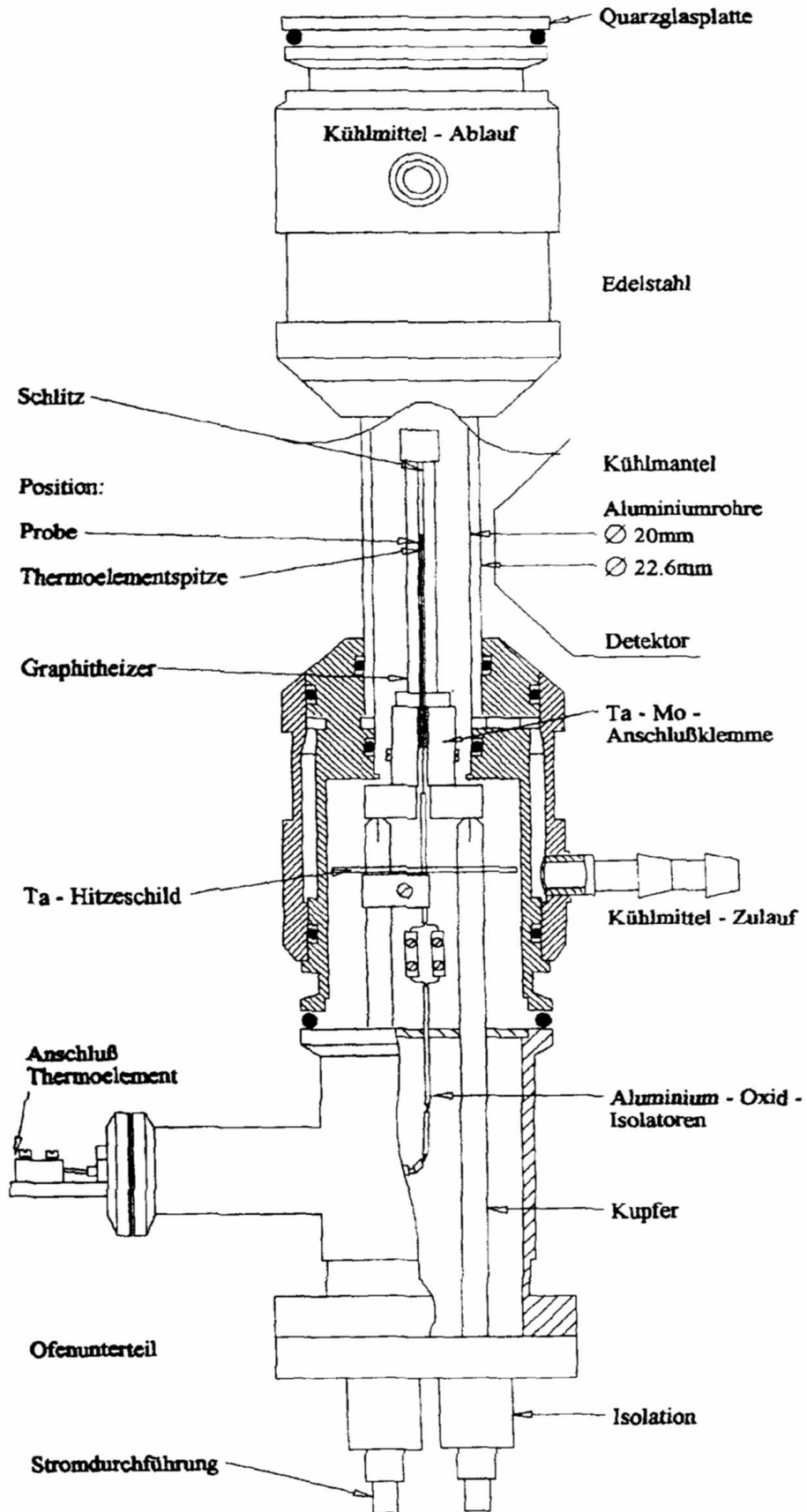


Abb.III.7: PAC-Ofen der verwendeten Vier-Detektor-Apparatur [SCHU 94]

### III.3. Die Sondenkerne $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) und $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ )

Es stellt sich zunächst einmal die Frage: Welche Sondenkerne eignen sich für PAC-Messungen? Welche Eigenschaften, muß ein geeignetes Radioisotop erfüllen? Im folgenden werden kurz die Anforderungen an einen geeigneten Kern aufgelistet:

1. Die  $\gamma$ - $\gamma$  Kaskade muß über einen Zwischenzustand laufen, dessen Lebensdauer ausreicht, um typische Wechselwirkungsfrequenzen beobachten zu können. Um den Einfluß zufälliger Koinzidenzen klein zu halten, sollte diese Lebensdauer aber nicht zu lang sein und im Bereich von 5 ns bis etwa 1,5  $\mu\text{s}$  liegen.
2. Es wird ein genügend großes Kernquadrupolmoment  $Q$  benötigt, damit innerhalb des durch die Lebensdauer des isomeren Zwischenlevels der  $\gamma$ - $\gamma$  Kaskade bestimmten Zeitintervalls die zugehörige Wechselwirkungsfrequenz aufgelöst werden kann. In Festkörpern treten normalerweise EFG in der Größenordnung von  $V_{zz} \approx 10^{17\pm 1} \text{ V/cm}^2$  auf, womit  $Q \approx 0.1 \text{ b}$  sein sollte. Die beobachteten Wechselwirkungsfrequenzen liegen im Bereich von einigen 100 MHz bis etwa 2000 MHz.
3. Da die  $\gamma$ -Energien der Kaskade mit Szintillationsdetektoren nachgewiesen werden, sollte ihre Energie nicht kleiner als ca. 100 keV sein. Selbstabsorption in der Probe kann dann vernachlässigt werden.
4. Der Anisotropiekoeffizient  $A_{22}$  der Winkelkorrelations-Kaskade sollte möglichst groß sein.
5. Die Halbwertszeit des Mutterisotops sollte im Bereich einiger Stunden bis Tage liegen, um die Probenpräparation und ein längeres Meßprogramm zu ermöglichen.

Die Tabelle III.1. gibt einen Überblick über die hauptsächlich verwendeten PAC-Sonden. In der Spalte vier ist angegeben, wie gut sich die Sonde in der Praxis für eine PAC-Messung handhaben läßt. Besonders gut eignen sich die Sonden  $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) und  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ). Es handelt sich dabei auch um die in dieser Arbeit eingesetzten PAC-Sonden. Die partiellen Zerfallsschemata sowie die kernphysikalischen Daten sind in der Tabelle III.2 bzw. Abbildung III.8 zu finden.

Die Winkelkorrelationsmessung wird durch die dargestellte 172 keV-247 keV  $\gamma$ - $\gamma$  Kaskade im  $^{111}\text{Cd}$  ermöglicht, über die der angeregte  $7/2^+$ -Zustand über den  $5/2^+$ -Zwischenzustand mit einer Lebensdauer von  $T_{1/2} = 85 \text{ ns}$  schließlich in den  $1/2^+$ -Grundzustand übergeht. Das Zwischenlevel dieser Kaskade besitzt je nach zu untersuchender Wechselwirkung ein ausreichend großes Quadrupolmoment  $Q = 0,83 \text{ barn}$  bzw., magnetisches Dipolmoment  $m = 0,766 \text{ nm}$ , um in Verbindung mit den im Festkörper auftretenden typischen elektrischen Feldgradienten bzw. Magnetfeldern beobachtbare Quadrupol- bzw., Dipolwechselwirkungsfrequenzen zu erzeugen.

### III. Die Meßmethode der gestörten $gg$ Winkelkorrelation

Mutterkern	Tochterkern	$T_{1/2}$	Eignung für PAC
$^{44}\text{Ti}$	$^{44}\text{Sc}$	47a	Mittel
$^{48}\text{Cr}$	$^{48}\text{V}$	24h	Schwierig
$^{73}\text{Se}$	$^{73}\text{As}$	7h	Schwierig
$^{77}\text{Br}$	$^{77}\text{Se}$	57h	Mittel
$^{99}\text{Mo}$	$^{99}\text{Tc}$	67h	Schwierig
$^{99}\text{Rh}$	$^{99}\text{Ru}$	16d	Mittel
$^{100}\text{Pd}$	$^{100}\text{Rh}$	4d	Gut
$^{111}\text{Ag}$	$^{111}\text{Cd}$	7,5d	Mittel
$^{111}\text{In}$	$^{111}\text{Cd}$	2,8d	sehr gut
$^{115}\text{Cd}$	$^{115}\text{In}$	53 h	Mittel
$^{117}\text{Cd}$	$^{117}\text{In}$	2h	Mittel
$^{116}\text{Sb}$	$^{116}\text{Sn}$	60min	Mittel
$^{118}\text{Sb}$	$^{118}\text{Sn}$	5h	Mittel
$^{131}\text{Te}$	$^{131}\text{I}$	8d	Schwierig
$^{133}\text{Ba}$	$^{133}\text{Cs}$	7,2a	Schwierig
$^{140}\text{La}$	$^{140}\text{Ce}$	40h	Schwierig
$^{172}\text{Lu}$	$^{172}\text{Yb}$	6,7d	Mittel
$^{181}\text{Hf}$	$^{181}\text{Ta}$	42d	sehr gut
$^{187}\text{W}$	$^{187}\text{Re}$	24h	Schwierig
$^{197\text{m}}\text{Hg}$	$^{197}\text{Hg}$	24h	Gut
$^{204}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}$	60min	Mittel

Tabelle III.1.: Übersicht über die einsetzbaren PAC-Sonden

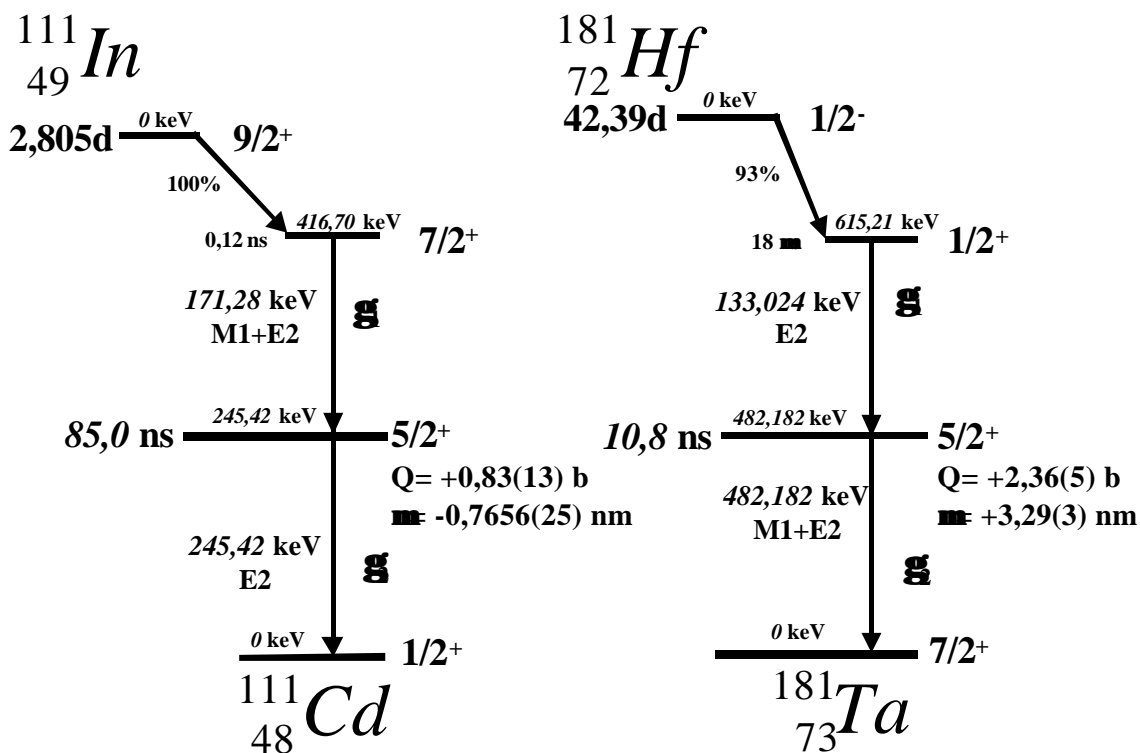


Abb.III.8: Partielle Zerfallsschemata der Sonden  $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) und  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ )

Das Mutterisotop  $^{181}\text{Hf}$  zerfällt zum  $^{181}\text{Ta}$  unter Aussendung eines  $\beta^-$  mit einer Halbwertszeit von 42,39 Tagen. Für die Winkelkorrelationsmessung steht dabei die 133 keV - 482 keV  $\gamma$ - $\gamma$  Kaskade im  $^{181}\text{Ta}$  zur Verfügung. Hierbei erfolgt der Zerfall von angeregten  $1/2^+$ -Zustand über den  $5/2^+$ -Zwischenniveau mit einer Lebensdauer von  $T_{1/2} = 10,8$  ns schließlich in den  $7/2^+$ -Grundzustand. Das hohe Quadrupolmoment von  $Q = 2,36$  barn, bzw. das hohe magnetische Dipolmoment von  $m = +3,29$  nm, führen zu einer generell höheren Empfindlichkeit der Sonde. Durch die längere Halbwertszeit des Mutterisotopes  $^{181}\text{Hf}$  wird es möglich, umfangreichere Messreihen über einen längeren Zeitraum durchzuführen. Die Anisotropiekoeffizienten  $A_{24}$  und  $A_{42}$  wurden aus den Spins der beteiligten Kernzustände, den Multipolaritäten der Übergänge sowie ihren Mischungsverhältnissen  $d$  auf die in [FRAU 65] dargestellte Weise berechnet. Der Sternheimerkorrekturfaktor  $(1 - g_\infty)$  (vergl. Kap IV.1.2) berücksichtigt die Verstärkung des EFG am Ort des Sondenkerns, die durch die Polarisation seiner Elektronenhülle bewirkt wird. Dieser Korrekturfaktor kann nur für freie Atome bestimmt werden, so daß die Angabe von Absolutwerten für den EFG im Festkörper problematisch ist.

Mutterkern Tochterkern	$^{111}\text{In}$ $^{111}\text{Cd}$		$^{181}\text{Hf}$ $^{181}\text{Ta}$	
Halbwertszeit des Mutterisotops	2,805 d	[FIRE96]	42,39 d	[FIRE96]
Halbwertszeit des Zwischenniveaus	85,0 ns	[FIRE96]	10,8 ns	[FIRE96]
Spin u. Parität des Zwischenniveaus	$5/2^+$	[FIRE96]	$5/2^+$	[FIRE96]
El. Quadrupolmoment des Zwischenniveaus	+0,83(13) b	[FIRE96]	+2,36(5) b	[FIRE96]
Magn. Dipolmoment des Zwischenniveaus	-0,7656(25) $\mu_N$	[FIRE96]	+3,29(3) $\mu_N$	[FIRE96]
Energien / Multipolaritäten der Kaskade	$\gamma_1$ : 171.28 keV; M1+E2  $\gamma_2$ : 245.42 keV; E2	[FIRE96]	$\gamma_1$ : 133.024 keV; M1+E2  $\gamma_2$ : 482.182 keV; E2	[FIRE96]
Anisotropie-Koeffizienten der $gg$ -Kaskade (* berechnet)	$A_{22} = -0.180(2)$ $A_{24} = -0.204^*$ $A_{42} = 0.01^*$ $A_{44} = -0.002(2)$	[LEDE 73]	$A_{22} = -0.288(2)$ $A_{24} = -0.062^*$ $A_{42} = 0.318^*$ $A_{44} = -0.076(5)$	[LEDE 73]
Sternheimer-Korrekturfaktor $(1 - g_\infty)$	30,3 für freies Cd	[FEIC 69]	62 für freies Ta	[FEIC 69]

**Tabelle III.2:** Kernphysikalische Eigenschaften der Sondenkerne  $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ )/ $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ )

### III.4. Einbau geeigneter Sonden in amorphe Festkörper

Der Einbau der radioaktiven Sonden in den amorphen Festkörper kann über mehrere Verfahren erfolgen. Dazu zählen Implantation (eventuell auch Diffusion), die Erzeugung der Sonden durch Neutroneneinfang an Komponenten des Festkörpers und der chemische Einbau geeigneter Isotope. Letzteres sollte der Idealfall sein für die Untersuchung des Übergangs von amorpher zur kristalliner Phase in amorphen Festkörpern.

#### III.4.1. Der chemische Einbau von Sonden

Den besten Weg zur Untersuchung der Struktur amorpher Festkörper mit Hilfe von Hyperfeinwechselwirkungsmessmethode stellt sicherlich der direkte chemische Einbau der radioaktiven Sonden während der chemischen Synthese des amorphen Materials als Teil einer Konstituente des Festkörpers dar. Nur bei diesem Verfahren ist völlig gesichert, daß die Sondenatome tatsächlich auf „Gitterplätzen“ im amorphen Netzwerk eingebaut werden. Untersuchungen in Metallen und Halbleitern haben gezeigt, daß Isotope eines Elementes auf gleichen Gitterplätzen im Kristall eingebaut werden. D.h. auch radioaktive Sonden des Elementes setzen sich auf diese Positionen im Festkörper. Nun ergibt sich jedoch hierbei ein Problem; es handelt sich um radioaktive Sonden. Das heißt, zur Herstellung der Materialien wird ein radiochemisches Labor benötigt und die Herstellungsprozesse müssen relativ einfach sein, also keine allzu aufwendige Chemie erfordern. Im Rahmen der vom Teilbereich A des SFB 408 zur Verfügung gestellten Proben eignen sich jedoch nur sehr wenige für ein solches Herstellungsverfahren. Nur ein paar der in der anorganischen Chemie hergestellten amorphen Festkörper enthalten einige für die PAC geeignete Sonden, bzw. deren stabile Isotope (siehe Tab III.1). In Frage kommt zum einen die Verwendung des Bariumisotopes  $^{133}\text{Ba}$  ( $^{133}\text{Cs}$ ) in Rahmen der Herstellung der amorphen BaSiO- Verbindungen (siehe Kap V) sowie der Einsatz der Sonde  $^{44}\text{Ti}$  ( $^{44}\text{Sc}$ ) in dotierten Mullitprecursoren, hergestellt von der DLR (vergleiche Kap VI). Aufgrund der sehr langen Halbwertszeiten ( $T_{1/2}(^{133}\text{Ba}) \cong 7.2\text{a}$ ,  $T_{1/2}(^{44}\text{Ti}) \cong 44\text{a}$ ) erfordert der Umgang mit diesen Isotopen größtmögliche Vorsicht, auch bei kleinsten Aktivitätsmengen. Eventuelle Kontaminationen müssen auf jeden Fall vermieden oder aber auf leicht und kostengünstig ersetzbare Teile beschränkt werden. Des weiteren sollte die Herstellung der amorphen Festkörper so einfach sein, daß sie auch von einem Nichtchemiker durchführbar ist, da der Umgang mit Radioaktivitäten ausschließlich strahlenschutzüberwachten Personen vorbehalten bleibt. Die Möglichkeit des relativ leichten chemischen Einbaus ergibt sich bei der Herstellung der Mullitprecursoren über die Sol-Gel-Route (vergl. Kap VII.1). Hier könnte die PAC-Sonde  $^{44}\text{Ti}$  ( $^{44}\text{Sc}$ ), die uns in Form von gelöstem  $\text{TiCl}_3$  zu Verfügung steht, eingesetzt werden. Da jedoch nur eine sehr geringe Menge an  $^{44}\text{Ti}$  für solche Experimente zur Verfügung steht und weiteres  $^{44}\text{Ti}$  nur sehr schwer beschafft werden kann, wurde bisher auf den Versuch des Einbaus in solche Systeme verzichtet. Es wurden daher zunächst Messungen mit der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  in den Mullitprecursoren durchgeführt und der chemische Einbau von  $^{44}\text{Ti}$  in diese amorphen Precursoren zunächst nicht weiter verfolgt.

Zur chemischen Herstellung von BaSiO/C-Proben muß das Ausgangspulvergemisch mit radioaktivem  $^{133}\text{Ba}$  ( $^{133}\text{Cs}$ ) versetzt werden. Dazu wurde ein Teil des normalerweise zur Herstellung der Proben eingesetzten natürlichen  $\text{BaCO}_3$  (vergl. Kap VI. 3), durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen im Reaktor in Geestacht aktiviert und so in diesem Ausgangspulver die Sonde  $^{133}\text{Ba}$  ( $^{133}\text{Cs}$ ) erzeugt. Zur Herstellung muß ein Hochfrequenzofen für das radiochemische Labor des ISKP konstruiert werden, der das Aufschmelzen und die Herstellung solcher Proben erlaubt. Er befindet sich noch im Aufbau und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht fertiggestellt werden.



Um mit möglichst vielen aus dem Teilbereich A zur Verfügung gestellten Systemen arbeiten zu können und um einen ersten Einblick in die Wirkungsweise der Untersuchungsmethode bei amorphen Festkörpern zu erhalten, wurde zunächst das Verfahren der Ionenimplantation gewählt. Diese Methode konnte sofort eingesetzt werden, weil mit dem Bonner Isotopenseparator ein entsprechender Implanter zur Verfügung steht. Hierbei wurde im Anfang hauptsächlich mit der für die PAC besonders gut geeigneten Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  gearbeitet, da diese kommerziell erhältlich ist, weil dieses Isotop unter anderem auch für medizinische Zwecke eingesetzt wird.

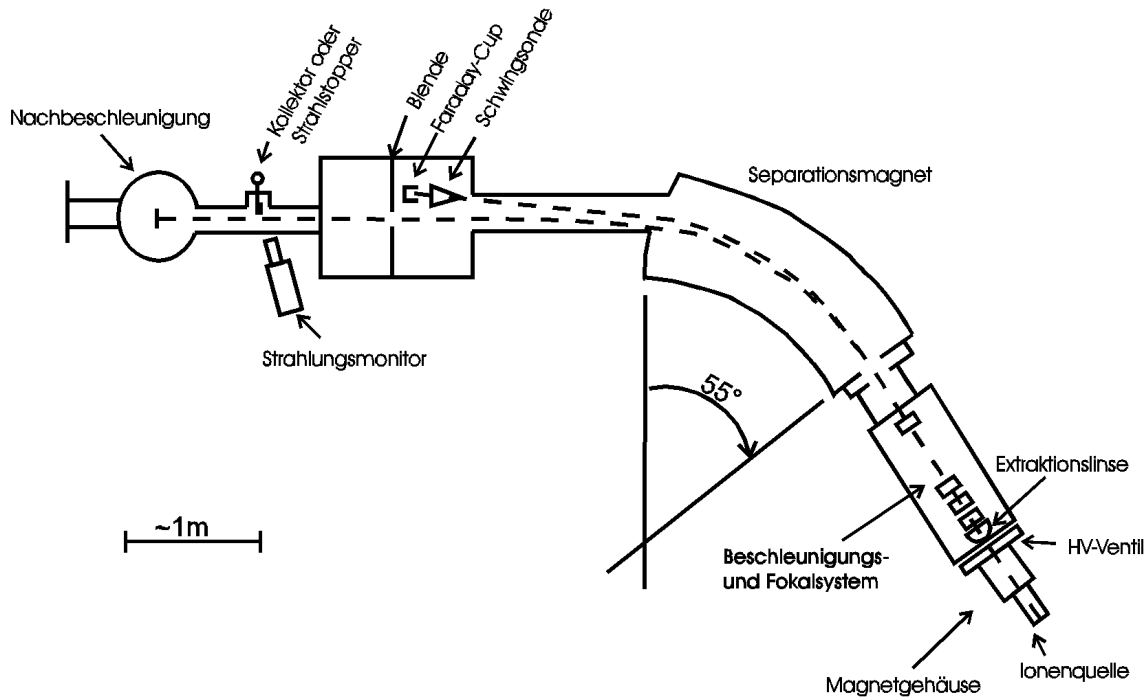
### III.4.2. Ionenimplantation

Bei der Ionenimplantation wird in Prinzip ein geeignetes Material in einer Ionenquelle verdampft und anschließend werden die frei gewordenen Atome durch Elektronenstoß ionisiert. Die so entstandenen Ionen gleicher Ladung, werden auf Energien im keV-Bereich beschleunigt und mit Hilfe eines Magnetfeldes nach ihrer Masse getrennt. Dieser Ionenstrahl bestehend aus Ionen mit gleicher Massezahl wird dann auf das Wirtsmaterial, in das hinein implantiert werden soll, gelenkt. Abhängig von Energie, Masse und Ladung der Ionen, sowie der Art des Wirtsmaterials, dringen die Ionen unterschiedlich tief in das Material ein. Eine ausführlichere Beschreibung des Verfahrens findet man z.B. bei [RYSS 78]. Eine besondere Schwierigkeit stellt die Implantation von radioaktiven Isotopen da. Hierbei sind nur sehr kleine Stoffmengen (entsprechend der Aktivität von bis zu einigen 100MBq) der eigentlichen Sondenatome in einer sehr großen Menge stabiler Trägersubstanz enthalten. Um die Koimplantation stabiler Isotope aus der Trägersubstanz mit der gleichen oder benachbarter Massenzahlen als die des gewünschten aktiven Isotopes möglichst zu vermeiden, benötigt man eine sehr hohe Auflösung des Separators. Damit eine ausreichend große Anzahl an gewünschten radioaktiven Isotopen in das Wirtsmaterial gelangt, bedarf es zusätzlich auch einer genügend hohen Ausbeute des Separators. Daher muß häufig eine radiochemische Aufbereitung von durch Bestrahlung erzeugten Aktivitäten bzw. der Einsatz spezieller Ionenquellen (z.B. Oberflächenionisationsquellen) erfolgen.

Der Bonner Isotopenseparator ist speziell auf die Implantation von radioaktiven Isotopen einer breiten Anzahl von verschiedenen Elementen abgestimmt [FREI 79]. Die folgende Abbildung III.9 zeigt den schematischen Aufbau. Bei der Implantation von  $^{111}\text{In}$  kommt als Trägersubstanz in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstes  $\text{InCl}_3$ , welches bei der Firma NEN käuflich erworben werden kann, zum Einsatz. Das Trägermaterial wird auf einer Goldfolie eingedampft und diese wird dann in eine Ionenquelle eingebaut. Leider enthält das gelieferte  $\text{InCl}_3$  zum Zeitpunkt der Anlieferung bereits eine große Menge an  $^{111}\text{Cd}$ , welches bei einer Halbwertszeit von 2,8d aus dem Zerfall des  $^{111}\text{In}$  entstanden ist. Aufgrund der gleichen Masse wird bei dieser Art von Ionenquelle zwangsweise das  $^{111}\text{Cd}$  mit in den Wirt implantiert.

Eine bessere Möglichkeit stellt die Herstellung von  $^{111}\text{In}$  durch Bestrahlung einer Ag-Folie mit  $\alpha$ -Teilchen am Bonner Isochronzyklotron dar. Diese Methode wurde in den letzten 3 Jahren immer mehr verbessert und kann zur Zeit standardmäßig durchgeführt werden. Bei der Implantation am Isotopenseparator wird hierbei eine sogenannte Oberflächenionisationsquelle eingesetzt. Man macht sich dabei die Tatsache zu nutze, daß auf bestimmten Metalloberflächen (z.B. Nickel) Metallatome ionisiert werden können. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens findet man z.B. bei [JOHN 73]. Für die Erzeugung der  $^{111}\text{In}$ -Sonden wird eine Ag-Folie über mehrere Stunden (ca. 48-52h) mit 33Mev  $\alpha$ -Teilchen bestrahlt. Durch den Reaktionskanal  $^{109}\text{Ag}(\alpha, n) ^{111}\text{In}$  kann dabei in der Silberfolie eine ausreichende Menge an  $^{111}\text{In}$  erzeugt werden. Diese Silberfolie wird dann direkt in der

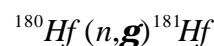
Oberflächenionisationsquelle eingesetzt. Bei der Kernreaktion entstehen so gut wie keine weiteren Störaktivitäten.



**Abb. III.9 :** Schematischer Aufbau des Bonner Isotopenseparators .

#### III.4.3. Das Verfahren der Reaktoraktivierung

Eine weitere Möglichkeit des Einbaus geeigneter Sonden stellt das Verfahren der Reaktoraktivierung dar. Hierbei nutzt man geeignete Kernreaktionen, die durch den Beschuß von Isotopen mit thermischen Neutronen initiiert werden. Dazu wird das Probenmaterial zunächst in Quarzglasampullen unter Vakuum abgeschmolzen und anschließend in einen Kernreaktor für eine gewisse Zeit unter einem bestimmten Fluß  $\Phi$  an thermischen Neutronen bestrahlt. Um dieses Verfahren anwenden zu können, bedarf es Proben, die geeignete Mutterisotope beinhalten. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden Festkörper, die das Isotop  $^{180}\text{Hf}$  enthielten, analysiert. Dabei handelt es sich um die in Kapitel VI und VII untersuchten amorphen Materialien. Das Isotop  $^{180}\text{Hf}$  ist im natürlichen Hf zu etwa 35,4% enthalten. Um die Sonde  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) daraus zu erzeugen, nutzt man die folgende Kernreaktionsgleichung :



Über die Stoffmenge und damit die Anzahl der zu bestrahlen  $^{180}\text{Hf}$  Isotope, sowie über die Stärke des thermischen Neutronenflusses und die Bestrahlungsdauer, lassen sich relativ genau die Anzahl der  $^{181}\text{Hf}$ -Isotope im Material und somit die gewünschte Aktivität für die Messungen einstellen.

### III.5. Die Datenanalyse

#### III.5.1. Die R-Wert Bildung

Bei der PAC-Messung liefern jeweils zwei unter dem Winkel  $\mathbf{J}$  angeordneten Detektoren ein Koinzidenzspektrum  $N(\mathbf{J}, t)$ . Die so erhaltene Lebensdauerkurve des Zwischenzustandes der  $\gamma\text{-}\gamma$  Kaskade ist mit der gestörten Winkelkorrelationsfunktion  $W(\mathbf{J}, t)$  moduliert:

$$N(\mathbf{J}, t) = D \cdot (N_0 \cdot \exp(-t / \tau) \cdot W(\mathbf{J}, t) + Z) \quad (\text{III.24})$$

Dabei ist  $N_0$  die Zählrate am Zeitnullpunkt,  $\tau$  die Lebensdauer des Zwischenniveaus und  $Z$  der Untergrund zufälliger Koinzidenzereignisse.  $D$  ist ein Dejustierungsfaktor, der die geometrische Dejustierung der Probe zwischen den Detektoren oder eine richtungsabhängige Absorption der  $\gamma$ -Quanten in der Probe berücksichtigt. Für den Sondenkern  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ), bei dem  $A_{44}$  vernachlässigt werden kann, gilt (ohne Berücksichtigung der Zufälligenzählrate  $Z$  und der Dejustierung  $D$ ) mit Gleichung (III.18) für polykristalline Proben:

$$N(\mathbf{J}, t) = N_0 \cdot \exp(-t / \tau) \cdot (1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \mathbf{J})) \quad (\text{III.25})$$

Bei solchen Proben erfolgt die PAC-Messung üblicherweise unter den Detektorwinkeln  $\mathbf{J}_1 = 180^\circ$  und  $\mathbf{J}_2 = 90^\circ$ . Da  $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$  und  $P_2(\cos 180^\circ) = 1$  ist, kann man die Lebensdauer aus den Koinzidenzzählraten  $N(\mathbf{J}, t)$  durch Bildung des sogenannten „R-Wertes“, einem geeigneten Asymmetrieverhältnis eliminieren:

$$R(t) := 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} = A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad (\text{III.26})$$

Vorher müssen jedoch zufällige Koinzidenzen  $Z$  und die Dejustierung  $D$  korrigiert werden. Die Zufälligenzählrate bestimmt man aus einem Bereich des Koinzidenzspektrums in dem echte Koinzidenzen keine Rolle spielen. Sie kann in guter Näherung als zeitlich konstant angenommen werden und wird im allgemeinen aus einem konstanten Bereich vor dem jeweiligen Zeitnullpunkt bestimmt. Die Dejustierung läßt sich aus dem Verhältnis der Zufälligenzählraten in den  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ -Spektrum bestimmen. Die Berechnung der wechselwirkungsunabhängigen Größe  $A_0(t)$  dient dazu die zufälligen Koinzidenzen zu bestimmen und die Zählraten entsprechend zu korrigieren.

$$A_0(t) := \frac{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)}{3} = N_0 \cdot \exp(-t / \tau) \quad (\text{III.27})$$

Bei richtiger Korrektur der zufälligen Koinzidenzen ergibt sich, wenn man  $A_0(t)$  halblogarithmisch aufträgt, eine Gerade mit der Steigung  $\tau$  (entspricht der Lebensdauer im Zwischenniveau der Kaskade). Die Funktion  $A_0(t)$  enthält ausschließlich die exponentielle Abnahme der Zählraten und keinerlei wechselwirkungsabhängige Anteile mehr.

Da bei einer Vierdetektor-Apparatur die  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ -Spektren von verschiedenen Detektorkombinationen aufgenommen werden, muß man die unterschiedlichen Ansprechwahrscheinlichkeiten den einzelnen Detektoren berücksichtigen. Dazu bildet man das geometrische Mittel der Einzelzählraten  $N_i(\vartheta, t)$  [AREN 80]

$$\overline{N(\mathbf{J}, t)} = \left( \prod_{i=1}^n (N_i(\mathbf{J}, t) - Z_i) \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.28})$$

mit den jeweiligen Zufälligenanteilen  $Z_i$ .

Mit einer solchen Vier-Detektor-Anordnung können gleichzeitig maximal  $n=8$  Spektren unter  $90^\circ$  und  $n=4$  Spektren unter  $180^\circ$  aufgenommen werden.

### III.5.2. Anpassung an die theoretischen Störfunktionen

Zur Anpassung der theoretischen Störfunktionen an die aus den Koinzidenzspektren experimentell erhaltenen R-Werte, wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Von allen Sondenkernen werden sich im allgemeinen diverse Teilmengen in unterschiedlichen mikroskopischen Umgebungen befinden, wo sie verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen ausgesetzt sein können. Die anzupassende Störfunktion  $G(t)$  wird also die Überlagerung mehrerer Komponenten  $G_i(t)$  mit den jeweiligen Anteilen  $f_i$  sein:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \quad \text{mit der Normierungsbedingung} \quad \sum_i f_i = 1 \quad (\text{III.29})$$

Der Summationsindex  $i$  stellt hierbei die Anzahl von nicht gleichartigen Sonden-umgebungen dar.

Wirkt auf eine Sonde kein elektrischer Feldgradient, was z.B. einer kubischen Umgebung entspricht, so tritt am Sondenort keine Störung auf. Für die Anteile der Sonden in einer solchen ungestörten Umgebung gilt:

$$G_0(t) = 1 \quad (\text{III.30})$$

Für Anteile  $f_i$  von Sonden, die einem einheitlichen, statischen EFG mit einem Asymmetrieparameter  $\eta$  unterliegen, lautet die Störfunktion

$$G_i(t) = \sum_{n=0}^3 s_n^{\text{eff}}(\mathbf{h}^{(i)}) \cdot \cos(\mathbf{w}_n^{(i)}(\mathbf{h}^{(i)}, V_{zz}^{(i)}) \cdot t) \quad (\text{III.31})$$

Normalerweise unterscheiden sich die einzelnen Umgebungen der Sonden jedoch geringfügig, so daß man eine Verteilung des EFG um einen Mittelwert der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega$  erhält. Eine solche z.B. lorentzförmige Verteilung führt zu einer exponentiellen Dämpfung der Störfunktion :

$$G_i(t) = \sum_{n=0}^3 s_n^{\text{eff}}(\mathbf{h}^{(i)}) \cdot \cos(\mathbf{w}_n^{(i)}(\mathbf{h}^{(i)}, V_{zz}^{(i)}) \cdot t) \cdot \exp(-\mathbf{w}_n^{(i)} \cdot \mathbf{d}^{(i)} \cdot t) \quad (\text{III.32})$$

Hierbei entspricht der Dämpfungsparameter  $\delta$  der relativen Größe der halben Halbwertsbreite (HWHM), wobei nur kleine Abweichungen von der regelmäßigen Struktur zu kleinen Dämpfungsparametern ( $\delta = 1 - 5 \%$ ) führen. Betrachtet man jedoch stark uneinheitliche EFG, wie sie z.B. direkt nach Implantation, bzw. auch in amorphen Umgebungen beobachtet werden, führt dies zu einem schnellen Abfall der Störfunktion auf ihren asymptotischen Grenzwert, den sogenannten "hard core"-Wert.

Er wird beschrieben durch den Term  $s_{k0}$  in Gl. III.17. Im Fall von polykristallinen Proben und einem Asymmetrieparameter  $\eta=0$  erhält man  $G_{22}^{\text{hc}} = 0.2$ .

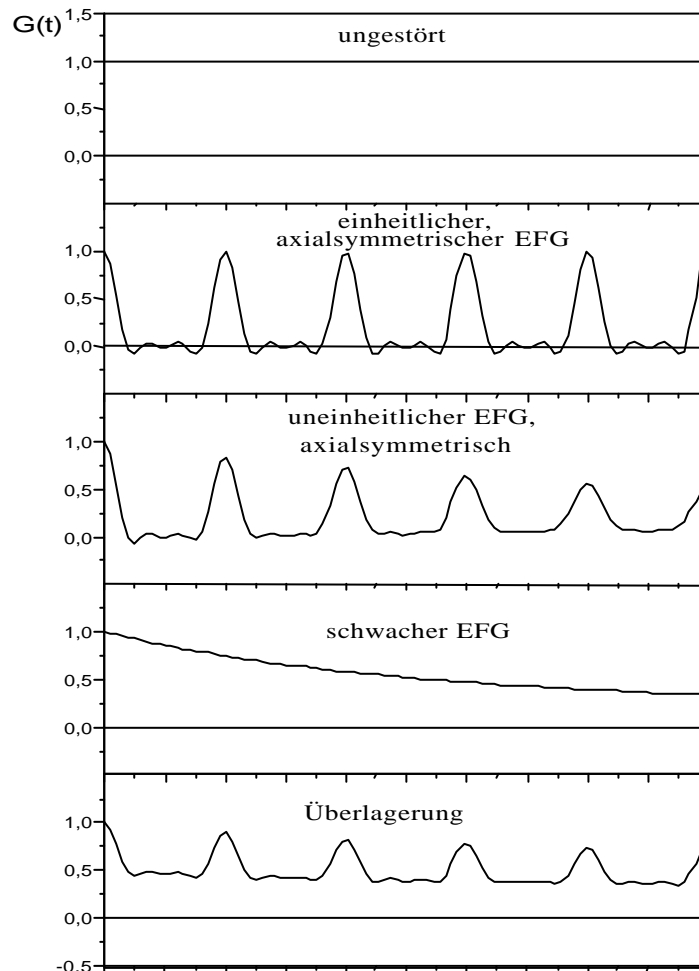
Für Sonden, die nur schwachen elektrischen Feldgradienten ( $\omega \approx 0$  MHz) unterliegen (z.B. durch weiter entfernt liegende Gitterdefekte erzeugt), erhält man:

$$G_1(t) = \sum_{n=0}^3 s_n^{eff}(\mathbf{h}) \cdot \exp(-n \cdot \mathbf{d} \cdot t) \quad (\text{III.33})$$

Da die Apparatur nur eine endliche Zeitauflösung besitzt, muß diese durch eine Faltung mit der sogenannten Prompten Kurve  $P(t)$  wie folgt berücksichtigt werden:

$$R(t) = A_{22} \cdot \int_0^{\infty} P(t'-t) \cdot \bar{G}(t') dt' + C \quad (\text{III.34})$$

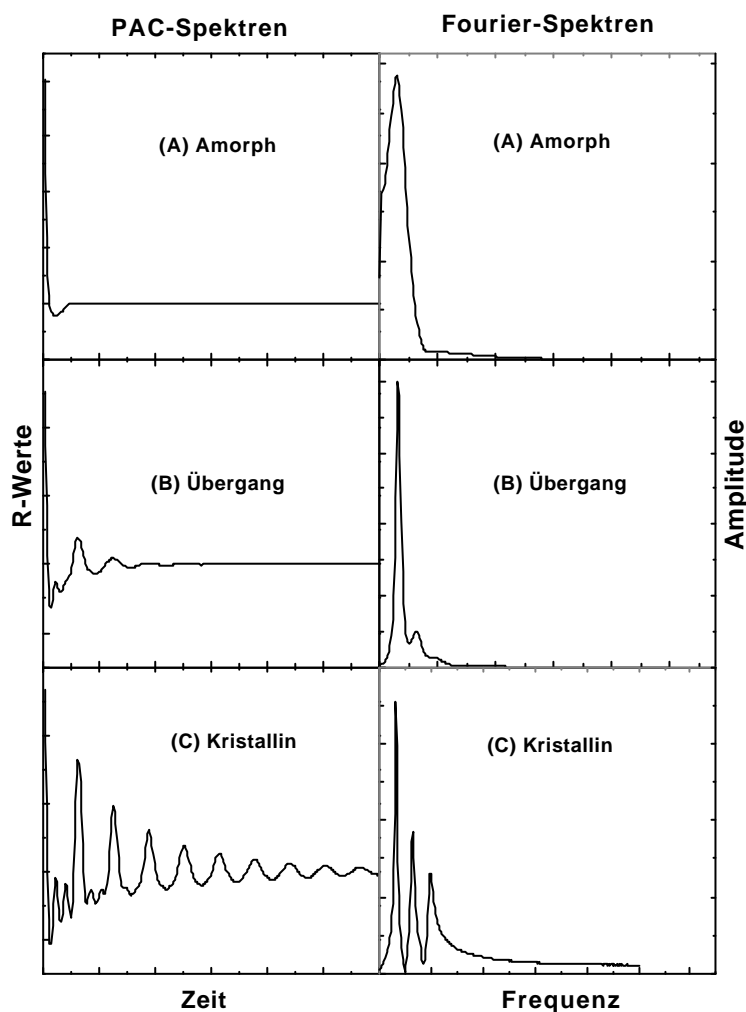
Die additive Konstante  $C$  bewirkt eine Verschiebung der gemessenen Spektren. Diese Verschiebung berücksichtigt eine eventuell vorhandene Dejustierung der Probe aus dem Zentrum der Detektoranordnung sowie eine eventuell unterschiedliche  $\gamma$ -Absorption unter  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$  Detektorwinkeln. Folgende Abb. III.10 verdeutlicht die verschiedenen Situationen.



**Abb. III.10:** PAC-Spektren für Sondenkerne in typischen Umgebungen eines kubischen Gitters

In der Praxis wird es eine Überlagerung der verschiedenen vorkommenden Arten von Anteilen geben. Insbesondere in der amorphen Umgebung von Sonden sind Störfunktionen einer Vielzahl von Überdeckungen unterschiedlicher EFG zu erwarten.

Im Fall des Studiums des Übergangs von der amorphen in die kristalline Phase, kann man sich die zu erwartenden Konfigurationen in etwa wie in der folgenden Abb. III.11 dargestellt vorstellen. Im amorphen Fall A ist eine schnell abfallende Störfunktion  $G(t)$  mit hoher Dämpfung in den PAC-Spektren zu erwarten. Betrachtet man die Fourierdarstellung dieses Spektrums, so ergibt sich eine breite Verteilung um einen mittleren Frequenzbereich. Im Übergangsbereich B nimmt die Dämpfung  $\delta$  langsam ab und die Störfunktion nimmt eine der gemessenen Frequenz  $\omega_0$  und Asymmetrie  $\eta$ , entsprechende Form an. In der Fourierdarstellung wird die Frequenzverteilung wesentlich schmaler und ein erstes Aufspalten der Grundfrequenz in das charakteristische Frequenztriplet, bedingt durch die Quadrupolaufspaltung (vergl. Abb. III.2), wird ansatzweise erkennbar. Nach Beendigung der Umwandlung zum kristallinen Zustand sind schließlich PAC-Spektren der Form C zu erwarten. Frequenz  $\omega_0$  und Asymmetrie  $\eta$  sind klar definiert, und somit ist der am Sondenort wirkende EFG eindeutig bestimmbar.



**Abb. III.11 :** Darstellung der zu erwartenden Störfunktionen (links) und deren Fourierpektren (rechts) einer (A) amorphen -, (B) Übergangs- bzw. (C) kristallinen-Umgebung

Die Übergänge sind jedoch nicht so klar zu trennen wie in dieser vereinfachten Darstellung. Tatsächlich ist eine Überlagerung der verschiedenen Situationen, erkennbar an unterschiedlichen Anteilen der Sonden in entsprechenden Umgebungen, zu erwarten. Eine sehr sorgfältige Analyse der einzelnen Spektren mit einem geeigneten Fitprogramm ist deshalb unbedingt erforderlich (siehe Kap. III.5.3).

Da die Szintillationsdetektoren über einen gewissen Raumwinkel integrieren, muß dies bei der Berechnung der theoretischen Störfunktionen ebenfalls Berücksichtigung finden. Die theoretischen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kl}$  werden dadurch abgeschwächt. Diese apparativen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kl}^{app}$  lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} A_{kl}^{app} &= A_{kl} \cdot Q_{kl} \\ \text{mit } A_{kl} &= A_k(\mathbf{g}_1) \cdot A_l(\mathbf{g}_2) \text{ und } Q_{kl} = Q_k(\mathbf{g}_1) \cdot Q_l(\mathbf{g}_2) \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Die Dämpfungskoeffizienten  $Q_k$  und  $Q_l$  können numerisch bestimmt werden. Im allgemeinen Fall gilt [YATE 65]:

$$Q_k = \frac{\int_0^g P_k(\cos \mathbf{b}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{b}) \cdot \sin \mathbf{b} \cdot d\mathbf{b}}{\int_0^g \mathbf{e}(\mathbf{b}) \cdot \sin \mathbf{b} \cdot d\mathbf{b}} \quad (\text{III.36})$$

Hierbei gibt der Winkel  $\mathbf{b}$  den Azimutalwinkel der Richtung des nachgewiesenen  $\gamma$ -Quants in Bezug auf die Detektorachse und  $\mathbf{e}(\mathbf{b})$  die Nachweiswahrscheinlichkeit für diesen Eintrittswinkel an. Für konische Kristalle, wie sie in der verwendeten Vier-Detektor-Apparatur<sup>4</sup> eingesetzt werden (Abb. III.4), kann die Winkelabhängigkeit von  $\mathbf{e}$  vernachlässigt werden, wenn man annimmt, daß sich die Probe am Ort der Spitze des Konus befindet. Die verwendeten konischen Kristalle besitzen einen Öffnungswinkel von  $32^\circ$  und eine Basisbreite von 44 mm, so daß diese Bedingung bei einem Abstand von 10 mm zwischen Probe und Detektor erfüllt ist. In diesem Fall lassen sich die Dämpfungskoeffizienten analytisch berechnen (siehe z.B. [MARX 95]).

Bei größerem Abstand zwischen Probe und Detektor ist die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht mehr unabhängig von der Ausbreitungsrichtung des  $\gamma$ -Quants. Die Bestimmung der  $Q_k$ -Koeffizienten kann dann nicht mehr analytisch durchgeführt werden. Zur Berechnung wird im allgemeinen eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Man berechnet für einzelne zufallsgenerierte  $\gamma$ -Quanten einer bestimmten festen Energie auf Basis der Wirkungsquerschnitte für Comptoneffekt, Photoeffekt und Paarbildung, und prüft ob diese  $\gamma$ -Quanten zum Photopeak beitragen. Der Abschwächungskoeffizient läßt sich dann durch die Summation über die simulierten Einzelprozesse berechnen, gemäß:

$$Q_k = \frac{\sum_{i=1}^{i_{ges.}} \mathbf{e}_i \cdot P_l(\cos \mathbf{b})}{\sum_i \mathbf{e}_i} \quad \text{mit } \mathbf{e}_i = \begin{cases} 1 & \text{für im Photopeak registriertes } \mathbf{g} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

Eine entsprechende Monte-Carlo-Simulation wurde von W. Knichel [KNIC 94] für verschiedene Kristallformen und die bestimmten Übergangsenergien der  $\gamma$ - $\gamma$  Kaskaden der PAC-Sondenkerne  $^{111}\text{In}$ ,  $^{181}\text{Hf}$  und  $^{77}\text{Br}$  durchgeführt. Die für die Vier-Detektor-Apparatur in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probe und Detektor berechneten Abschwächungs-

<sup>4</sup>Auch für die in einigen Messungen verwendete Drei-Detektor-Apparatur wird diese konische Form, der BaF-Kristalle verwendet (vergl. [WEHN 97]).

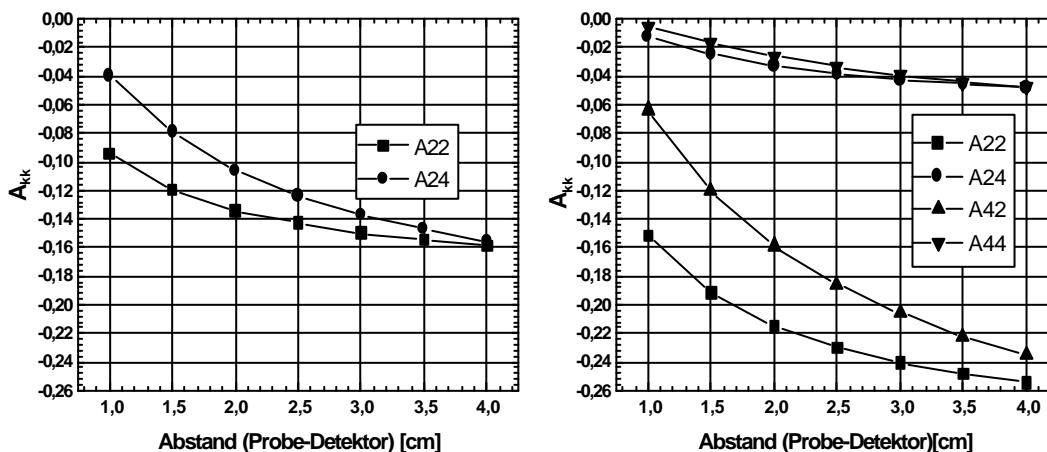
### III. Die Meßmethode der gestörten $gg$ Winkelkorrelation

koeffizienten  $Q_2$  und  $Q_4$  sind in Tabelle III.3 aufgeführt. Eine analoge Tabelle für die an der Drei-Detektor-Apparatur eingesetzten Kristalle findet sich z.B. bei [WEHN 97].

E[keV]	D	1cm	1.5cm	2cm	2.5cm	3cm	3.5cm	4cm
$E_{\gamma_1}=133$ ( $^{181}\text{Hf}$ )	$Q_2$	.72565(66)	.80969(58)	.85424(42)	.88259(50)	.90238(43)	.91876(37)	.92999(30)
	$Q_4$	.2772(19)	.4605(18)	.5724(15)	.6479(16)	.7020(14)	.7488(13)	.7808(11)
$E_{\gamma_1}=173$ ( $^{111}\text{In}$ )	$Q_2$	.72483(95)	.81315(56)	.85960(53)	.88779(39)	.90910(31)	.92393(34)	.93532(28)
	$Q_4$	.2750(24)	.4691(18)	.5861(18)	.6615(13)	.7216(10)	.7635(11)	.79716(95)
$E_{\gamma_2}=248$ ( $^{111}\text{In}$ )	$Q_2$	.72214(89)	.81675(64)	.86650(54)	.89501(49)	.91506(42)	.92976(44)	.94160(37)
	$Q_4$	.2674(24)	.4765(19)	.6039(18)	.6818(16)	.7374(14)	.7803(15)	.8150(13)
$E_{\gamma_2}=482$ ( $^{181}\text{Hf}$ )	$Q_2$	.7223(15)	.82061(99)	.87179(98)	.90157(90)	.92185(72)	.93555(64)	.9469(57)
	$Q_4$	.2679(43)	.4866(34)	.6167(31)	.6993(31)	.7572(23)	.7966(22)	.8317(20)

**Tab. III.3:** Mit Monte-Carlo-Simulation für verschiedene  $\gamma$ -Energien und unterschiedliche Probe-Detektor-Abstände berechnete Abschwächungskoeffizienten  $Q_i$  (Vier-Detektor-Apparatur).

Auf Basis der berechneten Abschwächungskoeffizienten aus Tabelle III.3 lassen sich nun gemäß Gleichung (III.35) die apparativen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kl}^{app}$  für  $^{111}\text{In}$  bzw.  $^{181}\text{Hf}$  in Abhängigkeit von Abstand zwischen Probe und Detektor aufgetragen (siehe Abb. III.12)<sup>5</sup>. Daraus lassen sich die  $A_{kl}^{app}$ -Koeffizienten für einen beliebigen Probe-Detektor-Abstand interpolieren. Zusätzlich muß man bei der Abstandsmessung noch berücksichtigen, daß die Umhüllung der  $\text{BaF}_2$ -Kristalle ca. 1.5 mm dick ist.



**Abb. III.12:** Apparative Anisotropiekoeffizienten für  $^{111}\text{In}$  (links) und  $^{181}\text{Hf}$  (rechts) der für die Messungen verwendeten Vier-Detektor-Apparatur

<sup>5</sup> Hierbei wurden die angegebenen theoretischen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kl}$  aus Tabelle III.2 zugrunde gelegt.



### III.5.3. Anpassen der Störfunktionen an die Spektren

Um an die, aus den gemessenen Koinzidenzspektren berechneten,  $R$ -Wert-Spektren die theoretische Störfunktion anzupassen, wurde das FORTRAN77-Programm „NNfit“ verwendet. Dieses wurde von N. Barradas [BARR 93] speziell für die Analyse von PAC-Daten entwickelt und wird z.B. bei [WEHN 97] ausführlicher beschrieben. Dabei wird eine theoretische  $R$ -Wert-Funktion, gemäß Gleichung III.26 für drei in einer Ebene liegende Detektoren berechnet. Durch Variation bestimmter Wechselwirkungsparameter wie z.B. Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$ , Asymmetrieparameter  $\eta$  und Dämpfungskonstante  $\delta$  wird diese Funktion dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen  $R$ -Werte angepasst. Es lassen sich bis zu 7 verschiedene Umgebungen mit kombinierter Wechselwirkung und bis zu 4 verschiedene Umgebungen mit rein magnetischer Wechselwirkung definieren. Hierbei können sowohl lorentz-, als auch gaußförmige Verteilung des EFG angefitet werden. Zusätzlich erlaubt das Programm, die Anpassung einer additiven sowie eine multiplikativen Konstante an die berechnete gesamte  $R(t)$ -Funktion. Somit können eventuelle Dejustierungsfehler und ungenau bestimmte experimentelle Anisotropiekoeffizienten ausgeglichen werden. Im Fall der untersuchten amorphen Spektren wurden meist eine additive Konstante und eine Phase zugelassen, die es erlaubt, die Lage des Zeitnullpunktes anzufitten. Bei der Analyse der Spektren wurde stets darauf geachtet, mit einer möglichst geringen Anzahl von Anteilen der Störfunktionen auszukommen.

### III.5.4. Die Fourieranalyse der Spektren

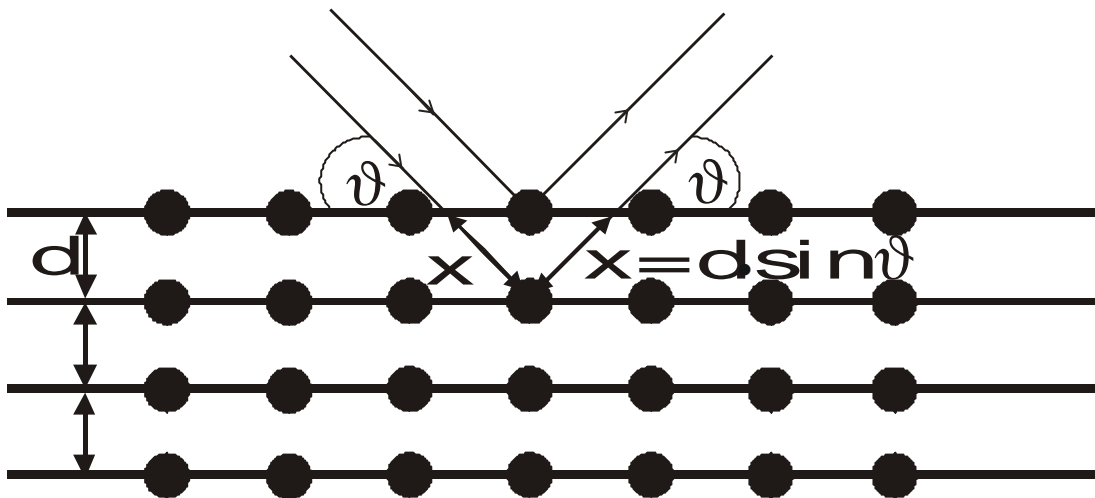
Bevor die theoretischen Störfunktion mit NNfit angepaßt wurden, ist meist eine Fourieranalyse der experimentellen  $R$ -Wert-Spektren vorgenommen worden. Dazu wurde das Programm „Afft“ (vergl. [CORR 92]) verwendet. Zunächst werden dabei nichtperiodische Anteile durch die Berechnung der Autokorrelationsfunktion des  $R(t)$ -Spektrums eliminiert. Die Fouriertransformierte dieser Autokorrelationsfunktion, stellt die relativen Amplituden  $S_n^{eff}$  als Funktion der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega$  dar. Man kann die auftretenden Frequenzen als Ansatzpunkt (Startwert) für die eigentliche Analyse der Störfunktion benutzen und erhält bereits hier einen Eindruck, welche Wechselwirkungsfrequenzen im Spektrum überhaupt auftreten. Des weiteren läßt sich anhand des Fourier-Spektrums direkt feststellen, ob ein EFG axialsymmetrisch ist ( $\eta=0$ ). In diesem Fall treten für  $I = 5/2$  drei Frequenzen im Verhältnis von 1:2:3 zueinander auf. Insbesondere bei den in Kapitel VII untersuchten Zr-Ba-Hf-F Proben diente die Fourieranalyse dazu, schnell einen ersten Eindruck von der Umwandlung der amorphen zur kristallinen Struktur zu gewinnen.

### III.5.5. Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie

Beim Studium von Wechselwirkungen zwischen den elektrischen und magnetischen Momenten von Kernzuständen und elektrischen und magnetischen Feldern, die auf den Kern einwirken, ist eine Unterstützung durch die Röntgendiffraktometrie zur Klärung der Kristallstruktur unabdingbar. Speziell die Meßmethoden zur Analyse der Hyperfeinwechselwirkung, wie Mößbauerspektroskopie und gestörte  $\gamma\text{-}\gamma$  Winkelkorrelation werden durch dieses Verfahren unterstützt. Es lassen sich z.B. Phasenreinheit und chemische Zusammensetzung, der für diese Untersuchungsmethoden hergestellten Proben mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie überprüfen. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen, diente die Methode dazu festzustellen, ob eine verwendete Probe noch als röntgenamorph einzustufen war oder schon kristalline Röntgenreflexe zeigte, d.h. kristalline Anteile aufwies. Dazu wurden in einer nicht kommerziellen Röntgendiffraktometrieapparatur [HASE 92]

entsprechende Spektren aufgenommen. Üblicherweise wurde eine Co-Röhre mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Co}}=1,7902 \text{ [\AA]}$  verwendet. Eine genauere Beschreibung der Methode und der verwendeten Apparatur findet man bei [HASE 92]. An dieser Stelle soll lediglich kurz auf die Unterschiede zwischen kristallinen und amorphen Spektren eingegangen werden.

Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Festkörpern wird ein Teil der auftreffenden Strahlung gebeugt. Bedingt durch die periodische Anordnung der Atome im Kristallgitter tritt in bestimmten Richtungen konstruktive, in anderen Richtungen destruktive Interferenz auf.

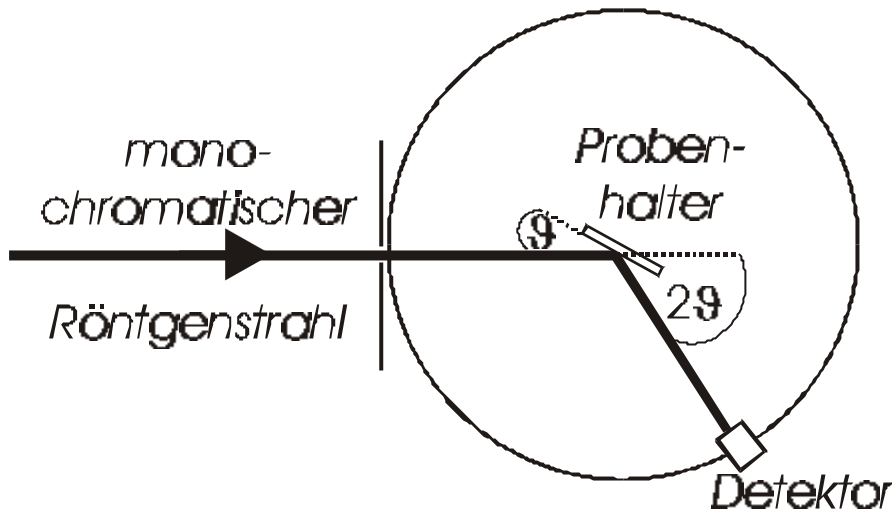


**Abb.III.13:** Vereinfachte Darstellung der Interferenz an einem Punktgitter

Nimmt man näherungsweise an, daß die durch den Festkörper hindurchgehenden Röntgenstrahlen nur unwesentlich geschwächt werden, bedeutet dies, daß die Intensität der Strahlung in jeder Ebene des Festkörpers nahezu gleich ist. Damit ergibt sich, daß die gestreuten Sekundärwellen wiederum ungehindert aus dem Festkörper austreten, also keine Doppelstreuung stattfindet. Damit nun konstruktive Interferenz auftreten kann, müssen die in einem bestimmten Winkel gestreuten Wellen miteinander in Phase sein, d.h., daß die zurückgelegten Weglängen sich nur um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  unterscheiden (vergl. Abb. III.13). Der Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen beträgt  $2x$  und kann über die Braggsche Reflexionsbedingung ausgedrückt werden.

$$2x = 2d \sin \mathbf{J} = n\lambda \quad \text{III.38}$$

Hierbei gibt  $d$  den Netzebenenabstand,  $n$  die Ordnung des Reflexes ( i.a. ist  $n=1$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $\vartheta$  den Beugungswinkel an. Bei pulverförmigen kristallinen Substanzen liegt eine sehr große Zahl statistisch im Raum verteilter Kristallite vor. Somit sind immer einige so orientiert, daß eine ihrer Netzebenenscharen in Reflexionstellung zum einfallenden primären monochromatischen Röntgenstrahl steht. Damit ist die Wahrscheinlichkeit für die Erfüllung der Braggschen-Reflexionsbedingung (Gl.III.38) bei solchen Substanzen stets gegeben. Bei amorphen Pulvern oder Festkörpern hingegen sind keine eindeutigen Netzebenen mehr vorhanden und die Braggsche-Bedingung kann nicht mehr erfüllt werden. In einen Röntgendiffraktogramm trägt man die gemessenen Reflexe gegen den Streuwinkel auf. Die folgende Abbildung III.13 zeigt den schematischen Aufbau eines Röntgendiffraktometers.

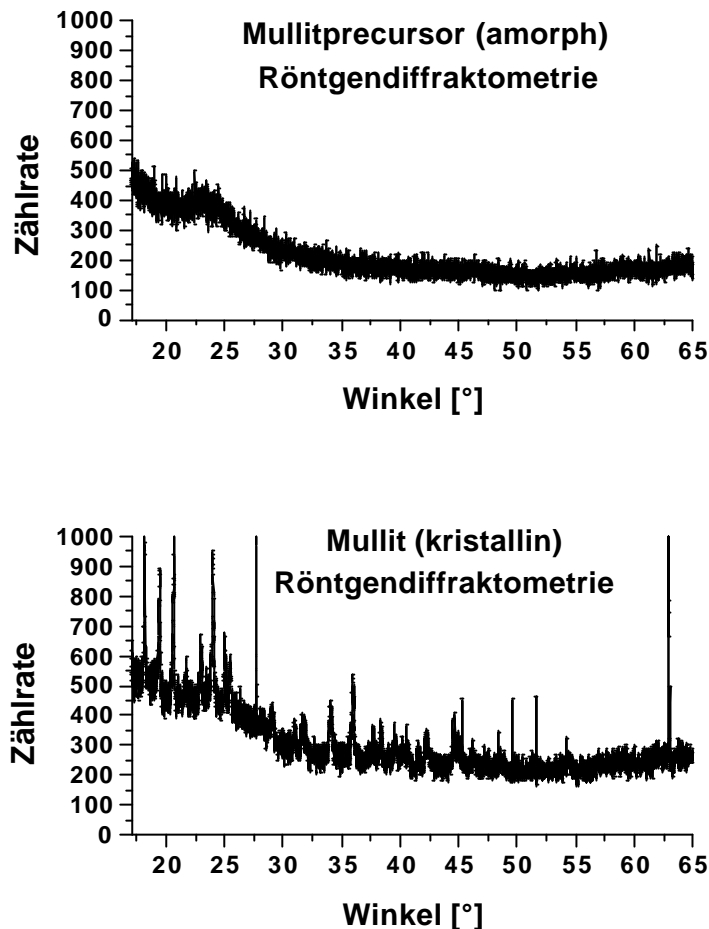


**Abb. III.14:** Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers

Der von einer Röntgenquelle (Co-Röhre mit  $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$ ) erzeugten monochromatische Röntgenstrahl trifft auf das Flächenpräparat ( $\varnothing$  ca. 1cm), wo er unter dem zur jeweiligen Netzebenenschar korrelierten Beugungswinkel  $\vartheta$  gebeugt wird. Ein auf einer Kreisbahn fahrendes Geiger-Müller-Zählrohr registriert die gebeugten Röntgenquanten unter den entsprechenden Beugungswinkeln. Der Detektor kann einen Winkelbereich von etwa  $5^\circ$ - $70^\circ$  durchfahren. In einer Computereinheit wird die gemessene Zählrate (Intensität) gegen den Beugungswinkel aufgetragen und kann bereits während der noch laufenden Messung betrachtet werden.

Wenn aufgrund der präparativen Herstellung der zu untersuchenden Materialien keine ausreichend großen Probenstücke zur Diffraktometermessung zur Verfügung standen, wurde das Probenmaterial mit einem Handmörser zu Pulver zerkleinert. Damit dieses pulverförmige Probenmaterial auf dem sich drehenden Probenhalter fixiert werden konnte, wurde es entweder auf nichtreflektierenden (kopierfähigem) handelsüblichem Tesafilm aufgestreut, oder mit Vaseline als Trägersubstanz vermischt. Dieser Träger wurde dann im Zentrum eines Glasträgers (ca. 3cm x 3mm) fixiert, der anschließend auf dem Probenhalter festgeschraubt wurde. Die Trägersubstanzen und der Glasträger tragen ebenfalls zum Spektrum bei und bilden den sogenannten Untergrund. Für die exakte Auswertung der Röntgenreflexe müßte also eigentlich eine Untergrundkorrektur der Spektren erfolgen. Dies war aber bei den in dieser Arbeit gemessenen Spektren nicht nötig, da hier nur den Zeitpunkt der Kristallisation von Proben festgestellt werden sollte.

Die Abbildung III.15 soll als anschauliches Beispiel für den Unterschied zwischen gemessenen amorphen und kristallinen Spektren dienen.



**Abb. III.15:** Typische, mit der verwendeten Apparatur gemessene, Röntgendiffraktometriespektren

Das obere Bild zeigt ein typisches Spektrum einer amorphen Pulverprobe. Man sieht keinerlei scharfe Röntgenreflexe, es liegt keine meßbare Netzebenenstruktur vor. Betrachtet man das untere Spektrum der nach dem Tempern kristallisierten Probe, so sind eindeutig die strukturspezifischen Beugungsreflexe erkennbar.

### III.5.6. Die DSC-Methode

Eine weitere Methode, zur Bestimmung des Umwandlungszeitpunktes von der amorphen zur kristallinen Phase, stellt das sogenannte DSC (differential-scanning-calorimetrie) Verfahren dar. Prinzipiell handelt es sich dabei um eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr (Wärmeströme) zu einer Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperprogramm unterworfen werden. Wenn ein Material erhitzt oder gekühlt wird, kommt es zu Veränderung in seiner chemischen Zusammensetzung und Struktur z.B. durch Verschmelzung, Kristallisation, Oxidation, Umwandlung, Phasentrennung und anderen Reaktionen.

Es wird dabei generell zwischen zwei Meßprinzipien unterschieden. Bei der dynamischen DSC ist das gemessene Signal  $\Delta T$  proportional der Wärmestromdifferenz (Wärmeströme vom Ofen zu den Proben). Bei der idealen dynamischen Leistungskompensations-DSC wird das Meßsignal  $\Delta T$  elektrisch kompensiert, die Wärmestromdifferenz ist gleich der Heizleistungsdifferenz für die Probe und einer Vergleichsprobe (Referenz). Es lassen sich so Proben untersuchen, bei denen eine Reaktionswärme oder eine Änderung der spezifischen

Wärmekapazität auftritt. Aus derartigen Messungen können charakteristische Daten, wie Reaktionstemperaturen und Reaktionswärmen, Art der Reaktion (exo-oder endothern) und die spezifische Wärmekapazität oder deren Änderung gewonnen werden. Dabei sind wichtige Stoffkonstanten wie Schmelz- oder Zersetzungspunkte sowie die thermische Stabilität von Verbindungen unter verschiedenen Atmosphären (wie z.B. Schutzgas, Stickstoff, Sauerstoff usw.) analysierbar. Insbesondere Phasenübergänge sind mit dieser Methode eingehend studierbar. Üblicherweise trägt man die Änderung des Wärmeflusses in der Probe gegen die Temperatur auf. An Temperaturpunkten, bei denen sich eine Strukturumwandlung vollzieht, findet man charakteristische Veränderungen in der Kurve des Wärmeflusses, da dort entweder mehr Wärme aufgenommen, oder abgegeben wird. Eine ausführlichere Beschreibung dieser wichtige Analyse-Methode zum Studium von Phasenübergängen findet man z.B. bei [TAAK 99].

## IV. Das Testsystem SiO<sub>2</sub>

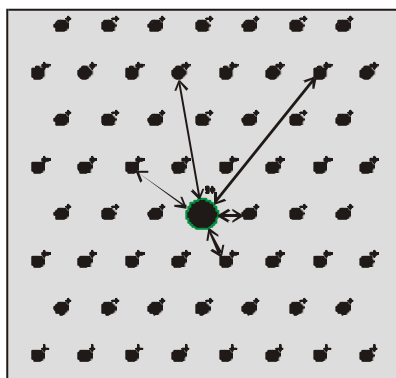
Um feststellen zu können, inwieweit die Meßmethode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation in amorphen Festkörpern Aufschlüsse über die atomare Struktur liefern kann, wurde SiO<sub>2</sub> als Testsystem gewählt. Hierbei handelt es sich um ein Zwei-Komponenten-System, bei dem es neben der amorphen auch die bereits in ihrer Struktur recht gut verstandene, kristalline Darstellungsform gibt. Durch Tempern kann dann die amorphe Phase in eine kristalline Struktur überführt werden, so daß sich auf diesem Wege Phasenübergänge studieren und eventuell Rückschlüsse auf die Struktur der nicht kristallinen Phase ziehen lassen. Das System diente auch anderen Teilbereichen des SFB 408 zur Eichung ihrer Meßmethoden (vergl. z.B. [HUGE 97]). Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit ersten theoretischen Berechnungen für solche Festkörper vergleichen.

### IV.1. Simulation von PAC-Spektren in amorphem SiO<sub>2</sub>

Zur Analyse von PAC-Spektren in amorphem SiO<sub>2</sub> ist es unter anderen von Interesse zu wissen, in welcher Größenordnung elektrische Feldgradienten in diesem System liegen können. Hier stand zur Berechnung ein Gittersummenprogramm zu Verfügung, mit dem die EFG in einem vereinfachten Punktladungsmodell berechnet werden konnten. Den Berechnungen lagen amorphe SiO<sub>2</sub>-Strukturen, die durch theoretische Simulationen in Teilbereich C1 erzeugt wurden, zugrunde.

#### IV.1.1 Das Punktladungsmodell

Beim Punktladungsmodell, das bisher hauptsächlich zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten in Metallen eingesetzt wurde, aber auch bereits zur Berechnung von Feldgradienten in Halbleitern erfolgreich angewendet werden konnte [MÖLL 95], nimmt man an, daß ein Kristall nur aus positiven Ionen besteht, die auf Gitterplätzen lokalisiert sind. Damit die Ladungsneutralität erhalten bleibt, geht man davon aus, daß die notwendigen Leitungselektronen einen homogenen Ladungshintergrund bilden (siehe Abb.IV.1). Ein EFG läßt sich dann prinzipiell durch die Summation der Beiträge aller Gitterionen an einem Punkt berechnen.



**Abb. IV.1:** Schematische Darstellung der Berechnung des am Sondenort wirkenden EFG mit Hilfe des Punktladungsmodells. Die homogene Hintergrundladung der Leitungselektronen (grau) trägt nicht zum EFG bei.

Die Berechnung reduziert sich auf die Summierung der Beiträge jeder einzelnen Punktladung:

$$S = \sum_I \frac{2P_2 \cos(\mathbf{q}_I)}{r_I^3} \quad (\text{IV.1})$$

Dabei ist  $r_\lambda$  der Abstand der Gitterpunkte vom Aufpunkt und  $\mathbf{q}_I$  der Winkel zur z-Achse. Summiert wird dabei über sämtliche Gitterpunkte aller Einheitszellen des Kristallgitters. Der Ursprung des Koordinatensystems wird in den Punkt gelegt, an dem der Feldgradient berechnet werden soll und entspricht damit dem Ort des Sondenatoms,

Die Berechnung dieser Gittersumme geht auf Madelung [MADE 19] und Ewald [EWAL 21] zurück, wobei die schlechte Konvergenz der Summe spezielle Verfahren erfordert.

Beim Madelungsverfahren wird das Gitter in Geraden zerlegt, bei denen sich die Elektronen und positiven Ionen gerade gegenseitig aufheben, also die Geraden nach außen elektrisch neutral erscheinen. Es betrachtet allerdings nur das Potential des Gitters ohne den Aufpunkt und hat den Nachteil, daß man den geometrischen Überblick über die Lage und Besetzung der Geraden leicht verliert.

Das Ewaldverfahren dagegen stellt das Gesamtpotential aller Ionen durch eine dreidimensionale Fourierreihe dar. Es wurde später von Nijboer und De Wette weiterentwickelt und dient als Grundlage zur Feldgradientenberechnung. Im folgenden wird es deshalb etwas ausführlicher vorgestellt.

#### IV.1.2 Berechnung elektrischer Feldgradienten im Punktladungsmodell

Ein elektrischer Feldgradient, der am Kernort wirkt, läßt sich nur sehr schwierig auf direktem Wege berechnen. Ein Versuch der Berechnung ist die theoretische Aufspaltung des EFG in den elektronischen Anteil  $V_{zz}^{Elektron}$ , sowie den Gitteranteil  $V_{zz}^{Gitter}$ , welcher durch die z-fach positiv geladenen Ionen des gesamten Kristallgitters entsteht. Die nichtsphärische Verteilung der leicht polarisierbaren Leitungselektronen bildet in unmittelbarer Umgebung des Aufpunktes den elektronischen Anteil, man spricht daher auch vom lokalen Anteil  $V_{zz}^{lokal}$ . Der Leitungselektronenhintergrund sichert die Ladungsneutralität und liefert keinen Beitrag zum EFG.

Die Polarisation der abgeschlossenen Elektronenschale des Kerns, hervorgerufen durch die Felder des Gitter EFG, wird durch die Sternheimerfaktoren  $(1-\gamma_\infty)$  und  $(1-R)$  ausgedrückt. Zwischen dem elektronischen Anteil  $V_{zz}^{Elektron} = (1-R) \cdot V_{zz}^{lokal}$  und dem ionischen Anteil  $V_{zz}^{Ion} = (1-\mathbf{g}_\infty) \cdot V_{zz}^{Gitter}$  hat man den einfachen Zusammenhang gefunden:  $V_{zz}^{Elektron} = -K \cdot V_{zz}^{Ion}$ . Damit hängt der Feldgradient letztendlich nur vom Gitter-Anteil  $V_{zz}^{Gitter}$  ab. Man erhält für den resultierenden EFG:

$$\begin{aligned} V_{zz} &= (1-\mathbf{g}_\infty) \cdot V_{zz}^{Gitter} + (1-R) \cdot V_{zz}^{lokal} \\ &= V_{zz}^{Ion} + V_{zz}^{Elektron} = (1-K) \cdot V_{zz}^{Ion} \\ &= (1-K) \cdot (1-\mathbf{g}_\infty) \cdot V_{zz}^{Gitter} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Über ein Näherungsverfahren bestimmt man für  $\gamma_\infty$  Werte zwischen 10 und 80, wodurch sich der Gitteranteil verstärkt, während R dagegen nur zwischen -0,2 und +0,2 liegt [SCHW 83]. Werte für K liegen in Metallen bei etwa +3 [VIAN 83].

Während für die Entwicklung des elektronischen Anteils die genaue Kenntnis der Elektronenwellenfunktionen erforderlich ist, läßt sich der Gitteranteil mit Hilfe der Ewaldmethode [EWAL 21] im Punktladungsmodell berechnen.

Das Verfahren, das allgemein Gittersummen berechnet, wurde von Nijboer und De Wette [NIJB 57] weiterentwickelt und von De Wette (WETT 61) für den Fall des elektrischen Feldgradienten spezialisiert. Wichtig ist hierbei, daß sich die Methode sowohl für Metalle, als auch für Ionenkristalle anwenden läßt und die Berechnung des Gitteranteils damit auf ein elektrostatisches Problem reduziert wird.

### IV.1.3 Elektrostatische Grundlagen

Ein elektrischer Feldgradient läßt sich als Gittersumme darstellen, wenn man eine begrenzte Ladungsverteilung, die außerhalb einer Kugel mit dem Radius  $a$  um den Ursprung verschwindet (wie beispielsweise die eines Atomkerns), in einem äußeren Potential  $\Phi(r)$  betrachtet. Dies ist vergleichbar mit einem Atomkern im äußeren Feld seiner Nachbaratome. Das Potential einer solchen Ladungsverteilung  $\rho(\vec{r})$  ist für  $r > a$  gegeben durch

$$\Phi(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (\text{IV.3})$$

Daraus läßt sich die elektrostatische Energie eines solchen Systems berechnen zu

$$W = \int \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{IV.4})$$

Ändert sich das Potential im Gebiet der Kernladungsverteilung nur langsam, kann  $\Phi(r)$  in einer Taylorreihe um einen passend gewählten Ursprung entwickelt werden.

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(0) + \vec{r} \vec{\nabla} \Phi(0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0} + \dots \quad (\text{IV.5})$$

mit Hilfe von  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$  kann man umformen zu

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(0) - \vec{r} \vec{E}(0) - \frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j \left. \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \right|_{r=0} + \dots \quad (\text{IV.6})$$

Da für ein äußeres Feld  $\vec{\nabla} \vec{E}(0) = 0$  gilt, kann man zu (IV,6) einfach  $\frac{1}{6} r^2 \vec{\nabla} \vec{E} = 0$  addieren, so daß man zu einem Ausdruck kommt, der das Quadrupolmoment enthält

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(0) - \vec{r} \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{ij} (3x_i x_j - r^2 \mathbf{d}_{ij}) \left. \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \right|_{r=0} + \dots \quad (\text{IV.7})$$

Durch einen Vergleich mit der Multipolentwicklung des Potentials in kartesischen Koordinaten ergibt sich für die elektrostatische Energie



$$W = \int \mathbf{r}(\bar{r})\Phi(\bar{r})d^3r = q\Phi(0) - \bar{p}\vec{E}(0) - \frac{1}{6}\sum_{ij} Q_{ij} \left. \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \right|_{r=0} + \dots \quad (\text{IV.8})$$

Man sieht, daß die Gesamtladung  $q$  mit dem Potential  $\Phi$ , das Dipolmoment  $\bar{p}$  mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und das Quadrupolmoment  $Q_{ij}$  mit dem Feldgradienten  $\frac{\partial E_j}{\partial x_i}$  verknüpft sind [JACK 75].

Der Tensor des elektrischen Feldgradienten ist definiert als zweite partielle Ableitung des klassischen elektrostatischen Potentials

$$\Phi_{ij} = \frac{\partial E_j}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{IV.9})$$

Hierbei ist der Tensor  $\Phi_{ij}$  symmetrisch und aus der Laplacegleichung  $\nabla^2 \Phi = 0$  folgt, daß seine Spur verschwindet. Dieser Ansatz des Feldgradienten über die Multipolentwicklung gilt jedoch nur, wenn die Ladungen, die den Feldgradienten  $\Phi_{ij}$  erzeugen, nicht mit der Ladungsverteilung des Kerns überlappen. Andernfalls kann auch  $\nabla^2 \Phi \neq 0$  gelten. Deshalb wird der Feldgradient oft in einer anderen Form angegeben, die der Darstellung für den Fall entspricht, daß die Spur verschwindet. Dieser neue Tensor hat die folgende Gestalt.

$$\Phi_{ij}^{neu} = \Phi_{ij}^{alt} - \frac{1}{3} \mathbf{d}_{ij} \nabla^2 \Phi_{ij}^{alt} \quad (\text{IV.10})$$

Er wird später bei der Berechnung verwendet werden. Der Feldgradiententensor läßt sich durch Transformation ins Hauptachsensystem diagonalisieren. Er besitzt dann die Komponenten

$$\Phi_2^0 = \frac{1}{2} V_{zz} \quad ; \quad \Phi_2^{\pm 1} = 0 \quad ; \quad \Phi_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy}) \quad (\text{IV.11})$$

Bei axialsymmetrischen Feldgradienten gilt  $V_{xx} = V_{yy} = -1/2 V_{zz}$ , und somit ist  $\Phi_2^0$  die einzige nicht verschwindende Komponente.

Einer solche Axialsymmetrie gibt es bei vielen Gitterstrukturen wie z. B. bei kubischen, trigonalen, hexagonalen, und tetragonalen Kristallgittern. Für den Fall kubischer Punktsymmetrie bezüglich des Kernortes sind alle drei Koordinatenrichtungen gleich; daraus folgt sofort  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ . Da die Spur des Tensors verschwindet, müssen alle drei Komponenten gleich Null sein und es ist keine Wechselwirkung beobachtbar. Für z.B. rhombische Symmetrie ist dagegen  $V_{xx} \neq V_{yy}$ . Die Hauptkomponente  $V_{zz}$  reicht in diesem Fall nicht zur Beschreibung der Quadrupolwechselwirkung aus. Man definiert deshalb einen Asymmetrieparameter  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ , wobei die Hauptachsen so gewählt werden, daß gilt  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ .

Damit liegt  $\eta$  zwischen 0 und 1 [KAUF 79].

Der elektrische Feldgradient in einem Festkörper wird also durch die Angabe seiner Hauptkomponente  $V_{zz}$  und des Asymmetrieparameters  $\eta$  vollständig beschrieben. Für das Hauptachsensystem ist der EFG als symmetrischer Tensor gegeben durch

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 z} = \int \mathbf{r}(r) \frac{3z^2 - r^2}{r^5} d^3 r = \int \mathbf{r}(r) \frac{2P_2(\cos \mathbf{q})}{r^3} d^3 r \quad (\text{IV.12})$$

mit dem Legendre-Polynom zweiter Ordnung  $P_2(\cos \mathbf{q})$ . Im Punktladungsmodell läßt sich die Ladungsverteilung des Kristallgitters darstellen als

$$\mathbf{r}(r) = \sum_I q_I \mathbf{d}(r - r_I) \quad \text{mit} \quad \sum_I q_I = 0 \quad (\text{IV.13})$$

Man erhält schließlich die sogenannte Gittersumme

$$V_{zz} = \int \sum_I q_I \mathbf{d}(r - r_I) \frac{2P_2(\cos \mathbf{q})}{r^3} d^3 r = \sum_I q_I \frac{2P_2(\cos \mathbf{q})}{r_I^3} \quad (\text{IV.14})$$

Durch die schlechte Konvergenz dieser Gittersumme kommt es bei der konkreten Berechnung des Feldgradienten mit Hilfe dieser Formel zu Problemen. Die Beiträge zum Feldgradienten fallen zwar mit  $1/r^3$  ab, aber das Volumen einer Kugelschale konstanter Dichte um den Aufpunkt nimmt bei sphärischer Summation gleichzeitig mit  $r^3$  zu. Die bedingte Konvergenz des Verfahrens (vergl.: die Summe  $\sum 1/n$  divergiert!) führt dazu, daß das Ergebnis von der Reihenfolge der Summierung und damit von der Form des Kristalls abhängt, was natürlich für den Feldgradienten selbst nicht zutrifft. Um Formunabhängigkeit zu erhalten, muß zusätzlich künstlich ein weiterer Parameter eingeführt werden, der die (schnelle) Konvergenz der Gittersumme erzwingt. Die Einführung eines solchen Parameters geht auf Ewald zurück und wurde später von Nijboer und De Wette weiterentwickelt [Aß-MA 85]. Ausgangspunkt ist die Berechnung einer bedingt konvergenten Summe der Form

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \quad (\text{IV.15})$$

wobei die Funktion  $f(n)$  für  $n \rightarrow \infty$  nur langsam gegen Null geht und für  $n = 0$  einen endlichen Wert haben muß. Um nun die Konvergenz dieser Summe zu erzwingen, führt man eine Funktion  $F(n)$  ein, die für  $n \rightarrow \infty$  sehr schnell gegen Null konvergiert und ebenfalls endlich an der Stelle  $n = 0$  ist. Dann kann man die zu berechnende Summe aufspalten in

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) F(n) + \sum_{n=1}^{\infty} f(n) (1 - F(n)) \quad (\text{IV.16})$$

Die erste Summe konvergiert sehr schnell aufgrund der schnellen Abfalls von  $F(n)$ ; die zweite Summe konvergiert aber immer noch genauso schlecht wie die ursprüngliche Summe. Hier kann man sich jedoch zunutze machen, daß die Fouriertransformierte einer schwach konvergierenden Funktion im Fourierraum eine schnell konvergierende Funktion ist. In Bezug auf die Berechnung des Feldgradienten heißt das, daß die Gittersumme durch Einführung eines Konvergenzparameters in zwei Teilsomme aufgespalten wird, wobei die Berechnung der schnell konvergierenden Summe im realen Kristallgitter erfolgt, während die Berechnung der zweiten Summe durch die Summation der entsprechenden Fouriertransformierten im Reziproken (reziprokes Gitter = Fourierraum des realen Gitters

und umgekehrt) erfolgt [WETT 65]. Dieses läßt sich analog anwenden für eine bedingt konvergente Summe im reziproken Gitter. Für die Funktion  $F(n)$  bietet sich in diesem konkreten Fall die Exponentialfunktion an. Dieses Verfahren dient hier als Grundlage zur Feldgradientenberechnung.

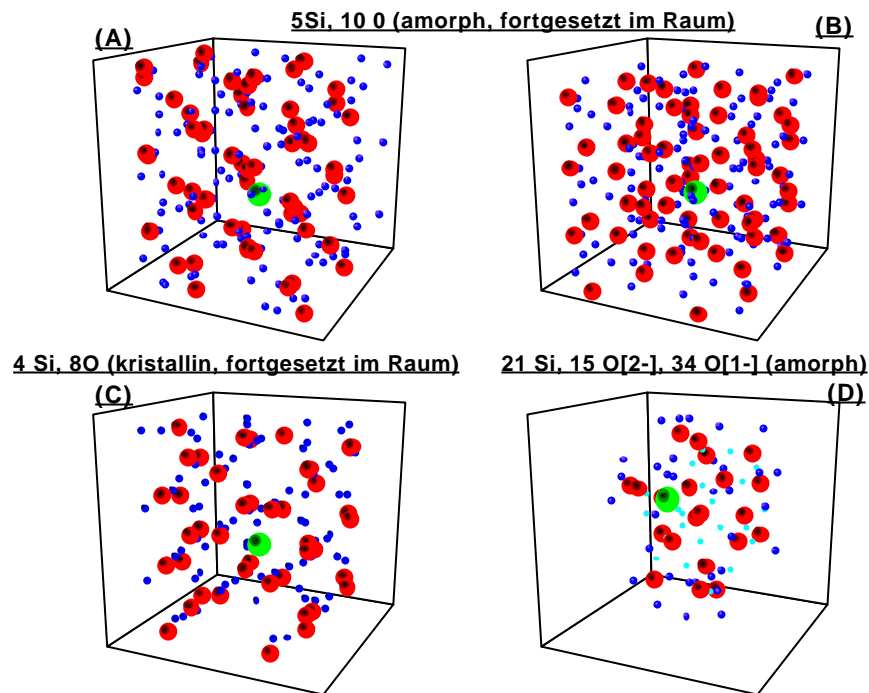
Für die Berechnung der Feldgradienten im Testsystem SiO<sub>2</sub> wurde ein FORTRAN –Programm verwendet, das bereits erfolgreich zur Analyse von elektrischen Feldgradienten in kristallinen Halbleitern eingesetzt wurde [MÖLL 95]. Eine genauere Beschreibung des Programms findet man z.B. bei [ABMA 85].

#### IV.1.4 Die untersuchten SiO<sub>2</sub>-Cluster

Mit Hilfe des beschriebenen Punktladungsmodells wurden nun in verschiedenen SiO<sub>2</sub>Cluster, die uns vom Teilprojekt C3 zur Verfügung gestellt wurden, die elektrischen Feldgradienten berechnet.

Um den Einbau geeigneter Sonden (hier Indium) in SiO<sub>2</sub> simulieren zu können, wurden zunächst Cluster generiert, die eine ausreichende Lücke für den Einbau eines neutralen In-Atoms enthielten. Dabei wurden sowohl amorphe, als auch zur Kontrolle kristalline SiO<sub>2</sub> Strukturen erzeugt, um Unterschiede der Feldgradienten in den verschiedenen Sondenumgebungen herausarbeiten zu können. Durch ein „simulated annealing“ Verfahren ließ man diese dann in den energetisch günstigsten Zustand relaxieren, wobei die Randbedingung gestellt wurde, daß die Lücke groß genug für den Einbau eines Indiumatoms bleiben mußte.

In einem solchen vollständig relaxierten Cluster konnte nun mit Hilfe des Punktladungsmodells der EFG am Kernort eines in der Mitte des Clusters eingebauten Indiumatoms berechnet werden. Bisher standen uns allerdings nur sehr wenige solcher generierter Cluster zur Verfügung. Dies liegt vor allem daran, daß die Erzeugung und vor allem die Relaxierung einen erheblichen Rechenaufwand (mehrere Tage auf einer mittleren Workstation) [HANN 97] darstellt und somit zunächst nur einige charakteristische Strukturen erzeugt wurden, um einen Ansatz für spätere PAC-Messungen zu erhalten. Im einzelnen standen folgende computersimulierte Cluster für eine Berechnung im Punktladungsmodell zur Verfügung. Zunächst wurden zwei amorphe SiO<sub>2</sub>-Cluster, aus jeweils 5 Si und 10 O Atomen (A,B), die aus unterschiedlichen Anfangskonfigurationen erzeugt wurden, sowie ein nahezu kristalliner Cluster aus 4 Si und 8 O Atomen (C), untersucht. Zur Berechnung der EFG wurden alle diese Cluster periodisch fortgeführt, da es sich bei diesen Clustern selbst um sehr kleine Zellen aus nur wenigen Atomen handelte und mit Hilfe der periodischen Fortsetzung im Raum der Einfluß von Randeffekten (Oberflächen) in höheren Koordinationsschalen unterdrückt werden konnte. Der elektrische Feldgradient wurde dann jeweils im Zentrum des innersten Clusters, an einem Platz, der eine ausreichenden Lücke für den Einbau des <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd)-Sondenatoms bot, berechnet. Weiterhin stand zusätzlich noch ein relativ großer amorpher Cluster aus 21 Si, 15 O<sup>2-</sup> und 34 O (D) zur Verfügung. Auch hier war im Zentrum eine ausreichende Lücke für den Einbau der Sonde enthalten. Der EFG konnte jedoch ohne periodisches Fortführen des Clusters berechnet werden, da dieser selbst groß genug erschien und sich somit der EFG bis etwa zur 3.ten Koordinationsschale berücksichtigen ließ. Die folgende Abb. IV.2 soll einen Eindruck von der Gestalt der untersuchten simulierten Festkörperstrukturen geben. Sie stellt die verschiedenen simulierten SiO<sub>2</sub>-Cluster dreidimensional dar.



**Abb.IV.2 :** Dreidimensionale Darstellung der simulierten SiO<sub>2</sub>-Cluster

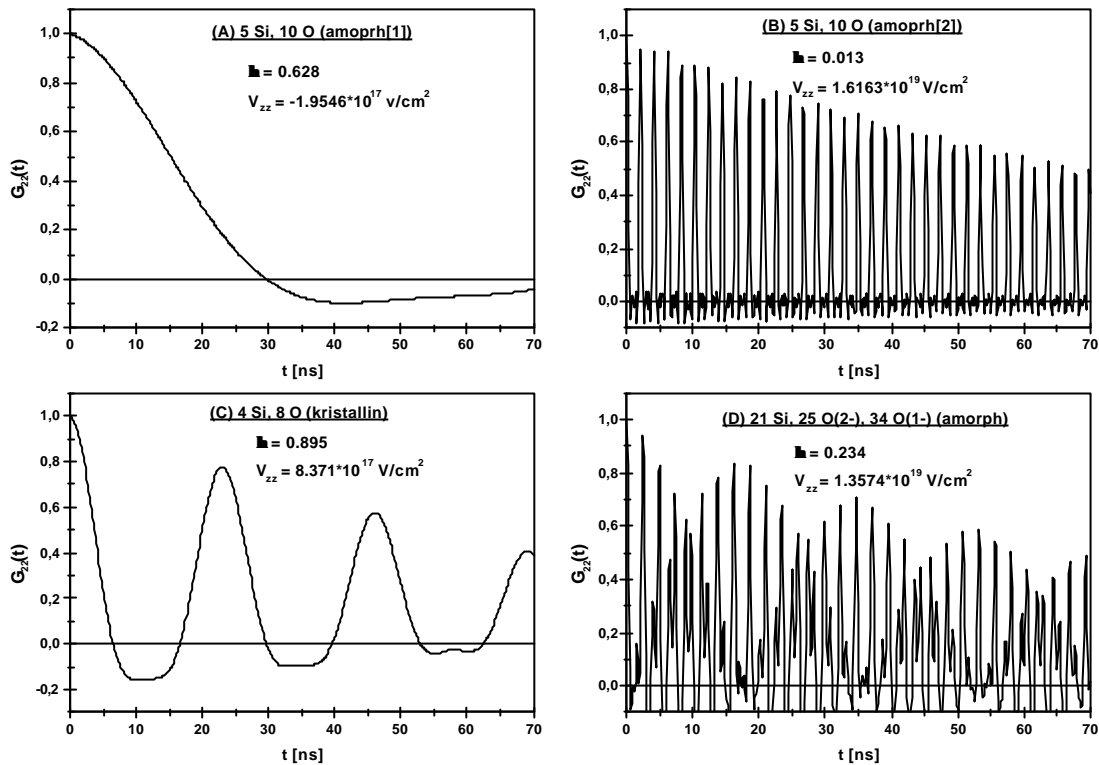
Mit Hilfe des in Kap IV.4 erläuterten FORTRAN-Programms wurden nun die Komponenten  $V_{zz}$  und  $\eta$  des am Ort des In-Atoms wirkenden EFG berechnet. In der folgenden Tabelle IV.1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

	<i>Cluster</i>	$V_{zz}$ [V/cm <sup>2</sup> ]	$h$	$w_0$ [Mrad/s]
(A)	5Si,10O (amorph)	$-1.9546 \cdot 10^{17}$	0.628	34.33
(B)	5Si,10O (amorph)	$1.6163 \cdot 10^{19}$	0.013	2838.49
(C)	4Si,8O (kristallin)	$8.371 \cdot 10^{17}$	0.895	147.01
(D)	21Si, 25O <sup>2-</sup> , 34O <sup>-</sup> (amorph)	$1.3574 \cdot 10^{19}$	0.234	2383.82

**Tab. IV.1:** Mit dem Gittersummenprogramm berechnete Feldgradienten der simulierten SiO<sub>2</sub>-Cluster

Unter der Annahme, daß es sich um näherungsweise polykristalline Strukturen handelte, wurden für die erhaltenen  $\eta$  die entsprechenden  $s_{2n}$ -Koeffizienten mit Hilfe von Gl.III.19 berechnet und mit Gl. III.14 bzw. Gl.III.15 die Übergangsfrequenzen  $\omega_n$  bestimmt. Damit konnten schließlich mit Gl. III.17 die Störfunktionen für die Umgebung der Sondenatome in den simulierten Cluster in Abb.IV.3 dargestellt werden<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Die ermittelten Störfunktionen wurden mit einer exponentieller Dämpfungsfunktion multipliziert, um eine realistischere Darstellung zu bekommen. Das Gittersummenprogramm selbst liefert keine solche Verteilung der EFG um einen Mittelwert ( $\delta$  Dämpfung), da jeweils nur ein EFG berechnet wird.



**Abb. IV.3:** Störfunktionen der simulierte Cluster

In einem realistischen Modell ist die Überlagerung vieler solcher Störfunktionen zu erwarten.

#### IV.1.5 Diskussion der Gittersummenrechnung

Es wurde ein vorhandenes Gittersummenprogramm benutzt, um einen ersten Eindruck von der Größenordnung elektrischer Feldgradienten in amorphen Strukturen zu bekommen. Das zugrundeliegende Punktladungsmodell sollte dabei als sehr stark vereinfachte Möglichkeit zur Berechnung der elektrischen Umgebung einer Indium-Sonde im amorphen Festkörper dienen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in amorphen SiO<sub>2</sub> sehr hohe ( $V_{zz} \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ V/cm}^2$ ) EFG zu erwarten sind. Dies ist aufgrund der stark gestörten Umgebung ohne weiteres zu verstehen. Zusätzlich wird es auch Feldgradienten in der Größenordnung der in kristallinen SiO<sub>2</sub> gefundenen elektrischen Feldgradienten geben ( $V_{zz} \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 - 8 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ). Im Fall eines gemessenen PAC-Spektrums ist eine Überlagerung der Störfunktionen mehreren solcher EFG zu erwarten.

Um einen genaueren Vergleich zwischen den theoretisch erzeugten Strukturmodellen und den experimentell zu erwartenden Konfigurationen treffen zu können, müßten jedoch viel mehr (mindestens einige hundert) solcher simulierten Cluster zu Verfügung gestellt werden. Hinzu kommt, daß die Berechnung im verwendeten Punktladungsmodell als stark vereinfacht anzusehen ist.

### IV.2 Die experimentellen Ergebnisse in SiO<sub>2</sub>

Um einen Vergleich der theoretischen amorphen SiO<sub>2</sub>-Struktur mit experimentellen PAC-Messungen durchführen zu können wurde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) als Sonde in unterschiedliche, amorphe Quarzgläser implantiert. Bei diesen amorphen SiO<sub>2</sub>-Proben handelt es sich um vom SFB 408 zur Verfügung gestelltes amorphes Quarzglas, bzw. von der Firma Schott kommerziell bezogenes Infrasil bzw. Herasil [HUGE 97]. Des weiteren wurden auch Messungen an kristallinem α-Kristoballit durchgeführt. Die ersten Proben wurden durch Implantation der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) hergestellt; später konnte auch die Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) bei der Analyse der amorphen SiO<sub>2</sub>-Umgebung Anwendung finden.

#### IV.2.1 Vergleichsuntersuchungen an amorphem bzw. kristallinen SiO<sub>2</sub>

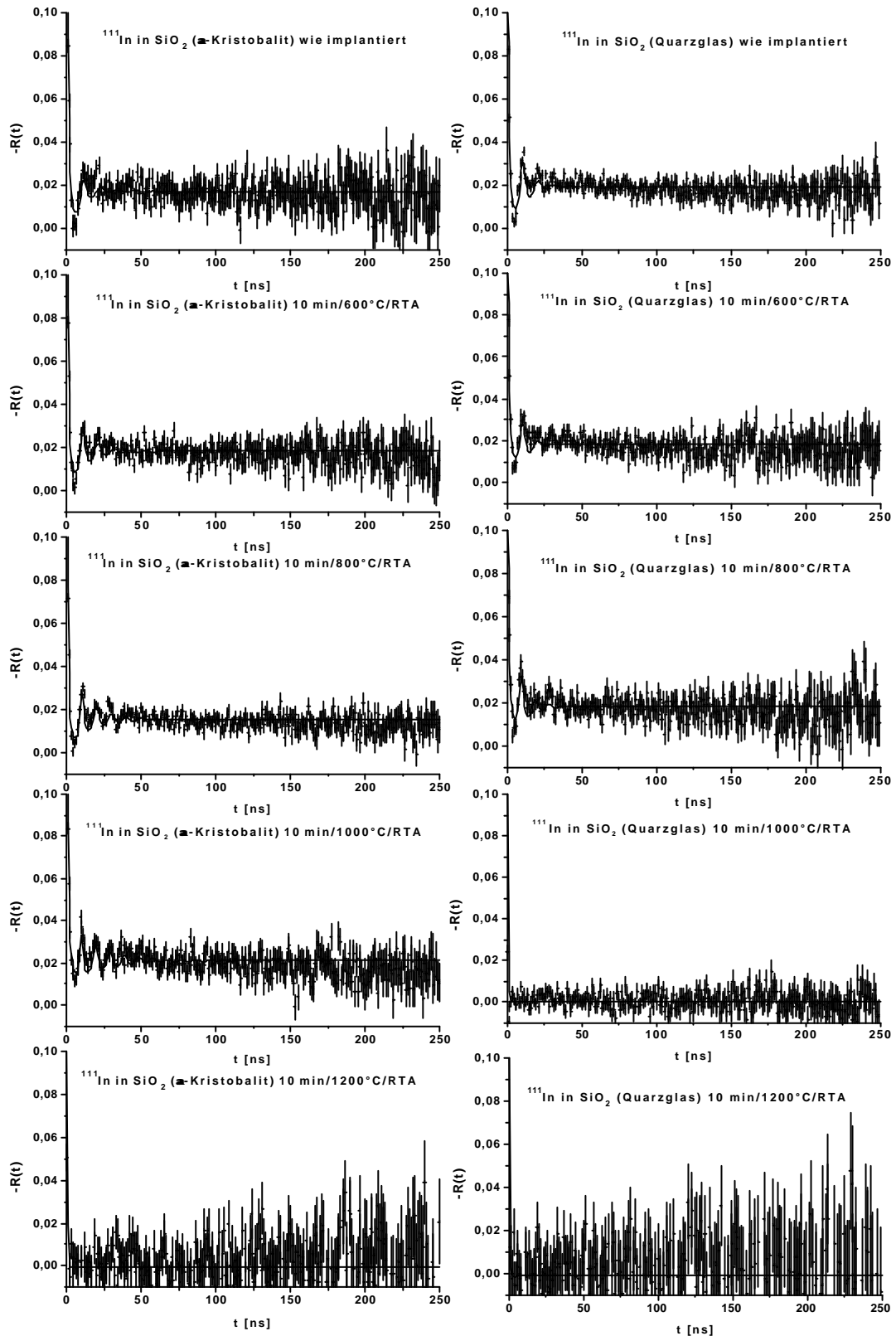
Die ersten Untersuchungen dienten dazu, Unterschiede in den PAC-Messungen zwischen amorphem und kristallinem Quarzglas festzustellen. Es wurde zum einen amorphes SiO<sub>2</sub>, zum anderen α-Kristoballit, welches vom SFB 408 als Vergleichsprobe zur Verfügung stand, untersucht. Diese Proben dienten auch vielen anderen Meßverfahren des Teilbereichs B (z.B. Positronenannihilation vergl. [HUGE 97]) als Grundlage (Eichung) für weitere Untersuchungen.

Am Bonner Isotopenseparator wurde die PAC-Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) mit 160 keV in die polierten amorphen bzw. kristallinen SiO<sub>2</sub>-Stücke implantiert. Die quadratischen Probenplättchen besaßen eine Fläche von etwa 1cm x 1cm und waren ca. 1mm dick. Die Implantationsdosis wurde mit 1·10<sup>12</sup> Ionen/cm<sup>2</sup> bewußt niedrig gehalten um möglichst wenig Strahlenschäden in den Proben zu erzeugen. Die beiden Proben wurden bei der Implantation nahezu gleich stark bestrahlt und enthielten somit auch fast identische Aktivitäten.

Die Messungen wurden an der Vier-Detektor-PAC-Apparatur durchgeführt. Nach Messung der „wie implantiert“ Spektren wurden die Proben in einer sogenannten RTA-Anlage (RTA: Rapid-Thermal-Annealing) unter Vakuum (1·10<sup>5</sup> mbar) für jeweils 10 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen (300°C, 600°C, 900°C, 1200°C) geheizt<sup>7</sup>. Um ein Ausdampfen der <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) zu vermeiden, wurden die Probenplättchen von identischen, nicht implantierten, polierten Plättchen des gleichen Materials, während des Tempervorgangs abgedeckt. Die Dauer der PAC-Messungen betrug etwa ein bis zwei Tage. Die folgende Abbildung IV.4 zeigt die gemessene Spektren der amorphen bzw. kristallinen SiO<sub>2</sub>-Proben.

---

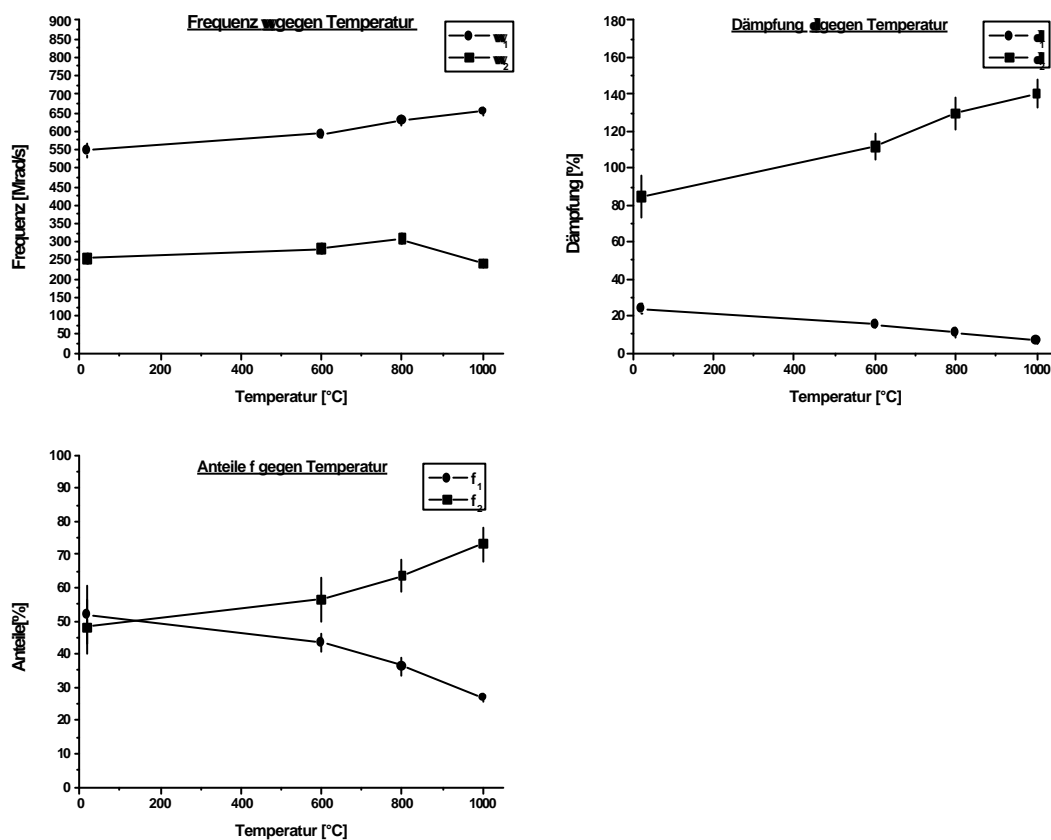
<sup>7</sup> Ein genauere Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der RTA-Anlage findet sich z.B. bei [MARX 90].



**Abb. IV. 4:** PAC-Spektren der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in  $\alpha$ -Kristobalit (links) und amorphem Quarzglas (rechts)

IV.2.1.1 Ergebnisse der Messungen an  $\alpha$ -Kristoballit

Betrachtet man zunächst nur die gemessenen Spektren der kristallinen  $\alpha$ -Kristoballitprobe, so erkennt man, daß bis zu einer Temperatur von etwa 1000°C die Spektren eine deutliche Struktur aufweisen. Ähnliches gilt für die im amorphen Material aufgenommenen Spektren bis etwa 800°C. Danach geht diese Struktur vollständig verloren. Gefittet wurden die erhaltenen (kristallinen) Spektren mit 2 elektrischen Wechselwirkungsfrequenzen bis zur Messung bei 1000°C. Danach erschien eine weitere Anpassung mit 2 EFG nicht mehr sinnvoll und es genügte ein breit verteilter EFG. Zugelassen war noch eine additive Konstante und es wurde eine gaußförmige Verteilung der Frequenzen angenommen. Die erhaltenen Fitdaten zeigt die folgende Abbildung IV.5.



**Abb. IV. 5:** Graphische Darstellung der ermittelten PAC-Parameter der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in  $\alpha$ -Kristoballit

Die beiden gefundenen EFG unterscheiden sich in Frequenz und Dämpfung. Es konnte bei beiden keine Asymmetrie festgestellt werden, sodaß der Asymmetrieparameter  $\eta$  für die Auswertung auf Null gesetzt werden konnte. Der EFG<sub>1</sub> ist in etwa doppelt so groß wie EFG<sub>2</sub>. Er ist gedämpft, die Dämpfung nimmt jedoch mit zunehmender Tempertemperatur stetig ab; die Frequenz wird etwas größer. Beim zweiten gefundene EFG ist die Dämpfung beim „wie implantiert“-Spektrum in etwa 4 mal größer. Sie steigt zu höheren Temperaturen hin sehr stark an, die Verteilung wird wesentlich breiter. Die Stärke dieses EFG bleibt jedoch relativ konstant und ändert sich bei Temperaturerhöhung kaum. Bei der Messung direkt nach Implantation liegen die beiden gefundenen Sondenumgebungen noch zu gleichen Anteilen vor. Zu höheren Temperaturen hin nimmt jedoch der Anteil der niedrigeren EFG<sub>2</sub> zu Lasten des höheren EFG<sub>1</sub> zu. Nach Tempern für 10 min in der RTA bei einer



Temperatur von 1200°C erhält man ein Spektrum wie in Abbildung IV.4 links unten dargestellt. Sämtliche Oszillationen auf dem Spektrum sind verschwunden, der Hard-Core-Wert, der bei diesem Meßabstand bei etwa  $-0,027$  liegen sollte, verschiebt sich auf 0. Das Spektrum läßt sich mit nur einem sehr breit verteilten EFG mit  $\omega = \text{ca. } 700 \text{ Mrad/s}$  und einer Dämpfung von  $\delta = \text{ca. } 200 \%$  anfiten. Aufgrund der sehr starken Dämpfung ist jedoch die Frequenz nicht eindeutig bestimmbar.

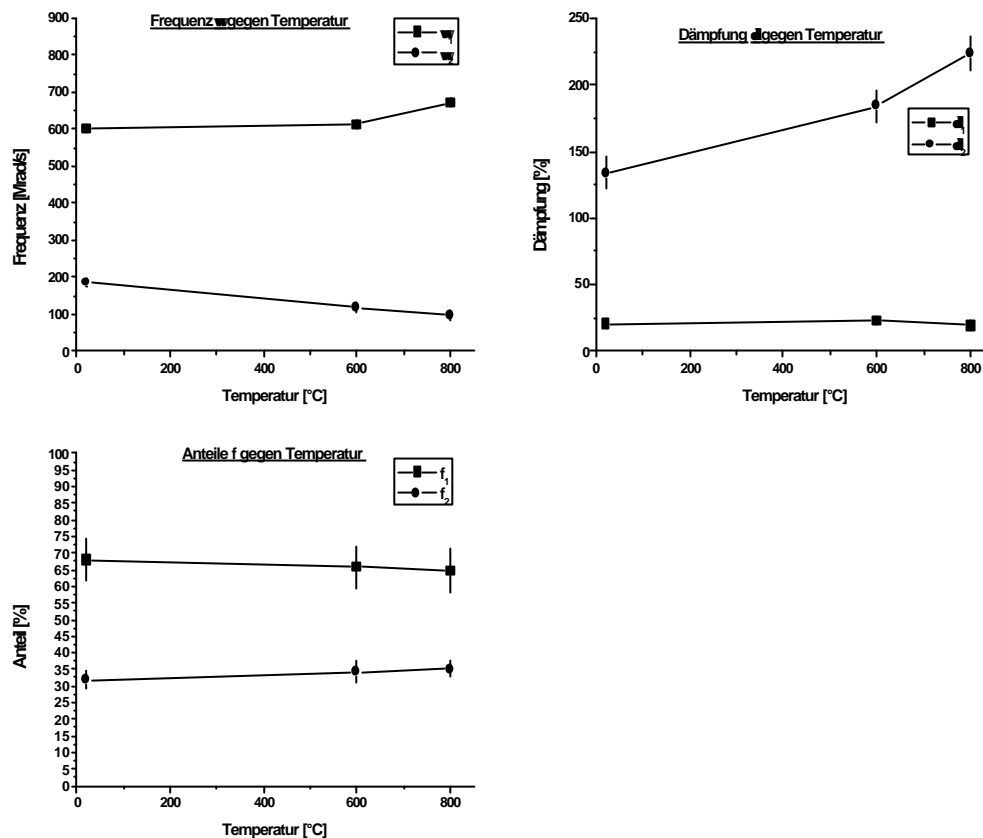
#### IV.2.1.2 Diskussion der Messung an $\alpha$ -Kristoballit

Die gemessenen Spektren in Kristoballit zeigen das Auftreten von höheren (EFG<sub>1</sub>) beziehungsweise niedrigen elektrischen Feldgradienten (EFG<sub>2</sub>). Aufgrund der Strahlenschäden durch die Implantation wird der hohe EFG vermutlich am Anfang noch von weiteren hohen Frequenzen, hervorgerufen durch gestörte Sondenumgebungen, überlagert. Somit ist eine breitere Frequenzverteilung des EFG<sub>1</sub> erklärbar. Zunehmende Temperaturerhöhung führt zum Ausheilen dieser Defektumgebungen, die Verteilung wird wesentlich schmaler, die Dämpfung kleiner. Dieser EFG<sub>1</sub> ist vermutlich mit der kristallinen Struktur des  $\alpha$ -Kristoballit verknüpft, da sich eine relativ eindeutige Struktur ausbildet. An welcher Stelle die Sonden im kristallinen SiO<sub>2</sub> eingebaut wird kann hiermit jedoch nicht eindeutig vorhergesagt werden. Die Verteilung des zweiten EFG nimmt mit zunehmender Temperaturerhöhung hin zu, die damit korrelierten Umgebungen der Sonden unterscheiden sich daher wesentlich stärker voneinander, es liegt keine eindeutige Umgebungstruktur vor. Daher kann dieser Anteil eventuell als In in amorphen Umgebungen, d.h. als amorpher Anteil des  $\alpha$ -Kristoballit interpretiert werden. Er hat dann zu höheren Temperaturen hin den größeren Anteil am Probenmaterial.

Nach Tempern bei 1200°C scheint der größte Teil der Sonden aus dem Festkörper ausdiffundiert zu sein. Dies wurde durch Aktivitätsmessungen der Probe vor und nach dem Tempern bestätigt. Die Aktivität fällt nach diesem Tempersschritt auf etwa  $\frac{1}{4}$  der Anfangsaktivität ab.

#### IV.2.1.3 Ergebnisse der Messung an amorphem Quarzglas

Beim amorphem Quarzglas handelt es sich um Probenmaterial, das nicht näher spezifiziert wurde. Es war lediglich als röntgenamorphes SiO<sub>2</sub> klassifiziert und wurde vom SFB 408 zur Verfügung gestellt. Gefittet wurden die Spektren bis zu einer Tempertemperatur von 800°C mit dem selben Modell, wie bei der  $\alpha$ -Kristoballitprobe. Danach trat hier bereits ein massives Ausdiffundieren der Sonden aus der Probe, analog zur kristallinen Messung bei 1200°C auf (vergl. Abb. IV.4 rechts unten). Die folgende Abbildung IV.6 stellt die Ergebnisse grafisch dar.



**Abb. IV. 6:** Darstellung der ermittelten PAC-Parameter der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) in amorphem Quarzglas

Die auftretenden EFG<sub>1</sub> und EFG<sub>2</sub> liegen in der gleichen Größenordnung wie bei der kristallinen Probe. Man findet ebenfalls keine Asymmetrie ( $\eta=0$ ), beide EFG sind gaußverteilt. Der erste, höhere EFG ist nur leicht gaußverbreitert, in etwa wie im kristallinen SiO<sub>2</sub>, die Dämpfung bleibt zu höheren Temperaturen hin jedoch konstant. Dem gegenüber ist die Dämpfung des niedrigeren EFG<sub>2</sub> bereits bei dem direkt nach Implantation aufgenommenen Spektrum um etwa 1/3 höher, als bei der kristallinen Probe. Der EFG<sub>2</sub> weist eine wesentlich niedrigere Frequenz von  $\omega=186$  Mrad/s auf, die zu höheren Temperaturen sehr schnell kleiner wird. Die Dämpfung nimmt hingegen stark zu und liegt bei 800°C bereits bei  $\delta=223\%$ , was einer sehr breiten Verteilung der Umgebungen entspricht. Die Anteile beider EFG verhalten sich im dem gemessenen Temperaturbereich ähnlich zum kristallinen SiO<sub>2</sub>. Der Anteil des EFG<sub>1</sub> nimmt zu höheren Temperaturen hin ab, der des EFG<sub>2</sub> hingegen steigt an. Es fällt jedoch auf, daß gegenüber der Messung der kristallinen Probe der Anteil des EFG<sub>1</sub> insgesamt höher liegt, als der Anteil des EFG<sub>2</sub>.

Bereits nach Tempern für 10 min bei 1000°C sind alle eindeutigen Oszillationen der Spektren verschwunden, was auf eine leichtere Diffusion der <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd)Sonden im amorphen SiO<sub>2</sub> hindeuten könnte. Die nach Tempern bei 1000°C bzw. 1200°C erhaltenen Spektren lassen sich analog zu kristallinen Probe mit nur einem sehr breit verteilten EFG von  $\omega=ca. 700$  Mrad/s und einer Dämpfung von  $\delta=ca. 200-250\%$  anfitzen. Aufgrund der sehr starken Dämpfung ist jedoch auch hier die Frequenz nicht eindeutig festgelegt.

#### IV.2.1.4 Diskussion der Messung an amorphem Quarzglas

Auch hier kann von einer Überlagerung der gemessenen EFG, direkt nach Implantation, durch implantationsgeschädigte Umgebungen ausgegangen werden. Da jedoch das Probenmaterial größtenteils amorph ist, wird sich ein Ausheilen der Strahlenschäden nicht auf die Breite der Verteilung des noch vorhandenen kristallinen Anteils auswirken,  $\delta$  des EFG<sub>1</sub> bleibt konstant. Lediglich der Anteil des hohen EFG nimmt durch das Verschwinden der Strahlenschäden etwas ab. Interessant erscheint an dieser Stelle, daß der Anteil des EFG<sub>1</sub>, der eventuell mit der kristallinen Struktur in Zusammenhang gebracht werden kann, im amorphen Quarzglas höher liegt. Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden, es wird jedoch vermutet, daß die Sonden eventuell zunächst die Plätze in der kristallinen Unterstruktur bevorzugen und erst nach Tempern bei wesentlich höheren Temperaturen andere Umgebungen einnehmen.

Durch das frühzeitige Verlassen der Sonden aus dem Festkörper konnte keine Phasenumwandlung von der amorphen- zur kristallinen Phase des SiO<sub>2</sub>, wie sie ab einer Temperung bei etwa 1300°C-1400°C zu erwarten wäre (vergl. [HUGE 97]), beobachtet werden.

#### IV.2.1.5 Zusammenfassung der Vergleichsuntersuchung

Amorphes und kristallines SiO<sub>2</sub> zeigen ähnliches Verhalten. Die auftretenden EFG liegen in der gleichen Größenordnung. Lediglich die Breite der Verteilung kann als Maß für die Unterscheidung zwischen amorpher- und kristalliner Sondenumgebung in SiO<sub>2</sub> dienen. Generell sind amorphe Umgebungen breiter verteilt. Ein Hauptproblem stellt jedoch die eindeutige Identifikation des Sondenplatzes in der Festkörperstruktur dar. Es wird vermutet, daß sich die Sonden nach Implantation (und Ausheilen der Strahlenschäden) in Lücken innerhalb der SiO<sub>2</sub>-Struktur einbauen.  $\alpha$ -Kristoballit scheint dabei mehr solche Einbauplätze anzubieten, oder aber eine geringere Anzahl an Diffusionswegen für die In-Atome aufzuweisen, so daß die Sonde bei hohen Temperaturen länger im Festkörper verbleibt. Insgesamt erscheint aber die Implantation der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) weniger geeignet zur Untersuchung des Testsystem SiO<sub>2</sub>, da diese, trotz Abdeckung der Proben während des Temperns (proximity cap), sehr schnell aus dem Festkörper diffundiert und somit eine Untersuchung des Glas-Kristall-Phasenübergangs, der bei hohen Temperaturen stattfindet, nicht möglich ist.

Um dieses Problem etwas zu umgehen, wurden an amorphen SiO<sub>2</sub> weitere Meßreihen durchgeführt, bei der die Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) implantiert wurde. Des Weiteren fanden Messungen statt, bei denen die Tempertemperatur schnell erhöht wurde. Durch den Sprung bei der Temperatur blieb nicht genügend Zeit für alle implantierten Sonden, das amorphe SiO<sub>2</sub> zu verlassen. Trotz einer schlechten Statistik läßt sich damit der Phasenübergang von der amorphen- zur kristallinen Glasphase im SiO<sub>2</sub> beobachten. Die folgende Messreihe IV.2.2, durchgeführt an sogenanntem „Infrasil 308“ (gekauft bei der Firma Schott) zeigt ein solches Verhalten.

### IV.2.2 PAC-Messung mit implantierten <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) Sonden in Infrasil

Die Probenherstellung war nahezu identisch mit der für die Vergleichsmessung (Kap. IV.2.1). Bei dem verwendeten Probenmaterial handelt es sich kommerziell bezogenes amorphes SiO<sub>2</sub> (Infrasil) der Firma Schott, es ist röntgenamorph und beginnt nach Tempern zwischen 1300°C und 1500°C auszukristallisieren (vergl. [HUGE 97]). Die Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) wurde am Bonner Isotopenseparator mit 160keV und einem Strom von  $1 \cdot 10^{12}$  Ion/cm<sup>2</sup> in etwa 1cm x 1cm große polierte und gereinigte Plättchen implantiert. Das Tempern erfolgte zunächst im Rohrofen K55 (bis etwa 1000°C) und anschließend im Rohrofensystem in K57<sup>8</sup>, das Temperaturen bis 1600°C zuläßt, für jeweils 20 Minuten unter Luftatmosphäre. Die Proben wurden während des Temporns mit polierten Plättchen des Ausgangsmaterials abgedeckt (proximity cap) um ein Ausdampfen der implantierten Sonden zu unterdrücken. Die PAC-Messungen wurden bei Raumtemperatur an der Drei-Detektor-PAC-Apparatur durchgeführt. Dabei zeigte die implantierte Fläche der Proben, wie bei der Messung am amorphem SiO<sub>2</sub> bzw. kristallinem  $\alpha$ -Kristoballit in 45° Richtung zwischen die Detektoren. Die gemessenen Spektren zeigt die Abbildung IV.7 (links). Gemessen wurde an zwei identisch behandelten Proben, um die Reproduzierbarkeit der PAC-Messungen feststellen zu können. Die dargestellten Spektren sind die der zweiten Probe, die nach Implantation etwas höhere Aktivität aufwies. Wichtig war bei diesen Meßreihen, daß nach Tempern für 20 min bei 1000°C und anschließender Messung die Proben direkt für 20 Minuten bei 1600°C getempert wurden. Es konnte somit der Bereich der Kristallisation übersprungen und nicht wie bis dahin üblich, allmählich durchfahren werden. Durch diesen Schritt war es möglich die einsetzende Kristallisation mit der PAC-Methode beobachtbar zu machen. Die Statistik war nach diesen Tempersschritt noch ausreichend um eine PAC-Messung am ankristallisierten Material durchführen zu können. Im Spektrum (Abb. IV.7 links unten) erkennt man noch deutlich die durch die Kristallisation erzeugten, im Vergleich zu vorher nur leicht gedämpften, Oszillationen. Diese wurden durch die kristalline Umgebungen der Sonden hervorgerufen.

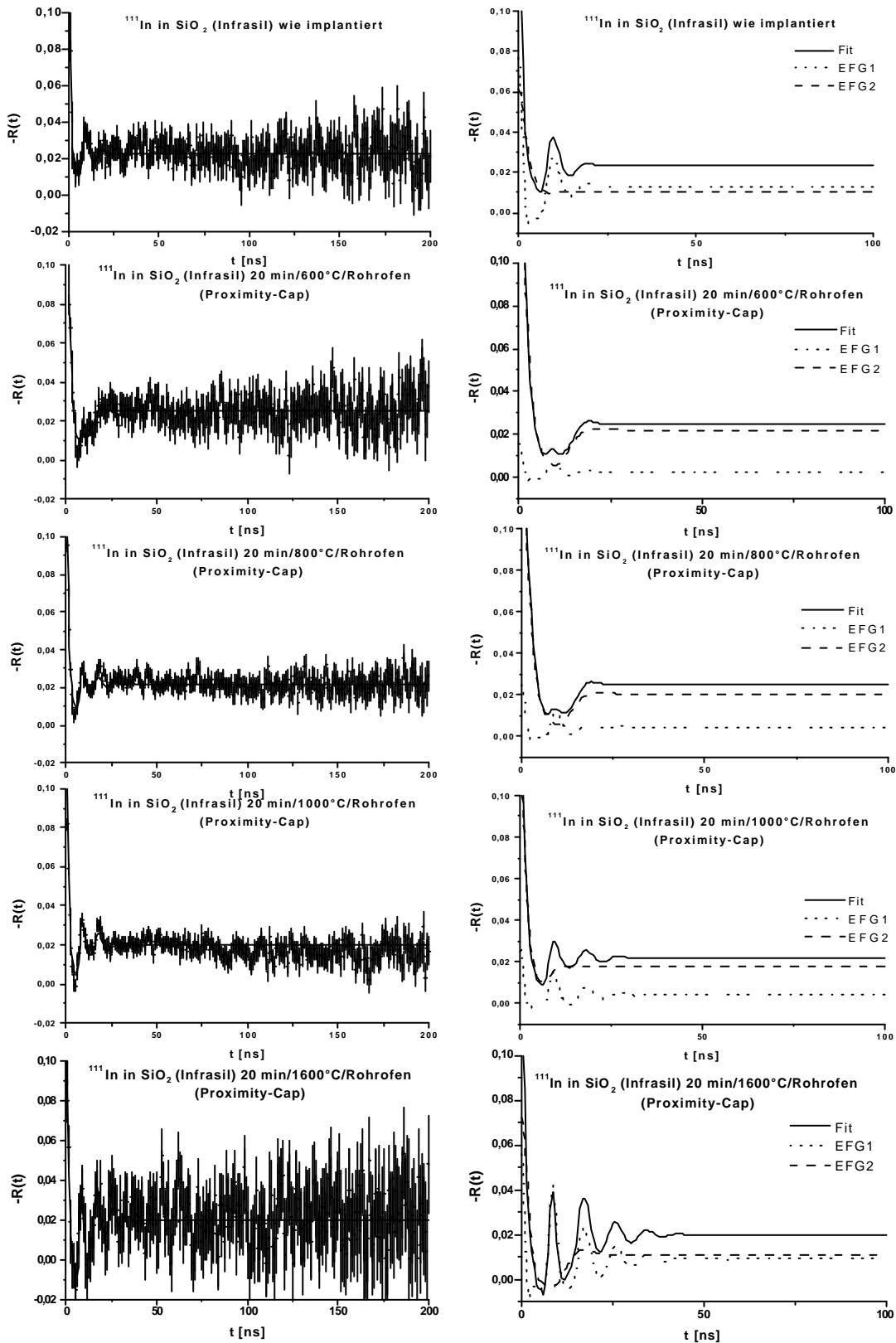
#### IV.2.2.1 Ergebnisse der Messung von <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) in Infrasil

Angefittet wurden analog zu Kap IV.2.1 zwei elektrische Wechselwirkungen, die keinerlei Asymmetrie aufwiesen ( $\eta=0$ ) und mit gaußförmigen Verteilungen angepaßt werden konnten. Zugehört, bei der Anpassung der theoretischen Störfunktionen, war weiterhin eine additive Konstante. Die Ergebnisse sind in Abbildung IV.8 dargestellt. Zur Verdeutlichung wurden zusätzlich in die Abbildung IV.7 (rechts) die beiden gefundenen EFG eingezeichnet aus denen sich der Fit zusammensetzt. Mit diesem Beispiel soll anhand der Infrasil-Probe ein Eindruck vermittelt werden, wie sich die einzelnen angefitteten EFG auf den Gesamtfitt verteilen bzw. bei Temperung verhalten.

Der auftretende EFG<sub>1</sub> liegt mit etwa  $\omega=630$  Mrad/s nicht sehr weit von dem bisher im SiO<sub>2</sub> gefundenen Werten entfernt. Diese Frequenz nimmt mit zunehmender Temperaturerhöhung stetig zu, wohingegen die Dämpfung abnimmt. Der Anteil dieser Frequenz beträgt bei dem direkt nach Implantation gemessenen Spektrum etwa  $f_1=56\%$ . Nach Tempern bei 600°C geht dieser Anteil sprunghaft auf  $f_1=11\%$  zurück und nimmt dann zu höheren Temperaturen hin wieder zu.

---

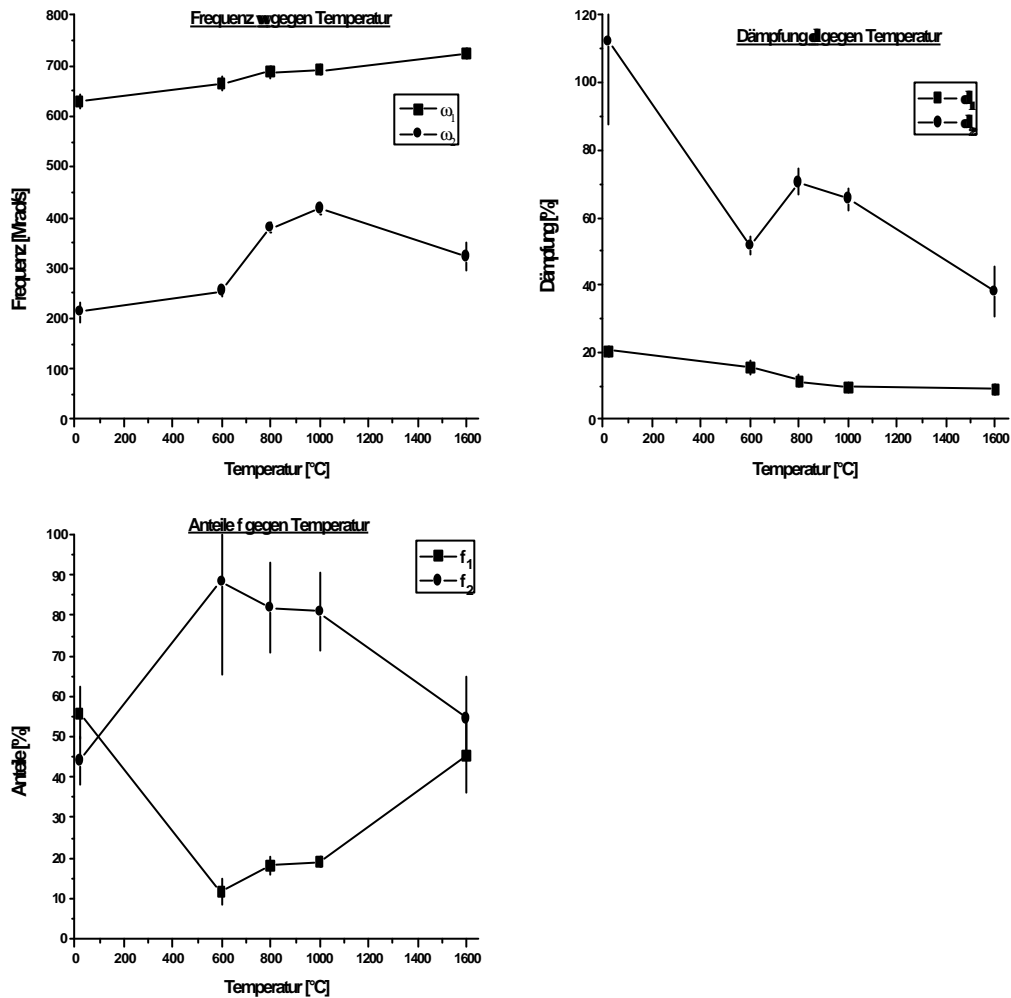
<sup>8</sup> Das neue, vom SFB 408 zur Verfügung gestellte, Rohrofensystem war zum Zeitpunkt dieser Messreihe noch nicht einsatzbereit, so daß auf das System in K57 zurückgegriffen werden mußte.



**Abb. IV. 7:** PAC-Spektren der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in amorphem Infrasil (links) und Darstellung der Anteile der beiden EFG (rechts)

Der gefundene EFG<sub>2</sub> ist von vorne herein wesentlich stärker gedämpft, wobei die Dämpfung jedoch mit zunehmender Temperaturerhöhung abnimmt. Dieser EFG bleibt jedoch breiter verteilt als

EFG<sub>1</sub>. Die Frequenz liegt bei etwa  $\omega=200-400$  Mrad/s und bleibt damit ebenfalls im Bereich des zweiten gefundenen EFG in amorphem bzw. kristallinem SiO<sub>2</sub> (vergl. Kap IV.2.1).



**Abb. IV. 8:** Graphische Darstellung der ermittelten PAC-Parameter der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) in Infrasil

#### IV.2.2.2 Diskussion der Messung <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>Cd) in Infrasil

Der gemessene EFG<sub>1</sub> ist vermutlich, wie vorher, auf den kristallinen Anteil der Probe zurückzuführen. Dieser Anteil ist zu Beginn jedoch noch relativ gering, da es sich um amorphes Material handelt. Bei der „wie implantiert“ Messung dominieren noch die Effekte der bei der Implantation erzeugten Strahlenschäden. Die Stärke (Frequenz) dieser gestörten EFG liegt in der gleichen Größenordnung wie die des gemessenen EFG<sub>1</sub>. Es kommt daher zu einer Überlagerung beider Anteile, die durch den Fit nicht zu trennen sind. Ihre Verteilung ist noch relativ breit. Nach Tempern für 20 Minuten bei 600°C sind diese Schäden weitestgehend ausgeheilt, und der EFG<sub>1</sub> wird größtenteils durch die wenigen vorhandenen, kristallinen Umgebungen erzeugt. Ihr Anteil liegt deshalb nur bei etwa  $f_1=11\%$ . Der EFG<sub>2</sub> entspricht den Sonden, die amorphe Umgebungen sehen. Diese Umgebungen unterscheiden sich relativ stark, was eine breite Verteilung und damit eine hohe Dämpfung impliziert.

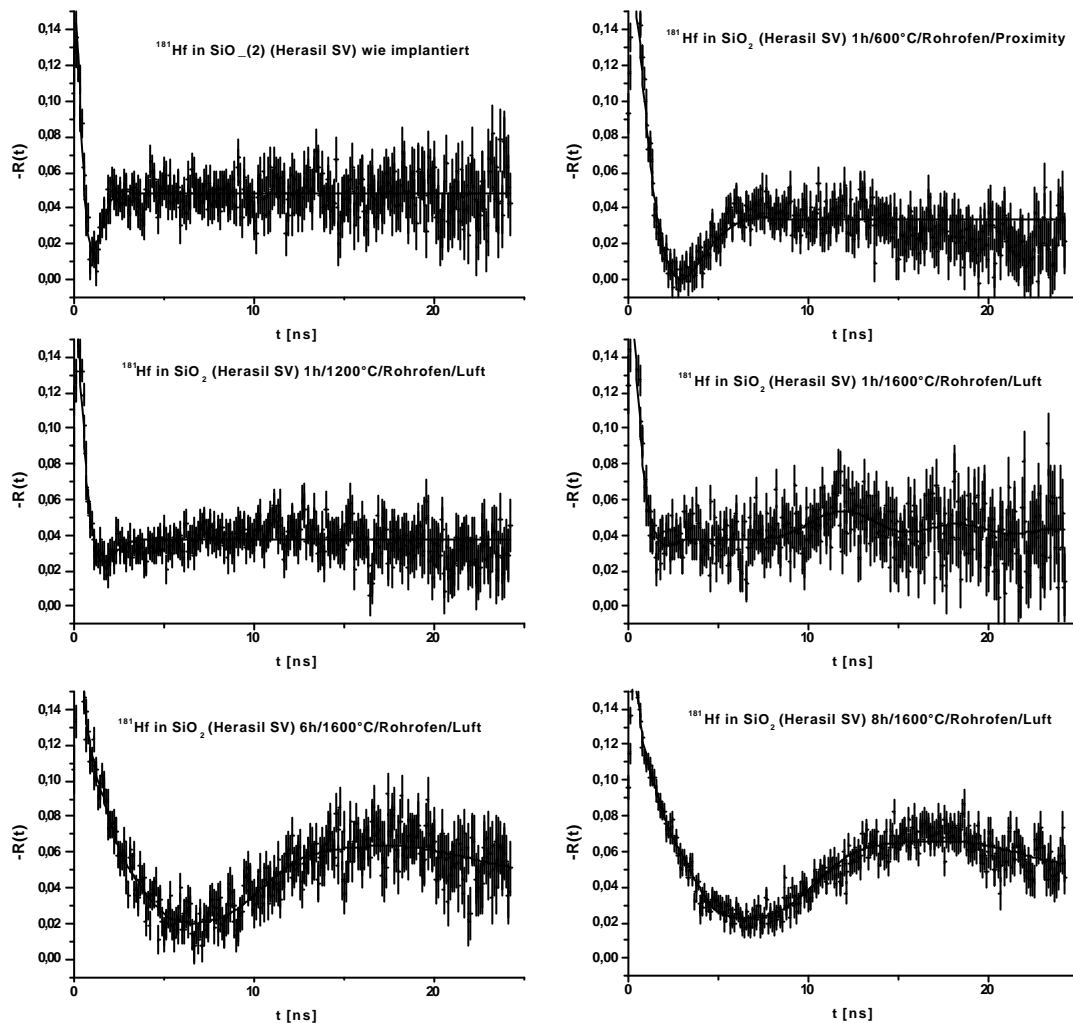
Bei höheren Temperaturen setzt die Kristallisation ein. Damit nimmt zum einen der Anteil des ersten hohen EFG zu Lasten des amorphen Anteils (EFG<sub>2</sub>) stetig zu, zum anderen wird die Dämpfung zunehmend kleiner, was aufgrund der einsetzenden Ordnung zu erwarten ist. Es gibt jetzt nur noch sehr geringe Unterschiede in den kristallinen Umgebungen. Aber auch die Unterschiede in den amorphen Umgebungsstrukturen nehmen ab, da die Dämpfung des EFG<sub>2</sub> bei Temperaturerhöhung sinkt. Nach Tempern für 20 min bei 1600°C sind die Anteile der Sonden korreliert mit amorphen- bzw. kristallinen Umgebungen nahezu gleich groß.

Diese Messungen haben gezeigt, daß mit der PAC-Methode der Übergang von amorphen- zur kristallinen Phase studiert werden kann. Obwohl die Sonden nicht auf eindeutigen Plätzen im Strukturgitter per Implantation eingebaut werden können so ist doch eine Strukturumwandlung mit Hilfe dieser Methode detektierbar. Ein genaueres Studium des Übergangs kann jedoch aufgrund der geringeren Löslichkeit von <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) in SiO<sub>2</sub> nicht durchgeführt werden. Der Vergleich, von an nahezu identischen Proben durchgeführten Messreihen, zeigt, daß die Ergebnisse, die bei Implantation mit der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) im amorphen SiO<sub>2</sub> erhalten wurden, reproduzierbar sind.

#### IV.2.3 Messungen mit der PAC-Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) in amorphem SiO<sub>2</sub> (Herasil SV)

Um zu das Verhalten beim Übergang vom amorphen zum kristallinen SiO<sub>2</sub> studieren zu können, ist es von enormer Wichtigkeit, daß die für die PAC-Messungen notwendigen Sonden bei hohen Temperaturen im Festkörper verbleiben, da diese Übergänge in den meisten amorphen Materialien bei hohen Temperaturen stattfinden. Messungen mit <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) zeigten, daß diese Sonden, durch Implantation in den zu untersuchenden amorphen Festkörper eingebracht, dazu neigen, auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen, die Probe zu verlassen. Indium diffundiert sehr rasch aus dem Material wieder heraus und die Statistik reicht nicht mehr zum Studium eines Phasenübergangs aus (vergl. Kap IV.2.1). Da es am Bonner Isotopenseparator auch möglich war, die Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) zu implantieren, wurden Implantationen im Testsystem SiO<sub>2</sub> durchgeführt, die die Eignung dieser Sonde bezüglich der PAC-Studien in amorphen Festkörpern klären sollten. Leider steht eine Implantation dieser Sonde nur einmal pro Jahr auf dem Programm des Implanters und daher konnten nur sehr wenige Proben mit <sup>181</sup>Hf (<sup>181</sup>Ta) implantierten Sonden untersucht werden.

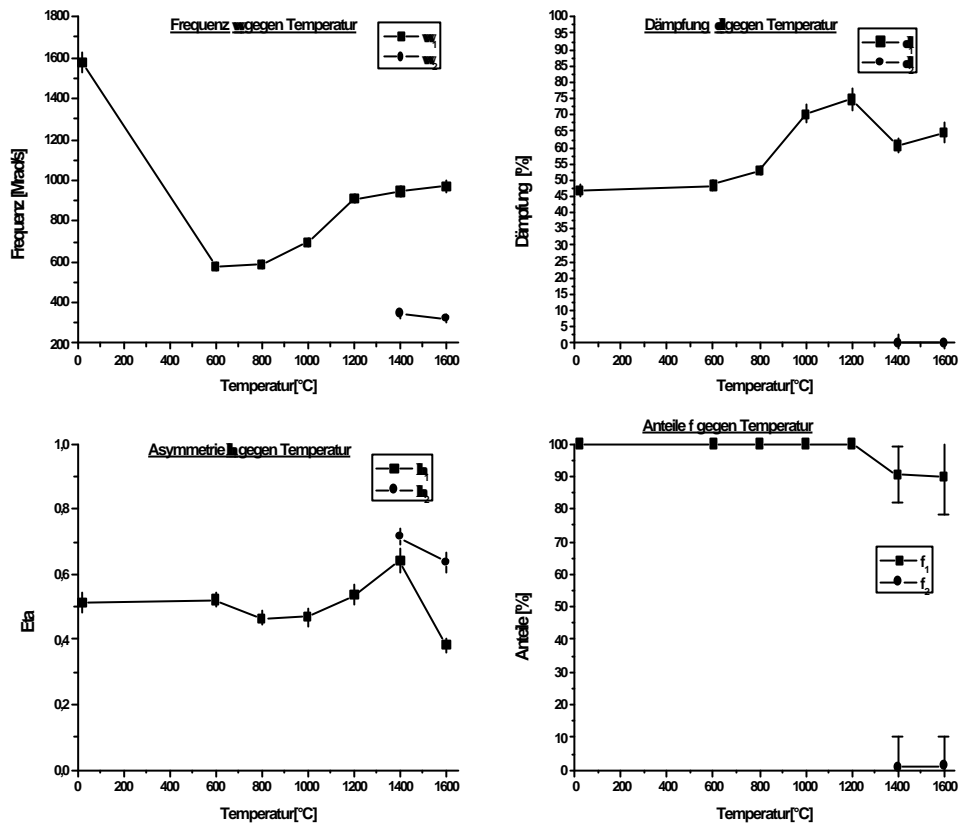
Bei dem untersuchten Probenmaterial handelt es sich um kommerziell, von der Firma Schott bezogenes, sogenanntes Herasil SV, ein röntgenamorphes Quarzglas. Die Sonden wurden in 1cm x 1cm große gereinigte und polierte Plättchen bei ca. 160 keV mit einem Strom von ca. 5·10<sup>12</sup> Ion/cm<sup>2</sup> hinein implantiert. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an der 3-Detektor-Apparatur. Während des Tempers von jeweils 1h im Rohofen unter Luftatmosphäre wurden die Proben mit Plättchen des Ausgangsmaterials abgedeckt (Proximity Cap). Die gemessenen Spektren sind in der folgenden Abbildung IV.9. zu sehen.



**Abb. IV. 9:** PAC-Spektren der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) in amorphem  $\text{SiO}_2$  (Herasil SV)

Die Proben wurden nach der Messung „wie implantiert“ für jeweils 1h bei 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C im Rohröfen getempert und anschließend gemessen. Dann wurde die Proben noch für weitere 5h, bzw. danach noch einmal für weitere 2h bei 1600°C getempert. Während der gesamten Messzeit nahm die Aktivität der Proben kaum ab. Dies ist auf die bessere Löslichkeit der implantierten Sonde im  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen. Die Spektren wurden zunächst mit einem, später mit zwei gaußverteilten EFG gefittet, eine additive Konstante wurde zusätzlich zugelassen. Die Fit-Ergebnisse sind in Abbildung IV.10a bzw. b. dargestellt.

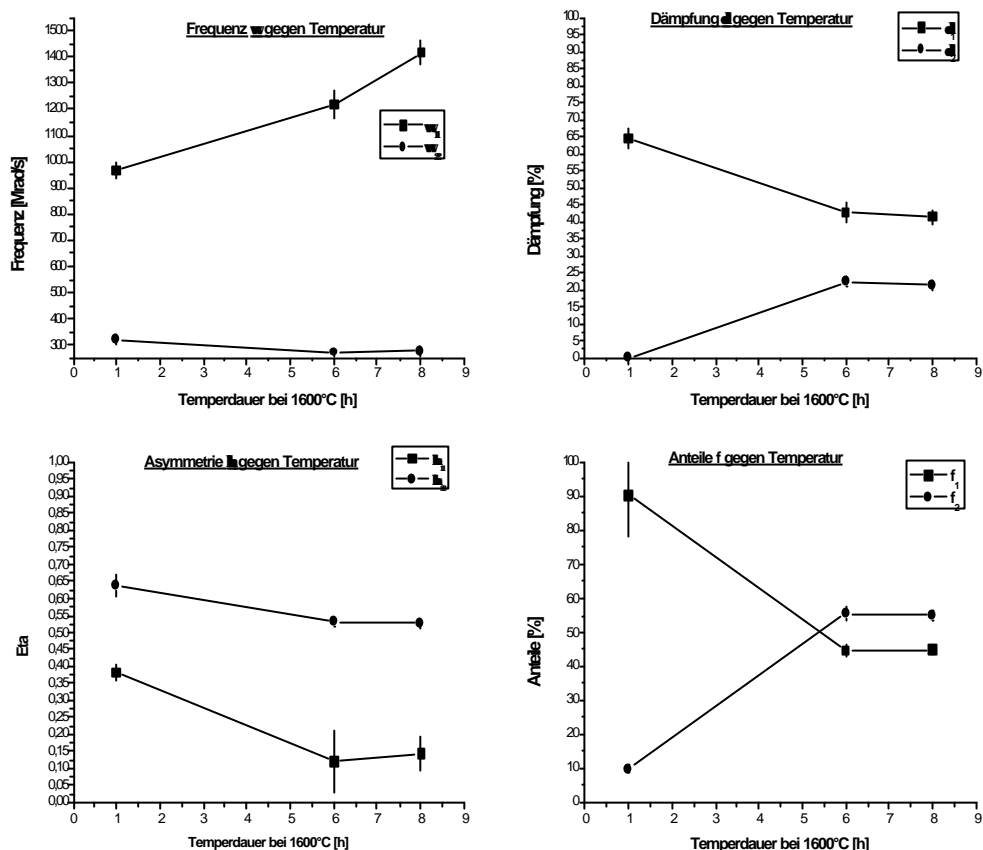




**Abb. IV. 10a:** Graphische Darstellung der ermittelten PAC-Parameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in Herasil SV im Temperaturbereich von 20°C bis 1600°C

#### IV.2.3.1 Ergebnisse der Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$

Zunächst fällt bei den Ergebnissen der Fits auf, daß bei der Messung direkt nach Bestrahlung der gemessene EFG mit  $\omega \approx \text{ca. } 1600 \text{ Mrad/s}$  sehr hoch liegt. Hinzu kommt, daß bei diesen Spektren stets ein Asymmetrieparameter zur Anpassung der theoretischen Störfunktionen benötigt wird. Nach Tempern bei 600°C erhalten wir für den gefundenen EFG<sub>1</sub>  $\omega \approx \text{ca. } 580 \text{ Mrad/s}$  mit einer Dämpfung von  $\delta \approx \text{ca. } 50\%$ . Der Asymmetrieparameter ist mit  $\eta = 0,522$  relativ hoch. Bei zunehmender Erhöhung der Tempertemperatur nimmt die Frequenz stetig zu. Die Dämpfung erreicht bei 1200°C ihr Maximum von  $\delta \approx \text{ca. } 75\%$  und nimmt danach wieder ab. Nach Tempern für 1h bei einer Temperatur von 1400°C kommt ein weiterer, kleiner EFG mit einer Frequenz von  $\omega \approx \text{ca. } 342 \text{ Mrad/s}$  und einem Asymmetrieparameter von  $\eta = 0,715$  hinzu. Dieser EFG weist zunächst so gut wie keine Dämpfung auf, die Frequenz wird ebenso wie der Asymmetrieparameter  $\eta$  mit zunehmender Temperatur kleiner. Tempert man die amorphe SiO<sub>2</sub>-Probe längere Zeit bei 1600°C so findet eine Zunahme in der Dämpfung des EFG<sub>2</sub> statt und der Anteil dieses EFG wird sprunghaft größer. Er dominiert mit  $f \approx \text{ca. } 55\%$  die Spektren nach Tempern bei hohen Temperaturen. Die Frequenz des EFG<sub>1</sub> wird mit längerer Tempertdauer, ebenso wie sein Asymmetrieparameter, kleiner.



**Abb. IV. 10b:** Graphische Darstellung der ermittelten PAC-Parameter der Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) in Herasil SV nach Temperung für 1h, 6h, 8h bei 1600°C

### IV.2.3.2 Diskussion der Messungen mit der Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta)

Der sehr hohe EFG, der bei der „wie implantiert“ gemessenen Probe auftritt, kann eigentlich nur durch Schäden hervorgerufen werden, die sich durch den Beschuß mit den Sondenisotopen erklären lassen. Seine Frequenz, und damit die Stärke der Wechselwirkung, ist viel höher als bei der Implantation mit der Sonde In. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) ein wesentlich höheres Quadrupolmoment aufweist und der Sternheimerfaktor in etwa doppelt so hoch ist wie bei der Sonde <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) (vergl. Tab. III.2). Dies führt (siehe Gl.III.9) zu höheren gemessenen Frequenzen. Hinzu kommt außerdem, daß das Hafnium-Isotop wesentlich größer ist und eine höhere Masse besitzt. Dadurch werden zwangsläufig stärkere Schäden bei der Bestrahlung von Festkörpern induziert. Das deutlichste Indiz für die Annahme, daß es sich dabei hauptsächlich um Strahlenschäden handelt, liegt in der Tatsache, daß nach Tempern bei 600°C die Frequenzen des EFG<sub>1</sub> wieder wesentlich kleiner sind als im „wie implantiert“ Spektrum. Im Gegensatz zu den mit der Sonde Indium durchgeführten Messungen, ist stets eine Asymmetrie der Sondenumgebungen vorhanden. Dies liegt vermutlich ebenfalls an Größe des Hf-Atoms. Es kommt dadurch eventuell zu stärkeren Verzerrungen der Umgebung, da die Sonde versucht sich in das Strukturgefüge des SiO<sub>2</sub> einzupassen.

Man kann annehmen, daß nach Tempern bei etwa 1400°C die Kristallisation der Probe begonnen hat. Der hinzukommende EFG<sub>2</sub>, mit nur sehr geringer Dämpfung, gibt den Anteil der Sonden in

diesen kristallinen Umgebungen an. Für diese These spricht insbesondere die Tatsache, daß nach längerem Tempern der Anteil des EFG<sub>2</sub> sehr stark zu Lasten des amorphen breiter verteilten EFG<sub>1</sub> zunimmt. Die Kristallisation schreitet mit zunehmender Temperdauer weiter fort und es entstehen aus den amorphen Sondenumgebungen immer mehr kristalline, d.h. eindeutig definierte Umgebungen, in die sich die Sonden einlagern können. Der Anteil der Sonden in diesen Umgebungen ist nach Tempern für 6h bei 1600°C mit  $f_2=55\%$  bereits dominant.

Die Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  zeigt sich damit als besser geeignet, für das Studium vom Phasenübergängen in amorphen Festkörpern. Lediglich das Verfahren der Implantation wirft erneut das Problem der Lokalisation der Sonde im amorphen- bzw. kristallinen System auf.

### IV.3. Zusammenfassung der Messungen und Berechnungen im Testsystem SiO<sub>2</sub>

Das System SiO<sub>2</sub> wurde als Testsystem für die PAC-Messungen an amorphen Festkörpern eingesetzt um festzustellen, ob die Meßmethode in der Lage ist, Veränderungen in der amorphen Struktur der Festkörper zu detektieren. Dieses System wurde auch von einigen anderen Gruppen im Teilbereich B des SFB 408 als Start, bzw. Vergleichsmeßsystem verwendet (vergl. [HUGE 97], [KOHN 99]). Insbesondere die Möglichkeit, die erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen amorpher SiO<sub>2</sub>-Systemen aus Teilbereich C vergleichen zu können, macht das System so interessant.

Aus dem Ergebnis der theoretischen Berechnungen wurden Ansätze für die zu erwartenden gemessenen elektrischen Feldgradienten gewonnen. Daraus ließ sich ableiten welche Arten von EFG bei PAC-Messungen in amorphem SiO<sub>2</sub> voraussichtlich zu erwarten sind. Die Anzahl der Cluster müßte auf ein vielfaches (am besten einige tausend) erhöht werden, um bessere Vergleiche zwischen theoretisch simulierten und experimentell gemessenen Spektren machen zu können. Die bisherigen Ansätze erscheinen jedoch vielversprechend. Die Simulation im sehr vereinfachten Punktladungsmodell führen zu den Ergebnis, daß in amorphem SiO<sub>2</sub> höhere und niedrigere elektrische Feldgradienten zu erwarten sind. Leider können anhand so weniger zur Verfügung stehender Cluster keinerlei Annahmen über die Breite von Verteilungen gemacht werden. Es wäre interessant, im Hinblick auf einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, zu wissen, inwieweit sich die einzelnen Sondenumgebungsstrukturen um einen Mittelwert anordnen können (Dämpfung). Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß bei Implantation von  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  Sonden in SiO<sub>2</sub> meist ebenfalls zwei Arten von EFG auftreten.

Mit der Implantation von Sonden, die sicherlich nicht das geeignetste Verfahren zur Einbringung von Sonden in amorphe Festkörper darstellt, ist man dennoch bereits in der Lage den Phasenübergang mit Hilfe der PAC-Methode vom amorphen- zum kristallinen Zustand zu detektieren. Mit dieser Methode alleine ist es jedoch nicht möglich festzustellen, wo genau im Festkörper die Sonden eingebaut werden. Man stellt lediglich fest, daß sich die Sondenumgebungen zu eindeutigeren Strukturen hin ändern.  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  scheint dabei die besser geeignete Sonde für das Studium der Phasenübergänge bei hohen Temperaturen zu sein. Sie verbleibt länger im Festkörper und diffundiert (im Gegensatz zu  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ ) nicht schon bei relativ niedrigen Temperaturen wieder aus.

## V. Untersuchungen in weiteren amorphen Systemen

Im vorherigen Kapitel IV wurde die prinzipielle Anwendbarkeit der Meßmethode auf amorphe Festkörper bewiesen. Mit Hilfe der PAC konnten im Testsystem  $\text{SiO}_2$  durch Implantation geeigneter radioaktiver Isotope nach dem Tempern der Proben Veränderungen in deren Struktur beobachtet werden. Das nächste Ziel war es in anderen, bereits vom SFB 408 hergestellten amorphen Systemen, Strukturumwandlungsprozesse mit dieser Methode zu studieren. Für alle in diesem Kapitel V untersuchten Festkörpern gilt, daß die für die Winkelkorrelationsmessungen notwendigen Sonden durch Implantation in die Proben eingebracht wurden.

Zu den wichtigsten Gruppen amorpher Materialien zählen unter anderem die Systeme  $\text{SiBN/SiBNC}$ ,  $\text{BaSiO}$  und  $\text{SiAlO}$ . Dabei handelt es sich um verschiedenartige röntgenamorphe Festkörper (Keramiken bzw. Gläser) die durch unterschiedliche Syntheseverfahren hergestellt wurden. Diese Stoffgruppe ist bereits mit anderen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden im Rahmen des Teilbereichs B des SFB408 analysiert worden. Die Methode der gestörten  $\gamma$ -Winkelkorrelation sollte einen weiteren Beitrag zur Ermittlung der Struktur liefern, die Resultate wären dann mit den bereits erhalten Ergebnissen vergleichbar.

Im Folgenden wird kurz auf die Herstellung und Synthese der einzelnen Probenmaterialien, sowie deren generelle Eignung für die Meßmethode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation eingegangen. Einige der an solchen Systemen durchgeführten PAC-Messungen sollen in diesem Kapitel V vorgestellt und diskutiert werden.

### V.1. Die Systeme „ $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ “ und „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “

Bei den untersuchten  $\text{SiBN}_3\text{C}$ -Keramiken handelt es sich um neuartige amorphe Werkstoffe, die sich durch herausragende Eigenschaften auszeichnen. Es sind nitridische Keramiken, die im Unterschied zu den oxidischen Keramiken eine völlig neue, bisher kaum untersuchte Klasse von keramischen Werkstoffen darstellen. Sie haben in der chemischen Forschung aufgrund hoher Erwartungen hinsichtlich ihres Anwendungspotentials eine immer größere Bedeutung erlangt. So weist amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  eine um mehr als  $150^\circ\text{C}$  höhere Zersetzungstemperatur als kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_3$  oder ein  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Composit auf [LÖFF 94]. Noch deutlich besser ist die thermische Belastbarkeit von  $\text{SiBN}_3\text{C}$ . Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben, daß im Temperaturbereich von  $1400$ - $1900^\circ\text{C}$  keine Zersetzungserscheinungen auftreten und bis  $1900^\circ\text{C}$  der röntgenamorphe Charakter unverändert erhalten bleibt. Insbesondere die hohe mechanische Belastbarkeit wie z.B. Zug- Biege- und Bruchfestigkeit sollte bei diesen Materialien auch bei hohen Einsatztemperaturen unter normaler Luftatmosphäre erhalten bleiben. Die Oxidationsbeständigkeit, sonst ein Schwachpunkt bei Nichtoxid-Keramiken, ist für  $\text{SiBN}_3\text{C}$  unerwartet hoch. Dieses Material ist hierbei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{BN}$  deutlich überlegen.

Diese Art von Keramiken sind aus amorphen anorganischen Netzwerken aufgebaut und zeichnen sich durch eine ungewöhnlich hohe Resistenz gegen Kristallisation aus. Ihre Herstellung unterscheidet sich sehr von der herkömmlicher Keramiken. Normalerweise werden diese durch Mischung der pulverförmigen Ausgangsstoffe und anschließender Pyrolyse hergestellt. Hier wird zur Herstellung jedoch einen Weg beschritten, der an Verfahren aus der organische Chemie erinnert. Die Bausteine, aus denen die spätere Keramik entstehen soll, werden in polymerisationsfähige Trägermoleküle eingebaut, die dann über die anschließende Polymerisation miteinander vernetzt werden. Je nach Art der Gasumgebung bei der anschließenden Pyrolyse erhält man dann  $\text{SiBNC}_3$  (Inertgasatmosphäre) oder  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (Ammoniakat-

osphäre) als gewünschte amorphe Keramik. Dieses Verfahren bietet große Vorteile, da die Materialeigenschaften dieser Werkstoffe nicht mehr wie bei herkömmlichen Keramiken von Reinheit und definierter Morphologie des Ausgangspulvers abhängen. Die Qualität des Endproduktes ist ausschließlich abhängig vom Reinheitsgrad der Vorläufermoleküle, der einfacher und besser kontrollierbar ist (z.B. durch Destillation). Hinzu kommt, daß durch die flüssigen Edukte eine wesentlich bessere Durchmischung, und damit eine größere Homogenität der Produkte erreicht werden kann. Allerdings muß, aufgrund der hohen Reaktivität der Edukte und der entstehenden Zwischenprodukte, die gesamte Synthese unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Eine genauere Beschreibung des Herstellungsprozesses findet man, z.B. bei [LÖFF 94].

Bei den im Teilprojekt A1 hergestellten und uns zur Verfügung gestellten Proben handelt es sich um Pulver ( $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ) bzw. kleine Körner ( $\varnothing \leq 0,5\text{mm}$ ) ( $\text{SiBN}_3\text{C}$ )<sup>9</sup>. Zur Einbringung der PAC-Sonden mußte aufgrund des Mangels an geeigneten Konstituenten in diesem Stoffsystem das Verfahren der Implantation (eventuell auch Diffusion) gewählt werden. Wegen der leichteren Verfügbarkeit wurde dazu zunächst die Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  implantiert. Da es sich, wie bereits erwähnt, beim Wirtsmaterial um Pulver bzw. kleine Körner handelte, mußten diese auf die Klebeschicht eines bei der Implantation üblicherweise als Träger verwendeten, hochvakuumresistenten Aluminiumklebebandes aufgestreut und angedrückt werden. Es wurde kein zusätzliches Bindemittel wie z.B. Paraffin verwendet, um möglichst weitere Verunreinigungen der PAC-Proben zu vermeiden. Nach erfolgter Implantation der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  wurde dann vorsichtig die oberste Schicht der Pulver vom Aluminiumträger heruntergekratzt um eine Beimischung von Klebstoffen weitestgehend zu vermeiden. Eine leichte Verunreinigung mit dem Trägerklebstoff kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Das so erhaltene Probenmaterial wurde dann zur Messung in Quarzglasampullen gefüllt. Die  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Proben enthielten aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten (Pulverform) bei der Implantation nur eine sehr geringer Aktivität. Deshalb lagen die benötigten Meßzeiten bei dieser Probe bereits direkt nach Implantation bei etwa 48h. Die Probe wurde für jeweils 1h im Rohofen unter Luftatmosphäre getempert; die Messungen selbst erfolgten danach bei Raumtemperatur. Nach Messung bei  $1000^\circ\text{C}$  war die Statistik bereits so schlecht, daß es für diesen Meßpunkt bereits mehrerer Tage Meßzeit (ca. 6 Tage) bedurfte. Es mußte daher bei diesem Probenmaterial auf Messungen bei noch höheren Temperaturen verzichtet werden.

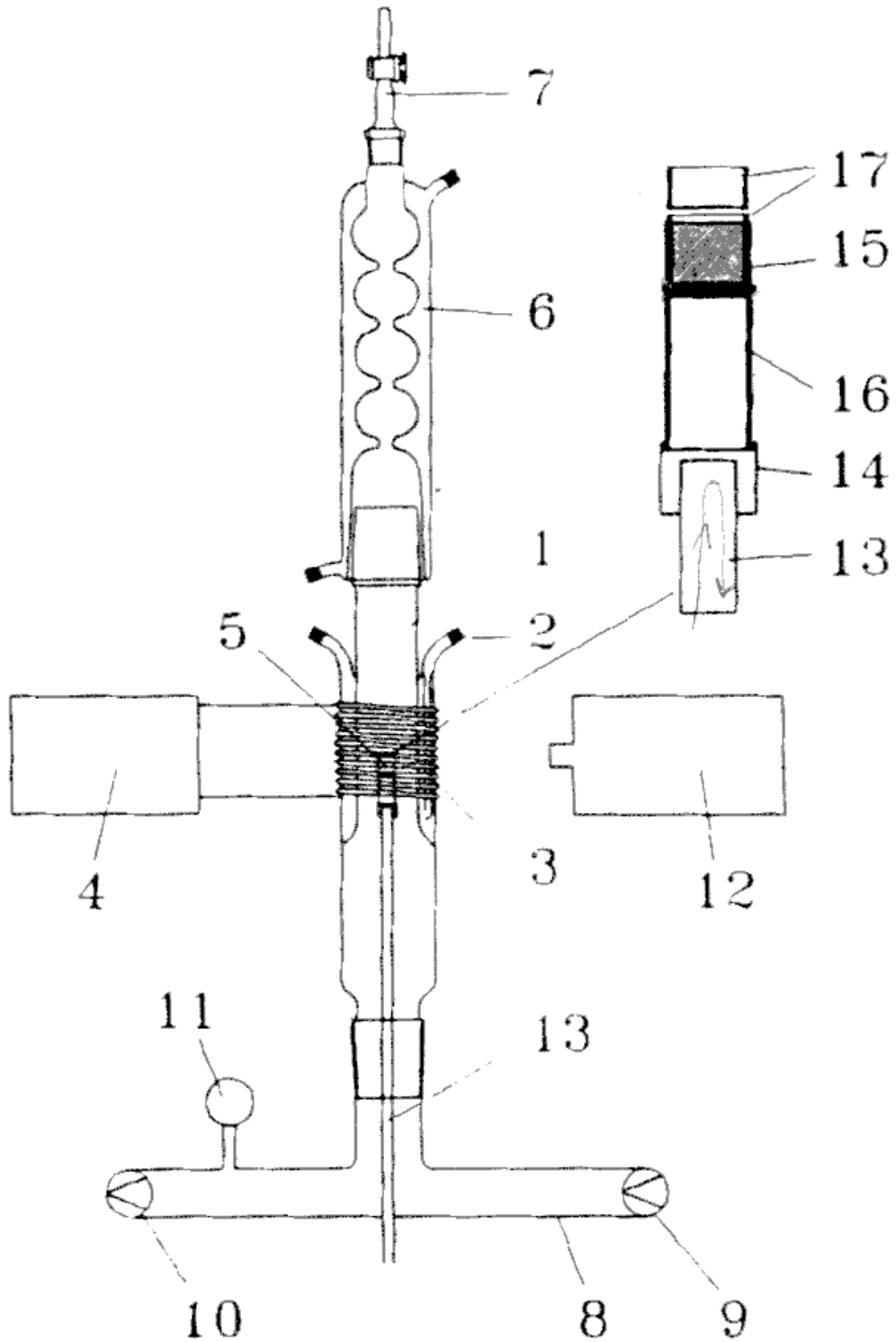
Die größeren Körner der SiBNC-Proben führten zu einer höheren implantierten Aktivität und damit zu kürzeren Meßzeiten. Dieses Material wurde für jeweils 30 min. im Rohofen unter Luftatmosphäre getempert. Es waren noch Messungen nach Temperung bei ca.  $1500^\circ\text{C}$  möglich.

---

<sup>9</sup> Später standen gepreßte Pellets dieser amorphen Substanzen zur Verfügung, die für RBS-Messungen zur Analyse der genauen Zusammensetzung verwendet wurden [DUER 98].

### V.2. Die Systeme „Si-Al-O“ und „Ba-Si-O“

Eine weitere Klasse der vom Teilbereich A zur Verfügung gestellten amorphen Materialien, die mit Hilfe der PAC-Methode untersucht wurden, stellen Gläser auf  $\text{SiO}_2$ -Basis dar, die durch Aufschmelzen der einzelnen Konstituenten in einem Hochfrequenzofen und anschließendem schnellem Abschrecken erzeugt wurden. Zur Herstellung werden die einzelnen Grundkomponenten in einer Planetenkugelmühle gemahlen, mit Hexan als Dispersionsmittel 15 Minuten in Mahlbechern aus Achat homogenisiert, und anschließend 48 Stunden bei  $400^\circ\text{C}$  getrocknet. Das so erhaltene Pulver wird dann in einen Bornitridtiegel, der wiederum in einen Graphittiegel eingelassen ist, gefüllt. Der Graphittiegel dient dabei der Ankopplung der Hochfrequenz (HF) und besitzt zur homogenen Wärmeverteilung einen Graphitdeckel. Dieser Proben Tiegel wird nun in den Hochfrequenzofen eingebaut. Abb. VI.1 zeigt den schematischen Aufbau des im Teilprojekt A2 verwendeten HF-Ofens, eine genauere Beschreibung findet man z.B. bei V. Landsmann [LAND 98]. Der Ofen wird mehrfach evakuiert, bis zu einem Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (meist Argon bzw. Stickstoff) gespült, um möglichen Sauerstoff und andere Verunreinigungen zu entfernen. Schließlich wird die Hochfrequenz eingeschaltet und das Pulver bei etwa  $1800^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen. Eine typische Aufheizrate liegt dabei bei etwa  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ . Diese nimmt jedoch, aufgrund der größeren geforderten Heizleistung, in den höheren Temperaturbereichen ( $>ca. 1500^\circ\text{C}$ ) auf etwa  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  ab. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Pyrometers ständig kontrolliert. Über die Leistung des Netzgerätes sowie den Schutzgasdurchfluß lassen sich dabei die Aufheizraten des Tiegels steuern. Die Schutzgasatmosphäre dient hierbei sowohl zur Kühlung als auch zur Vermeidung von Oxidation und zum Abtransport von beim Aufschmelzen entstehenden Gasen. Um feststellen zu können, wann das Pulvergemisch geschmolzen ist, befindet sich ein Loch im Deckel des Tiegels, durch das sich der Prozeß beobachten läßt. Nach dem Schmelzen des Ausgangspulvers wird zur Homogenisierung der Proben die Temperatur noch für etwa 5 – 10 min gehalten. Anschließend wird die Hf ausgeschaltet und der Schutzgasstrom erhöht. Dies führt zu einem sehr schnellen Abkühlen der Probe, die durch die hohe Abkühlrate keine Zeit mehr zur Kristallisation hat und im röntgenamorphen Zustand erstarrt. Die erhaltenen kuchenartigen Probenstücke können nach Abkühlen auf Zimmertemperatur aus dem Bornitridtiegel entnommen (herausgebrochen) und dann in kleiner Stücke zerteilt werden (z.B. durch Sägen). Genaueres zur Herstellung dieser Art von amorphen Gläsern (Keramiken) findet man bei S. Kohn [KOHN 99]. Durchgeführte Röntgendiffraktometrieuntersuchungen, an den auf diese Weise hergestellten und uns zur Verfügung gestellten Proben, zeigen keinerlei definierte Reflexe, so daß diese eindeutig als röntgenamorph angesehen werden können [LAND 98, KOHN 99].



**Abb.VI.1:** Schematischer Aufbau des Hochfrequenzofens

- (1) Quarzglasrohr, (2) Wasserkühlung, (3) Induktionsspule, (4) HF-Generatorteil, (5) Tiegelkonstruktion, (6) Spezialekühler, (7) Gasauslaßhahn, (8) Gaszuleitung, (9) Gaseinlaß, (10) Pumpenanschlußstück, (11) Vordruckmanometer, (12) Pyrometer, (13) wassergekühltes Kupferrohr, (14) Kupferrundblock, (15) Graphittiegel, (16) Standtiegel aus Bornitrid, (17) Reaktionstiegel aus Bornitrid

Je nach Wahl der Ausgangskomponenten erhält man mit Hilfe dieses Aufschmelzverfahrens zwei verschiedene amorphe Systeme. Wählt man zur Herstellung  $\alpha$ -Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und  $\alpha$ -Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Edukte so erhält man röntgenamorphe Gläser (Glaskeramiken) des Si-Al-O-Systems. Dieses im Teilbereich A2 des SFB 408 hergestellte Zweistoffsystem auf Basis von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zählt mit zu den wichtigsten zu untersuchenden Stoffgruppen [KOHN 99]. Die zur Verfügung gestellten Proben waren röntgenamorph und nahezu transparent.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Gläser für die im Folgenden vorgestellten PAC-Messungen ist in der Tabelle VI.1 zu finden. Für exaktere Herstellungsangaben sei auf [KOHN 99] verwiesen.

Name	Anteil Si [At-%]	Anteil Al [At-%]	Anteil O [At-%]	Notation [KOHN99]
SiAlO22	31.43	2.28	66.29	SAO2
SiAlO4	29.17	5.00	65.83	SAO4

**Tab. VI.1:** Zusammensetzung der gemessenen Gläser im System SiAlO

Die Proben wandeln sich in einem Temperaturbereich von etwa  $900^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$  langsam von der amorphen zur kristallinen (mullitischen) Struktur hin um [KOHN 99]. Zur Untersuchung wurde zunächst die Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  (später auch die Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ ) am Bonner Isotopenseparator in das Material hineinimplantiert. Die Probenstücke hatten eine Größe von ca. 3 mm x 10 mm und eine Dicke von etwa 1 mm. So konnten sie in offene Quarzglasampullen gesteckt werden, um in den PAC-Ofen eingebaut zu werden. Es folgte ein Temperprogramm bei dem PAC-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, mit dem Ziel den erwarteten Phasenübergang zu beobachten. Die Messungen wurden sowohl an der Drei-Detektor-Apparatur als auch an der Vier-Detektor-Apparatur durchgeführt. Bei letzteren wurden die Proben im PAC-Ofen sowohl getempert als auch gemessen.

Die zweite von uns untersuchte Probengruppe, deren Herstellung über das Aufschmelzen im Hochfrequenzofen erfolgte, war die der Barium-Silizium-Gläser. Diese Proben wurden vom Teilbereich A3 in verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt und standen in Form von Bruchstücken mit einem Durchmesser von etwa 5-10mm und einer Dicke von 3-4mm zur Verfügung. Die Proben waren ebenfalls röntgenamorph und von dunkler, glasartiger Konsistenz (vergl. [LAND 99]). Sie ähnelten stark den ebenfalls durch Aufschmelzen erhalten Proben des Systems Si-Al-O. Die Ausgangskomponenten bestanden hierbei aus einem gemörsertem Pulvergemisch aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Die untersuchten Gläsern im BaSi-O-System hatten in etwa die, in folgender Tabelle VI. 2 angegeben, Stoffzusammensetzungen.

Name	Anteil Si [At- %]	Anteil Ba [At-%]	Notation aus [LAND 98]
BaSi340	66	34	V1BS-340
BaSi370	63	37	V6Bs-370

**Tab. VI.2:** Zusammensetzung der gemessenen Proben im Ba-Si-O-System

Nach dem Polieren und Reinigen der Oberflächen der Bruchstücke, wurde am Bonner Isotopenseparator die Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in das Material hineinimplantiert. Die so präparierten



Proben wurden in Quarzglasampullen gesteckt und einem Temperprogramm, bei dem die Proben im Rohofen (K55) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre für jeweils 1h bei verschiedenen Temperaturen geheizt wurden, unterzogen.

Bei allen mit den Glaskeramiken durchgeführten Messungen wurden die Proben innerhalb der Meßapparatur so ausgerichtet, daß die Flächennormale, der implantierten Oberfläche, der in der Quarzampulle befindlichen Probenstücke, jeweils unter 45° zwischen den Detektoren orientiert war

### V.3. Ergebnisse der mit implantierten Sonden durchgeführten Messungen

Alle hier vorgestellten Messungen wurden nach dem Tempern der Proben jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die folgende Tabelle V.3 faßt die Ergebnisse der mit der Implantationsmethode in den verschiedenen Systemen durchgeführten PAC-Messungen zusammen.

Temperatur [°C]	Probe	Sonde	Frequenz [Mrad/s]	Anteil [%]	Dämpfung [%]	η	Verteilung um Null [%]
20-1100	SiAlO <sub>22</sub>	<sup>111</sup> In	469-555	74-97	64-123	0	26-3
20-1300	SiAlO <sub>4</sub>	<sup>111</sup> In	381-167	90-91	67-186	0	9-10
20-1600	SiAlO <sub>4</sub>	<sup>181</sup> Hf	1593-1120	100	40-43	0,53 -0,6	nein
20-900	BaSi <sub>340</sub>	<sup>111</sup> In	170-136	92-96	69-49	0,5-0,52	8- 4
20-900	BaSi <sub>370</sub>	<sup>111</sup> In	174-136	98-94	60-50	0,59-0,61	2-6
20-1000	Si <sub>3</sub> B <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	<sup>111</sup> In	392-396	96-100	50-95	0	4-0
20-1500	SiBN <sub>3</sub> C	<sup>111</sup> In	600-279	94-83	39-78	0	6-20

**Tab. V.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse von Messungen mit implantierten Sonden in verschiedenen amorphen Systemen

#### V.3.1 Ergebnisse und Diskussion des System „Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>“

Das untersuchte Probenmaterial konnte in einem Temperaturbereich von 20- 1000°C mit Hilfe der Meßmethode analysiert werden. Die erhalten Spektren der SiBN-Probe wurden zunächst mit zwei (Probe wie implantiert gemessen), später mit einem EFG angepaßt. Zusätzlich wurde noch eine additive Konstante zugelassen. Der erste gefundene EFG, weist wie alle, bisher in amorphen Materialien detektierten elektrischen Wechselwirkungen, eine sehr breite, gaußförmige, Verteilung auf. Die Dämpfung liegt am Anfang bei etwa δ= 200% (Angaben aus NNFit). Die Frequenz beträgt in etwa ω=395Mrad/s und bleibt im gemessen Temperaturbe-

reich konstant. Es scheint sich dabei um einen symmetrischen EFG zu handeln, da der beste Fit mit  $\eta=0$  erreicht wurde. Dies ist wahrscheinlich auf die extrem breite Verteilung zurückzuführen, die kein spezielles  $\eta$  rechtfertigt (im Mittel liegt Symmetrie vor). Die Breite der Verteilung wird mit zunehmender Tempertemperatur etwas geringer, liegt aber nach Tempern für 1h bei 1000°C immerhin noch bei  $\delta=161\%$ . Zusätzlich findet man bei dem „wie implantiert“ gemessenen Spektrum noch einen weiteren EFG. In den erhaltenen Spektren macht sich dieser, mehr als doppelte so starke, EFG<sub>2</sub> als leichter Überschwinger im Bereich von 0-10 ns bemerkbar. Dieser zusätzliche EFG<sub>2</sub> unterscheidet sich mit  $\omega=774\text{Mrad/s}$ ,  $\eta=0,36$  und  $\delta=1\%$  sehr stark vom EFG<sub>1</sub>. Er hat jedoch nur einen geringen Anteil von etwa 4% und verschwindet nach Tempern bei 600°C bereits wieder vollständig.

Der auftretende EFG<sub>1</sub> kann ohne weiteres als Einlagerung der <sup>111</sup>In Sonden in die amorphe Struktur des Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> gedeutet werden. Insbesondere die sehr breite Frequenzverteilung, die zu höheren Tempertemperaturen hin abnimmt, scheint diese Vermutung zu bestätigen. Das Fehlen eines einheitlichen EFG (geringe Dämpfung) mit höherer Frequenz läßt auf keinerlei kristalline Nahordnung um die In Sonden schließen. Das Material bleibt, wie erwartet, im gemessenen Temperaturbereich amorph, es findet keinerlei Kristallisation statt. Der beobachtete zweite EFG bei der „wie implantiert“-Messung kann vermutlich auf Oberflächeneffekte zurückgeführt werden. Aufgrund seiner Pulverform hat das Material viele kleinste Oberflächen, die bei der Implantation mit der Sonde bestrahlt werden. Da dieser EFG<sub>2</sub> bereits nach Tempern bei 600°C wieder vollständig verschwindet, sind diese Oberflächensonden bereits aus der Probe abgedampft, was diese Annahme stützen würde. Insbesondere die mehr als doppelt so hohe Frequenz weist auf starke Störungen in der Umgebung der Sonden hinzu. Solche Störungen können bei Anlagerung von Sonden an Oberflächen hervorgerufen werden; sie gleichen der Erzeugung von einheitlichen Defekten in der Struktur. Interessant erscheint hierbei die Tatsache, daß diese erzeugten Defekte (Umgebungen) sich nur wenig voneinander unterscheiden, denn die Dämpfung dieses EFG ist mit  $\delta\approx 1\%$  nur sehr schwach und damit auch die Frequenzverteilung sehr schmal, was auf relativ einheitliche Sondenumgebungen hindeutet. Auch der relativ genau definierte Asymmetrieparameter deutet auf die Existenz von Sonden hin, die sich auf den Oberflächen der Pulverkörnchen befinden. Dieser auftretende zweite EFG, läßt sich eventuell auch durch bei der Implantation der Sonden erzeugte Strahlenschäden deuten. Diese heilen dann nach Tempern bei 600°C aus.

Da, wie schon bereits in Kapitel V.1 erwähnt, die Struktur der amorphen Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>-Probe erwartungsgemäß auch bei hohen Temperaturen amorph bleibt, konnte kein Phasenübergang erwartet werden. Durch die geringe Aktivität der Probe, bereits nach Implantation, wurde ein Messen nach Tempern bei hohen Temperaturen unmöglich. Hinzu kommt, daß durchgeführte Aktivitätsmessungen, nach Tempern bei 800°C, bereits einen Verlust von etwa 70% der Anfangsaktivität aufwiesen. Dies deutet darauf hin, daß das implantierte <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) den Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>-Festkörper sehr schnell verläßt. Das gemessene Verhalten der Sonden gleicht damit dem im amorphen SiO<sub>2</sub>. Sonden werden nicht auf eindeutigen Plätzen in der Struktur eingebaut und diffundieren sehr schnell aus dem Festkörper.

### V.3.2 Ergebnisse und Diskussion des Systems „SiBN<sub>3</sub>C“

Diese Probenmaterial ließ sich in einem Bereich von 20-1500°C untersuchen. Nach Tempern für ca. 30 min bei 1500°C war noch ausreichend Aktivität für eine PAC-Messung vorhanden. Angefittet an die Spektren wurde hier jeweils eine Verteilung um Null sowie ein EFG. Zusätzlich war noch das Anpassen einer additiven Konstante zugelassen. Die für die Anpassung der Störfunktionen unbedingt notwendige Verteilung um Null macht sich anhand eines schrägen Abfalls in den Spektren bemerkbar. Ein Fehler bei der Korrektur der Zufälli-

gen kann jedoch ausgeschlossen werden. Nach Tempern für 30min bei 1300°C nimmt die Aktivität sehr stark ab, was auf ein massives Ausdampfen der Sonden aus dem Probenmaterial hindeutet. Aus der Fourieranalyse der Spektren konnte aufgrund der breiten Verteilung keine exakte Bestimmung der auftretenden EFGs erfolgen. Es zeigen sich lediglich breit verteilte Frequenzspektren. Zunächst findet man direkt nach Implantation einen EFG, der mit  $\omega_0 = 599$  Mrad/s etwa 200 Mrad/s höher liegt als bei  $Si_3B_3N_7$ . Nach Tempern für 30 min bei 600°C bleibt ein sehr breit verteilter EFG ( $\delta = \text{ca. } 80\%$ ) mit einer Frequenz von etwa  $\omega_0 = 450$  Mrad/s übrig. Die Frequenz dieses elektrischen Feldgradient fluktuiert bei Erhöhung der Temperaturentemperatur, die Breite seiner Verteilung nimmt jedoch zu höheren Temperaturen hin ab. Interessant ist das Auftreten einer ungestörten Umgebung, deren Anteil mit zunehmender Temperaturerhöhung zunächst zunimmt. Nach Tempern für 30 min bei 1300°C liegt deren Anteil bei  $f_2 = \text{ca. } 20\%$  mit einer Dämpfung von etwa  $\delta = 44\%$ , nimmt bei 1500°C jedoch wieder ab.

Gegenüber der  $Si_3B_3N_7$ -Probe scheint die Implantation der  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ -Sonde erfolgreicher verlaufen zu sein. Dies ist vermutlich auf die größeren Probenstücke zurückzuführen, die eine Implantation von Sonden erleichtern. Damit geht insgesamt weniger Aktivität verloren und es bleibt auch bei höheren Temperaturen noch ein genügender Teil an Sonden im Festkörper. Somit reicht die Statistik auch noch zum Studium der Festkörperstruktur bei höheren Temperaturen aus. Der zunächst bestimmte höhere Wert der Frequenz bei der Messung direkt nach Implantation kann von einer Überlagerung von Umgebungen hervorgerufen worden sein, die durch Strahlenschädigung der Probe bei der die Implantation entstanden sind. Analog zu  $Si_3B_3N_7$  kann es sich aber auch um Sonden auf der Oberflächen handeln. Deren Frequenzen überlagern zunächst noch die eigentlichen Wechselwirkungsfrequenzen die die amorphe Umgebung der Sonden charakterisiert. Das PAC-Analyseprogramm ist nicht in der Lage diese stark gestörten Umgebungen von den gemessenen probenstrukturbedingten Umgebungen exakt zu trennen. Nach Temperung bei 600°C verschwinden diese hohe Frequenzen, was darauf hindeutet, daß die durch Bestrahlung erzeugten Schäden bereit ausgeheilt sind oder aber die Sonden auf Oberflächen das Probenmaterial verlassen haben. Die Anzahl der Sonden in stark gestörten Umgebungen insgesamt erscheint beim  $SiBN_3C$  geringer, da bei der Messung direkt nach Implantation kein zusätzlicher EFG nachgewiesen werden kann. Der Anteil der Sonden in solchen Umgebungen überlagert lediglich die der Sonden, welche sich in die amorphe Probenstruktur eingelagert haben. Es scheinen daher, anders als bei der  $Si_3B_3N_7$  Probe, nicht so viele Strahlenschäden aufzutreten, oder aber die Anzahl der Sonden die sich auf Oberflächen der Probenmaterials nach Implantation befinden ist geringer (größere Körner statt Pulver).

### V.3.3 Ergebnisse und Diskussion der $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ -Messung im System „Si-Al-O“

Ziel dieser ersten Messreihen war es, eventuelle Unterschiede in den gemessenen Spektren von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung festzustellen. Dazu wurden mit den Proben  $SiAlO_2$  bzw.  $SiAlO_4$  ein Temperprogramm durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Der höchste mögliche Temperaturwert für die Temperung lag bei der Probe  $SiAlO_2$  bei 1100°C, danach war keine ausreichende Aktivität für weitere Messungen mehr vorhanden. Die  $SiAlO_4$  Probe hingegen konnte bis zu einer Temperatur von etwa 1300°C getempert werden, bevor die Aktivität den Festkörper wieder verlassen hatte.

An die Spektren wurde ein EFG und ein ungestörter EFG angepaßt. Zusätzlich wurde noch eine additive Konstante zugelassen. Eine eventuelle Asymmetrie des EFG konnte in den Spektren nicht eindeutig nachgewiesen werden, so daß alle Fits unter der Annahme eines symmetrischen EFG (Asymmetrieparameter  $\eta = 0$ ) durchgeführt wurden. Betrachtet man zu-

nächst einmal das Verhalten der SiAlO<sub>22</sub>-Probe, so findet man, daß die Frequenz  $\omega_0$  des gefundenen EFG mit zunehmender Temperatur nur leicht ansteigt. Sie liegt anfangs bei etwa  $\omega_0=468$  Mrad/s und nimmt bis auf etwa  $\omega_0=555$  Mrad/s zu. Dabei liegt die Genauigkeit der Anpassung (Fehlergrenzen) bei ca. 40Mrad/sec, so daß die eigentliche Änderung der Frequenz bei Erhöhung der Temperatur nur sehr gering ist. Die Dämpfung  $\delta$  als Maß für die Breite der Verteilung dieser Frequenz wird größer und der Anteil dieses EFG nimmt bei Temperaturerhöhung ebenfalls zu. Er steigt zunächst relativ schnell, später etwas langsamer an. Nach Tempern bei 1100°C befinden sich bereits etwa 98% der Sonden in einer durch diesen EFG charakterisierten Umgebung. Des weiteren tritt schon bei dem, direkt nach Implantation aufgenommenen Spektrum, ein zusätzlicher ungestörter EFG auf. Sein Anteil liegt am Anfang noch bei etwa 25 % und nimmt mit Erhöhung der Temperatur kontinuierlich zugunsten des Anteils des ersten EFG ab. Seine Dämpfung  $\delta$  wird dabei immer kleiner und somit die Breite seiner Frequenzverteilung immer schmaler.

Die gemessene SiAlO<sub>4</sub> Probe hingegen verhält sich etwas anderes. Im direkt nach der Implantation gemessenen Spektrum findet man eine Frequenz von  $\omega_0=380$  Mrad/s. Die Verteilung dieser Frequenz ist zu diesem Zeitpunkt mit einer Dämpfung von etwa  $\delta=66\%$  noch nicht sehr breit. Mit steigender Temperatur nimmt die Frequenz schnell auf etwa  $\omega_0=212$ Mrad/s ab, um dann nach Tempern bei 1000°C schließlich einen Wert von  $\omega_0=168$  Mrad/s anzunehmen. Heizen der Probe für 1h im Rohröfen führt dann zu einem leichten Anstieg der Frequenz auf  $\omega_0=248$ Mrad/s. Die Dämpfung nimmt zu höheren Temperaturen hin stetig zu, die Frequenzverteilung wird somit breiter. Nach 1300°C ist diese fast 3 mal so groß wie bei der Anfangsmessung. Der Anteil dieser Frequenz des ersten EFG liegt für alle Messungen konstant bei etwa  $f_i=90\%$ . Es gibt einen weiteren ungestörten EFG, dessen Anteil im Gegensatz zu dem bei der SiAlO<sub>22</sub>-Probe gemessenen nahezu völlig konstant bleibt. Auch die Dämpfung dieses ungestörten EFG ändert sich so gut wie gar nicht.

Selbst relativ geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der SiAlO-Festkörper führen bereits zu signifikanten Unterschieden in der Umgebungsstruktur implantierter <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) Sonden. Während bei der SiAlO<sub>22</sub> Probe die Frequenz mit zunehmender Temperatur ansteigt, nimmt sie bei der Probe mit höherem Aluminiumgehalt eher ab. Insbesondere ist die Stärke der durch die Umgebungsatome der Sonde erzeugten Wechselwirkungen bei der schwächer dotierten Probe in etwa doppelt so groß wie bei der SiAlO<sub>4</sub> Probe. Nimmt die Konzentration an Aluminium zu, so wird der EFG insgesamt kleiner. Man kann annehmen, daß es durch den höheren Gehalt an Aluminiumatomen eventuell zu einer Veränderung von Abständen der Nachbaratome zum Sondenatom kommt. Das Indium, wie Aluminium ebenfalls ein Element der III-Hauptgruppe, kann diesen Effekt eventuell noch verstärken. Dies würde bedeuten, daß sich die implantierten Sonden in der Nähe von Al-Atomen befinden, sich wie diese verhalten und ähnliche Umgebungsstrukturen sehen. Als weiteres interessantes Ergebnis der Messungen stellt man fest, daß es neben dieser eindeutigen Sondenumgebung einen Anteil an Sonden in ungestörten Umgebungen zu geben scheint. Dieser Anteil nimmt bei der SiAlO<sub>22</sub> Probe stetig ab, bleibt jedoch bei der Probe mit höherem Aluminiumanteil mit etwa 10% im gesamten untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant. Dieser ungestörte EFG kann nicht, wie man vielleicht zunächst annehmen könnte, mit einer kristallinen Umgebung der Sonden korreliert werden. Zum einen nimmt der Anteil mit Erhöhung der Temperatur ab, zum anderen steigt mit zunehmendem Al-Gehalt auch die Kristallisationsbereitschaft der Proben im System Si-Al-O (vergl. [KOHN 99]). Damit müßte der Anteil an Sonden in einer solchen Umgebung generell zunehmen, was nicht der Fall ist. Es fällt daher schwer, diesen zusätzlich gefundenen ungestörten EFG zu erklären, er ist aber für die Anpassung der theoretischen Störfunktionen an die experimentellen Ergebnisse notwendig.

Trotz der mit Hilfe der PAC beobachteten Änderungen der Sondenumgebung, die im Laufe des Temperprozesses auftraten, war es nicht möglich, den erwarteten Phasenübergang im entsprechenden Temperaturbereich (ca. 800°C-1330°C [KOH99]) eindeutig zu lokalisieren. Dies ist sicherlich unter anderem auf die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in siliziumhaltigen Verbindungen (vergl. Kap. IV) zurückzuführen. Die Proben konnten nicht für längere Zeit bei hohen Temperaturen (>1100°C) getempert werden, da dabei die Sonden den Festkörper bereits verließen und somit keine Aktivität mehr für eine ausreichende Meßstatistik zur Verfügung stand. Daher wurde die SiAlO<sub>4</sub> Probe noch mit der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  untersucht, weil diese Sonde bei Implantation, wie am Testsystem SiO<sub>2</sub> gezeigt werden konnte (vergl. Kap. IV), selbst bei hohen Temperaturen noch im Festkörper verbleibt.

### V.3.4 Ergebnisse und Diskussion der $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Messung im System „Si-Al-O“

Die theoretischen Störfunktionen konnten unter der Annahme der Wechselwirkung eines einzigen elektrischen Feldgradienten und Zulassung einer additiven Konstante sehr gut angepaßt werden. Zunächst fällt auf, daß im Vergleich zu den Messungen mit der implantierten Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  kein ungestörter Anteil mehr auftritt. Des weiteren findet man hier eine eindeutige Asymmetrie der Sondenumgebung, die durch  $\eta=0,53-0,61$  definiert wird. Diese Asymmetrie bleibt auch zu hohen Tempertemperaturen hin relativ konstant und ändert sich fast nicht. Im Gegensatz dazu erkennt man, daß die gemessenen Frequenz  $\omega_0$  des EFG beim Tempern für ca. eine Stunde bei 600°C von etwa  $\omega_0=1592$  Mrad/s bereits auf  $\omega_0=1220$  Mrad/s abnimmt. Es folgt bei höheren Temperaturen ein weiterer Rückgang auf etwa  $\omega_0=1119$  Mrad/s (nach 1h bei 1600°C). Ein längeres Tempern bei sehr hoher Temperatur (8h bei 1600°C) führt schließlich zu einem leichten Anstieg der Frequenz auf etwa  $\omega_0=1186$  Mrad/s. Die Dämpfung, als Maß für die Verteilung des EFG um den Mittelwert der Frequenz, bleibt im gesamten Temperaturbereich mit  $\delta=40-48\%$  nahezu gleich. Signifikante Änderungen findet sich bei der mit  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  implantierten Probe lediglich im Verhalten der Frequenz des gefundenen EFG.

Es fällt auf, daß im Gegensatz zu den mit der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  durchgeführten Messungen auch im SiAlO-System (vergl. Kap IV) die Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  nach Tempern für längere Zeit (>8h) bei hohen Temperaturen (1600°C) im Festkörper verbleibt. Damit kann der gesamte zu erwartende Kristallisationsbereich des Materials, mit Hilfe der PAC-Methode, untersucht werden. Abweichend zur Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  wurde nur ein einziger EFG in den erhaltenen Spektren gefunden. Neben einer Abnahme der Frequenz des gemessenen EFG bei Temperaturerhöhung, erkennt man keinerlei Hinweise auf eine Veränderung der Umgebungstruktur der Sonden. Lediglich nach Tempern für 1h bei 1000°C findet man eine leichte Zunahme der Frequenz, die gleichzeitig mit einer Verbreiterung der Verteilung (Dämpfung) und einer Abnahme der Asymmetrie verbunden ist. Ob dies mit dem erwarteten Einsetzen der Kristallisation zusammenhängt kann nicht eindeutig ausgesagt werden. Tempern bei höheren Temperaturen führt in etwa wieder auf die alte Umgebungsstruktur zurück, so daß man vermutlich in der Sondenumgebung keine Kristallisation beobachtet. Es wäre sonst eine massivere Änderung der erhaltenen Fitparameter zu erwarten. Man kann daher annehmen, daß die Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in Festkörpern des Systems SiAlO nicht an einer der bei Phasenumwandlung beteiligten Position im Festkörper eingebaut wird. Eventuell findet nur eine Einlagerung der Sonden in Hohlräume der amorphen bzw. Kristallinenstruktur statt (analog SiO<sub>2</sub>). Der Wanderungsprozeß der radioaktiven Isotope innerhalb der zu untersuchenden, durch das Tempern veränderten, Festkörperstruktur könnte somit unter anderem dazu führen, daß die Sonden nicht unbedingt die Veränderung ihrer Nachbarumgebung "beobachten", sondern in unterschiedliche amorphe bzw. kristalline Bereiche des Festkörpers wandern.

### V.3.5 Ergebnisse und Diskussion der Messung $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ im System „Ba-Si-O“

Die erhaltenen Spektren konnten durch eine elektrische Wechselwirkungsfrequenz unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen ungestörten Wechselwirkung angepaßt werden. Zum Anfitten der theoretischen Störfunktionen wurden die Frequenz ( $\omega$ ), die Dämpfung ( $\sigma$ ) und ein Asymmetrieparameter ( $\eta$ ) freigelassen. Des weiteren wurde dann noch eine additive Konstante zugelassen.

Betrachtet man zunächst lediglich die Probe BaSi340, die den geringeren Bariumanteil aufweist, so findet man nach Implantation eine Grundfrequenz des EFG von  $\omega_0=170\text{Mrad/s}$ . Tempern für 1h bei  $700^\circ\text{C}$  bzw.  $900^\circ\text{C}$  führt zu einer Abnahme der Frequenz auf ca.  $\omega_0=136\text{Mrad/s}$ , die Dämpfung nimmt bei Erhöhung der Temperatur stetig ab. Der Anteil dieser Frequenz steigt von 91% (direkt nach Implantation gemessen) auf etwa 96% an. Der ungestörte EFG nimmt analog dazu stetig auf letztendlich 4% (nach  $900^\circ\text{C}$ ) ab. Im Gegensatz zu den Messungen im System SiAlO, findet sich hier bei der Implantation der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  stets eine Asymmetrie. Der ermittelte, damit korrelierte Parameter  $\eta$  steigt beim Tempern leicht von  $\eta=0,5$  auf  $\eta=0,52$  an.

Die Probe BaSi370 mit dem höheren Anteil an Bariumatomen zeigt ein nahezu identisches Verhalten. Die gefundene Frequenz des EFG liegt mit ca.  $\omega_0=173\text{Mrad/s}$  (nach Implantation) bzw. ca.  $\omega_0=135\text{Mrad/s}$  (nach  $900^\circ\text{C}$ ) ziemlich nahe bei den bereits bei der BaSi340-Probe ermittelten Werten. Das Verhalten der Dämpfung bei Erhöhung der Temperatur ist ähnlich wie bei der Probe mit weniger Bariumatomen. Es findet sich jedoch nach Tempern für 1h bei  $700^\circ\text{C}$  eine kurzzeitige Erhöhung der Dämpfung  $\delta$ . Nach Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  ist diese jedoch wieder in etwa genau so groß wie bei der BaSi340-Probe. Der im bariumreicheren Glas gefundene Asymmetrieparameter liegt mit  $\eta=0,59$  (nach Implantation) bzw.  $\eta=0,61$  (nach  $900^\circ\text{C}$ ) generell höher. Ein weiterer Unterschied zeigt sich im Verhalten des Anteils des gefundenen EFG bzw. es zusätzlichen ungestörten EFG's. Der ermittelte Anteil des ersten EFG liegt bereits direkt nach Implantation bei  $f_1=98\%$ . Er nimmt scheinbar nach dem Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  auf ca 94% ab, was zu einer Zunahme des Anteils der Sonden in der ungestörten Umgebung von anfangs  $f_2=2\%$  auf  $f_2=6\%$  führt. Die Fehler der Anpassung liegen aber hierbei mit ca. 15-19% recht hoch, so daß man nicht generell ein solches Verhalten annehmen muß. Eher ist von einer nahezu konstanten Zahl von Sonden in der durch den EFG<sub>1</sub> charakterisierten Sondenumgebung auszugehen.

Bei dieser untersuchten Stoffgruppe zeigte sich bald ein besonders schnelles Ausdiffundieren der  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  Isotope, das schon nach Tempern für ca. 1h bei etwa 600 unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre einsetzte. Messungen nach Temperung oberhalb  $900^\circ\text{C}$ , waren aufgrund der zu geringen verbliebenen Aktivitäten (Anzahl der Sondenatome) nicht mehr möglich. Dieses typische Verhalten zeigten alle in diesem System zur Verfügung gestellten amorphen Proben. Das System BaSiO scheint mit Hilfe von implantierten  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  Sonden nur sehr schwierig analysierbar zu sein. Aus den Messungen können keine genaueren Aussagen über die Struktur der Sondenumgebung gemacht werden. Insbesondere die hohe Diffusionswahrscheinlichkeit der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in diesem Festkörper, läßt das Studium des erwarteten Phasenübergangs bei hohen Temperaturen (ca.  $1300^\circ\text{C}$ ) nicht zu. Es wurde ein nahezu gleiches Verhalten von Proben mit unterschiedlichem Bariumgehalt gefunden. Lediglich ein etwas größerer gefundener Asymmetrieparameter  $\eta$ , bei der höher mit Barium dotierten Probe, weist auf geringfügige Unterschiede in der Umgebungsstruktur der implantierten Sonden hin. Die Veränderungen sind jedoch nicht sehr groß, so daß sich lediglich die Symmetrie etwas wandelt.

## V.4 Zusammenfassung der PAC-Messungen mit implantierten Sonden

Bei den im diesem Kapitel beschriebenen Systemen konnte ausschließlich das Verfahren der Implantation zur Einbringung der für die Meßmethode der gestörten  $\gamma\gamma$ - Winkelkorrelation notwendigen radioaktiven Sonden angewendet werden. Mit Ausnahme des Bariums im System Ba-Si-O gibt es bei keinem der hier zu untersuchenden Materialien, Elemente die durch für die PAC-Methode geeignete Isotope ersetzt werden können. Das eventuell mögliche Einbringen von Sonden durch Diffusion wurde aufgrund der fehlenden Erfahrung, der Anwendung dieser Methode in solchen amorphen Materialien, zunächst zurückgestellt. Das Verfahren der Implantation ließ sich aufgrund der am Bonner Isotopen-Separator regelmäßig zur Verfügung stehenden Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  relativ einfach durchführen und somit waren Vergleichsmessungen in den unterschiedlichsten vom SFB 408 zur Verfügung gestellten Proben sehr schnell möglich. Messungen mit Hilfe der implantierten Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  konnten dazu dienen die Ergebnisse zu vertiefen, bzw. zu ergänzen.

Um einen korrelierten Zusammenhang zwischen der Änderung der Struktur während des erwarteten Phasenübergangs von amorpher zu kristalliner Phase herstellen zu können und diesen mit der PAC-Methode beobachtbar zu machen, muß eine geeignete Sonde in einheitlicher Weise anstelle eines Konstituenten in die amorphe Ausgangsstruktur eingebaut werden. Die implantierte Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  kann dies, wie hier gezeigt wurde, nicht leisten. Die Messungen zeigen, daß bei allen untersuchten Festkörpern bei denen die für die Meßmethode der gestörten  $\gamma\gamma$ - Winkelkorrelation notwendigen Sonden durch Implantation in die Festkörper eingebracht wurden, keine exakten Aussagen über Strukturumwandlungsprozesse gemacht werden können.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß es bei der Implantation von Atomen in Festkörper generell zur Erzeugung von Strahlenschäden kommt. Elektrische Feldgradienten die mit solchen in den Materialien generierten Veränderungen korreliert sind können die eigentlichen Struktursignale überlagern. Da über Ausheilprozesse nach Tempern von amorphen Materialien so gut wie keine Aussagen gemacht werden können, ist es schwierig den Einfluß von Strahlenschäden bei den Messungen zu ermitteln. Man findet bei den meisten hier untersuchten Proben direkt nach Implantation einen hohen EFG, dessen Anteil meist bereits nach Tempern bei  $600^\circ\text{C}$  verschwindet. Dieser EFG könnte mit den Strahlenschäden zusammenhängen, die auch im Amorphen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen "auszuheilen" scheinen. (Analog dem Verhalten bei der Implantation von Sonden in kristalline Materialien (vergl. [WEHN 97]).

Von allen mit den implantierten Sonden untersuchten Materialien ist das System SiBN/C für die Untersuchung mit der PAC-Methode das am wenigsten geeignete. Zu einen liegt es an der Pulver- bzw. kleinen Körnerform der zu untersuchenden Festkörper, zum anderen sind keinerlei Kristallisationsprozesse in diesen Materialien zu erwarten. Ein Hauptproblem liegt darin, daß es keine geeignete PAC-Sonde gibt, die eine der Konstituenten: Silizium (Si), Bor (B), Kohlenstoff (C), oder Stickstoff (N) ersetzen könnte. Somit kann kein chemischer Einbau oder Reaktoraktivierung von Sonden erfolgen, die eventuell Aufschlüsse über die Nahordnung der Struktur geben könnte. Es bleibt lediglich das Verfahren der Implantation, das es nicht erlaubt, die genaue Einbauposition der Sonde im Festkörper festzustellen. Selbst dieses Verfahren ist aufgrund der Pulverform der Ausgangssubstanzen sehr schwierig durchzuführen. Man stellt lediglich fest, daß die Proben, auch nach Temperung bei hohen Temperaturen, noch als amorph im Auflösungsbereich der angewendeten PAC-Meßmethode anzusehen sind. Dies ist jedoch in guter Übereinstimmung mit Röntgendiffraktometrie-messungen an diesen Materialien [KROS 95]. So wichtig diese Materialien aufgrund ihrer physikalischen Eigen-

schaften auch sein mögen, sie müssen z.B. auch für spätere Anwendungen, in eine Form gebracht werden, die ihren industriellen Einsatz ermöglicht, um diese Eigenschaften auch nutzen zu können. Viele weitere vom SFB für Strukturuntersuchungen eingesetzte Untersuchungsmethoden benötigen ebenfalls größere homogene Stücke des Probenmaterials. Für weitere Messungen wurden daher die  $\text{SiBN}_3\text{C}$ -Körner gemahlen und anschließend zu Pellets gepreßt. RBS-Messungen an diesen Proben [DÜRR 98] haben jedoch gezeigt, daß das gepreßte Probenmaterial keineswegs über den gesamten Probenbereich vom Bulk bis zu Oberfläche eine homogene Zusammensetzung aufweist. Der Sauerstoffanteil lag an der Oberfläche wesentlich höher als im Bulk, was auch bei anderen hauptsächlich oberflächensensitiven Meßverfahren (z.B. Synchrotron-Messungen) zu Schwierigkeiten bei der Analyse führen dürfte.

Die auf Basis von aufgeschmolzenen Gläsern hergestellten amorphen Festkörper in den Systemen  $\text{SiAlO}$ , bzw.  $\text{BaSiO}$  können ebenfalls mit der Methode der Implantation nur unzureichend untersucht werden. Diese Systeme eignen sich aufgrund des nicht eindeutigen Einbaus der eingebrachten Sonden, nicht sehr gut für die Untersuchungsmethode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation. Insbesondere im System  $\text{SiAlO}$  gibt es keine geeignete Sonde, die in die amorphe Molekülstruktur eingebaut werden kann. Das System  $\text{BaSiO}$  erscheint aus Sicht von PAC-Untersuchungen vielversprechender zu sein. Es ist möglich, bei der Herstellung von Proben des  $\text{BaSiO}$ -Systems, die für die PAC-Messung geeignete Sonde  $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$  direkt in der Ausgangskonstituente  $\text{BaCO}_3$  einzubauen. Dazu wird eine geringe Menge des Ausgangspulvers an  $\text{BaCO}_3$  im Reaktor mit Neutronen bestrahlt. Über den Reaktionskanal  $^{132}\text{Ba}(n, \mathbf{g})^{133}\text{Ba}$  entsteht aus einem Teil der im Pulver vorhandenem  $^{132}\text{Ba}$ -Isotope dann die PAC-Sonde  $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$ . Dieses aktivierte Pulver wird dann dem Ausgangsgemisch vor dem Aufschmelzen der Ausgangskomponenten hinzugefügt. Die dann nach dem Aufschmelzprozeß erhaltenen amorphen radioaktiven Gläser wären, analog zu den bisher zur Verfügung stehenden Proben, aufgebaut. Damit hätte man eine nukleare, für die PAC-Methode geeignete, Sonde auf einer eindeutigen Position im amorphen Gefüge (Barium-Platz) eingebaut. Mit deren Hilfe ließen sich dann die Veränderungen in der Struktur während des Phasenübergangs beobachten. Dieser radiochemische Einbau hat allerdings unter Berücksichtigung der Strahlenschutzbestimmungen zu erfolgen. Daher wird zur Herstellung der Proben ein Hochfrequenzofen benötigt, der die Präparation solcher Proben in den Radiochemielabors des ISKP ermöglicht. Dieser befindet sich zur Zeit noch im Bau. Die geplanten Untersuchungen mit der PAC-Sonde  $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$  im System  $\text{BaSiO}$  konnten daher, im Rahmen dieser Arbeit, noch nicht durchgeführt werden. Da hierbei alle Stärken der Untersuchungsmethode zum Tragen kämen, werden Messungen in diesem System ein Schwerpunkt weiterer Untersuchungen sein.



## VI. Messungen an Hafnium dotierten Mullitprecursoren

Wie im vorangegangenen Kapitel V gezeigt wurde, ist das Verfahren der Implantation als Methode zur Einbringung geeigneter radioaktiver Sonden in amorphe Festkörper als ungünstig anzusehen. Auf der Suche nach besseren Möglichkeiten wurde versucht, in geeigneten amorphen Systemen mit Hilfe von Reaktorbestrahlung die für die PAC-Meßmethode notwendigen Sonden innerhalb der Materialien zu erzeugen. Bei den von der DLR im Teilprojekt A4 hergestellten Mullitprecursoren handelt es sich um ein für das Verfahren der Reaktoraktivierung günstiges System. Im folgenden werden die an diesen Materialien durchgeführten Messungen vorgestellt.

### VI.1. Die Probenherstellung

Bei den untersuchten Hf-Mullitprecursoren handelt es sich um über die sogenannte Sol-Gel-Route hergestellte amorphe Vorläufer (Precursoren) für  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Keramiken (Mullite). Die daraus durch Pressen und Erhitzen auf ca.  $1000^\circ\text{C}$  hergestellten hitzebeständigen Keramikschildeln sollen z.B. zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften in den Brennkammern von Flugzeugturbinen dienen. Damit kann die Verbrennungstemperatur des Kerosins von bisher etwa  $1400^\circ\text{C}$  auf  $1600^\circ\text{C}$ - $1800^\circ\text{C}$  angehoben werden, was wiederum eine effizientere Energieausnutzung und einen geringeren Schadstoffausstoß (ca.30%) der Turbinen zur Folge hat. Die Mullitprecursoren wurden bereits mit Übergangsmetallen wie Fe und Ti dotiert um weitere Aufschlüsse über die Koordination von  $\text{Al}^{3+}$  im amorphen Netzwerk zu bekommen [TAAK 99]. Dies ist der Ansatzpunkt, um zu versuchen, mit Hilfe von nahordnungsempfindlichen Hyperfeinwechselwirkungsmethoden wie PAC- und Mößbauermessungen die direkte Umgebung solcher Dotierungsatome zu untersuchen. Im folgenden wird nur kurz auf das Verfahren der Herstellung eingegangen, genaueres kann bei [TAAK 99] nachgelesen werden.

Bei den speziell für die PAC-Messungen hergestellten, dotierten Precursoren wurde Hf als Dotierungsatom im Form von  $\text{HfO}_2$  hinzugefügt in der Hoffnung, den Einbau des unter anderem bei Mulliten verwendeten Dotierungsatoms Ti zu simulieren. Bei Erfolg der Messungen sollte dann später die PAC-Sonde  $^{44}\text{Ti}(^{44}\text{Sc})$  eingesetzt werden, die aufgrund der langen Halbwertszeit ( $T_{1/2}=47\text{a}$ ) und der geringen uns zu Verfügung stehenden Menge eine kompliziertere Probenpräparation erfordern würde.

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der HF-Mullitprecursoren dienten Metallalkoholate. Als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle wurde flüssiges Aluminiumsekbutalat (AlOBu) verwendet. Das  $\text{SiO}_2$  stand als ebenfalls flüssiges Teraethylorthosilikat (TEOS) zur Verfügung und  $\text{HfO}_2$  wurde in Form von festem Hafniumpentadionat hinzugefügt. Die einzelnen Komponenten wurden jeweils in Isopropanol (Alkohol) gelöst. Man mischte zunächst die AlOBu/TEOS-Lösung und rührte diese zwecks Homogenisierung für einige Zeit. Anschließend wurde die Hf-Lösung hinzugegeben und das ganze für ca. 1h weitergerührt. Die fertige Lösung wurde in Petrischalen gegossen (ca. 1cm Füllhöhe), die in einen Klimaschrank bei konstant  $23^\circ\text{C}$  und genau 50% Luftfeuchtigkeit gestellt wurden. Nach 3 Tagen gelierte die Lösung, d.h. sie war fest und zerfiel in Gelstücke. Diese Gelstücke wurden dann in einem Trockenschrank bei zunächst  $30^\circ\text{C}$ , dann  $90^\circ\text{C}$  und schließlich  $150^\circ\text{C}$  getrocknet. Dabei konnten restliches  $\text{H}_2\text{O}$  und das Lösungsmittel entweichen. Ein Teil des so erhaltene Probenmaterials wurde unter Vakuum in Quarzglasampullen abschmolzen und im Reaktor des Kerforschungszentrums Jülich

bzw. Geestacht neutronenaktiviert (vergl. Kap III.4.3), um auf diesem Weg die PAC-Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) im Precursor zu erzeugen.

Es konnten 3 verschiedene Proben, die auf diese Art hergestellt waren und unterschiedliche Zusammensetzung aufwiesen, untersucht werden. Dabei wurde sowohl der Anteil der Hf-Dotierung als auch die Zusammensetzung des Mullit-Precursors selbst variiert. Die Tabelle VI.1 gibt einen Überblick über die Kompositionen der gemessenen Proben.

Die aktivierten Precursoren wurden in Quarzglasröhrchen gefüllt und in diesen in der Drei- bzw. Vier-Detektor-PAC-Apparatur gemessen. Danach sind die Proben unter Luft im Rohrofen zusammen mit inaktivem Probenmaterial für jeweils 1h bei einer bestimmten Temperatur getempert und anschließend wieder gemessen worden. Nach jedem Heizen der Festkörper wurden von dem parallel im Rohrofen mitgetempertem inaktiven Material Röntgendiffraktometriespektren aufgenommen, um festzustellen, wann die Umwandlung vom röntgenamorphen Precursor zum röntgenkristallinen Mullit erfolgt war. So konnte ein Temperprogramm in einem Temperaturbereich von etwa 400°C bis 1600°C zum Studium des Precursor-Mullit-Übergangs durchgeführt werden.

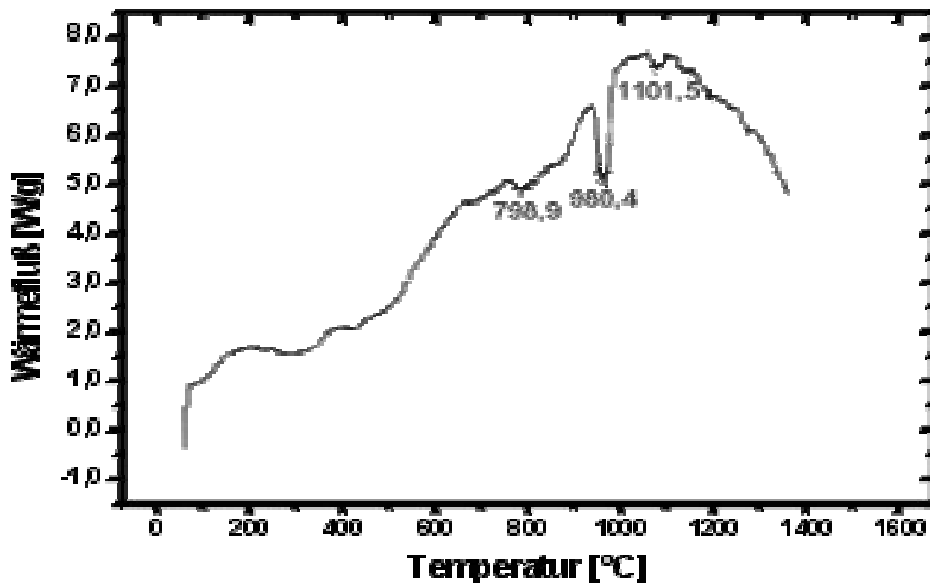
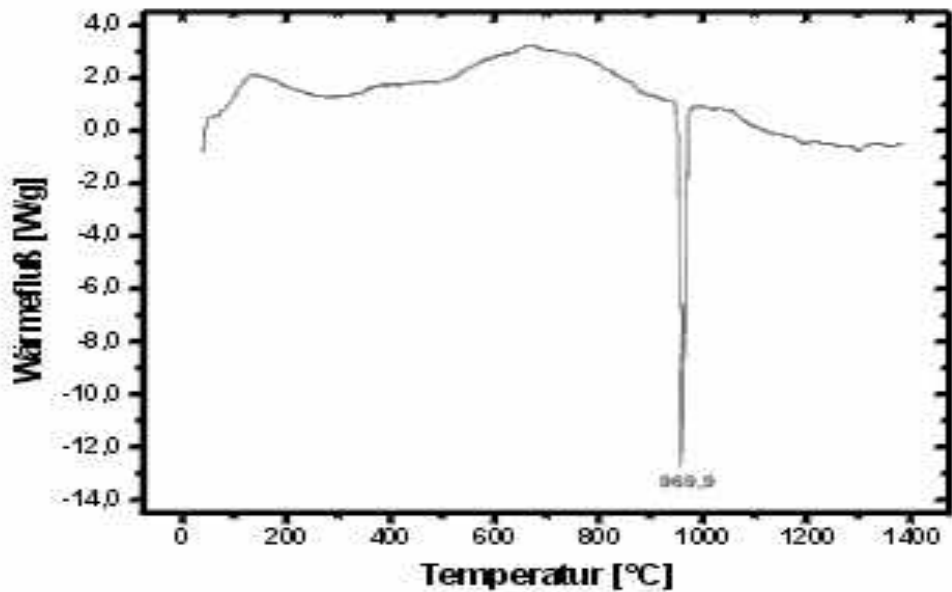
Im einzelnen wurden die in folgender Tabelle VI.1 angegeben mit Hf dotierte Mullitprecursoren untersucht.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Gew. %]</i>	<i>SiO<sub>2</sub> [Gew. %]</i>	<i>HfO<sub>2</sub> [Gew. %]</i>
<i>(a) Mu0495</i>	71,44	28,065	0,495
<i>(b) Mu10</i>	71,08	27,92	1,0
<i>(c) Mu05</i>	59,75	39,75	0,5

**Tab. VI.1 :** Die untersuchten Hf dotierten Mullitprecursoren

Die Proben (a) und (b) sind in ihrer Zusammensetzung relativ ähnlich und unterscheiden sich lediglich durch einen höheren HfO<sub>2</sub>-Anteil. Das Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu SiO<sub>2</sub> entspricht bei diesen Proben der Komposition eines typischen Mullitprecursors [TAAK 99]. Erkennbar wird dies auch anhand der DSC-Spektren (vergl. Kap. III.5.6) beim Übergang vom Precursor zum Mullit. Es gibt genau einen bestimmten Temperpunkt T<sub>u</sub> bei der sich der Precursor zum Mullit umwandelt. Dieser liegt für Probe (a) bei T<sub>u</sub>=975,6°C bzw. für die Probe (b) bei T<sub>u</sub>=969,9 °C. Das DSC-Spektrum der Proben (b) und (c) ist in Abb.VI.1 dargestellt.

Die Probe (c) hingegen hat einen wesentlich höheren SiO<sub>2</sub>-Anteil, was dazu führt, daß man im DSC-Spektrum neben dem Hauptpeak bei T<sub>u</sub> = 980,4°C noch kleinere Neben-Peaks bei etwa T=798°C und T=1101°C erkennt. Dieser SiO<sub>2</sub>-Überschuß führt dazu, daß sich bei dieser Precursor-Zusammensetzung kein vollständig reiner Mullit ausbilden kann. Auch nach Tempern bei 1400°C bleibt noch ein höherer amorpher Anteil als in Probe (a) bzw. (b) bestehen. Dies erkennt man auch anhand der in Abbildung VI.2 dargestellten Röntgendiffraktometriespektren.



**Abb. VI.1:** DSC-Spektren der Mullitprecursorproben (b) Mu10 (oben) und (c) Mu05 (unten)

Die Proben (b) und (c) wurden für die hohen Temperaturen ( $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ ) im neuen vom SFB 408 zur Verfügung gestellten Rohrofen getempert. Dieser erlaubt eine exakte Temperatursteuerung und selbst bei hohen Temperaturen liegt die Abweichung vom Sollwert bei nur wenigen Grad (ca.  $4^{\circ}\text{C}$  bei  $1400^{\circ}\text{C}$ ), bei einer etwa 10cm breiten Heizzone. Da zum Zeitpunkt der Messungen an Probe (a) dieser Ofen noch nicht zur Verfügung stand, mußte das Probenmaterial in einem anderen Ofensystem getempert werden. Dazu wurde zunächst der Rohrofen aus K55 bis zu einer Temperatur von  $1000^{\circ}\text{C}$  eingesetzt (Abweichung von Sollwert bei  $1000^{\circ}\text{C}$  etwa  $35^{\circ}\text{C}$ ). Um an-

schließlich auch bei sehr hohen Temperaturen Heizen zu können, wurde der SiC-Rohrofen aus K56 verwendet. Wie sich erst später herausstellte, war der Ofen jedoch nicht in der Lage, die geforderten Solltemperaturwerte von 1600°C zu erreichen. Es wird vermutet, daß mit dem zu damaligen Zeit verwendeten SiC-Heizrohr nur noch Temperaturen von etwa 1250°C- 1300°C erreichbar waren, begrenzt auf eine sehr schmale Heizzone von nur etwa 1,5-2 cm. Eine spätere exakte Nacheichung des SiC-Rohrofensystems konnte jedoch nicht mehr erfolgen, da das Heizrohr zu diesem Zeitpunkt bereits zerbrochen war und durch ein Neues ersetzt worden war. Erst nach Einbau und Test des neuen Heizrohres wurde der Defekt des gesamten Systems festgestellt. Damit sind die Temperaturangaben bei den Messungen an Probe (a) nicht als exakt anzusehen und stellen nur den eingestellten Sollwert da. In der abschließenden Diskussion der Messungen wird auf dieses Problem erneut hingewiesen werden. Die Probe (a) wurde für jeweils 20 Minuten, die Proben (b) und (c) für jeweils 1 Stunde unter Luftatmosphäre getempert.

### VI.2. Die Röntgendiffraktometriespektren

Beim Heizen der PAC-Proben im Rohrofen wurde gleichzeitig zu den aktiven PAC-Proben auch jeweils inaktives Probenmaterial mitgetempert. Es diente zur Durchführung von Röntgendiffraktometriemessungen. Damit konnte schließlich festgestellt werden, wann röntgenographisch eine Umwandlung vom Precursor zum Mullit stattgefunden hat. Die folgende Abbildung VI.2. gibt einen Überblick über die gemessenen Spektren der Proben (b) und (c). Man erkennt zunächst, daß bis zu einer Tempertemperatur von ca. 950°C beide Proben noch als völlig röntgenamorph anzusehen sind. Nach Tempern für ca. 1h bei 1000°C scheint eine erste Umwandlung in die kristalline Phase d.h. zum Mullit einzusetzen. Mit höherer Temperatur wird das Material zunehmend kristalliner. Bei 1400°C hat sich bei der Probe (b) nahezu vollständig der Mullit gebildet, während bei der Probe (c) der amorphe Anteil noch etwas höher liegt als bei Probe (b) (Erkennbar an der Intensität und Anzahl der Röntgereflexe im Spektrum). Dies läßt sich, wie bereits erwähnt, anhand des SiO<sub>2</sub>-Überschusses im Precursor erklären. Die Probe (a) zeigt bei den Röntgendiffraktometriemessungen erst ab einer Temperatur von etwa 1400°C (Solltemperatur) den Beginn einer Kristallisation an, was aufgrund der bereits erwähnten Probleme mit dem damals zu Verfügung stehendem Ofensystem erklärbar ist.

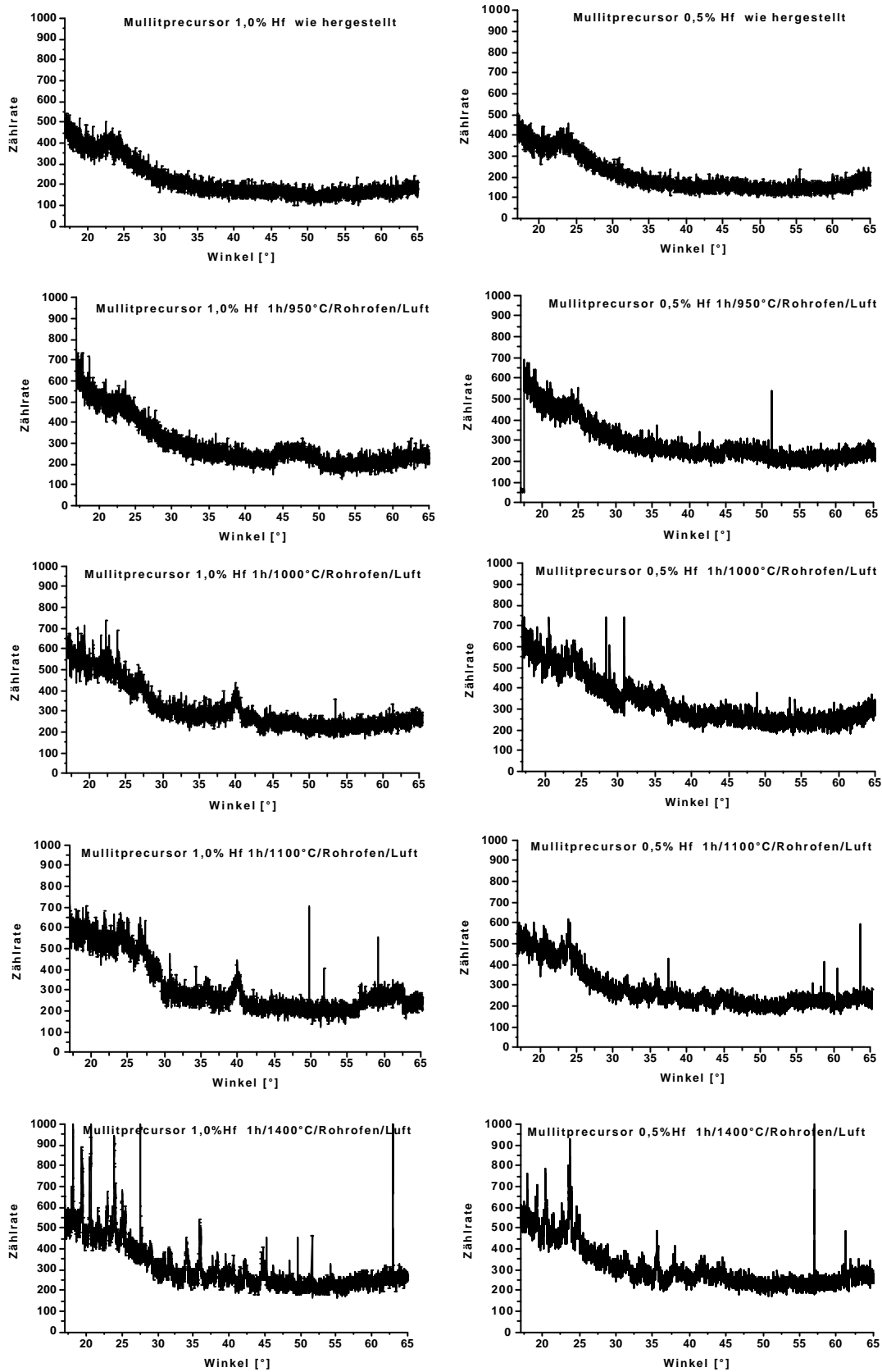
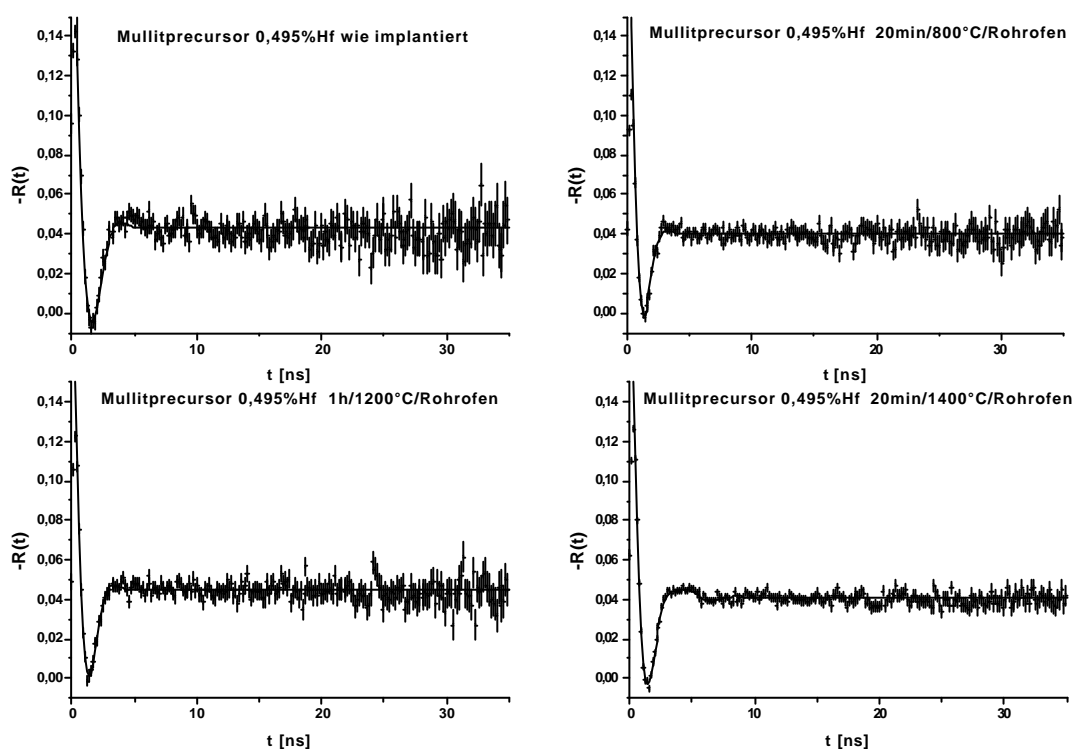


Abb. VI.2: Röntgendiffraktometriespektren der Mullitprecursorproben (b) (links) und (c) (rechts) nach verschiedenen Tempersritten

### VI.3. PAC-Untersuchungen der Hf dotierten Mullitprecursoren

#### VI.3.1 Der Mullitprecursor (a) Mu0495

Das schon beschriebene Temperprogramm wurde an dem, speziell für die PAC-Messungen hergestellten Hf-dotiertem Precursor (a), der als erstes zur Verfügung stand, durchgeführt. Dabei wurde zunächst nur ein Anteil von etwa 0,495 gew.%  $\text{HfO}_2$  eingebaut, um die eigentliche Mullitstruktur möglichst wenig zu beeinflussen. Eine solch geringe Menge an Hf ist völlig ausreichend für die Erzeugung einer genügenden Anzahl von Sondenkernen in einer PAC-Probe. Nach Messen der Proben direkt nach Reaktoraktivierung wurden das Material für jeweils 20 min im Rohrofen getempert und anschließend in der 3-Detektor-PAC-Apparatur für etwa 1-2 Tage gemessen. Dabei wurden Spektren bei  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  und  $1600^\circ\text{C}$  aufgenommen und ausgewertet. Abbildung VI.3 zeigt die gemessenen PAC-Spektren.



**Abb. VI.3:** PAC-Spektren der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) im Mullitprecursor (a) Mu0495

#### VI.3.1.1 Ergebnisse der Messung von Probe (a) Mu0495

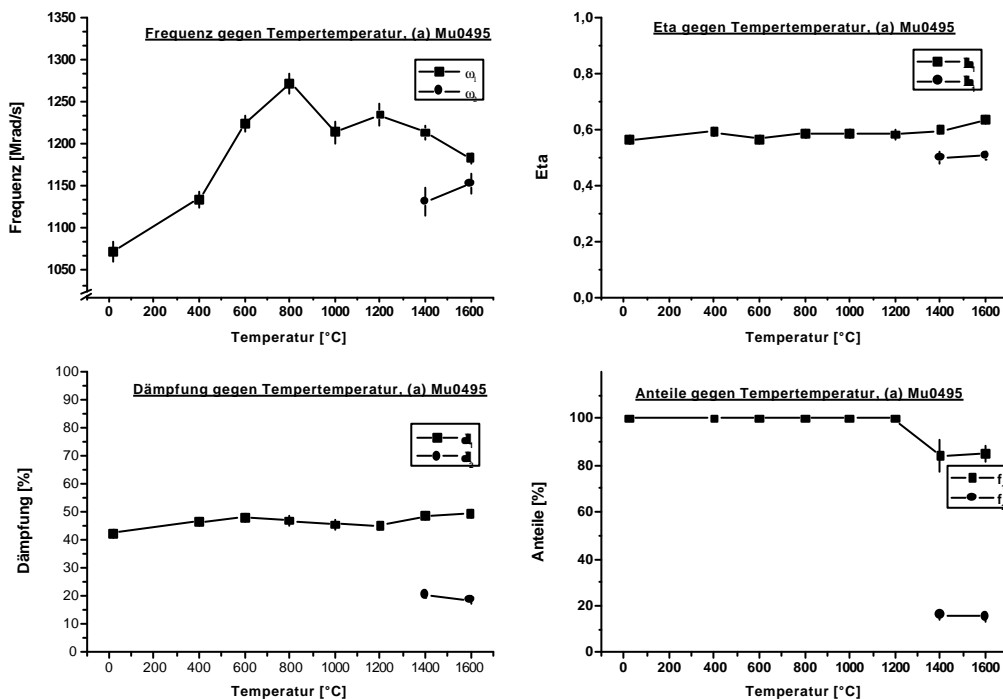
An die Spektren wurden in Bereich bis  $1200^\circ\text{C}$  ein, oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  dann zwei EFG zur Anpassung der Spektren benötigt. Zusätzlich war eine additive Konstante sowie eine Phase zur exakteren Anpassung der Zeitnullpunkte zugelassen. Parameter wie Wechselwirkungsfrequenz  $\omega_0$ , Asymmetrieparameter  $\eta$ , Dämpfung  $\delta$  (bester Fit mit Gaußverteilung) und die jeweiligen Anteil  $f$  wurden für den Fit freigelassen. Die folgende Tabelle VI. 2 listet die gefitteten Parameter auf, die Ergebnisse sind in Abbildung VI.4 veranschaulicht.

EFG<sub>1</sub>

$T$ [°C]	$w_1$ [Mrad/s]	$h_1$	$d_1$ [%]	$f_1$ [%]
20	1073 ± 11	0.56 ± 0.01	43 ± 1	
400	1135 ± 9	0.59 ± 0.01	47 ± 1	
600	1223 ± 10	0.56 ± 0.01	48 ± 1	
800	1272 ± 12	0.58 ± 0.01	47 ± 1	
1000	1213 ± 14	0.59 ± 0.01	46 ± 1	
1200	1234 ± 12	0.58 ± 0.01	45 ± 1	
1400	1213 ± 9	0.60 ± 0.01	49 ± 1	84 ± 7
1600	1183 ± 6	0.63 ± 0.01	49 ± 1	85 ± 3

 EFG<sub>2</sub>

$T$ [°C]	$w_2$ [Mrad/s]	$h_2$	$d_2$ [%]	$f_2$ [%]
1400	1132 ± 17	0.50 ± 0.02	21 ± 1	16 ± 1
1600	1152 ± 12	0.51 ± 0.01	19 ± 1	15 ± 1

**Tab. VI.2:** Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in der Mullitprecursorprobe (a) Mu0495

**Abb. VI.4:** Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in der Mullitprecursorprobe (a) Mu0495

Bei der direkt nach Bestrahlung gemessenen Probe sieht man eine elektrische Quadrupolwechselwirkung mit einer Frequenz von etwa  $\omega_1=1070$  Mrad/s und  $\eta_1=0.561$  mit einer Dämpfung von etwa  $\delta_1=43$  %, was einer relativ breiten Frequenzverteilung entspricht. Die Frequenz nimmt im Laufe der Tempertemperaturerhöhung langsam zu und erreicht nach Tempern der Probe bei etwa 800°C ihr Maximum von etwa  $\omega_1=1270$  Mrad/s. Danach nimmt sie wieder leicht ab. Der Asymmetrieparameter

ter  $\eta$  dieses EFG bleibt im gesamten Temperaturbereich relativ konstant, nimmt aber zu höheren Temperaturen hin tendenziell zu. Die Dämpfung (mit einer Gaußfunktion angepaßt), bleibt im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant.

Ab einer Tempertemperatur von 1400°C lassen sich die Spektren mit nur einer elektrischen Wechselwirkung nicht mehr ausreichend gut anpassen. Es tritt ein weiterer EFG auf, der mit seiner Frequenz von ca.  $\omega_2=1130$  Mrad/s und einem Asymmetrieparameter von ca.  $\eta_2=0,5$  dem ersten auftretenden EFG sehr ähnelt. Der Anteil, dieses neu auftretenden Feldgradienten ist mit etwa  $f_2=15\%$  relativ hoch und kann keinesfalls vernachlässigt werden. Die Gaußverteilung der Frequenz um den Mittelwert ist jedoch viel schmäler als bei der zuerst auftretenden elektrischen Wechselwirkungsumgebung der Sonden. Nach Tempern für 20min bei ca. 1400°C befinden sich etwa 85% der Sonden in einer Umgebung mit einer breit verteilten Wechselwirkung und ca. 15% der Sonden in einer besser definierten Umgebung.

### VI.3.1.2 Diskussion der Messungen von Probe (a) Mu0495

Es ist, wie sich auch bei den folgenden Untersuchungen an den Mullitprecursoren zeigen wird, relativ schwierig, exakte Angaben über Größe und Symmetrie der wirkenden EFGs zu gewinnen. Aufgrund der relativ breiten Verteilung des EFG 1 kann man schließen, daß die Strukturen der Umgebung der eingebrachten Hf-Sonden sehr unterschiedlich sind. Die Frequenz des elektrischen Feldgradienten ändert sich daher auch im Verhältnis zur Breite der Verteilung nur wenig. Interessant ist das Auftauchen des weiteren EFG 2 nach Tempern bei 1400°C. Ab dieser Stelle finden sich auch in den Röntgendiffraktometriespektren erste Hinweise auf die Kristallisation des Materials<sup>9</sup>. Somit kann dieser neue EFG 2 mit der Mullitbildung korreliert sein. Dies läßt sich zum Teil durch die Tatsachen stützen, daß zum einen der neue EFG 2 in der gleichen Größenordnung wie der zunächst auftretende EFG 1 liegt, und zum anderen, daß er eine wesentlich kleinere Dämpfung (Frequenzverteilung) aufweist. Es scheint, als „kristallisiere“ sich diese Sonden-Umgebung bevorzugt aus der amorphen Phase heraus. Problematisch ist jedoch die Frage, an welcher Stelle in der Struktur befinden sich die Sondenatome vor, bzw. nach der Kristallisation? Werden die Hf-Atome überhaupt in den Precursor eingebaut und sind sie an der Mullitbildung beteiligt?

Es wird versucht diese entscheidende Frage am Ende dieses Kapitels VI zu beantworten (vergl. Kap. VI. 4).

### VI.3.2 Der Mullitprecursor (b) Mu10

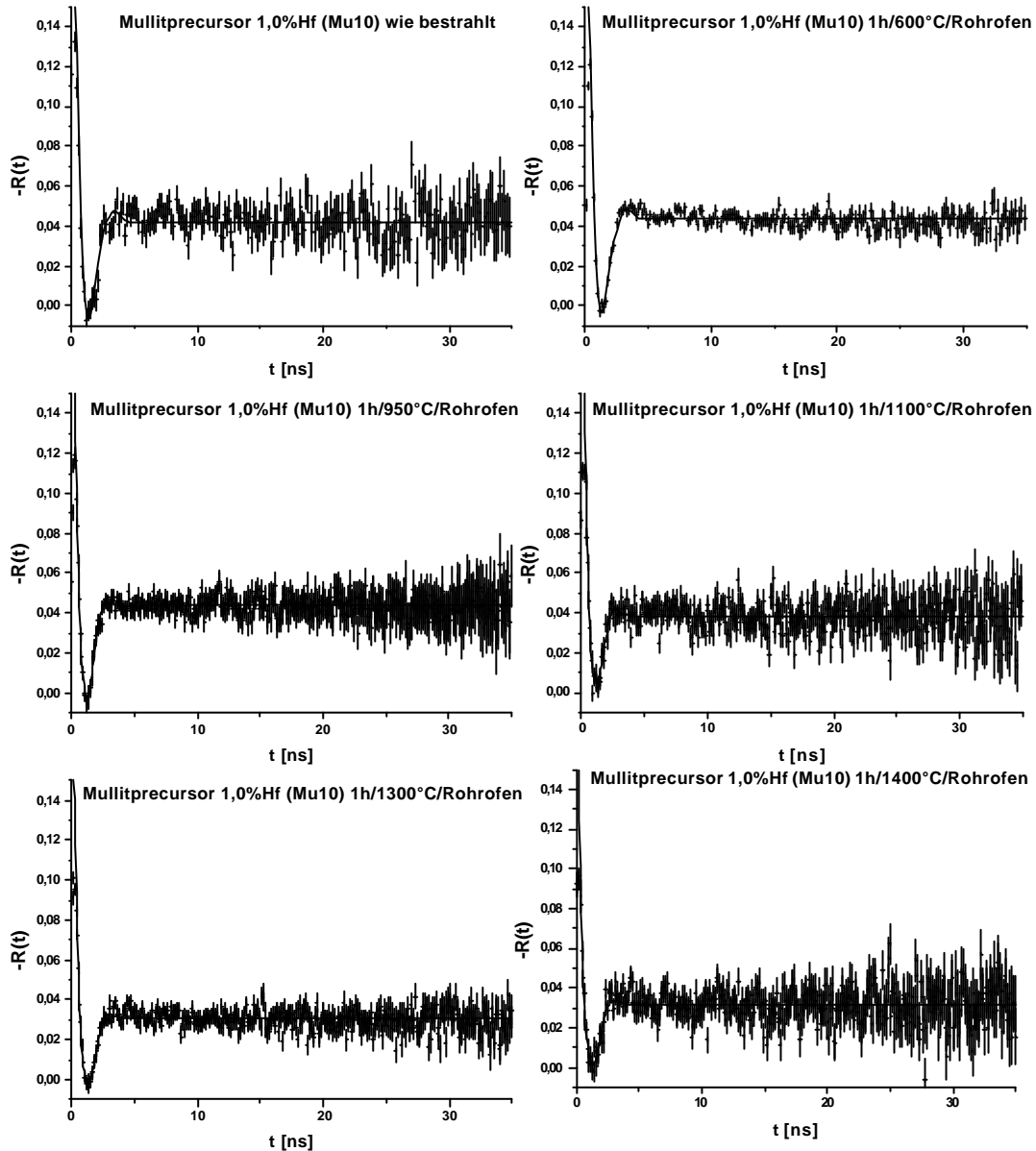
Der nächste uns Verfügung gestellte Mullitprecursor hatte einen HfO<sub>2</sub>-Anteil von 1%. Er besitzt jedoch immer noch ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, daß weitgehend dem eines typischen Mullitprecursors entspricht [TAAK 99]. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 600°C-1000°C im gleichen Rohofen wie Probe (a) unter Luft getempert (Abweichung vom Temperatursollwert bei 1000°C etwa 35°C). Das Heizen bei höheren Temperaturen erfolgte jedoch im neu angeschafften Rohofen-

---

<sup>9</sup> Daß dieser Wert so hoch liegt, kann mit den erwähnten Problemen der tatsächlich Probertemperatur, aufgrund des defekten Ofensystems, erklärt werden. Es kann bei dieser Meßreihe davon ausgegangen werden, daß die Probe in Wirklichkeit zu diesem Zeitpunkt erst etwa 1000°C-1100°C heiß war.



system im ISKP-Heißlabor unter Vakuum von etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Das Material wurde für jeweils 1h bei  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  und  $1400^{\circ}\text{C}$  getempert und nach Abkühlen in der 4-Detektor-PAC-Apparatur gemessen. Die Spektren sind in Abbildung VI.5 dargestellt.



**Abb. VI.5:** PAC-Spektren der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) im Mullitprecursor (b) Mu10

### VI.3.2.1 Ergebnisse der Messungen von Probe (b) Mu10

Für die Anpassung der Störfunktionen wurden wiederum eine additive Konstante, sowie eine Phase zugelassen. Unter der Annahme nur eines wirkenden elektrischen Feldgradienten konnten die Störfunktionen sehr gut an die gemessenen Spektren angefitet werden. Betrachtet man zunächst einmal die Ergebnisse bis zu einer Tempertemperatur von ca.  $1000^{\circ}\text{C}$ , so lassen sich diese mit einem elektrischen Feldgradienten von  $\omega = 1450$ -  $1520$  Mrad/s und  $\eta = 0,48$  sehr gut anpassen. Die Werte ändern sich kaum, es treten auch keine weiteren Wechselwirkungsfrequenzen auf. Die Breite der

Gaußverteilungen (Dämpfung) liegt in der Größenordnung von etwa  $\delta=40\%$ . Nach Tempern bei 1100°C können die gemessenen Daten jedoch nur noch mit einem wesentlich höheren EFG mit zunächst etwa  $\omega=1790$  Mrad/s und  $\eta= 0,283$  angepaßt werden. Die Dämpfung ändert sich ebenfalls und steigt auf etwa  $\delta=46\%$  an. Ab einer Tempertemperatur von 1400°C nimmt diese Frequenz jedoch wieder etwas ab, wobei Asymmetrie und Dämpfung jedoch in etwa gleich bleiben.

Die folgende Tabelle VI.3 faßt die gemessenen Parameter der beobachteten elektrischen Wechselwirkung zusammen. In Abbildung VI.6 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt.

$T$ [°C]	$w$ [Mrad/s]	$h$	$d$ [%]
20	1376 ± 25	0.47 ± 0.02	38 ± 1
600	1446 ± 13	0.46 ± 0.01	39 ± 1
700	1455 ± 28	0.48 ± 0.03	40 ± 2
800	1471 ± 36	0.48 ± 0.03	42 ± 2
900	1510 ± 21	0.50 ± 0.02	41 ± 1
950	1505 ± 12	0.50 ± 0.01	40 ± 1
1000	1515 ± 11	0.50 ± 0.01	40 ± 1
1100	1897 ± 23	0.28 ± 0.01	43 ± 1
1200	1892 ± 25	0.28 ± 0.01	44 ± 1
1300	1709 ± 14	0.25 ± 0.01	46 ± 1
1400	1689 ± 23	0.25 ± 0.02	47 ± 1

Tab. VI.3: Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in der Mullitprecursorprobe (b) Mu10

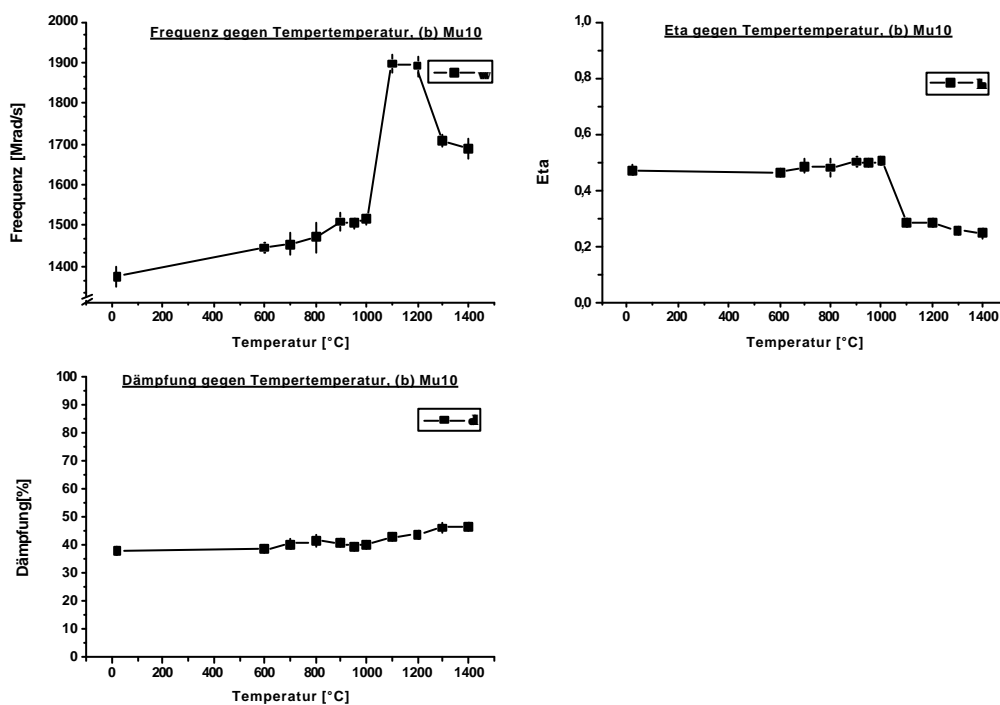


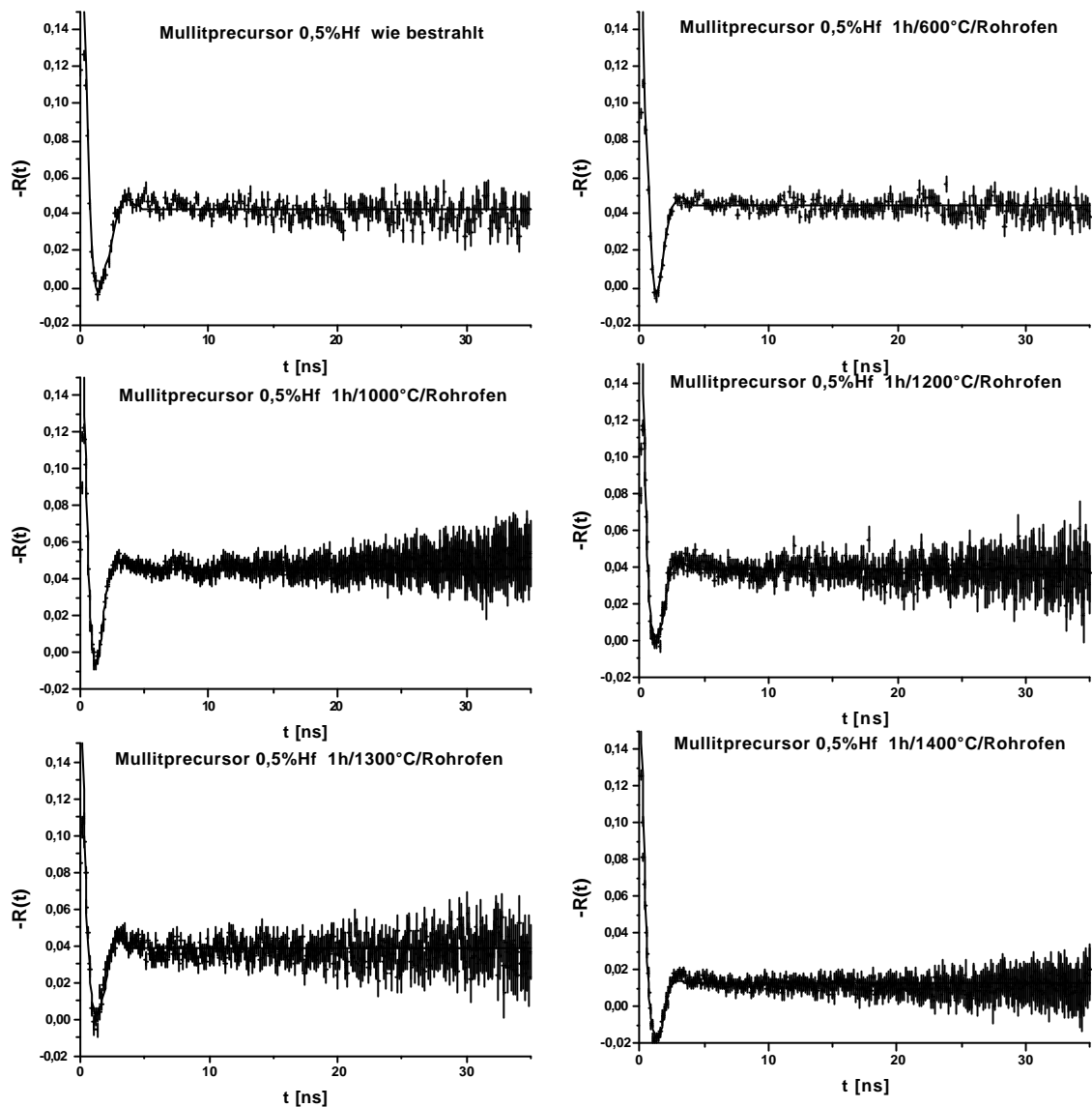
Abb. VI.6: Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in der Mullitprecursorprobe (b) Mu10

### VI.3.2.2 Diskussion der Messungen von Probe (b) Mu10

Es fällt zunächst einmal auf, daß die gemessenen EFG wesentlich höher sind als bei der untersuchten Probe (a). Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C ist die Asymmetrie ähnlich und auch die Dämpfung liegt in der gleichen Größenordnung. Interessanterweise findet auch hier parallel zum Zeitpunkt der Mullitbildung (Röntgendiffraktometriespektren) eine Veränderung des gemessenen elektrischen Feldgradienten statt. Dieser manifestiert sich jedoch diesmal nicht durch die Ausbildung einer neuen weniger verbreiterten Verteilung der Frequenzen, sondern durch eine weitergehende Umstrukturierung der Umgebung der Sonden, erkennbar an der starken Erniedrigung des Asymmetrieparameters  $\eta$  und der Erhöhung der Frequenz  $\omega$ .

### VI.3.3 Der Mullitprecursor (c) Mu05

Der letzte, für die PAC-Messung hergestellte, amorphe Mullitprecursor hatte, wie Probe (a), einen Hf-Anteil von etwa 0.5%. Jedoch wich die Zusammensetzung der Probe vom der eines typischen Precursors dahingehen ab, daß der SiO<sub>2</sub>-Anteil um etwa 25% höher war als üblich. Daraus ergab sich, daß nach der Bildung des Mullits noch ein SiO<sub>2</sub>-Überschuß zu erwarten war. Die Röntgendiffraktometriemessungen bestätigten diese Erwartung. Sie zeigen einen erhöhten amorphen Anteil selbst noch nach Tempern bei 1400°C (Abb. VI.2), d.h. im Material verbleibt amorphes SiO<sub>2</sub>, das nicht im Mullit gebunden wird. Dieses bildet vermutlich ausreichend große amorphe SiO<sub>2</sub>-Cluster, die sich bei der Röntgenmessung als nichtkristalliner Anteil bemerkbar machen. Die Proben wurden analog zum Probenmaterial (b) behandelt. Das Tempern erfolgte im Temperaturbereich bis 1000°C zunächst im Rohrofen in K55. Anschließend wurde, für das Heizen bei höheren Temperaturen, das neue Rohrofensystem im Heißlabor verwendet. Die Temperzeit betrug jeweils 1h, wobei die Proben bei den Messungen jeweils erst bei Erreichen der Solltemperatur in die Heizzone verbracht wurden. Nach Ablauf der Heizzeit wurden die Proben dann aus dem Ofen entnommen und kühlten auf Zimmertemperatur ab, bevor sie in die 4-Detektor-PAC-Apparatur eingebaut wurden. Die gemessenen Spektren einschließlich Fit sind in Abbildung VI.7 zu finden.



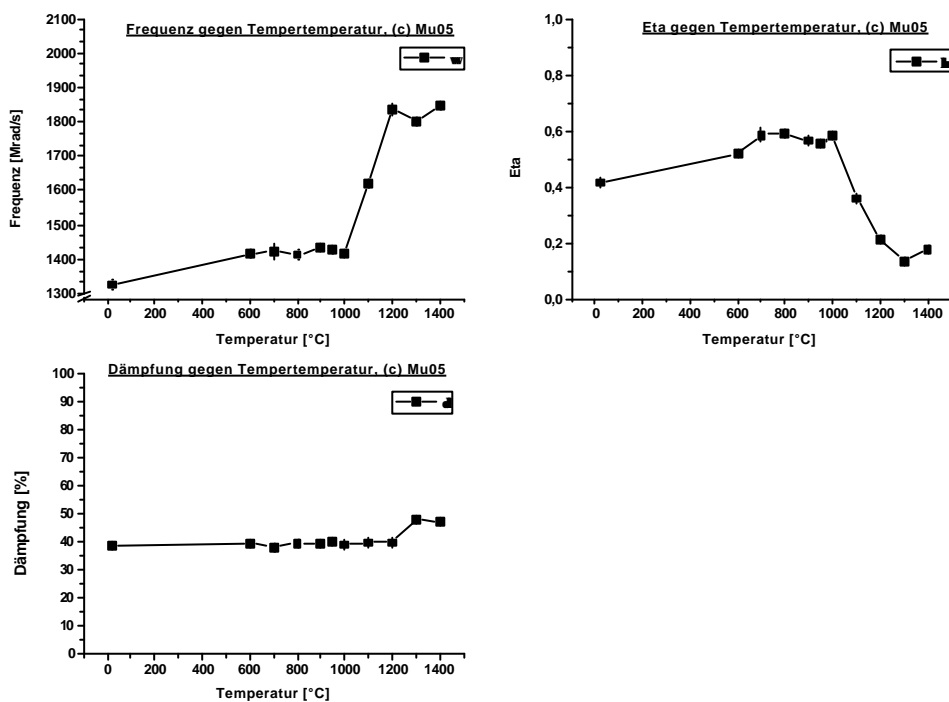
**Abb. VI.7:** PAC-Spektren der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  im Mullitprecursor (c) Mu05

### VI.3.3.1 Ergebnisse der Messungen von Probe (c) Mu05

Zum Anfitten der Spektren wurde, wie beim Precursor (b), nur ein elektrischer Feldgradient benötigt. Dieser EFG liegt mit  $\omega = \text{ca. } 1425 \text{ Mrad/s}$  und  $\eta = 0,518-0,592$  sowie einer breiten Gaußverteilung von  $\delta = 39 \%$  im Temperaturbereich von  $600-1000^\circ\text{C}$  nahe bei den für Probe (b) gemessenen Werten (vergl. Abb. III.4). Auch hier ändert sich der gemessene EFG nach Tempern bei Temperaturen von mehr als  $1000^\circ\text{C}$  rapide. Die Frequenz  $\omega$  steigt auf bis zu  $1836 \text{ Mrad/s}$  an, während der Asymmetrieparameter  $\eta$  von  $0,358$  auf  $0,136$  abnimmt. Die Dämpfung nimmt hingegen erst nach Tempern bei  $1400^\circ\text{C}$  etwas zu. Tabelle VI.4 und Abbildung VI.8 zeigen die Ergebnisse.

$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$w$ [Mrad/s]	$h$	$d$ [%]
20	$1326 \pm 14$	$0.42 \pm 0.01$	$39 \pm 1$
600	$1415 \pm 12$	$0.52 \pm 0.01$	$40 \pm 1$
700	$1422 \pm 24$	$0.58 \pm 0.03$	$38 \pm 2$
800	$1414 \pm 14$	$0.59 \pm 0.02$	$40 \pm 1$
900	$1435 \pm 8$	$0.57 \pm 0.01$	$39 \pm 1$
950	$1428 \pm 9$	$0.55 \pm 0.01$	$40 \pm 1$
1000	$1418 \pm 5$	$0.58 \pm 0.01$	$39 \pm 1$
1100	$1622 \pm 12$	$0.36 \pm 0.01$	$40 \pm 1$
1200	$1798 \pm 16$	$0.24 \pm 0.01$	$39 \pm 1$
1300	$1837 \pm 18$	$0.22 \pm 0.01$	$40 \pm 1$
1400	$1802 \pm 14$	$0.14 \pm 0.01$	$48 \pm 1$

**Tab. VI.4:** Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) in der Mullitprecursorprobe (c) Mu05



**Abb. VI.8:** Gemessene Fitparameter der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) in der Mullitprecursorprobe (c) Mu05

### VI.3.3.2 Diskussion der Messungen von Probe (c) Mu05

Das Verhalten der Probe (c) ähnelt dem der Probe (b). Der Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase ist jedoch im DSC-Spektrum nicht eindeutig. Die PAC-Messungen zeigen jedoch in dem Temperaturbereich oberhalb von  $1000^{\circ}\text{C}$  ein nahezu identisches Verhalten. Es kommt nach Tempern bei  $1100^{\circ}\text{C}$  zu einer schlagartigen Änderung der Sondenumgebung und einem damit verbundenen geänderten EFG. Bei hohen Heiztemperaturen zeigen die „Mullite“ ein etwas unterschiedliches Verhalten. Während bei den Proben (a) und (b) die Frequenz wieder abnimmt, bleibt sie für Probe (c) bei nahezu unverändert hohen Werten. Dies könnte auf den höheren Rest an ungebundenem amorphem  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen sein, der mehr stärker gestörte Umgebungen aufweist.

## VI.4. Diskussion der Mullitprecursor Messungen

Zunächst einmal fällt auf, daß sich bei allen untersuchten Proben die gefundene Sondenumgebung, gemessen direkt nach Herstellung der Proben, leicht von den der bereits getemperten Proben unterscheidet. Dieser Effekt ist vermutlich auf das Ausheilen von bei der Reaktorbestrahlung erzeugten Strahlenschäden zurückzuführen. Die Strahlenschäden führen zu einer leichten Veränderung der Sondenumgebung, die dann durch das Heizen der Proben schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 600°C) wieder aufgehoben wird. Die Proben nehmen wieder die amorphe Precursor-Struktur an. Interessanterweise können auch nach der mit der Röntgendiffraktometrie bestätigten Umwandlung der Proben vom Precursor zum Mullit keine eindeutig kristallinen EFG mit der PAC-Methode detektiert werden. Es kommt zwar an diesem Temperaturpunkt zu Veränderungen in den gemessenen PAC-Spektren, aber auch die neuen (bzw. geänderten) EFG bleiben relativ breit verteilt. Das Meßverfahren detektiert bei diesen Probenmaterialien zwar eine Umwandlung, aber die Sonden werden nicht von eindeutigen (kristallinen) Umgebungskonfigurationen umschlossen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Hf-Atome nicht an der Mullitbildung beteiligt sind. Sie werden auf keinen „Mullitgitterplätzen“ bzw. anderen eindeutig definierten Plätzen im Material eingebaut. Beim Übergang vom Precursor zum Mullit bleiben die Hf-Sonden vermutlich an ihren Precursorplätzen die durch eine breite Frequenzverteilung gekennzeichnet sind oder werden in unterschiedlichen Zwischengitterplätzen (wie z.B. Lücken in Clustern usw.) eingeschlossen. Es kann sich dabei aber auch um eine Einlagerung der Sonden auf Korngrenzen handeln. Die bei höheren Temperaturen zunehmend symmetrischer werdenden Sondenkernelumgebungen können dann durch eine Reduktion der Stärke der Korngrenzen bei fortschreitendem Kornwachstum erklärt werden.

## VII. Messungen im System Zr-Ba-Hf-F

Auf der Suche nach geeigneten Proben zum Studium von amorphen Strukturen wurde versucht, amorphe Materialien zu finden, die zum einen einen hohen Anteil an möglichen PAC-Sonden aufweisen, zum anderen schon bei relativ niedrigeren Temperaturen von der amorphen in eine kristalline Phase übergehen. Es gibt sehr viele Veröffentlichungen über Zirkon-Fluorid-Gläser, wie z.B. [MART 86, RIVA 86, WANG 94]. Aufgrund ihres großen Zr-Anteils, und der damit einhergehenden Hf-Kontamination<sup>10</sup>, enthalten diese Gläser einen ausreichend hohen Anteil an <sup>180</sup>Hf Isotopen, um in ihnen durch Reaktorbestrahlung genügend Aktivität der PAC-Sonde <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta) zu erzeugen. Insbesondere die Barium-Fluor-Zirkonat-Gläser weisen eine niedrige Glasübergangstemperatur auf und sind mit Hyperfeinwechselwirkungsmethoden wie PAC bereits in ihren kristallinen Phasen untersucht worden. Das untersuchte Probenmaterial wurde uns freundlicherweise von einer Arbeitsgruppe in La Plata (Argentinien) zur Verfügung gestellt. Leider stand nur sehr wenig von diesem Probenmaterial (ca. 200mg) für die Messungen zur Verfügung.

### VII.1. Das Probenmaterial

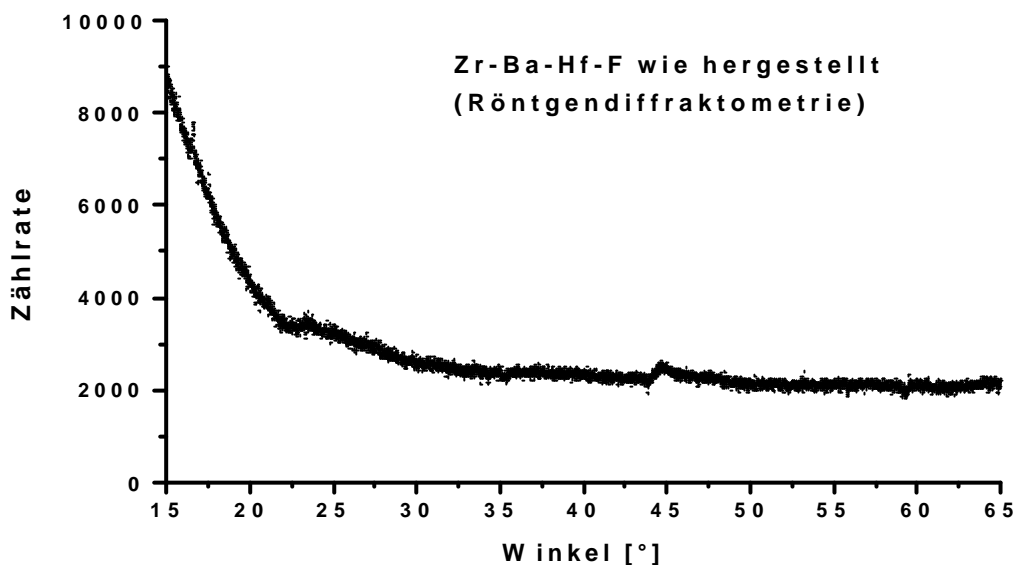
Bei den Fluorid-Gläsern unterscheidet man zwischen zwei Hauptfamilien, den Beryllium-Fluorid-Gläsern (Fluoroberyllate) und den Schwer-Metall-Fluorid-Gläsern (Heuvy-Metal-Fluorid-Glasses). Letztere werden unter anderem auf der Basis von ZrF<sub>4</sub>, HfF<sub>4</sub> oder BaF<sub>2</sub> hergestellt und mit verschiedenen seltenen Erden, wie La, Gd, Yb usw. dotiert. Insbesondere die Fluorzirkonatgläser besitzen aufgrund ihrer geringen Dämpfung für Licht vom nahen UV-Bereich (~0,2 μm) bis zum mittleren IR-Bereich (2-7 μm), der chemischen Zersetzungstabilität, Temperaturbeständigkeit und guter Glasbildungseigenschaften sowie einer relativ einfachen Herstellung ideale Eigenschaften, um sie für die Produktion von Glasfaserlichtleitern einzusetzen. Daher gibt es ein sehr großes Interesse, solche Gläser zu studieren. Vor allem auf der Basis von ZrF<sub>4</sub> und BaF<sub>2</sub> hergestellte Festkörper wurden bereits verstärkt mit Hyperfeinwechselwirkungsmethoden untersucht, um Aufschluß über das Kristallisationsverhalten solcher Verbindungen zu bekommen [TAYL95]. Man hofft, mit Hilfe solcher Untersuchungen die für die Herstellung von Lichtleitern unerwünschte Kristallisation solcher Gläser besser steuern zu können.

Das untersuchte Probenmaterial wurde aus einer Mischung von 50 mol.% BaF<sub>2</sub>, 49 mol.% ZrF<sub>4</sub> und 1 mol.% HfF<sub>4</sub> hergestellt. Die Ausgangspulver wurden gemahlen und miteinander vermischt. Anschließend wurde das Ganze in einem Graphittiegel bei 900°C unter einer N<sub>2</sub>:SF<sub>6</sub> (10:1) Reaktionsatmosphäre aufgeschmolzen. Die Reaktionsatmosphäre diente dazu, noch in den Ausgangspulvern vorhandenes H<sub>2</sub>O sowie eine O<sub>2</sub>-Kontamination der Schmelze zu reduzieren. Um die Gläser in eine röntgenamorphe Phase zu bringen, benötigt man eine sehr schnelle Abkühlrate (ca. 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>K/sec). Dazu bedarf es z.B. eines Splatcoolingverfahrens bei dem die Schmelze auf zwei mit hoher Geschwindigkeit rotierende Kupfer- oder Edelstahlwalzen getropft wird und dabei sehr schnell zu hauchdünnen (200-300 μm) röntgenamorphen (siehe folgende Abb. VII.1) Glasplättchen erstarrt.

---

<sup>10</sup> Kommerziell erhältliches hochreines Zr enthält in der Regel etwa 3% Hf, da die Trennung der beiden extrem ähnlichen Elemente sehr aufwendig ist.

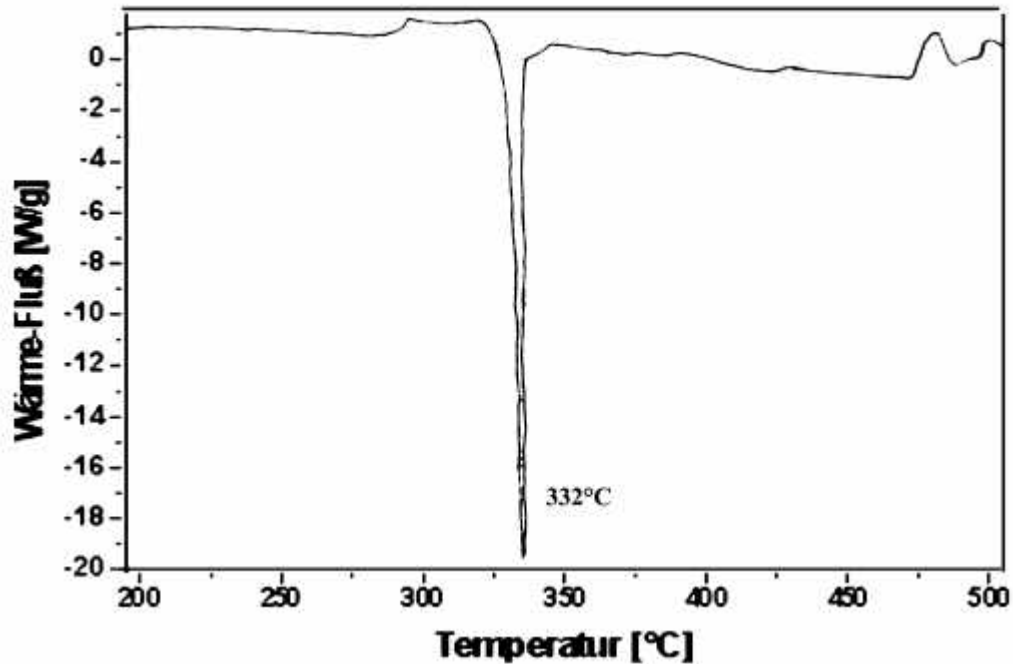
Zur Erzeugung der PAC-Sonde  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) wurde ein Teil des so erhaltenen Probenmaterials in Glasröhrchen unter Vakuum abgeschmolzen und anschließenden im Reaktor des Kernforschungszentrums Geesthacht mit Neutronen aktiviert (vergl. Kap III.4.3). Mit den so erhaltenen PAC-Proben wurde dann im PAC-Ofen ein in-situ-Temperprogramm durchgeführt (Vakuum  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar). Parallel dazu erfolgten an im Rohrofen unter schlechterem Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getemperten, nicht neutronenaktivierten Proben Röntgendiffraktometrienmessungen. Abb. VII.1 zeigt ein solches Diffraktometriespektrum des Probenmaterials. Man erkennt sofort anhand fehlender kristalliner Röntgenreflexe, daß es sich dabei um ein röntgenamorphes Material handelt.



**Abb. VII.1:** Röntgendiffraktometriespektrum einer amorphen Zr-Ba-Hf-F-Probe nach Herstellung

Wenn man die zum Material gehörende DSC-Kurve (Abb. VII.2) betrachtet, so stellt man fest, daß bei einer Temperatur von etwa  $332^\circ\text{C}$  ( $605\text{K}$ ) eine Umwandlung der Struktur von der amorphen in die kristalline Phase stattgefunden hat (vergl. Kap III.5.6).

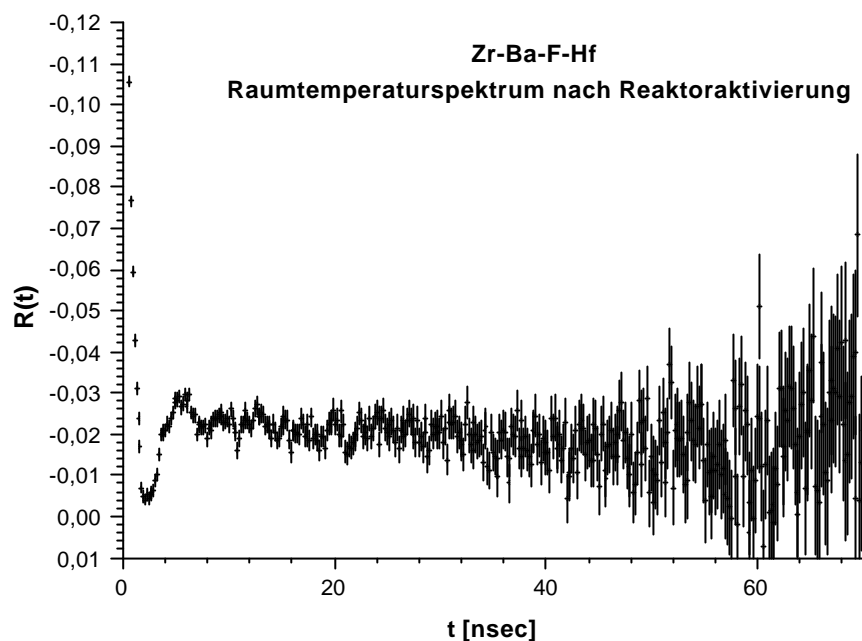




**Abb.VII.2.:** DSC-Spektrum der untersuchten Zr-Ba-Hf-F- Verbindung

## VII.2. Die gemessenen Spektren in System Zr-Ba-Hf-F

Das reaktoraktivierte Probenmaterial wurden in kleineren Mengen (ca. 10 mg pro PAC-Probe) in Quarzglasampullen ( $\varnothing$  5mm) unter geringem Vakuum (ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar) eingeschmolzen und anschließend im PAC-Ofen der Vier-Detektor-Apparatur vermessen. Zunächst wurde ein Raumtemperaturspektrum aufgenommen und anschließend die Temperatur der Probe schrittweise erhöht. In Abbildung VII.3 ist ein solches Spektrum einer ungetemperten Probe zu sehen. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wurde dann die PAC-Messung gestartet. Um einen besseren Vergleich mit den parallel dazu, an inaktivem unter Luft getempertem Material durchführen zu können, wurden gelegentlich Raumtemperaturspektren der Proben nach Tempern bei bestimmten Temperaturen aufgenommen. Die Lage der Probe, sowie die Position der Detektoren mußten dazu nicht verändert werden.

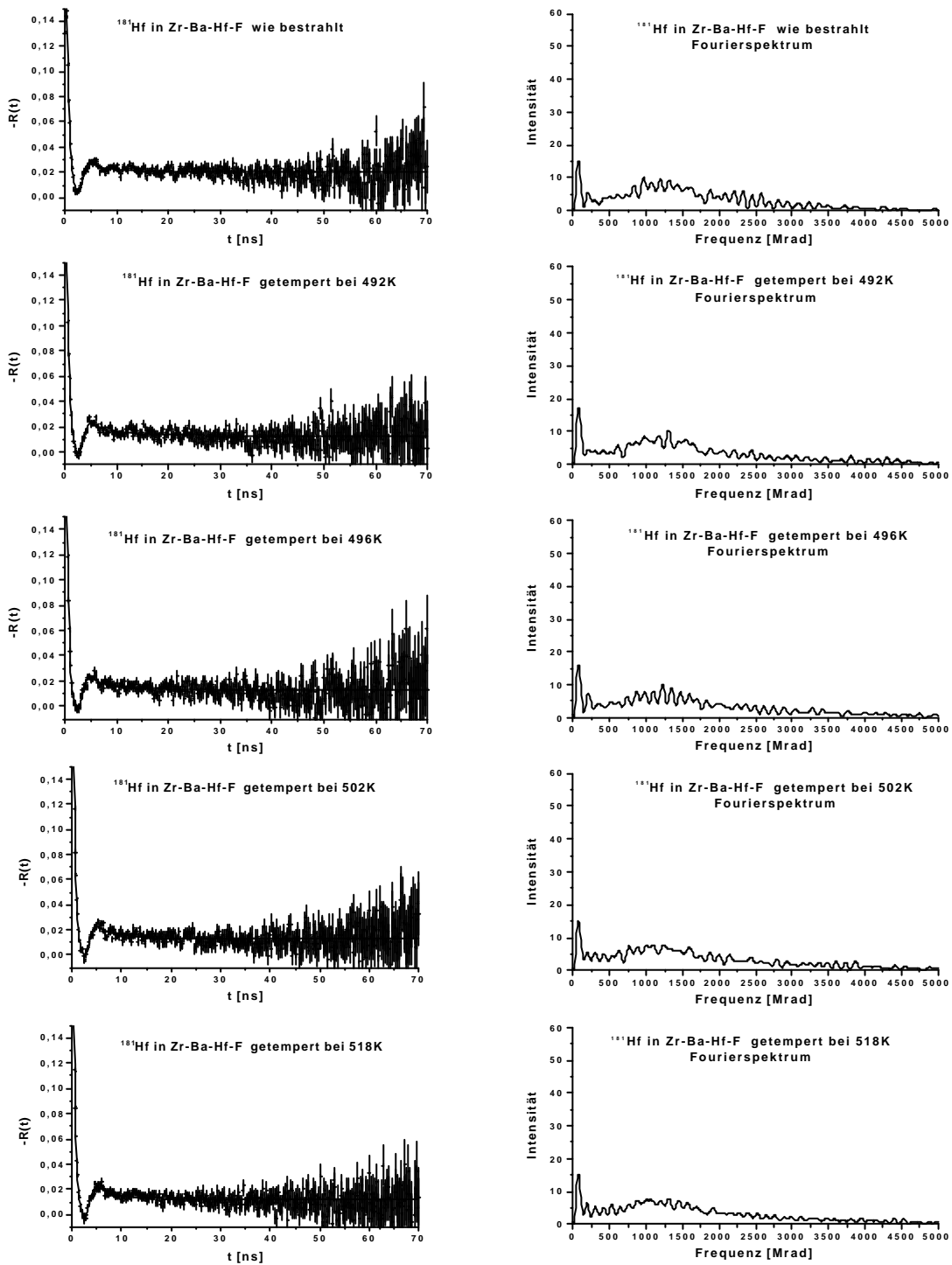


**Abb. VII.3.:** PAC-Spektrum der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in Zr-Ba-Hf-F, gemessen bei Raumtemperatur im PAC-Ofen direkt nach Neutronenaktivierung

Durch langsames Erhöhen der Temperatur wurde nun versucht, den Übergang von der amorphen- in die kristalline Phase möglichst genau zu studieren.

### VII.2.1 Der amorphe Bereich

Betrachtet man die Spektren bis zu einer Tempertemperatur von 518K (siehe Abb. VII.4.), so stellt man kaum eine Veränderung fest. Die beste Anpassung ergibt sich durch einen breit verteilten  $\text{EFG}_{\text{a(morph)}}$  ( $\delta_{\text{a}} = \text{ca. } 50\%$ ) mit einem Schwerpunkt bei etwa  $\omega_{\text{a}} = 1048\text{-}1066$  Mrad/s und einem Asymmetrieparameter von  $\eta_{\text{a}} = 0$ . Der Anteil dieses EFG liegt bei etwa  $f_{\text{a}} = 87\%$ . Besonders deutlich ist diese breite Verteilung um den Mittelwert anhand der Fourierspektren erkennbar. Zusätzlich mußte noch, wie auch bei den weiteren gemessenen Spektren, eine Verteilung um Null angefügt werden, die denjenigen Anteil an Sonden beschreibt, die im Mittel keinen EFG sehen (ungestörter Anteil). Dieser liegt für alle gemessene Spektren bei etwa 10%-13% und ändert sich bei Temperaturerhöhung nicht. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 518K kann das Material damit als PAC-amorph angesehen werden. Auch bei den parallel durchgeführten Röntgendiffraktometriemessungen zeigen sich bis zu einer Temperatur von 518K noch keinerlei definierten Röntgenreflexe, die auf eine einsetzende Kristallisation schließen ließen.

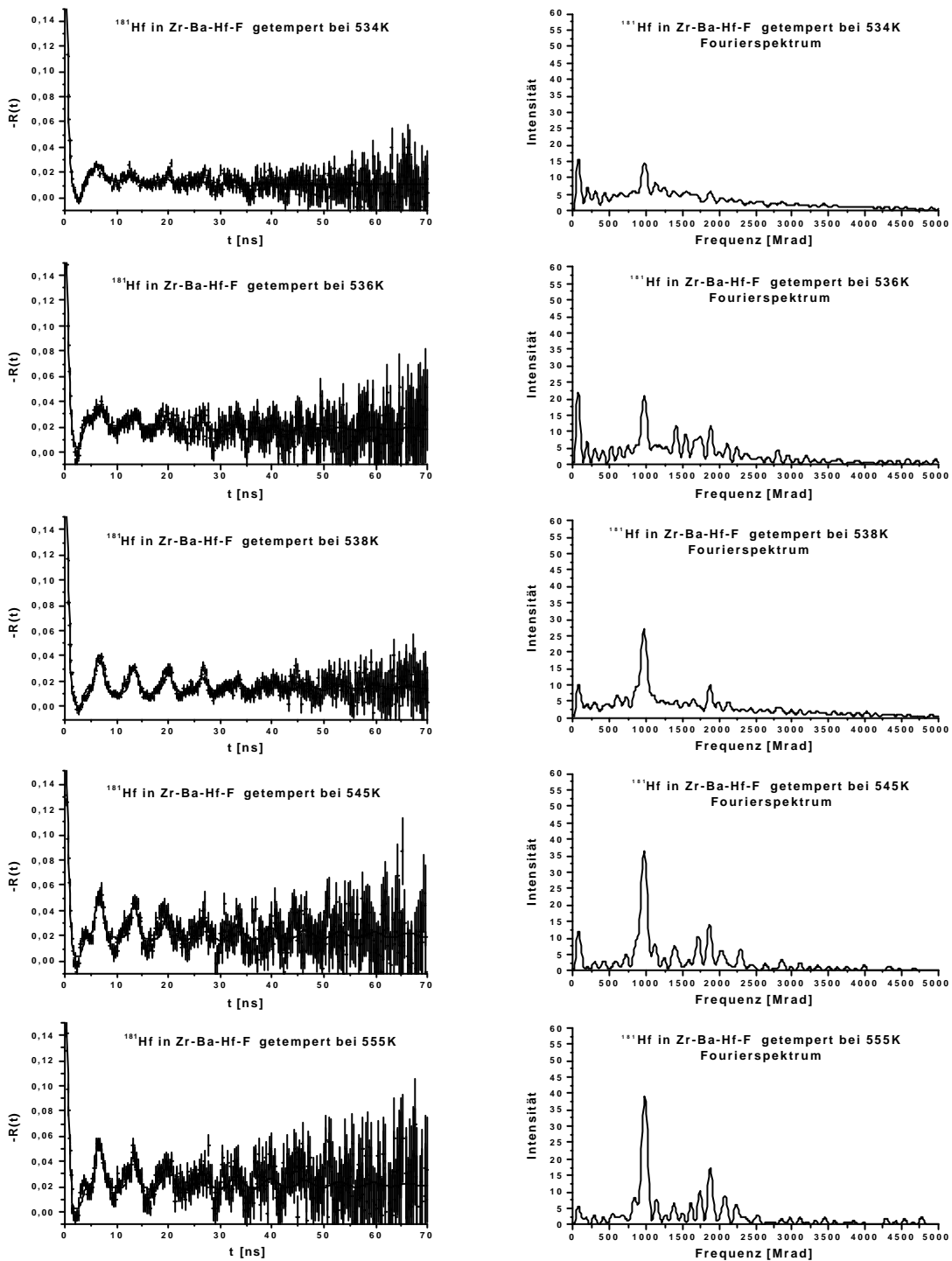


**Abb. VII.4 :** PAC-Spektren (links) und Fouriertransformierte (rechts) der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in Zr-Ba-Hf-F im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 518K

### VII.2.2 Das Einsetzen der Kristallisation

Ab einer Temperatur von 534K tritt ein zusätzlicher  $\text{EFG}_{\text{p(recursor)}}$  auf. Er führt im Gegensatz zum  $\text{EFG}_{\text{a}}$  zu einer schmalen Frequenzverteilung ( $\delta_{\text{p}} = 4\%$ ) und einer Grundfrequenz von  $\omega_{\text{p}} = 945$  Mrad/S und ist axialsymmetrisch ( $\eta_{\text{p}} = 0$ ). Der Anteil dieses neuen  $\text{EFG}_{\text{p}}$  steigt mit wachsender Temperatur auf  $f_{\text{p}} = 23\%$  an (für  $T = 555\text{K}$ ). Der erste  $\text{EFG}_{\text{a}}$  nimmt hingegen ab und sinkt von  $f_{\text{a}} = 80$

% ( $T= 534\text{K}$ ) auf ca.  $f_a= 67\%$ . Die folgende Abbildung VII.5 zeigt die beobachteten PAC-Spektren in diesem Temperaturbereich.



**Abb. VII.5:** PAC-Spektren (links) und Fouriertransformierte (rechts) der Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  in Zr-Ba-Hf-F im Temperaturbereich von 534K bis 555K.

Insbesondere anhand der Fourierspektren (rechts) läßt sich sehr gut das Auftreten dieses ersten nicht amorphen EFG<sub>p</sub> mit  $\omega_p= 945$  Mrad/s,  $\delta_p= \text{ca.}4\%$ ,  $\eta_p= 0$  als eine Art „kristalline Vorphase“

(Precursor) verfolgen. Dieser EFG „wächst“ langsam mit sukzessiver Erhöhung der Temperatur aus der amorphen Phase heraus.

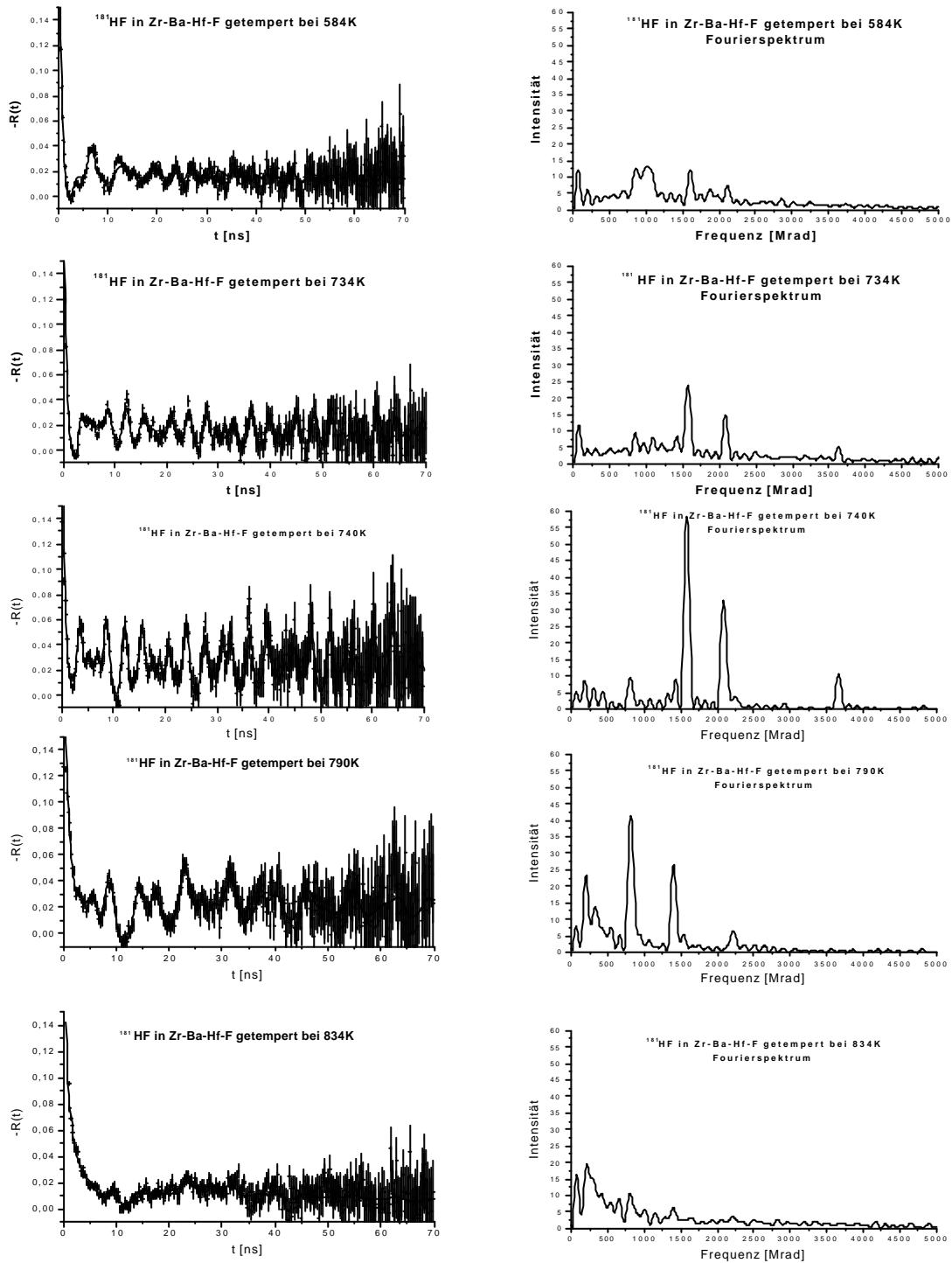
Im Laufe der weiteren Temperaturerhöhung wird diese Phase, wie wir sehen werden, wieder vollständig verschwinden, was darauf hindeutet, daß diese Phase noch kein echter kristalliner Zustand des Systems ist. Bemerkenswert ist, daß sich dieser Zustand sich aus der breiten Verteilung der amorphen Phase „herauskristallisiert“. Dies erscheint ein sicheres Indiz dafür, daß diese Umgebung bereits in der amorphen Phase vorhanden war, bzw. sich relativ leicht in dieser ausbilden konnte. Dieser Zustand scheint für die Bildung aus dem Amorphen, der zunächst energetisch am leichtesten erreichbare zu sein. Die Röntgendiffraktometrie zeigt bei dieser Temperatur ( $T = 534\text{K}$ ) noch keinerlei Reflexe, d.h. das Material erscheint aus Sicht dieser Meßmethode immer noch amorph, obwohl die PAC bereits Veränderungen in der Umgebung der Hf-Sonde (Zr-Atome) registriert. Dies bedeutet, daß die PAC wesentlich sensitiver ist als die Diffraktometrie und sich hervorragend zum Studium des Einsetzens solcher Phasenübergänge eignet.

### VII.2.3 Umwandlungen im Kristallinen

Bei einer Tempertemperatur von ca.  $T > 560\text{K}$  kommt es zu einer weiteren Umwandlung der Struktur (Abb. VII.6). Es bildet sich zu Lasten des langsam verschwindenden  $\text{EFG}_p$ , allmählich ein neuer  $\text{EFG}_{k(\text{ristallin})1}$  heraus. Der  $\text{EFG}_{k1}$  hat mit  $\omega_{k1} = 1120 \text{ Mrad/s}$ ,  $\delta_{k1} = \text{ca. } 1\%$  und  $\eta_{k1} = 0.668$  einen Anteil von zunächst  $f_{k1} = 4\%$ . Dieser Anteil wird mit weiterer Erhöhung der Temperatur zunehmend größer. Der  $\text{EFG}_p$  nimmt hingegen stetig ab, von  $f_p = 15\%$  auf schließlich  $f_p = 2\%$  (für  $T = 634\text{K}$ ). Der amorphe Anteil ( $\text{EFG}_a$ ) nimmt dagegen zunächst wieder etwas zu, auf etwa  $f_a = 77\%$ . Da bei dieser Temperatur mit der Röntgendiffraktometrie noch immer keine Kristallisation beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur sukzessive weiter erhöht. Ab einer Temperatur von  $734\text{K}$  ist der  $\text{EFG}_p$  völlig verschwunden. Der Anteil des  $\text{EFG}_{k1}$  steigt weiter an und liegt etwa bei  $f_{k1} = 25\%$  für  $T = 740\text{K}$ . Hingegen nimmt der Anteil des  $\text{EFG}_a$  auf etwa  $f_a = 46\%$  ab. Statt dessen bildet sich eine zusätzliche Sondenumgebung mit einem neuen  $\text{EFG}_{k2}$  heraus, der mit  $\omega_{k2} = 707 \text{ Mrad/s}$ ,  $\delta_{k2} = \text{ca. } 2\%$ ,  $\eta_{k2} = 0.37$  eindeutig identifiziert werden kann (siehe Diskussion VII.3). Der Anteil der Sonden in dieser Struktur steigt rasch von  $f_{k2} = 1,5\%$  (für  $T = 734\text{K}$ ) auf bereits  $f_{k2} = 6\%$  (für  $T = 740\text{K}$ ) an.

Zu diesem Zeitpunkt sind in den Röntgendiffraktometriespektren, der inaktiven, im Rohrofen getemperten, und bei Raumtemperatur gemessenen Proben, die ersten Reflexe zu beobachten. Bei  $T = 688\text{K}$  läßt sich mit dieser Methode zum ersten Mal das Einsetzen der Kristallisation beobachten, die Reflexe werden mit höheren Tempertemperaturen zunehmend ausgeprägter.

Eine weitere Temperaturerhöhung (bis auf  $T = 790\text{K}$ ) führt in den PAC-Spektren zunächst dazu, daß der  $\text{EFG}_{k1}$  ebenfalls wieder abnimmt und schließlich verschwindet. Der Anteil des  $\text{EFG}_{k2}$  nimmt hingegen zu ( $f_{k2} = 24\%$  bei  $T = 790\text{K}$ ), während der amorphe Anteil ( $\text{EFG}_a$ ) langsam heruntergeht auf etwa  $f_a = 40\%$ . Ab einer Temperatur von  $750\text{K}$  ist ein neuer  $\text{EFG}_{k3}$  erkennbar, der jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Er unterliegt starken Schwankungen, sowohl in der Frequenz, als auch im Asymmetrieparameter. Er ist breit verteilt mit  $\delta_{k3} = 39\%$  und hat einen Anteil von  $f_{k3} = 30\%$  und nimmt stetig zu.



**Abb. VII.6:** PAC-Spektren (links) und Fouriertransformierte (rechts) der Sonde  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ) in Zr-Ba-Hf-F im Temperaturbereich von 584K bis 834K.

Dieser  $\text{EFG}_{k_3}$  mit  $\omega_{k_3} = 150\text{-}210$  Mrad/s,  $\eta_{k_3} = 0.31\text{-}0.46$  wird später noch eine Rolle bei der Untersuchung der beobachteten Raumtemperaturspektren spielen.

Erreicht man schließlich eine Tempertemperatur von  $T=834\text{K}$ , so ist der  $\text{EFG}_{k3}$  mit einem Anteil von ca.  $f_{k3}=44\%$  bereits dominant. Der Anteil des Amorphen nimmt weiter ab und der  $\text{EFG}_{k2}$  ist nur noch mit etwa  $f_{k2}=4\%$  vorhanden. Tempern bei noch höheren Temperaturen scheint keine gravierendere Änderungen an dieser Konfiguration hervorzurufen.

Die folgende Abbildung VII.7 veranschaulicht noch einmal das gezeigte Verhalten der Probe anhand der beobachtete einzelnen Anteile. Der stets vorhandene ungestörte Untergrund wurde in dieser Darstellung weggelassen.

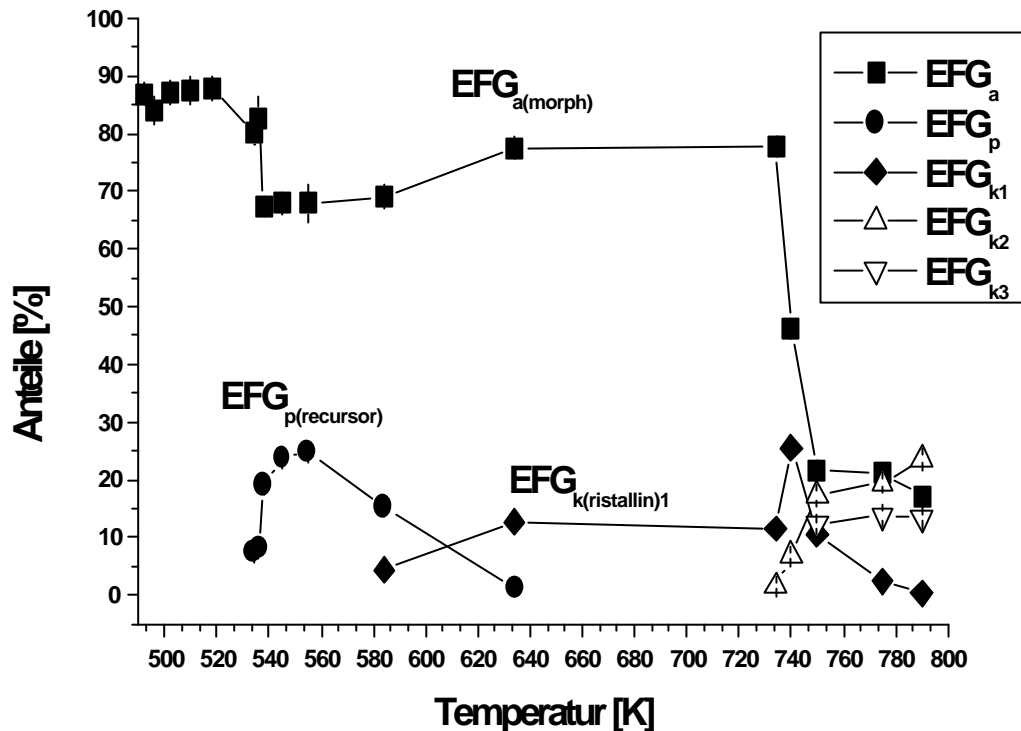


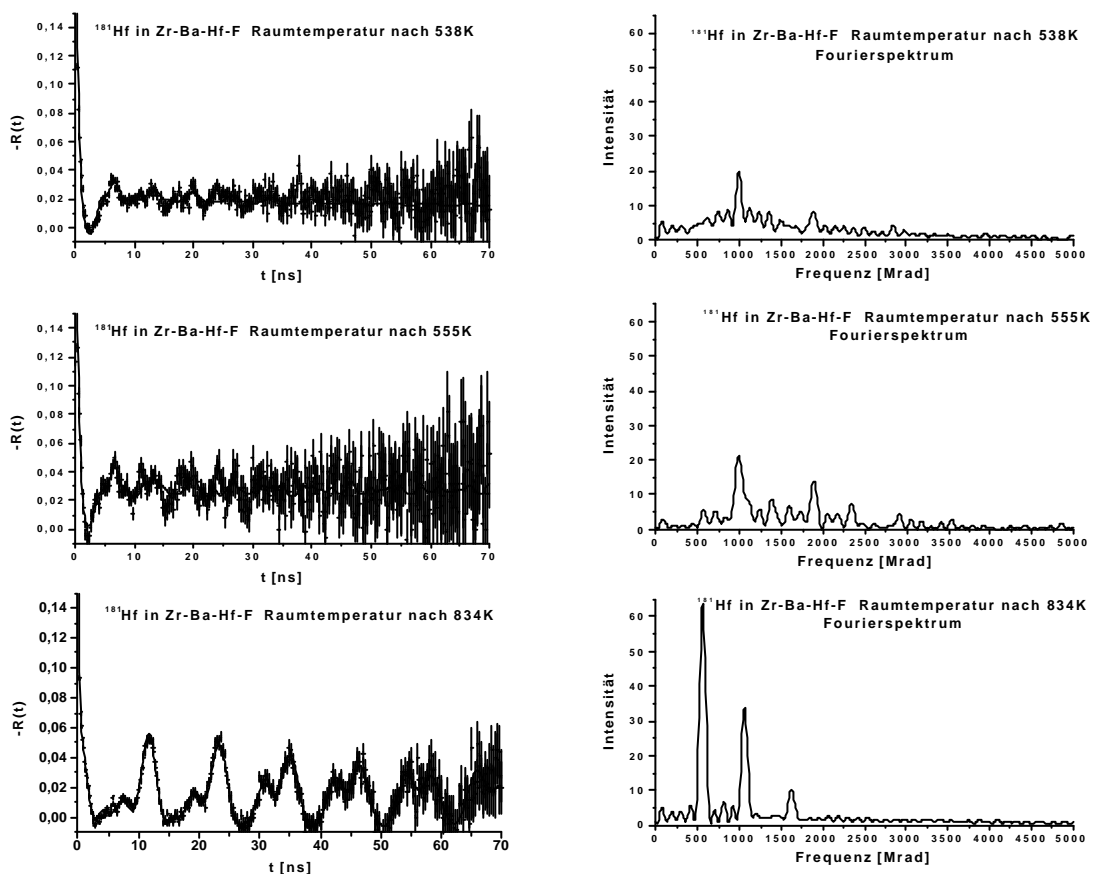
Abb. VII.7: Änderung der Anteile der auftretenden EFG mit der Temperatur

Man erkennt deutlich den bereits beschriebenen Verlauf. Der amorphe Anteil ( $\text{EFG}_a$ ) bleibt bis zu einer Temperatur von etwa  $520\text{K}$  nahezu konstant, danach nimmt er stetig ab. Bei  $534\text{K}$  kommt ein weiterer  $\text{EFG}_p$  hinzu. Dieser kann als erste sich einstellende nicht amorphe Umgebung der Hf Sonden gedeutet werden. Sie scheint in der amorphen breit verteilten Umgebung der Sonden, die zunächst am energetisch günstigste Konfiguration darzustellen und „kristallisiert“ sich praktisch aus der amorphen Phase heraus. Der Anteil dieses Zustands nimmt zunächst bis auf etwa  $25\%$  zu ( bei  $555\text{K}$ ) und verschwindet bei höheren Temperaturen (ca.  $640\text{K}$ ) schließlich wieder vollständig. Man kann hier also von einer kristallähnlichen Nahordnung, einer Art kristalliner Vorläufer (Precursor), im noch vollständig röntgenamorphen Material sprechen. Ab  $T=584\text{K}$  kommt ein weiterer  $\text{EFG}_{k1}$ , hinzu der als erste Umwandlung im kristallinen Bereich gedeutet werden kann. Der Anteil dieser Phase steigt bis auf etwa  $28\%$  an (bei  $740\text{K}$ ) und nimmt zu höheren Temperaturen hin wieder ab. Ab  $734\text{K}$  kommt es zur Ausbildung weiterer kristalliner Umgebungen ( $\text{EFG}_{k2}$ ,  $\text{EFG}_{k3}$ ) die zum Teil, eindeutig in Frequenz und Asymmetrie definiert, und nur sehr wenig frequenzverteilt sind ( $\text{EFG}_{k2}$ ), zum andern aber starken Schwankungen unterworfen sind ( $\text{EFG}_{k3}$ ). Unter der Berücksichtigung des Ziel dieser

Arbeit (Untersuchung der amorphen Umgebung der Sonden) sind diese Umgebungsstrukturen aber von untergeordnetem Interesse.

### VII.2.4 Die Messungen bei Raumtemperatur

Die bisher gezeigten Messungen wurden alle bei einer bestimmten Tempertemperatur durchgeführt. Es stellt sich natürlich sofort die Frage, gibt es Unterschiede zu Spektren, die nach dem Tempern anschließend bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Wenn man die Ergebnisse mit den bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgendiffraktometrimessungen vergleichen will, braucht man PAC-Spektren, die nach Abkühlen der Proben bei Zimmertemperatur aufgenommen wurde. Dazu wurde nach signifikanten Veränderungen in den PAC-Spektren, wie z.B. dem Einsetzen der Kristallisation, der PAC-Ofen ausgeschaltet und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Messung bei Zimmertemperatur wurde dann meist zur Kontrolle noch einmal eine Messung beim vorher eingestellten Temperaturwert durchgeführt. Es konnten keinerlei signifikanten Änderungen bei diesen Kontrollmessungen festgestellt werden. Verfolgt man die Entwicklung der Probe anhand der bei Raumtemperatur aufgenommen PAC-Messungen, so ergibt sich folgendes, in Abbildung VII.8 dargestelltes Bild.



**Abb. VII. 8:** PAC-Spektren (links) und Fouriertransformierte (rechts) der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) in Zr-Ba-Hf-F nach Tempern der Probe bei 538K, 555K, 834K jeweils bei Raumtemperatur gemessen

Das obere Spektrum zeigt die Raumtemperaturmessung kurz nach der ersten Umwandlung der Probe ( $T= 538$  K). Das Spektrum wurde mit den gleichen Parameter wie das in situ Spektrum (bei  $T= 538$  K) gefittet. Es zeigt sich im Grunde das gleiche Verhalten. Lediglich der Anteil des amorphen



EFG<sub>a</sub> liegt höher, als bei dem, bei der Tempertemperatur gemessenen, Spektrum. Der neu auftretende, dem kristallinen ähnliche, EFG<sub>p</sub> ist noch nicht so ausgeprägt und mit ca. 8% ist sein Anteil gegenüber 19% bei der getemperten Messung noch relativ klein. Das mittlere Raumtemperaturspektrum wurde nach Tempern bei T= 555K aufgenommen. An dieser Stelle weist der Anteil des EFG<sub>p</sub> mit etwa 25% ein Maximum auf. Bei Raumtemperatur liegt der Anteil nach diesem Tempersschritt bereits bei etwa 12%. Auch hier ist der amorphe Anteil noch höher (etwa 15%) als bei der in situ Messung.

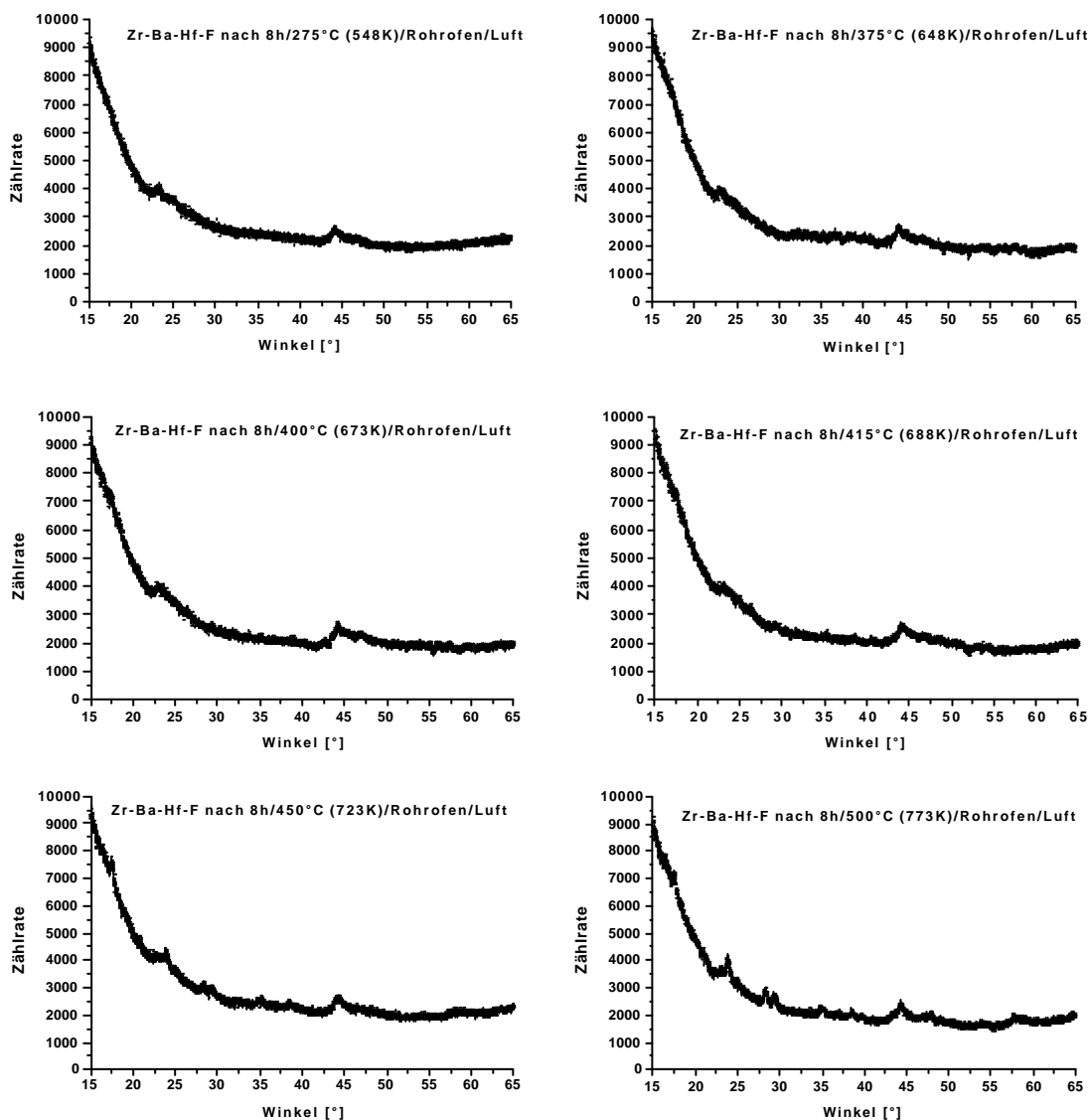
Damit kann man schließen, daß es keinen allzu großen Unterschied macht, ob man die Proben bei der eingestellten Temperatur mißt oder erst bei Raumtemperatur. Die Umgebungen der Sonden bleiben in diesen Zwischenphasen weitgehend auch bei Raumtemperatur erhalten. Röntgendiffraktometrie- und PAC-Messungen sollten demnach miteinander vergleichbar sein.

Erst nach einer völligen Umwandlung vom amorphen zum kristallinen (sehr hohe Temperaturen) ändert sich dieses Verhalten grundlegend, wie das untere Spektrum der Abb. VII.8 zeigt. Es wurde bei Raumtemperatur nach Tempern bei T= 834K aufgenommen. Zunächst stellt man fest, daß wenn man nach Tempern bei T= 834K wieder zu niedrigeren Meßtemperaturen übergeht, die dann erhaltenen Spektren sich bis zu einer Temperatur von ca. T= 478K so gut wie nicht mehr verändern. Eine Messung bei T= 834K (Abb. VII.6 unten) zeigt, daß bei diesen Spektren der breit verteilte EFG<sub>k3</sub> eindeutig dominiert ( $f_{k3}= 44\%$ ) und lediglich ein geringer Anteil des kristallinen EFG<sub>k2</sub> ( $f_{k2}= 4\%$ ) zusätzlich zum amorphen Anteil ( $f_a= 38\%$ ) in der Probe vorhanden ist. Im Temperaturbereich T= 478K – 834K liegt dann weiterhin diese, in etwa gleichartige, Umgebungskonfiguration vor. Eine weitere Temperaturerhöhung (gemessen bis etwa 990K) zeigt keine signifikanten Veränderung der Spektren mehr. Messungen bei noch höheren Temperaturen wurden aus den im Kap. VII. 2.3 bereits erwähnten Gründen nicht mehr durchgeführt.

Im Bereich von Raumtemperatur bis knapp unterhalb 478K erhält man hingegen eine völlig neue Umgebungskonfiguration, die durch einen kristallinen EFG<sub>k4</sub> mit  $\omega_{k4}= 534$  Mrad/s,  $\delta_{k4}= 1\%$ ,  $\eta_{k4}= 0.296$  eindeutig charakterisiert wird. Das untere Spektrum in Abb. VII.8 stellt die Raumtemperaturmessung nach Tempern bei T= 834K dar. So sehen in etwa alle, nach dieser Totalumwandlung gemessenen, Temper-PAC-Spektren im Temperaturbereich vom Raumtemperatur bis etwa 478K aus. Oberhalb dieser Temperatur gleichen sie im wesentlichen dem Spektrum, das bei T=834K aufgenommen wurde (Abb. VII.6 unten). Neben dem amorphen EFG<sub>a</sub>, der noch mit etwa  $f_a= 66\%$  vorhanden ist, gibt es also nur noch eine völlig neue kristalline Umgebung, die durch diesen EFG<sub>k4</sub> charakterisiert ist. Der Anteil dieses EFG<sub>k4</sub> liegt für Raumtemperatur bei ca.  $f_{k4}=26\%$ . Zusätzlich befindet sich weiterhin ein Anteil von ca. 8% der vorhandenen Sonden in einer völlig ungestörten Umgebung. Am Temperaturpunkt T= 478K findet offensichtlich eine Phasenumwandlung der bereits auskristallisierten Probe statt. Unter dieser Annahme läßt sich der bei hohen Temperaturen auftretende EFG<sub>k5</sub> leichter verstehen. Es könnte sich dabei eventuell um dynamische Effekte bei hohen Temperaturen handeln. Für diese These spricht unter anderem auch, daß die stark schwankenden, nicht eindeutig festgelegten Frequenzen sehr viel niedriger sind, als die der gemessenen kristallinen EFG<sub>k3</sub> und EFG<sub>k4</sub>. Diese dynamische Phasenumwandlungen finden jedoch erst nach der erfolgten Kristallisation statt und sind somit im Rahmen der SFB-Untersuchungen vom geringeren Interesse.

### VII.3. Der Vergleich mit der Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrieuntersuchungen wurden an im Rohrofen, unter Luftatmosphäre,  $\varrho$ -temperten Proben bei Raumtemperatur durchgeführt. Sie dienten dazu festzustellen, nach welchem Temperschnitt das Probenmaterial nicht mehr als röntgenamorph anzusehen war. In der Abb. VII.9 sind die Veränderung der Diffraktometriespektren mit der Temperatur dargestellt. Man erkennt deutlich, daß erst ab einer Tempertemperatur von etwa 688K eindeutig zuzuordnende Reflexe in den Spektren auftreten. Diese ist ein deutliches Zeichen für das entstehen kristalliner Bereiche, die zu diesem Zeitpunkt endlich genügend groß sind, um mit der Röntgendiffraktometrie detektiert werden zu können (vergl. Kap. III.5.5). Die Lage der Reflexe ist fest, aber es ist, aufgrund ihrer geringen Anzahl, relativ schwierig, daraus eine bekannte kristalline Phase zu identifizieren.



**Abb. VII.9:** Änderung der Röntgendiffraktometriespektren der Zr-Ba-Hf-F-Probe mit der Tempertemperatur

## VII.4. Diskussion der Ergebnisse im System Zr-Ba-Hf-F

Um aus den Messungen einen Eindruck über die Umgebungskonfiguration der Sonden in der amorphen Phase der Zr-Ba-Hf-F-Probe zu bekommen, wurden die gemessenen elektrischen Feldgradienten mit bereits bekannten Umgebungen in ähnlich zusammengesetzten Materialien verglichen. Zunächst stellte sich die Frage welche kristallinen Umgebungen der Hf-Sonden auf Zr-Plätzen sind möglich, welche Umgebungen wurden bereits mit der PAC-Methode bestimmt? Die nachfolgende Tabelle VII.9 gibt einen Überblick über die bekannten kristallinen Strukturen und die dort vorgefundenen elektrischen Feldgradienten.

<i>Struktur</i>	$w_0$ [Mrad/s]	$h$	$d$ [%]	<i>Konfiguration</i>	<i>Referenz</i>
<b><i>a-ZrF<sub>4</sub></i></b>	744 ± 92*	0,32 ± 0,02	14 ± 1		[RIVA 86]
<b><i>b-ZrF<sub>4</sub></i></b>	1020 ± 6	0,17 ± 0,04	1 ± 1	Zr(4e)	[RIVA 97]
	870 ± 6	0,22 ± 0,01	1 ± 1	Zr(8f)	[RIVA 97]
<b><i>a-ZrBaF<sub>6</sub></i></b>	1170 ± 24	0,74 ± 0,03	0 ± 1		[TAYL 98]
<b><i>b-ZrBaF<sub>6</sub></i></b>	714 ± 30	0,37 ± 0,03	0 ± 1		[TAYL 98]
	288 ± 30	0 ± 0,01	<15		[TAYL 98]
<b><i>ZrO<sub>2</sub></i></b>	727 ± 86*	0,37 ± 0,01	3 ± 1		[RIVA 86]
<b><i>HfF<sub>4</sub></i></b>	680 ± 8	0,39 ± 0,02	13 ± 1		[THIE 86]

**Tab. VII.9:** Auswahl an PAC-Literaturdaten über gemessene Sondenumgebungen im Zr-Ba-F-System (\* Die Fehler sind für diese Werte so groß, da nur  $V_z$  angegeben war und somit der Fehler für das  $^{181}\text{Hf}$ -Quadrupolmoment mit in die Berechnung einging)

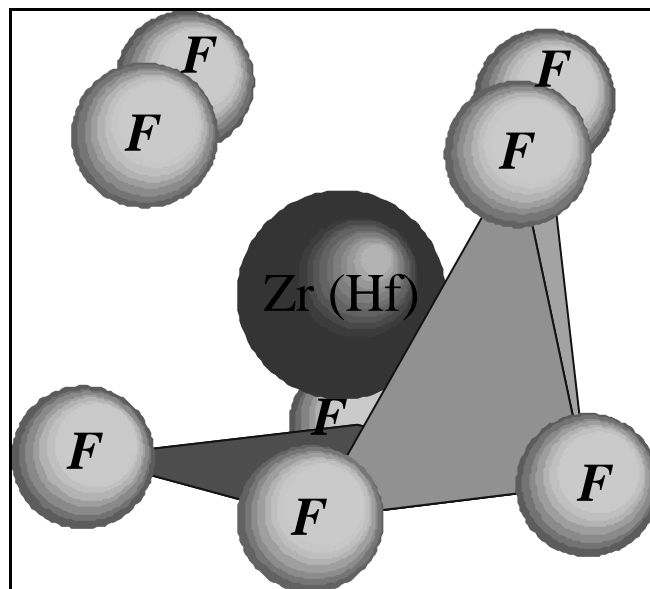
Die Tabelle VII.10 faßt die gemessenen Werte noch einmal zusammen.

	$w_0$ [Mrad/s]	$h$	$d$ [%]	<i>Temperatur [K]</i>
<b><i>EFG<sub>a</sub></i></b>	1048 ± 20	0 ± 0,01	50 ± 5	<534
<b><i>EFG<sub>p</sub></i></b>	945 ± 10	0 ± 0,01	4 ± 2	534 – 634
<b><i>EFG<sub>k1</sub></i></b>	1120 ± 10	0,67 ± 0,04	1 ± 1	584 – 775
<b><i>EFG<sub>k2</sub></i></b>	707 ± 5	0,37 ± 0,02	2 ± 2	734 - 834
<b><i>EFG<sub>k3</sub></i></b>	150 - 202	0,31 - 0,46	30 ± 2	750 – 834
<b><i>EFG<sub>k4</sub></i></b>	534 ± 1	0,21 ± 0,01	1 ± 1	RT nach 834K

**Tab. VII.10:** Zusammenfassung der gefundenen EFG der Sonde  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) in der Zr-Ba-Hf-F Probe

Diese bereits gemessenen Werte konnten zur Identifizierung der Strukturen herangezogen werden. Bei den kristallinen Phase konnte der sich einstellende  $EFG_{k_2}$  eindeutig mit der gemessenen  $\beta$ -ZrBaF<sub>6</sub> Struktur identifiziert werden. Er stimmt sowohl in der Frequenz, als auch im gemessenen Asymmetrieparameter sehr gut mit den Literaturdaten überein [TAYL 97]. Damit ließe sich auch der breit verteilte  $EFG_{k_3}$  erklären. Bei der in der Literatur gefundenen Struktur gibt es nämlich neben der Hauptsondenumgebung noch eine weitere Umgebung deren Frequenzverteilung relativ breit ist. Sie liegt in der Größenordnung des gefundenen  $EFG_{k_3}$ , ist jedoch im Gegensatz zu diesem symmetrisch ( $\eta=0$ ). Die in der Literatur angegebene Struktur der Umgebung des Hauptsondenplatzes entspricht der eines Dodekaeders.

Das Hauptinteresse der Untersuchung lag jedoch darin, mögliche Nahordnungen in der amorphen Umgebung der Hf-Sonde zu identifizieren. Nimmt man an, daß es sich beim beobachteten  $EFG_p$  um den ersten Vorläufer (Precursor) einer kristallinen Umgebung handelt, so müßte er bereits zu einem gewissen Anteil in der amorphen Struktur der Probe vorhanden gewesen sein. Die Sondenumgebung, die den  $EFG_p$  erzeugt, wäre damit Teil der amorphen Phase und könnte als erster Ansatz für ein Strukturbild der Nahordnung eines amorphen Zustandes dienen. Dieser  $EFG_p$  stimmt annähernd mit den gefundenen Meßdaten für kristallines  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub> überein. Die Werte für Frequenz und Asymmetrie unterscheiden sich jedoch noch etwas. Dies kann z.B. durch eine leichten Verzerrung der Symmetrie der die Hf-Sonde umgebenden Nachbaratome erklärt werden. Genauer zu dessen Struktur findet man z.B. bei [WYCK 65]. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß die Struktur 12 Moleküle pro Einheitszelle und das Zr (bzw. Hf) zwei spezielle Positionen einnehmen kann. Bei dem gefundenen EFG müßte es sich um die sogenannte 8f-Konfiguration handeln, bei der jedes Zr (bzw. Hf)-Atom von 8 in Form eines Antiprismas angeordneten Fluoratomen umgeben ist. Die folgende Abbildung VII.11 soll einen Eindruck von einer solchen Umgebungsstruktur vermitteln.



**Abb. VII.10:** Strukturmodell für den Zr-Platz (8f) von  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub>

Das zentrale Atom (Zr bzw. Hf) ist von jeweils 8 Fluor-Atomen in Form eines Kubus umgeben, wobei die obere Fluorebene gegenüber der unteren Ebene um 45° (bezüglich der z-Achse) gedreht ist. Diese Antiprismas werden, in der rein kristallinen Struktur, über die Ecken miteinander verknüpft.

Die  $EFG_{k1}$  und  $EFG_{k5}$  konnten bisher noch nicht eindeutig identifiziert werden, jedoch liegt der gemessene  $EFG_{k1}$  in der Größenordnung der für kristallines  $\alpha$ -ZrBaF<sub>6</sub> angegebenen Werte.

Das System Zr-Ba-Hf-F hat sich als hervorragend geeignet für das Studium des Übergangs von amorpher- zu kristalliner Umgebungsstruktur erwiesen. Insbesondere die PAC-Methode kann an diesem Material all ihre Stärke zur Analyse von Umgebungsstrukturen unter Beweis stellen. Mit ihrer Hilfe sind Phasenübergänge frühzeitiger und eindeutiger feststellbar als mit der Röntgenspektroskopie. Leider stand kein weiteres Probenmaterial in z.B. etwas geänderter Zusammensetzung zur Verfügung um die Struktur des Precursor-Zustandes noch genauer untersuchen zu können. Die Anwendung anderer, im SFB 408 zur Verfügung stehenden Meßmethoden, wie z.B. NMR wäre zur weiteren Strukturuntersuchung wünschenswert. Aufgrund der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Probenmaterials konnten solche Messungen bisher nicht durchgeführt werden. Die weiter zu untersuchenden Zr-Ba-Hf-F Verbindungen eignen sich aufgrund der hohen Massenzahl der im Material vorhandenen Isotope auch sehr gut für z.B. Neutronen-Beugungsmessungen. Es bleibt daher zu hoffen, daß diese Stoffverbindung eventuell bald vom Teilprojekt A des SFB 408 hergestellt werden, mit dem erklärten Ziel solche amorphe Phasen besser verstehen zu können.

## VIII. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, erste Ansätze zur Charakterisierung der Struktur amorpher Festkörper mit Hilfe der Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$  Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation PAC) zu finden. Das Verfahren zeichnet sich durch seine große Sensitivität gegenüber kleinsten Veränderungen der Umgebung von geeigneten Sonden aus und gibt damit Hoffnung, auch Veränderungen in den höheren Koordinationsschalen detektierbar zu machen. Dabei wurden mehrere, unterschiedliche, amorphe Systeme zu experimentellen Untersuchungen herangezogen und verschiedene Verfahren zur Einbringung der Sondenkernen  $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) bzw.  $^{181}\text{Hf}$ ( $^{181}\text{Ta}$ ) angewandt. Es galt festzustellen, ob sich diese Meßmethode für Strukturuntersuchungen solcher Festkörper generell eignet und welche amorphen Systeme sich damit am besten analysieren lassen. Des Weiteren war zu ermitteln, welche der möglichen PAC-Sonden am geeignetsten sind und welches Verfahren (Implantation, Reaktoraktivierung, chemischer Einbau usw.) zu deren Einbringung in die Festkörper in der Lage ist Strukturaussagen zu liefern.

Da man insbesondere kurz vor dem Übergang von der amorphen zur kristallinen Umgebungsstruktur eine Veränderung der Sondenumgebung erwarten kann, war dies der Anlaß, mit Hilfe dieser Methode hauptsächlich den Glas-Kristall-Übergang (bzw. Übergang von amorpher- zur mullitischer-Struktur), d.h. die Umwandlung von amorpher zu kristalliner Phase zu studieren. Daher wurden mit den verschiedenen Proben Temperprogramme durchgeführt, bei denen die amorphen Materialien schrittweise bei immer höheren Temperaturen geheizt und dann gemessen wurden. So sollte die einsetzende Kristallisation anhand der dabei gemessenen Spektren verfolgt werden. Die dabei auftretenden elektrischen Feldgradienten wurden (soweit möglich) mit Literaturwerten für bereits bekannte Umgebungsstrukturen in ähnlichen, kristallinen Stoffsystemen verglichen und so die Struktur der Sondenumgebung in den einzelnen Phasen identifiziert. Aus den als erstes auftretenden "präkristallinen" Umgebungen konnte dann schließlich auf die Struktur in der amorphen Phase zurück geschlossen werden (vergl Kap.VII).

Um einen ersten Ansatz für die zu erwartenden elektrischen Feldgradienten zu erhalten und um einen Überlapp zwischen experimentell gemessenem und theoretisch berechnetem Strukturmodell zu bekommen, wurde im Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt C2 des SFB408 das System  $\text{SiO}_2$  als Testsystem untersucht. Dieses Zwei-Atom-System ist im Gegensatz zu den anderen drei-(z.B. Ba-SiO, SiAlO) bzw. vier-(z.B. SiBNC) und mehrkomponentigen Systemen noch relativ einfach zu simulieren. Hier lassen sich erste theoretische Modelle für amorphe Umgebungsstrukturen mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. Dazu wurden theoretisch berechnete (simulierte), amorphe  $\text{SiO}_2$ -Cluster generiert. Diese wiesen nach ihrer Relaxierung noch ausreichend große Lücken für den Einbau von  $^{111}\text{In}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) -Sondenatomen auf. Mit Hilfe eines Gittersummenprogramms, im (vereinfachten) Punktladungsmodell, konnten dann die in solchen Clustern auftretenden EFG berechnet werden. Es zeigte sich, daß in einer solchen Struktur elektrische Feldgradienten in der Größenordnung von  $V_{zz}=10^{17}$ - $10^{19}$  V/cm<sup>2</sup> erwartet werden können. Die Umgebung der Sonden ist dabei nicht symmetrisch, der ermittelte Assymetrieparameter  $\eta$  war ungleich null. Aufgrund der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Cluster (lange Rechenzeit bei deren Erzeugung) und der Zugrundelegung eines sehr einfachen Berechnungsmodells für die Feldgradienten sind die so erhaltenen Ergebnisse jedoch als statistisch noch zu wenig aussagekräftig zu betrachten. Um die simulierten Cluster besser mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, bedarf es einer wesentlich größeren Anzahl an solchen theoretisch erzeugten Clustermodellen. Daraus könnte man Aussagen über

die Verteilung der auftretenden Frequenzen um bestimmte Mittelwerte erhalten (Dämpfung  $\delta$ ). Nur so scheint es möglich, einen realistischen Vergleich mit den experimentell gewonnenen Daten zu bekommen. Damit wären dann auch die gemessenen Unterschiede in der Dämpfung zwischen amorphen und kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Sondenumgebungen eventuell erklärbar. Ein Vergleich zwischen den bisher möglichen Berechnungen und den experimentellen PAC-Messungen mit der implantierten Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  zeigt, daß die Größenordnung der gemessenen EFG in etwa der der simulierten EFG entspricht. Lediglich ein Asymmetrieparameter konnte in den gemessenen Spektren bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Der Grund hierfür mag wiederum in der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden simulierten amorphen  $\text{SiO}_2$ -Strukturen liegen.

Die hauptsächlich auftretenden Schwierigkeiten bei der Anwendung der Methode im Bereich amorpher Materialien ergaben sich aufgrund der Tatsache, daß für das eingesetzte Meßverfahren notwendigerweise radioaktive Sonden in dem zu untersuchenden amorphen Festkörpern vorhanden sein müssen. Der am leichtesten (und schnellsten) durchführbare Weg war dabei das Einbringen der Sonden durch Implantation. Hier wurden die Sonden  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  und  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  verwendet, da diese für die Meßmethode die geeignetsten Sonden darstellen. Zu Beginn wurde dabei hauptsächlich die Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  eingesetzt, da sie am Bonner Isotopenseparator regelmäßig zu Verfügung gestellt werden konnte. So war es möglich, innerhalb kurzer Zeit nahezu alle im Teilbereich A des SFB 408 hergestellten amorphen Systeme zu untersuchen. Als Nachteil stellte sich jedoch bald heraus, daß diese implantierte Sonde dazu neigt, insbesondere in  $\text{SiO}_2$ -haltigen Systemen schnell auszudiffundieren. Damit konnten bei den für die Kristallisation der Proben notwendigen hohen Temperaturen nur wenige PAC-Messungen durchgeführt werden. Meist war zu diesem Zeitpunkt keine ausreichende Menge an Sondenatomen für die Messungen mehr vorhanden (vergl. Kap IV,V). Dieses Manko der Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ , konnte durch sehr rasche Temperaturenerhöhung (Sprung über den Kristallisationspunkt) teilweise umgangen werden. So ließ sich bei Testmessungen im System  $\text{SiO}_2$  bereits mit dieser Sonde der Übergang von amorpher zu kristalliner Umgebung anhand der gemessenen Spektren beobachten (vergl. Kap.IV.2.2).

Der Nachteil, daß die implantierte Sonde  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  in den meisten untersuchten Systemen sehr schnell aus den Festkörpern herausdiffundiert, konnte durch den Übergang zur PAC-Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  teilweise aufgehoben werden. Dieses Isotop zeigt neben dem Vorteil der längeren Halbwertszeit (Statistik wird aufgrund längerer möglicher Meßzeiten besser) eine wesentlich bessere Löslichkeit in den untersuchten amorphen Materialien. Wie bereits die ersten Messungen am Testsystem  $\text{SiO}_2$  verdeutlichen, konnte mit dieser Sonde selbst nach Tempern für mehrere Stunden bei  $1600^\circ\text{C}$  noch gemessen werden und es waren in den gemessenen Spektren deutliche Veränderungen in der  $\text{SiO}_2$ -Struktur bei (Kristallisation) zu beobachten. Nach längerer Temperzeit (ca. 8h bei etwa  $1600^\circ\text{C}$ ) wandelte sich der größte Teil des amorphen  $\text{SiO}_2$  (Herasil SV) in kristallines  $\text{SiO}_2$  um (Kap IV.2.3). Leider steht die Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  am Bonner Isotopenseparator wesentlich seltener zur Verfügung, so daß im Rahmen dieser Arbeit nur einige wenige Systeme damit hinreichend untersucht werden konnten.

Das Hauptproblem des Verfahrens der Einbringung von Sonden durch Implantation war jedoch, die genaue Einbauposition der Sonden in den amorphen Festkörpern zu ermitteln. Die üblichen Verfahren zur Bestimmung der Position von Atomen (z.B. Channeling (vergl. [WEHN 97]) wie sie bei kristallinen Materialien (z.B. Halbleiter) standardmäßig eingesetzt werden, sind aufgrund der amorphen Struktur der zu untersuchenden Systeme nicht anwendbar. Implantationsprozesse in amorphen Materialien sind bisher kaum untersucht worden. Simulationen wie z.B. „TRIM“ [ZIEG 85] gegeben

zwar Auskunft über die ungefähre Einbautiefe von implantierten Sonden, können aber nichts über deren eingenommene Plätze in der amorphen Struktur aussagen. Hinzu kommt beim Implantationsverfahren, daß es durch Strahlenschäden hervorgerufene Veränderungen der amorphen Ausgangsstruktur gibt. Deren Auswirkungen (z.B. Verrückungen durch Rückstoß von Atomen in der Struktur) sind bisher noch unverstanden. Man findet in der Literatur nur sehr wenig über die Auswirkungen von Strahlenschäden auf amorphe Umgebungsstrukturen. Hohe Teilchenstrahldosen führen z.B. bei kristallinen Materialien, wie etwa Halbleitern, zu einer Amorphisierung der Oberfläche [VIAN 93]. Die dabei auftretenden Frequenzen der gemessenen EFG überlagern sich mit den Frequenzen die für die amorphe, bzw. kristalline Umgebungen beobachtet werden. Wie sich eine solche amorphe Oberflächenstruktur von der eigentlichen Struktur des amorphen Materials unterscheidet, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Die erzeugten Strahlenschäden sollten durch hohe, relativ einheitliche, elektrische Feldgradienten in den gemessenen Spektren erkennbar werden. Solche EFG konnten in den meisten Spektren, die bei den Proben direkt nach Implantation aufgenommen wurden, nachgewiesen werden. Für den Einsatz von Ausheilverfahren (z.B. Rapid Thermal Annealing) zur Wiederherstellung der ursprünglichen Umgebungsstruktur, wie sie bei kristallinen Materialien standardmäßig eingesetzt werden, fehlen die experimentellen Erfahrungswerte. Es können keine Aussagen darüber gemacht werden, ob es sich nach einem solchen Ausheilprozeß wieder um einen vollständig amorphen Festkörper, wie er nach der Herstellung des Probenmaterials vorlag, handelt oder ob es dabei zu signifikanten Änderungen in der Umgebung der eingebrachten Sonden kommt. Der ursprüngliche amorphe Aufbau der Festkörper könnte verändert worden sein. Die hier vorgestellten Meßergebnisse (Kap. IV, V, IV) geben jedoch Grund zur Annahme, daß sich die meisten Proben analog zu kristallinen Materialien bereits nach Tempern für ca. 1h bei 600°C weitestgehend wieder in eine amorphe Konfiguration zurückwandeln. Nach Tempern in diesem relativ niedrigen Temperaturbereich verschwinden die Anteile der durch Strahlenschäden beeinflussten Sonden bereits wieder, ohne daß ein neuer kristalliner Anteil hinzukommt. Daraus läßt sich schließen, daß bei niedrigen Ausheiltemperaturen zunächst eine Rückbildung in eine amorphe Umgebung erfolgt. Die genau Position der eingebrachten Sonden in der amorphen Probe bleibt beim Verfahren der Implantation so gut wie ungeklärt. Alle gemessenen Veränderungen in der Umgebung von implantierten Sonden können daher nur als relative Veränderungen angesehen werden. Es ist anzunehmen, daß sich die implantierten Isotope (nach der Ausheilung von Strahlenschäden) in Lücken des Strukturgefüges einbauen, die eine ausreichende Größe für diese Sonden aufweisen. Insbesondere in  $\text{SiO}_2$  ist die Einlagerung in solche Lücken zu erwarten (vergl.[ HUGE 97]). Trotz dieser weniger geeignet erscheinenden Methode zum Einbringen von PAC-Sonden in amorphe Festkörper, konnten die damit durchgeführten Messungen bereits zum Vergleich vom Umgebungen, bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Substanzen (vergl. Kap. V), herangezogen werden.

Neben dem Verfahren der Implantation gab es die Möglichkeit, PAC-Sonden innerhalb amorpher Festkörper durch das Verfahren der Reaktoraktivierung zu erzeugen. Dazu boten sich die mullitischen Systeme an, die im Teilbereich A6 bei der DLR in Köln hergestellt wurden. Bei diesem System wurde versucht, durch Dotierung mit metallischen Atomen die Eigenschaften der auf der Sol-Gel-Route hergestellten amorphen Mullitprecursoren zu verbessern. Als Dotierungsatome wurden dazu z.B. Titan und Eisen eingesetzt. Mit Hilfe solcher Dotierungsatome war man z.B. in der Lage die Umgebungsstruktur des Fe-Platzes mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie näher zu untersuchen. Das Dotierungsatom Titan bot sich hingegen für eventuelle PAC-Messungen mit der Sonde  $^{44}\text{Ti}$ ( $^{44}\text{Sc}$ ) an. Da dieses Isotop jedoch nur sehr begrenzt zur Verfügung stand und aufgrund diverser Schwierigkeiten bei der Probenherstellung (lange Halbwertszeit, Strahlenschutz, usw.) nicht direkt eingesetzt werden konnte, wurden in Zusammenarbeit mit Teilprojekt A6 hafniumdotierte Mullitpre-



cursorproben hergestellt und untersucht. Die Messungen sollten dabei als erster Test für spätere eventuelle Messungen mit der Sonde  $^{44}\text{Ti}(^{44}\text{Sc})$  dienen. Dazu wurde bei der Herstellung über das Sol-Gel-Verfahren natürliches Hf als Dotieratome in dem amorphen Precusormaterial eingebaut. Dahinter stand die Hoffnung, daß die Hf-Atome nahezu die gleichen Plätze wie die Titanatome in der amorphen Struktur des Mullitprecursors einnehmen sollten. (Ti und Hf stehen in der gleiche Hauptgruppe im PSE und sind somit elektrisch isovalent). Die auf diese Weise erzeugten Proben waren röntgenamorph und zeigten, analog zu anderen dotierten Mullitprecursoren, nach Tempern bei hohen Temperaturen (ca.  $1000^\circ\text{C}$ ), eine Phasenumwandlung zum Mullit. Durch die Bestrahlung mit thermischen Neutronen in einem Kernreaktor konnte dann aus einem Teil der vorhandenen  $^{180}\text{Hf}$  Dotieratome das PAC-Istop  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  erzeugt werden. Es wurden drei verschiedene solcher Precursoren in jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und untersucht (Kap. VII). Es zeigen sich deutliche Unterschiede im Verhalten dieser Proben in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Messungen lassen den Schluß zu, daß die Hf-Sonden in der amorphen Struktur keine Nahordnung detektieren. Auch nach der Phasenumwandlung zum Mullit gibt es keine Anhaltspunkte für eine einheitliche Umgebung der Hf-Sonden. Dies legt den Schluß nahe, daß die durch Beimischung geringer Mengen von Übergangsmetallen erzielten Eigenschaftsverbesserungen der Mullite auf die Anreicherung der Übergangsmetalle in Grenzflächen zurückzuführen sind.

Die meisten im Teilbereich A des SFB 408 hergestellten amorphen Festkörpersysteme stellten sich für das Meßverfahren der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation als weniger gut geeignet heraus. Auf der Suche nach besseren Systemen, bei deren die Untersuchungsmethode alle ihre Stärken im Bezug auf Strukturuntersuchungen unter Beweis stellen konnte, wurde die Gruppe der Zirkonium-Fluorid-Gläser als besonders geeignet angesehen. Die Gläser sind aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften bereits industriell bei der Herstellung von Lichtleitern in der Glasfaserindustrie im Einsatz und werden daher von vielen Forschungsgruppen [TAYL 98] intensiv untersucht. Diese Gläser fangen schon bei relativ niedrigen Temperaturen (ca.  $270^\circ\text{C}$ ) an zu kristallisieren. So können Phasenübergänge bereits bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Der Hauptvorteil dieses Systems liegt darin, daß bei seiner Herstellung natürliches Zirkon (Zr) verwendet wird. Dieses ist stets zu einem Teil mit Hafnium "verunreinigt", da diese beiden Elemente chemisch und physikalisch kaum zu trennen sind. Wichtig ist hierbei die Tatsache, das Hf und Zr die gleichen Plätze in Festkörpern einnehmen und man somit annehmen kann, daß in solchen Gläsern die Hf-Atome den Zr-Platz besetzen. Durch Reaktoraktivierung erhält man dann aus dem  $^{180}\text{Hf}$ -Isotop die PAC-Sonde  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  auf einem eindeutig definierten Zr-Platz. Die Schwierigkeit bei der Herstellung dieser Art von Proben ist dabei, sie in einem amorphen Zustand zu präparieren. Dies geschieht in der Regel durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze. Da im Teilbereich A solche Proben bisher nicht hergestellt werden konnten, gelang es über eine Kooperation mit einer argentinischen Arbeitsgruppe eine geringe Menge (ca. 200 mg) eines amorphen Zirconiumfluoridglases zu erhalten. (An dieser Stelle sei Herrn Martinez und Herrn Dejneca noch einmal für das zur Verfügung gestellte Probenmaterial gedankt). Ein Teil dieses Materials wurde für die Winkelkorrelationsmessungen im Reaktor in Geesthacht bestrahlt, der Rest wurde für parallel zu den PAC-Untersuchungen durchgeführte Röntgendiffraktometriemessungen benutzt. Dieses Probenmaterial erwies sich als ideal für die Strukturuntersuchung amorpher Systeme mit der Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation. Nach Tempern bei einer Temperatur von 534 K erkennt man mit dieser Methode bereits eindeutig das Einsetzen der Kristallisation, während die Probe weiterhin noch röntgenamorph ist. Die erste einsetzende Phase konnte als kristallähnliche Nahordnung in der röntgenamorphen Substanz interpretiert werden. Anhand des beobachteten EFG konnte dieser Zustand als  $\beta$ - $\text{ZrF}_4$  (8f) identifiziert und damit seine Struktur angegeben werden. Das zentrale Sondenatom ist bei dieser antiprismischen Anordnung von jeweils 8

Fluor-Atomen umgeben, wobei die Ebene die die oberen Fluoratome bilden, gegenüber der Ebenen der unteren Atome, um  $45^\circ$  bezüglich der z-Achse gedreht ist (Abb. VIII.10). Tempern der Proben bei höheren Temperaturen führen zu einem vollständigen Verschwinden dieser vorkristallinen Umgebung. Man kann daher annehmen, daß bereits in der amorphen Phase ein Teil der Sonden eine solche bzw. nur geringfügig veränderte, atomare Umgebungsstruktur aufwies. Diese Anordnung der Atome kann somit als Ansatz für ein Modell einer amorphen Umgebung im Zirkonfluoridglas genommen werden.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig gezeigt werden, daß die Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation mithelfen kann, ungeklärte Fragen zur Struktur amorpher Anordnungen im atomaren Bereich zu klären. Wenn geeignete Systeme vorliegen, ist man mit dieser Methode in der Lage aufgrund ihrer hohen Meßempfindlichkeit schon sehr frühzeitig Umwandlungsprozesse beobachtbar zu machen.

---

## Literaturverzeichnis

- AREN 80 A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow and R.M. Suter; Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments, Hyp. Int. 8, (1980), 191
- AßMA 85 M.Aßmann; Staatsexamensarbeit, Universität Bonn (1985)
- BALD 97 H.P. Baldus , M.Jansen; Zeitschrift für Angew.Chemie 109, (1997), 338
- BARR 93 N. P. Barradas, M.Rots, A.A. Melo, and J.C. Soares; Phys. Rev. B 47, (1993), 8763
- BORN 95 R. Born, M. Feike, C. Jaeger, H.W. Spiess; Zeitschrift für Naturforschung A. : Phys. Sci. 50 (2-3), (1995), 169
- BRAD 47 E.L. Brady, M. Deutsch; Phys.Rev. 72, (1947) , 870
- BUTZ 89 T. Butz; Hyp.Int. 52, (1989), 189
- CORR 92 J.G. Correia; Dissertation, Universität Lissabon, (1992)
- CZJZ 81 G. Czjzek, J. Fink, F.Götz, and H.Schmidt; Phys. Rev. B Vol. 23 (6), (1981), 2513
- DESS 98 T. Dessauvage; Beitrag zur Frühjahrstagung der DPG, (1998)
- DIET 42 A. Dietzel; Zeitschrift für Elektrochemie 9, (1942), 48
- DUER 98 A. Dürr; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1998)
- ELLI 92 S.R. Elliot; Physics of Amorphous Materials, 2. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York (1990)
- ELLI 94 S.R. Elliot; Physics of Amorphous Materials, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New York (1994)
- ELLI 94a R. Elliot; J. Non-Cryst. Solids 182, 1, (1994)
- EWAL 21 P. Ewald; Annalen der Physik, Series 4, Band 64, Leipzig, (1921), 253
- FEIC 69 F.D. Feijock and W.R. Johnson; Atomic susceptibilities and shielding factors, Phys. Rev. 187, (1969), 39
- FIRE 96 R.B. Firestone, V.S. Shirey; Table of the Isotopes, 8<sup>th</sup> Ed., Vol.1, (1996)

- FRAU 65 H. Frauenfelder, R.M. Steffen; in [SIEG 65], 997
- GERD 69 E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkle, J.Braunfurth; Proc. Roy. Soc., A311, (1969), 197
- GOLD 26 V.M. Goldschmidt; Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter Norske Videnskaps Akademi (Oslo), I. Math. Naturwiss. Kl., Nr. 8, (1926), 7
- HAMI 75 Ed. W.D. Hamilton; „The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy“, North-Holland Publ. Comp., New York, (1975)
- HANN 97 A. Hannemann, C. Oligschleger, J.C. Schön, M.Jansen; Beitrag zur DPG Tagung, Münster, (1997)
- HASE 92 B. Hasenbach; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1992)
- HOLL 95 A.F. Hollemann, E. Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin New York, (1995)
- HUGE 97 Ch. Hugenschmidt; Dissertation, Universität Bonn, (1997)
- JACK 75 J.D. Jackson, Classical Electrodynamics; John Wiley & Sons, Inc., New York, (1975)
- JOHN 73 P.G. Johnson, A.Bolson and C.M. Henderson; Nuclear Instruments and Methods 106, (1973) , 83
- KERN 94 R. Kerner; J. Non. Cryst. Solids 182, (1994), 9
- KNAU 91 H. Knauf; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1991)
- KNIC 94 W. Knichel; private Mitteilung an M. Wehner, (1994)
- KOHN99 S. Kohn; Dissertation, Universität Bonn, (1998)
- KROS 95 M. Kroschel; private Mitteilung, (1995)
- LAND98 V. Landsmann; Dissertation, Universität Bonn, (1998)
- LEBE 21 A.A. Lebedew; Arb. Staatl. Opt. Inst. Leningrad 2/10, 1, (1921)
- LEDE 73 C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman; Table of Isotopes, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1973)
- LIED 93 M. Lieder; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1993)
- LOEF 94 J. Löffelholz; Dissertation, Universität Bonn, (1994)
- LOHM 94 E. Lohmann, Th. Schaefer, M. Wehner, R. Vianden; Mat. Sci For. 143-147, (1994), 1155

- MADE 19 E. Madelung; Physikalische Zeitschrift 19, (1919), 524
- MART 83 J.A. Martínez, M.C. Caracoche, A.M. Rodríguez, P.C.Rivas and A.R. López García; Chemical Physics letters vol 102, Nr. 2, (1983), 277
- MARX 90 G. Marx; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1990)
- MARX 95 G. Marx; Dissertation, Universität Bonn, (1995)
- MÖLL 92 A. Möller; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1992)
- MÖLL 95 A. Möller; Dissertation, Universität Bonn, (1995)
- PÜTZ 82 U. Pütz; Dissertation, Universität Bonn (1982)
- RAO 82 M.V. Rao; Rapid Thermal and Integrated Processing, SPIE Vol. 108, (1991), 1595
- RIVA 86 P.C. Rivas, M.C. Caracoche, J.A.Martínez, M.T. Dova and A.R. López García; Hyp. Int. 30, (1986), 49
- RIVA 97 P.C. Rivas, J.A. Martínez, A.M. Rodríguez, A.R. López García and M. Dejneka, Hyp. Int. 110, (1997), 195
- RÖMP 95 Römpf Chemie Lexikon (Cd); Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, (1995)
- RYSS 78 H. Ryssel, I. Ruge; „Ionenimplantation“, Teubner, Stuttgart, (1978)
- SALM 82 H. Salmang, H. Scholze; Keramik Teil 1, 6. Auflage, Springer Verlag Berlin, (1982)
- SCHA 87 Th. Schäfer; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1987)
- SCHA 92 Th. Schäfer; Dissertation, Universität Bonn, (1992)
- SCHO 88 H. Scholze; Glas, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin,(1988)
- SCHU 94 M. Schulz-Rohjahn; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1993)
- SIEG 65 Ed. K. Siegbahn; „Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, (1965)
- STEF 75 R.M. Steffen, K. Alder; in [HAMI 75]
- STOO 59 S. Stookey; Glastechnik Ber. 32K, (1959), 1
- TAAK 99 C.Taake; Dissertation, Universität Hannover, (1999)
- TAYL 98 M.A. Taylor, J.A. Martínez, A.R. López García and M.Dejneka, J. Chemical Physics 88, (1998), 2893

- THIE 86 W.G. Thies, H. Appel, R. Heidinger and G.M. Then, Hyp. Int. 30, (1986), 153
- VIAN 83 R.Vianden; Hyp. Int. 15/16, (1983), 189
- VIAN 88 R. Vianden; „Impurity-Defect Interactions in metals“, NATO-ASI E144, Kluwer, Dordrecht, (1988), 239
- VIAN 93 R. Vianden, R. William, B. Seapy; Nucl. Instr. & Meth. B80/81, (1993), 644
- VOGE 92 W. Vogel; Glaschemie, 3.Auflage, Springer Verlag, Berlin, (1992)
- WANG 94 W. Wang, Y. Chen, T. Hu; J. Phys. Condens. Matter 6, (1994), 2159
- WARR 33 B.E. Warren; Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie, Petrologie, 86, (1933), 349
- WEHN 97 M. Wehner; Dissertation, Universität Bonn, (1997)
- WEST 89 A.West; Solid state Chemistry and it's applications, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, (1989)
- WETT 65 F.W. de Wette, G.E. Schacher; Phys. Rev. A 78, (1965), 137
- WILL 84 A. Willmeroth; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1984)
- WRED 82 U. Wrede; Diplomarbeit, Universität Bonn, (1982)
- YATE 65 M. J. L. Yates; finite solid angle corrections, Apendix 9 in [SIE 65], (1965)
- ZACH 32 W.J. Zachariasen; J. Amer. Cerm. Soc. 54, (1932), 3841
- ZIEG 85 J.F. Ziegler and J.P.Biersack; „The stopping and range of ions in solids“, Pergamon Press, New York, (1985)