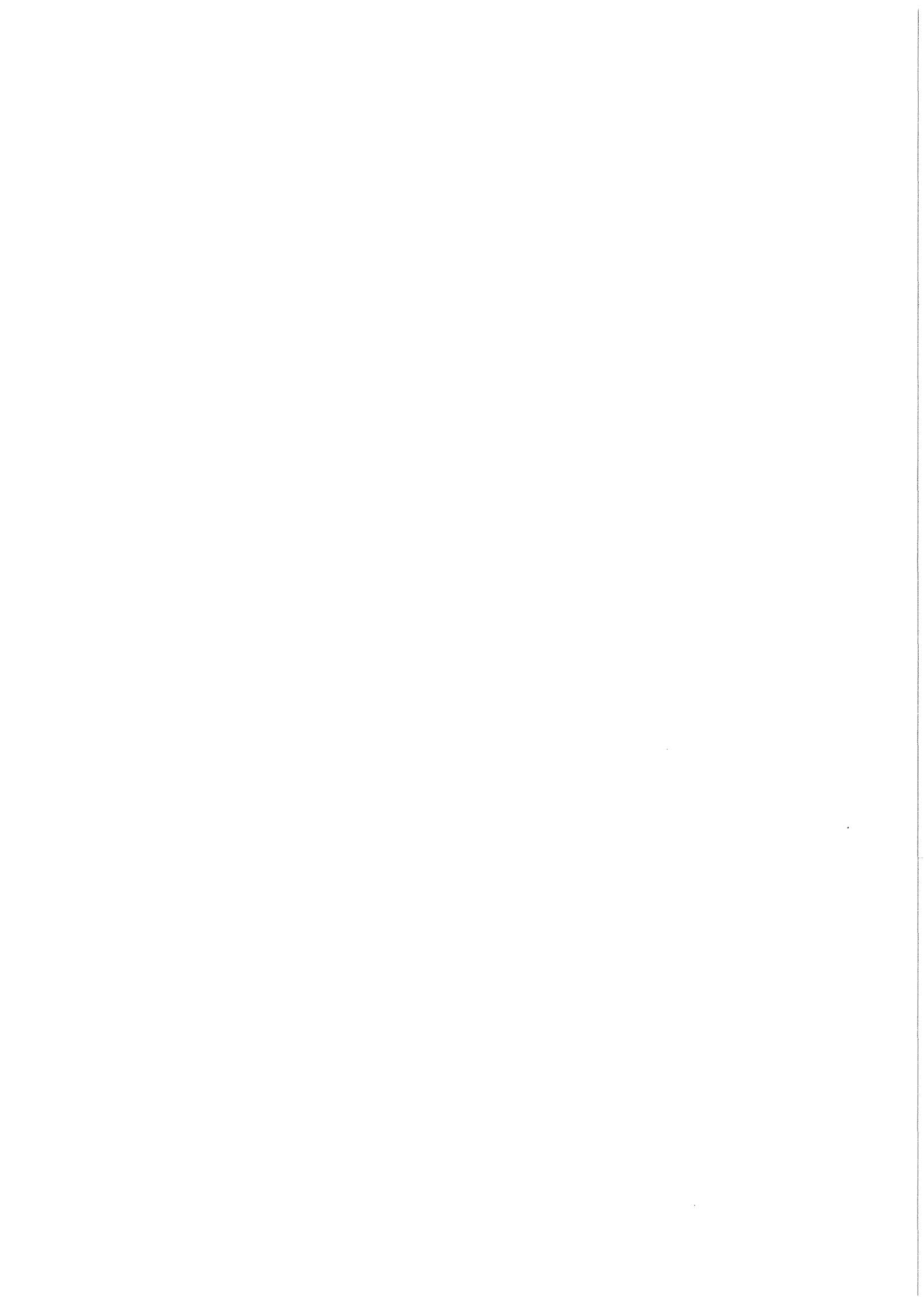


KfK 3723
März 1984

**Untersuchungen der
atomaren Struktur
von amorphen
Ytterbium-Legierungen
mit Mössbauerspektroskopie**

D. Weschenfelder
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3723

Untersuchungen der atomaren Struktur von amorphen
Ytterbium-Legierungen mit Mössbauerspektroskopie*

D. Weschenfelder

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen der atomaren Struktur von amorphen Ytterbium-Legierungen mit Mössbauerspektroskopie

Mit Hilfe einer neuentwickelten ^{174}Yb -Quelle wurden die amorphen Ytterbium-Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) mössbauerspektroskopisch untersucht.

Die Mössbauerspektroskopie liefert mittels der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten Informationen über die lokale Symmetrie der den Mössbauerkern umgebenden Ladungsverteilung.

Thermokraft- und Suszeptibilitätsmessungen zeigten, daß Ytterbium in den in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen zweiwertig vorliegt. Da bei Yb^{2+} alle elektronischen Schalen abgeschlossen sind, trägt die Elektronenhülle des Yb-Ions nicht zum Feldgradienten am Kern bei. Der am Kern des Yb-Ions wirkende Feldgradient wird ausschließlich von den Umgebungsladungen außerhalb des Ions erzeugt und spiegelt deshalb die strukturelle Anordnung der Nachbarionen um das Ytterbiumion wieder.

Der in dieser Arbeit verwendete Mössbauerkern ^{174}Yb liefert aufgrund seiner Kernparameter die maximal mögliche Information über die ihn umgebende Ladungsverteilung. Durch den Kernspin $I = 2$ im angeregten Zustand ist der ^{174}Yb -Kern sowohl sensitiv auf das Vorzeichen des Quadrupolaufspaltungsparameters V_{zz} als auch empfindlich auf Veränderungen des Asymmetrieparameters η . Im Gegensatz zu kristallinen Verbindungen erwartet man in amorphen Legierungen aufgrund der sich möglicherweise von Ionen zu Ionen ändernden Umgebungen, Verteilungen der Quadrupolaufspaltungsparameter (V_{zz}, η), so daß eine Sensitivität des Mössbauerkerns für beide Parameter nötig ist.

Die aus der Auswertung der gemessenen Mössbauerspektren für die amorphen Legierungen erhaltenen Verteilungen der Aufspaltungsparameter (V_{zz}, η) wurden mit der in dieser Arbeit vorgestellten Verteilungsfunktion für das statistische Kugelpackungsmodell verglichen.

Die amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) zeigten gute Übereinstimmung mit diesem Modell und können somit als dichtgepackte, statistisch aufgebaute Legierungen angesehen werden. Im Gegensatz dazu zeigte die amorphe Probe $\text{Yb}_{80}\text{Bi}_{20}$ deutliche Zeichen einer Nahordnung. Dies wurde auf die Tendenz von Wismut zur Bildung kovalenter Bindungen und damit verminderter räumlicher Freiheitsgrade um die Ytterbiumionen zurückgeführt.

Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses des Produktionsverfahrens auf die amorphe Struktur wurden die Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) sowohl durch Sputtern als auch durch Rollerquenching hergestellt. Die amorphen Proben beider Verfahren zeigten im Rahmen der Fehler gleiche Mössbauerspektren, ein Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Nahstruktur konnte nicht nachgewiesen werden.

ABSTRACT

Investigations of the atomic structure of amorphous ytterbium-alloys by Mössbauer spectroscopy

Atomic-scale structures of the amorphous alloys $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) have been investigated with a ^{174}Yb -Mössbauer source, which has been specifically developed for this application.

From the interaction between the nuclear quadrupole moment and the electric field gradient arising from the charges surrounding the nucleus, informations about the local symmetries and bond angles of these charges can be derived.

By thermopower - and susceptibility - measurements on the amorphous alloys, ytterbium was shown to be divalent with a filled 4f shell. Consequently, the electric field gradient acting on the Yb-nuclei is caused exclusively by the charges outside the Yb-ion itself. Therefore the quadrupole splitting is related directly to the local atomic structure surrounding the ^{174}Yb -nuclei.

In the present work we used the Mössbauer isotope ^{174}Yb . This nuclide is a good probe for studies of amorphous structures since the splitting of the excited level with spin $I = 2$ is highly sensitive both to the asymmetry parameter η and the sign of the quadrupole splitting parameter V_{zz} . Because in amorphous alloys distributions of the quadrupole splitting parameters (V_{zz}, η) are expected, sensitivities for changes of both parameters are required.

The distribution of the quadrupole splitting parameters V_{zz} and η obtained from the analysis of the Mössbauer spectra was compared with the theoretical function for a charge distribution corresponding to dense random packing (DRP) of ions.

The atomic structure deduced from the distribution of splitting parameters was consistent with the DRP-model in the amorphous alloys $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$). In contrast the Mössbauer spectrum of the amorphous alloy $\text{Yb}_{80}\text{Bi}_{20}$ showed clear evidence of short range order. This is presumably due to the tendency of bismuth to form covalent bondings.

To check the effect of the method of preparation on the atomic structure the amorphous alloys $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) were prepared both by roller-quenching and sputtering. The samples of both preparation techniques showed identical Mössbauer spectra within the experimental error; so no influence of preparation on the atomic-scale structure was found.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die Struktur amorpher Metalle	3
3. Der Mössbauereffekt als festkörper- spektroskopische Methode	9
3.1 Mössbauerspektroskopie	9
3.2 Die magnetische und elektrische Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung	10
3.2.1 Der Kern-Zeemaneffekt	10
3.2.2 Die elektrische Wechselwirkung	13
3.2.2.1 Die Isomerieverschiebung	13
3.2.2.2 Die Quadrupolwechselwirkung	14
3.3 Die elektrische Quadrupolwechselwirkung als Schlüssel für die atomare Nahordnung im Festkörper	17
3.3.1 Der Zusammenhang zwischen struktureller Koordination und EFG-Verteilung	17
3.3.2 Der amorphe Festkörper mit statistischer Anordnung der Atome: Eine analytische Näherung für $P(V_{zz}, \eta)$	21
3.3.3 Die Anwendbarkeit der statistischen Verteilungsfunktion berechnet mit Hilfe des Punktladungsmodells auf reale amorphe Legierungen	28
3.3.4 Die Wertigkeit von Ytterbium in den untersuchten amorphen Legierungen	30
3.3.5 Eine geeignete geometrische Darstellung der Verteilungsfunktion $P(V_{zz}, \eta)$	32
3.3.6 Eigenschaften eines für die Untersuchung von amorphen Festkörpern geeigneten Mössbauerkerns	35
4. Die Quellpräparation	39
4.1 Ein neues Mössbauerisotop für Festkörper- untersuchungen: ^{174}Yb	39
4.2 Die Herstellung der Mössbauerquelle	40
4.2.1 Der nukleare Teil	41
4.2.2 Der festkörperphysikalische Teil	44
5. Probenpräparation	48
5.1 Probenherstellung	48
5.2 Analyse und Charakterisierung	53

	Seite
5.2.1 Röntgenstrukturuntersuchungen	53
5.2.2 Chemische Analyse	55
5.2.3 Rasterelektronenspektroskopische Aufnahmen	57
5.2.4 Thermokraftmessungen	58
5.2.5 Suszeptibilitätsmessungen	61
5.2.6 Widerstandsmessungen zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur T_K	63
6. Experimentelle Ergebnisse	65
6.1 Instrumentierung	65
6.2 Die Wertigkeit von Ytterbium in den unter- suchten amorphen Legierungen	67
6.3 Die Isomerieverschiebung	72
6.4 Auswertung der Mössbauerspektren	75
7. Diskussion	92
8. Zusammenfassung	98
9. Anhang	100
10. Literaturverzeichnis	103

1. EINLEITUNG

Die Diskussion um die Nahstruktur von amorphen Metalllegierungen wird von zwei Modellen bestimmt. Ausgangspunkt ist bei beiden Modellen das statistische Zusammenwürfeln von elementaren Einheiten. Geht man von Einzelatomen als Grundeinheit aus und werden diese Atome, unabhängig von ihrer chemischen Zugehörigkeit zu einem der Legierungspartner, wie Kugeln statistisch in ihre räumliche Umgebung eingebaut, so spricht man vom Modell der statistischen dichtesten Kugelpackung (DRP). Alternativ dazu geht das Modell der chemischen (CSRO) bzw. strukturellen (SSRO) Nahordnung davon aus, daß auch im amorphen Festkörper in der Nahstruktur eine den kristallinen Verbindungen ähnliche Umgebung als elementare Einheit erhalten bleibt. Motiviert durch die erfolgreiche Untersuchung und Aufklärung von Strukturen bei kristallinen Verbindungen wird zur Untersuchung von amorphen Materialien die Röntgen-, Elektronen- und Neutronendiffraktion verstärkt eingesetzt. Jedoch schon die ersten mit beiden Modellen berechneten theoretischen Streuintensitäten zeigten, daß die experimentellen Beugungsdaten keines der beiden Modelle auszuschließen vermögen. Beide Modelle erzielen hinreichend gute Anpassungen an die Experimente. Dies liegt in der Tatsache begründet, daß Beugungsmessungen über alle Winkel im Festkörper mitteln und deshalb nur Informationen über interatomare Abstände liefern können.

Will man jedoch aus experimentellen Daten auch Informationen über Symmetrien und Winkel um ein Aufion im amorphen Festkörper erhalten, so muß man auf geeignete Meßmethoden, wie z.B. NMR und Mössbauerspektroskopie zurückgreifen. Die Aussagekraft dieser Methoden wurde erst kürzlich von P. Panissod et al. /1/ am Beispiel des amorphen Glases $\text{Ni}_{100-x}\text{B}_x$ eindrucksvoll demonstriert. Die Autoren konnten mit Hilfe der Hyperfeinaufspaltung von ^{11}B zeigen, daß diese amorphen Legierungen bei Konzentrationen, die kristallinen Verbindungen entsprechen, im wesentlichen die Nahstruktur dieser kristallinen Verbindungen besitzen, während sie bei Zwischenkonzentrationen eher einer DRP-Struktur gleichen.

Auch die Mössbauerspektroskopie ist bei geeigneter Wahl des Mössbauerkerns in der Lage, detaillierte Aussagen über die Nahstruktur zu machen. Dazu sind aber die beiden am meisten verwendeten Mössbauerkerne ^{57}Fe und ^{119}Sn wegen der Größe ihres Kernspins nicht geeignet. Sie können aufgrund ihrer Kernstruktur nicht die theoretisch mögliche, volle Information an den Experimentator weitergeben.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine zur Analyse von amorphen Festkörpern geeignete Mössbauerquelle herzustellen. Die sehr gute Eignung des in dieser Arbeit verwendeten Kerns ^{174}Yb wird aufgezeigt. Zunächst wird im zweiten Kapitel auf die Problematik der Strukturbestimmung amorpher Systeme eingegangen. Ausgehend von der eingeschränkten Aussagekraft der radialen Verteilungsfunktionen wird in Kapitel 3 auf dem Gebiet der Mössbauerspektroskopie ein neues Konzept zur Analyse des Zusammenhangs zwischen strukturellen Symmetrien und Quadrupolaufspaltungen in amorphen Festkörpern erarbeitet. Aus der sich dabei ergebenden charakteristischen Struktur dieser Verteilungsfunktionen folgt, daß nur wenige Mössbauerkerne zur strukturellen Analyse von amorphen Materialien geeignet sind. Die Entwicklung eines dieser Vertreter, des Mössbauerkerns ^{174}Yb , zu einer leistungsfähigen Quelle für die Festkörperspektroskopie wird im 4. Kapitel ausführlich beschrieben. Mit Hilfe dieser Quellen wird die atomare Struktur von amorphen Ytterbiumlegierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) untersucht. Dabei können neben einer direkten Struktur- aufklärung etwaige Einflüsse des Herstellungsverfahrens und Abhängigkeiten der Nahstruktur vom Legierungspartner bestimmt werden.

2. DIE STRUKTUR AMORPHER METALLE

Die konkrete Struktur eines Festkörpers hat wesentlichen Einfluß auf seine physikalischen Eigenschaften. Daher werden große Anstrengungen unternommen, um die Struktur amorpher Festkörper sowohl experimentell als auch theoretisch aufzuklären. Dabei hat sich die Forschung in den letzten Jahren fast ausschließlich auf die Untersuchung der chemischen und strukturellen Nahordnung in amorphen Festkörpern konzentriert. Diese Nahordnung bestimmt die meisten grundlegenden physikalischen Größen /2/.

Bei den Untersuchungen von amorphen Legierungen wurde in jüngerer Zeit festgestellt, daß die atomare Nahstruktur stark mit den verschiedenen Strukturen der kristallinen Verbindungen in den Phasendiagrammen der entsprechenden Legierungspartner korreliert ist. Aufgrund dieser Tatsache kann man die heute bekannten amorphen Metallegierungen in drei Gruppen einteilen /3/.

Die erste Gruppe beinhaltet die nun schon klassischen Übergangsmetall-Metalloid-Gläser. Beispiele hierfür sind Fe-B und Pd-Si /4/.

Die amorphen Legierungen aus einfachen Metallen (z.B. Mg-Zn, Cu-Mg, Ca-Al, Mg-Cu), die Legierungen aus einfachen Metallen und Übergangsmetallen (z.B. La-Al, La-Ga) und die Übergangsmetall-Seltene-Erd-Metall-Gläser (z.B. Gd-Co, Tb-Fe) bilden die zweite Gruppe. Ihre Phasendiagramme sind durch die Bildung von sehr stabilen AB_2 Lavesphasen oder eng verwandten Frank-Kasper-Phasen /5/ auf der B-Atom reichen Seite des Phasendiagramms charakterisiert. (Das B-Atom ist dabei das kleinere Atom). Amorphe Legierungen bilden sich dagegen bei Majoritätskonzentrationen des A-Atoms. (Das Gebiet der Glasbildung kann bei Seltenen-Erd-Übergangsmetall-Gläsern durch Hochgeschwindigkeitsabschrecktechniken auf das Gebiet der Lavesphasen ausgedehnt werden). Im Glasbildungsgebiet (meist um ein tiefes Eutektikum herum angesiedelt, s. Abb. 1) gibt es gewöhnlich keine oder nur relativ instabile Verbindungen. In den meisten Fällen sind ihre Kristallstrukturen so komplex, daß sie bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnten.

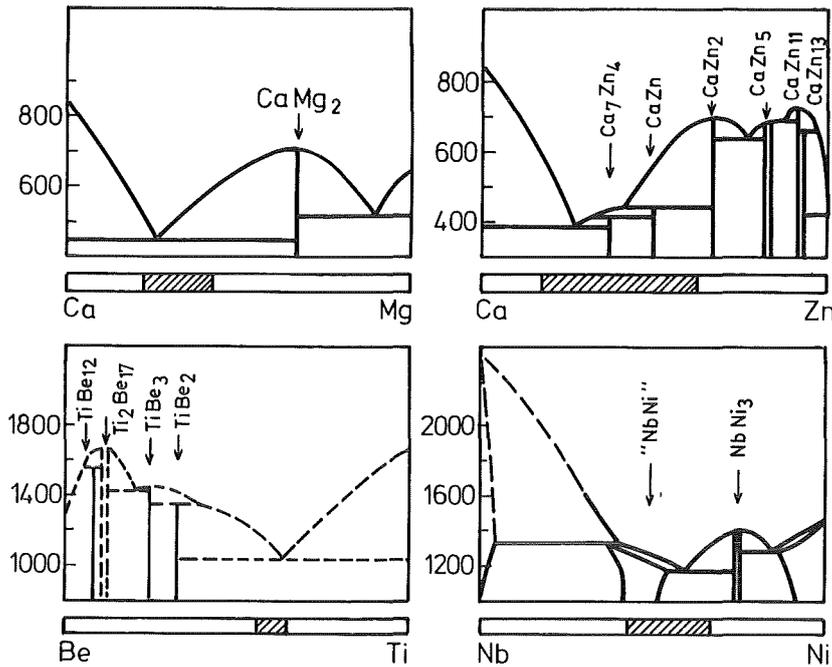


Abb. 1:
 Einige typische Phasendiagramme von Glasbildungssystemen. Der Glasbildungsbereich ist jeweils schraffiert eingezeichnet.

Gemeinsames Merkmal der stabilen Strukturen der kristallinen Verbindungen ist das Prinzip der dichtesten Packung und die Koordination in Form von bestimmten Typen von Polyedern (insbesondere Ikosaeder). Die dichte Packungsweise schon in den kristallinen Verbindungen - zumeist mit der Koordinationszahl 12 - mit jeweils zwei verschiedenen Metallen als Legierungspartner ist ein Indikator für mögliche lokale Motive in diesen amorphen Strukturen und macht diese Gruppe zu einem geeigneten Kandidaten für zweikomponentigen stochastischen Aufbau.

Die dritte Gruppe ist durch reine Übergangsmetallgläser (z.B. Nb-Ni, Cu-Zr) gegeben. Die Phasendiagramme dieser dritten Gruppe sind durch komplexe tetraedrisch dichtgepackte Frank-Kasper-Strukturen, wie z.B. die μ - und die σ -Phasen charakterisiert. Dabei kommen die Koordinationszahlen 12, 14 und 15 vor. Im Gegensatz zur

zweiten Gruppe überlappt das Glasbildungsgebiet mit dem ziemlich breiten Homogenitätsbereich der kristallinen Verbindungen. Während die kristallinen Phasen der zweiten Gruppe streng geordnet und durch ein atomares Radienverhältnis von $R_A/R_B \geq 1.15$ charakterisiert sind, zeigen die μ - und σ -Phasen die Tendenz zur Substitutionsunordnung mit einem Radienverhältnis $R_A/R_B \leq 1.15$. Die Bildung der μ - und σ -Phasen erfordert die Existenz einer wohldefinierten Stapelsequenz der Koordinationspolyeder über ziemlich große Distanzen ($\approx 30 \text{ \AA}$), diese Stapelsequenz kann leicht durch hohe Abkühlraten durcheinandergebracht werden. Darauf beruht ein kürzlich vorgeschlagenes Modell von Wang /6/, das auf der stochastischen Stapelung von typischen Koordinationspolyedern beruht.

Abb. 1 zeigt typische Phasendiagramme dieser drei Gruppen /7/.

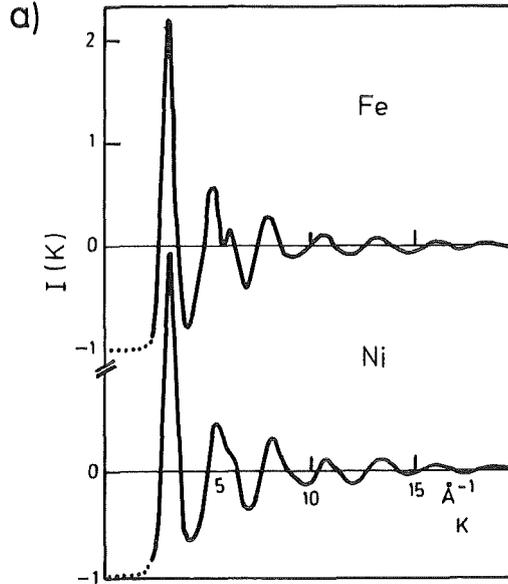
Versucht man die Struktur amorpher Systeme theoretisch auf der Grundlage von "first principles" zu beschreiben, so stößt man sofort auf erhebliche Schwierigkeiten. So fehlt bis heute ein systematischer Zugang zur theoretischen Beschreibung der Struktur thermodynamisch metastabiler Systeme. Amorphe Festkörper sind Systeme im Nichtgleichgewicht, deren metastabiler "Endzustand" infolge des starken Anwachsens der Relaxationszeiten einfriert. Die den Prozeß der Amorphisierung beschreibenden kinetischen Gleichungen mit den durch die Versuchsbedingungen vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen lassen sich zur Zeit noch nicht lösen. Daher ist man zur Einführung geeigneter Strukturmodelle gezwungen, die sich auf plausible physikalische Annahmen stützen.

Seit die verschiedenen Mikrokristallmodelle des amorphen Festkörpers als dem Experiment widersprechend verworfen /8/ und durch homogen amorphe Modelle ersetzt wurden, dient in den meisten Fällen die sehr enge Korrelation zwischen dem amorphen und dem flüssigen Zustand als Startpunkt für Modelle des amorphen Festkörpers.

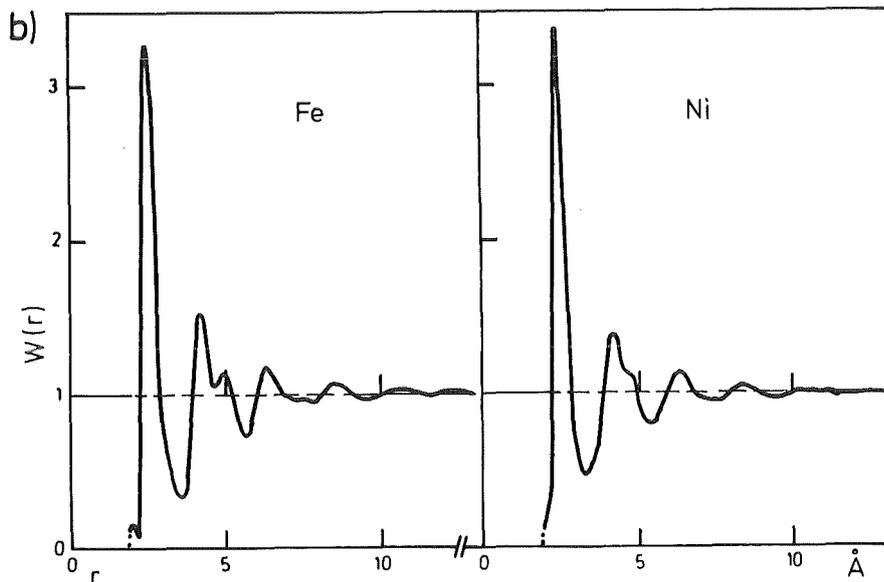
Experimentell erhält man direkte Informationen über die Struktur von amorphen Festkörpern aus Messungen mittels Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstreuung /2,3/. Geht man von der kohärenten Streuintensität $I_N(\vec{K}) = N |f(K)|^2 \int \rho_N(\vec{r}) e^{-\vec{K}\vec{r}} d^3r$ aus (Abb. 2a),

Abb. 2:

a) Mittels Elektronenbeugung gemessene Interferenzfunktionen für amorphes Eisen und Nickel.



b) Aus den Interferenzfunktionen in Abb. 2a berechnete Atomverteilungsfunktionen $W(r) = \rho(r)/\rho_0$.



so erhält man nach Fourier-Rücktransformation die radiale Verteilungsfunktion $4\pi\rho(r)r^2$. Sie ist ein Maß für die mittlere Teilchenzahl in der Kugelschale zwischen r und $r+dr$, wenn sich im Koordinatenursprung mit Gewißheit ein Atom befindet (Abb. 2b). Bei Verallgemeinerung auf eine amorphe Legierung, die sich aus n verschiedenen Atomsorten zusammensetzt, erhält man analog $1/2 n(n+1)$ Atomverteilungsfunktionen $\rho_{i,j}(\vec{r})$ ($i, j=1, 2, \dots, n$).

Ausgehend von den naheverwandten Modellen für die Struktur von Flüssigkeiten und einatomigen amorphen Metallen, die auf einer rein geometrischen stochastischen dichtesten Kugelpackung basieren /9/, können amorphe Festkörper, die aus zwei oder mehreren, mög-

licherweise auch chemisch verschiedenen Elementen bestehen, mit demselben Modell beschrieben werden. So hat Cargill /8/ die an $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ (einem Vertreter der Gruppe 1) gemessene Paarverteilungsfunktion $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ mit den Verteilungsfunktionen aus laborgebastelten /10/ und computergenerierten /11/ dichten Packungen aus harten Kugeln verglichen und kam - abgesehen von einigen Details - zu guten Übereinstimmungen. Die Anwendbarkeit von Modellen mit nur einem Kugelradius auf Legierungen wurde mit den großen Hohlräumen (Bernal'sche Löcher /9/) in der Struktur begründet, in denen sich die kleineren und weicheren Metalloid-Atome befinden sollen.

Auch Modelle mit zwei verschieden großen Atomsorten /12/ konnten die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht verbessern. Cargill und Kirkpatrick /13/ entwickelten ein Modell für amorphe Legierungen aus der oben erwähnten Gruppe 2. Sie gingen aber von der zu eingeschränkten Voraussetzung reiner Tetraederstapelfolgen aus, was ihren Ergebnissen eher mäßige Übereinstimmung mit den vorhandenen Experimenten einbrachte. Nach weiteren Verfeinerungen, die in den letzten Jahren eingeführt wurden (Relaxation der computergenerierten amorphen Atomcluster in einem geeigneten Paarpotential /14,15/), erlauben die Kugelpackungsmodelle jedoch insgesamt eine recht befriedigende Reproduktion der experimentellen Beugungsdaten.

Da bei diesen Modellen atomare Arrangements zufällig entstehen und nur an geometrische Einschränkungen wie z.B. das Verhältnis der atomaren Radien gebunden sind, können sie keine wirklich befriedigende Erklärung, z.B. für die Stabilität des Glaszustandes geben. Der Grund dafür ist, daß Packungsmodelle - basierend auf harten Kugeln - keine, und Modelle mit weichen Kugeln, die zwischenatomare Potentiale vom Lennard-Jones- oder Morse-Typ benutzen, nur sehr wenig Legierungschemie enthalten.

Geht man auf die chemischen Unterschiede der Legierungspartner etwas näher ein, so kann man ein Modell konstruieren, bei dem die lokale Struktur wohldefiniert und aufgrund der gleichbleibenden Legierungspartner nahezu identisch mit der Umgebung in entsprechenden kristallinen Verbindungen ist (chemische Nahordnung). Die Vorstellung der stochastischen dichtesten Packung kann auch beim zweiten Modell

aufrechterhalten werden, nur wären als Packungseinheiten größere, einheitlich strukturierte Atomverbände nötig.

Auch das zweite Modell liefert radiale Verteilungsfunktionen, die mit dem Experiment gut verträglich sind (z.B. das von Gaskell /16/ am System $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ entwickelte Modell der strukturellen Nahordnung für Vertreter der Gruppe 1).

Somit ist eine endgültige Entscheidung über die lokale Umgebung um ein Aufion im amorphen Festkörper mit Methoden, die radiale Dichteverteilungen liefern, nur schlecht möglich. Deshalb sind zusätzliche Messungen mit geeigneten lokalen Sonden im Festkörper nötig. Aussagen über die Oberfläche können mit Hilfe eines Feldionenmikroskops gemacht werden. Dabei gelingen sehr schöne Aufnahmen über die Unordnung im amorphen Zustand /17/. Ganzkörperinformationen werden durch Methoden wie den Mössbauereffekt und die NMR-Spektroskopie erhalten. Mit diesen Meßmethoden ist es möglich, vermittels der Quadrupolwechselwirkung des Kerns mit dem Feldgradienten der Umgebungsladungen, Informationen über die Winkelverteilung der nächsten Nachbarn um ein Aufion im amorphen Festkörper zu erhalten. Zusammen mit den gemessenen radialen Verteilungsfunktionen kann dann der Strukturaufbau weitestgehend aufgeklärt werden.

3. DER MÖSSBAUEREFFEKT ALS FESTKÖRPERSPEKTROSKOPISCHE METHODE

3.1 Mössbauerspektroskopie

Die Emission bzw. Absorption von γ -Quanten, deren Energieverteilung einer Lorentzlinie mit natürlicher Linienbreite ($\Gamma_{\text{nat}} \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ eV) entspricht

$$I(E) \propto \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.1)$$

durch Kerne in einem Festkörper (d.h. die rückstoßfreie Kernresonanzfluoreszenz von γ -Strahlung), stellt eine nukleare Meßmethode für Festkörpereigenschaften mit ungewöhnlich guter Auflösung dar ($\frac{\Gamma}{E_\gamma} \approx 10^{-12} - 10^{-13}$). Mit Hilfe des Mössbauereffekts lassen sich nicht nur kernphysikalische und kristalldynamische, sondern auch festkörperphysikalische und chemische Informationen gewinnen /18/.

Dabei können über die Veränderung der Energieniveaus von Sondenkernen Aussagen über die elektromagnetische Wechselwirkung dieser Kerne mit ihrer Umgebung gemacht werden. Die Veränderung der Energieniveaus durch die Hyperfeinwechselwirkung kann mit einem Resonanzexperiment gemessen werden. Dazu wird die Energie der von der Quelle emittierten γ -Quanten über den Dopplereffekt verstimmt und die Transmission dieser Quanten hinter dem Absorber als Funktion der Quellgeschwindigkeit gemessen (sog. Mössbauerspektrum). Um eine Energieschiebung der γ -Quanten im ΔE zu erreichen, muß die Quelle mit der Geschwindigkeit $v = \frac{c\Delta E}{E_\gamma}$ bewegt werden. Zur Beobachtung der Hyperfeinwechselwirkung beim Mössbauerkern ^{174}Yb werden Geschwindigkeiten von maximal 60 mm/sec benötigt. Stimmt die dopplerverschobene Energie der γ -Quanten von der Quelle (meist Einlinienquelle: siehe Kapitel 4) mit der Energie eines Übergangs zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand der Mössbauerkerne im Absorber überein, ist Resonanzabsorption möglich.

Aus der Position und Stärke der Absorptionslinien im Mössbauerspektrum können Aussagen über die elektrischen und magnetischen Felder am Kernort gewonnen werden.

3.2 Die magnetische und elektrische Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung

3.2.1 Der Kern-Zeemaneffekt

Die Hyperfeinwechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments $\vec{\mu}_{\text{Kern}}$ mit dem Magnetfeld am Kern \vec{B}_{HF} wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H_M = -\vec{\mu}_{\text{Kern}} \cdot \vec{B}_{\text{HF}} = -\mu_{\text{Kern}} \frac{I_z}{I} B_{\text{HF}} \quad , \quad (3.2)$$

wobei die z-Achse als Quantisierungsachse parallel zu \vec{B}_{HF} gewählt wurde. Da diese Wechselwirkung linear in I_z ist, wird wie beim Zeemaneffekt in der Elektronenhülle durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung die Entartung der Kernzustände vollständig aufgehoben. Zum Hyperfeinfeld B_{HF} am Kern trägt das lokale magnetische Moment der Elektronenhülle des Atoms bei durch:

- (a) den direkten Beitrag des Bahnmoments B_{orb}
- (b) die Core-Polarisation B_{CP} . Der Spinanteil des Moments polarisiert mittels inneratomaren Austauschs die inneren Schalen. Durch die Fermi-Kontaktwechselwirkung der s-Elektronen in der Hülle mit dem Kernmoment trägt diese Polarisation zum Hyperfeinfeld bei,
- (c) die Polarisation der Leitungselektronen $B_{e,\text{loc}}$: wie bei der RKKY-Wechselwirkung /19/ polarisiert das Moment die Leitungselektronen. Diese vermitteln eine indirekte Wechselwirkung mit dem Kernmoment.

Die Nachbarmomente wirken ebenfalls über

- (a) die Polarisation der Leitungselektronen $B_{e,\text{tr}}$, die auch als transferiertes Feld bezeichnet wird, und
- (b) das Dipolfeld B_{dip}

auf die Kernmomente.

$$B_{\text{HF}} = B_{\text{orb}} + B_{\text{CP}} + B_{e,\text{loc}} + B_{e,\text{tr}} + B_{\text{dip}} \quad (3.3)$$

Das Hyperfeinfeld am Eisen z.B. wird hauptsächlich durch die Polarisierung der 1s, 2s und 3s-Elektronen durch die 3d-Elektronen bestimmt (Core-Polarisation B_{CP}). Mit ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie wurde an metallischem Eisen der Wert des gesamten Hyperfeinfeldes bei Zimmertemperatur zu $B_{HF} = (-330 \pm 3)$ kOe bestimmt /20/.

Sehr bald nach der ersten Herstellung von amorphen Übergangsmetall-Metalloid-Legierungen (z.B. Fe-B, Fe-C) zeigten ^{57}Fe -Mössbauermessungen an diesen Materialien eine deutliche Verringerung der magnetischen Hyperfeinaufspaltung und eine Verbreiterung der Absorptionslinien gegenüber verwandten kristallinen Verbindungen. Dies ist auf ein kleineres mittleres Hyperfeinfeld \bar{B}_{HF} und eine Verteilung von Hyperfeinfeldern $P(B_{HF})$ in den amorphen Proben zurückzuführen (z.B. $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$: mittleres Hyperfeinfeld $\bar{B}_{HF} = -252$ kOe und Verteilungsbreite $\sigma_B = 31$ kOe bei $T = 300$ K /21/).

Durch die Interpretation der Form der auftretenden Verteilungsfunktionen wurde versucht, Aussagen über die atomare Nahstruktur dieser Übergangsmetall-Metalloid-Gläser zu erhalten.

Gonser et al. /22/ heben die Ähnlichkeit der Mössbauerspektren hervor, die bei allen amorphen Übergangsmetall-Metalloid-Legierungen unabhängig von der Natur des Übergangsmetalls und des Metalloids besteht. Dabei gehen die Autoren von einem Einfluß der Zahl der nächsten Eisennachbarn auf das Hyperfeinfeld am Eisenaufkern aus und zeigen durch Anpassen eines $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ -Spektrums mittels fünf Lorentzliniensextetts mit gleicher Linienbreite, daß die Intensitätsanteile der fünf Sextetts im Spektrum den Koordinationswahrscheinlichkeiten nächster Nachbarn im Bernalschen DRP-Modell entsprechen.

Vincze et al. /23/ gehen dagegen von einem quasi-kristallinen Modell aus und betonen den in kristallinen Verbindungen gefundenen starken Einfluß des Metalloidpartners auf das Hyperfeinfeld am Eisen. Sie heben hervor, daß die gemessenen Spektren durch wenige quasi-kristalline, leicht verzerrte Umgebungen erklärt werden können.

Da es viele verschiedene Beiträge zum Hyperfeinfeld am Eisenkern gibt (siehe Gl. 3.3) ist es bis jetzt völlig unverständlich, welcher dieser Beiträge dominiert und wie die verschiedenen Beiträge zum Hyperfeinfeld von sich ändernden Parametern (wie z.B. von variierenden Nachbarabständen oder verschieden großen Metalloidgehalten) abhängen. Deshalb kann mit Hilfe der Verteilungen des Hyperfeinfeldes in diesen metallischen Gläsern keine Aussage über die Nahstruktur gemacht werden.

3.2.2 Die elektrische Wechselwirkung

3.2.2.1 Die Isomerieverschiebung

Durch den Überlapp der Kernwellenfunktionen mit den Wellenfunktionen der s-Elektronen (Hüllen- und Leitungselektronen), die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung. Diese führt zu einer Verschiebung aller Kernniveaus. Sind die Kernradien von Grundzustand $\langle r_G^2 \rangle$ und angeregten Zustand $\langle r_A^2 \rangle$ verschieden, äußert sich das durch eine Verschiebung des gesamten Spektrums um

$$\delta_{IS} \propto (\langle r_A^2 \rangle - \langle r_G^2 \rangle) \cdot (\psi_{el,abs}^2(0) - \psi_{el,quell}^2(0)) \quad (3.4)$$

Aus dieser Isomerieverschiebung kann bei bekannten Radien $\langle r_G^2 \rangle$ und $\langle r_A^2 \rangle$ die Elektronendichte am Kernort im Absorber $\psi_{el,abs}^2$ relativ zur Elektronendichte am Kernort in der Quelle $\psi_{el,quell}^2$ bestimmt werden. In der s-Elektronendichte sind Informationen über die gesamte Elektronenhülle des zum Mössbauerkern gehörenden Atoms enthalten, da die Elektronen mit anderem Drehimpulscharakter durch Abschirmung die s-Elektronendichte verändern.

In amorphen Legierungen kann eine von Ion zu Ion verschiedene Umgebung zu einer Isomerieverschiebungsverteilung führen. Diese Verteilung ist von einer möglichen Verteilung, verursacht durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung bzw. Quadrupolwechselwirkung, nur schwer zu trennen und kann bei Vernachlässigung zu einer völlig falschen Interpretation der gemessenen Spektren führen (siehe Kap. 6).

3.2.2.2 Die Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung ist der nichtisotrope, kernspinorientierungsabhängige Teil der elektrostatischen Wechselwirkung eines Kerns mit der Ladungsverteilung seiner Umgebung. Die elektrostatische Wechselwirkung kann allgemein geschrieben werden als:

$$H = \int \rho_{\text{Kern}}(\vec{r}) V_{\text{Umgebung}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.5)$$

Entwickelt man das Potential der Umgebungsladungen in einer Taylorreihe um den Kern als Ursprung ($H = \sum_{i=1}^{\infty} H_i$) und berücksichtigt, daß aus Symmetriegründen Kerne keine elektrischen ($2^{2\ell-1}$)-Momente ($\ell=1,2,\dots$), d.h. speziell keine elektrischen Dipolmomente, besitzen, so ergibt sich als entscheidender Term dieser Wechselwirkung die Quadrupolwechselwirkung ($H_4 \approx 10^{-8} H_2$) zu /24,25/

$$H_2 = H_Q = \sum_m V_2^m Q_2^m \quad (3.6)$$

Die V_2^m sind dabei die Komponenten des irreduziblen elektrischen Feldgradiententensors (EFG-Tensor) und sind gegeben durch

$$V_2^m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n q_n r_n^{-3} \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_2^m(\theta_n, \phi_n) \quad (3.7)$$

Dabei geht die Summation über alle Ladungen q_n außerhalb des Kerns mit den Kugelkoordinaten (r_n, θ_n, ϕ_n) .

Die Y_2^m sind Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung

$$Y_2^0 = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2\theta_n - 1) \quad Y_2^{\pm 1} = \pm \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2} \sin\theta_n \cos\theta_n e^{\pm i\phi_n}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta_n e^{\pm 2i\phi_n} \quad (3.8)$$

Meist werden zur Vermeidung komplexer Größen die reellen Linearkombinationen U_m ($m = 0, \dots, 4$) der V_2^m als irreduzible Basis verwendet:

$$\begin{aligned}
 U_0 &= V_2^0, \quad U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (V_2^1 + V_2^{-1}), \quad U_2 = \frac{1}{i\sqrt{2}} (V_2^1 - V_2^{-1}), \quad U_3 = \frac{1}{i\sqrt{2}} (V_2^2 - V_2^{-2}) \\
 U_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (V_2^2 + V_2^{-2})
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Die Q_2^m sind die Komponenten des irreduziblen Kernquadrupolmomententensors:

$$\begin{aligned}
 Q_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2] \\
 Q_2^{\pm 1} &= \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z] \\
 Q_2^{\pm 2} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} [I_{\pm}]^2
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

Das Quadrupolmoment Q des Kerns ist definiert als Maß für die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelform:

$$eQ = \int \rho_{\text{Kern}}(r) (3z^2 - r^2) d^3r
 \tag{3.10a}$$

Q hat die Dimension einer Fläche und ist positiv bei zigarrenförmigen, negativ bei tellerförmigen Kernen.

Anstelle der V_2^m werden oft auch die Komponenten V_{ij} des kartesischen Feldgradiententensors benutzt. Diese sind gegeben durch:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n q_n \left(\frac{3x_n^i x_n^j - \delta_{ij} r_n^2}{r_n^5} \right)
 \tag{3.11}$$

Dabei sind die x_n^i die drei Komponenten von \vec{r}_n . Die V_2^m werden benutzt, wenn der EFG mittels atomarer Wellenfunktionen berechnet wird, die V_{ij} , wenn mit einem Punktladungsmodell gerechnet wird*.

Benutzt man die V_{ij} und $\sum_i V_{ii} = 0$ /26/, so ergibt sich H_Q zu:

*Allgemein sind die V_{ik} durch ein Integral über die Ladungsverteilung bestimmt:

$$V_{ik} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \rho_e(r) [3x_i x_k - \delta_{ik} r^2] / r^5
 \tag{3.11a}$$

wobei $\rho_e(r)$ die Ladungsverteilung ist, die das Potential $V(r)$ erzeugt. Im Falle eines Punktladungsmodells geht die Gl. 3.11a in Gl. 3.11 über.

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [(3I_z^2 - I^2)V_{zz} + 1/2(V_{xx} - V_{yy})(I_+^2 + I_-^2) + V_{xy}(I_x I_y + I_y I_x) + V_{xz}(I_x I_z + I_z I_x) + V_{yz}(I_y I_z + I_z I_y)] \quad (3.12)$$

Durch eine geeignete Rotation des Koordinatensystems (z.B. um die Eulerschen Winkel α, β, γ) kann der kartesische Feldgradiententensor auf Hauptachsen transformiert werden:

$$\hat{V}^D = \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{V}^D \hat{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.13)$$

Die Aufspaltung der Kernenergieniveaus hängt danach nur von zwei Parametern ab, die sich aus den 3 Komponenten des diagonalisierten Tensors $\hat{V}^D: V_{xx}, V_{yy}$ und V_{zz} und der Bedingung $\sum V_{ii} = 0$ herleiten. Sie ist aber von den Eulerschen Winkeln unabhängig:

$$H_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)] \quad (3.14)$$

mit $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. Durch die Konvention $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ /27/ gilt $0 \leq \eta \leq 1$.

3.3 Die elektrische Quadrupolwechselwirkung als Schlüssel für die atomare Nahordnung im Festkörper

3.3.1 Der Zusammenhang zwischen struktureller Koordination und EFG-Verteilung /28/

Die Verteilung der Ladungen in der Umgebung eines Aufkerns ist die Basis, von der bei der Berechnung von nuklearen Energieniveaus sowohl im kristallinen als auch im amorphen Festkörper ausgegangen werden muß. Eine bestimmte Umgebung um einen Kern (z.B. kubisch oder tetragonal) führt zu einem eindeutigen Wert für V_{zz} und η . Haben alle Kerne in einem Festkörper dieselbe Umgebung (z.B. in einer kristallinen Verbindung), so ist das erhaltene Mössbauerspektrum durch einen Wert für V_{zz} und η völlig bestimmt (Abb. 3). Ändert sich aber die Umgebung von Kern zu Kern, so entsteht eine Verteilung von Feldgradienten. Auch diese Verteilung ist wiederum charakteristisch für die Art der Umgebungsänderung.

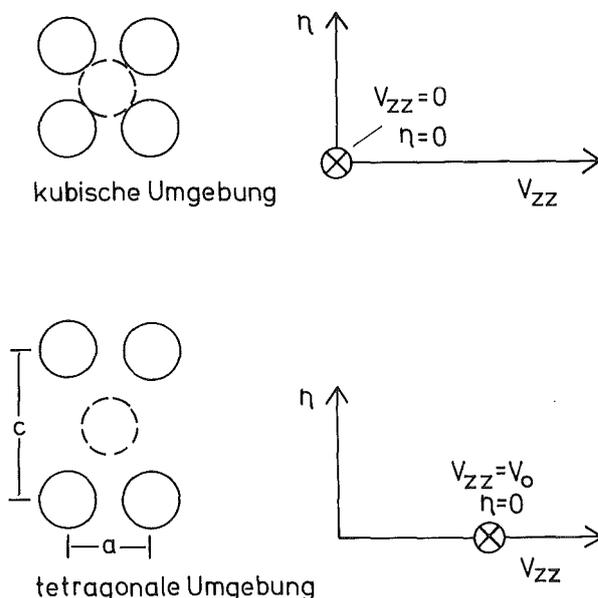


Abb. 3: In einer kristallinen Verbindung ist der Wert des Feldgradienten durch die Kristallstruktur eindeutig bestimmt. In den meisten Fällen treten im Kristall nur wenige nicht-äquivalente Symmetrien um die Aufionen auf.

Zur systematischen Analyse der auf die Mössbauerkerne im amorphen Festkörper wirkenden Feldgradienten geht man somit von der grundlegenden Verteilungsfunktion $P(\dots q_i \dots)$ der Ladungen q_n und ihrer Koordinaten (r_n, θ_n, ϕ_n) aus, welche die für den amorphen Festkörper maßgeblichen strukturellen Größen bestimmt. Zwischen dieser Verteilung und der physikalisch meßbaren Verteilungsfunktion $P(V_{ZZ}, \eta)$ der Eigenwerte des Hauptachsensors des elektrischen Feldgradienten liegen zwei Schritte.

Der erste Schritt besteht in der Herleitung der Verteilungsfunktion $P(\dots V_{ik} \dots)$ oder äquivalent $P(\dots U_m \dots)$ des nichtdiagonalisierten EFG-Tensors aus der Verteilung der strukturellen Parameter $(q_n, r_n, \theta_n, \phi_n)$ über Gl. (3.11). Dieser wesentliche Schritt ist in einer geschlossenen Form nicht für alle theoretisch möglichen Strukturen einheitlich durchzuführen. Es wird dazu jeweils ein zugrundeliegendes Modell benötigt. Im folgenden Abschnitt wird dieser Schritt für das DRP-Modell explizit ausgeführt.

Der zweite Schritt behandelt den Zusammenhang zwischen der kombinierten Verteilungsfunktion der Matrixelemente $P(\dots U_m \dots)$ und der Verteilungsfunktion der Eigenwerte $P(V_{ZZ}, \eta)$ dieser Matrix. Dieser Zusammenhang ist durch eine Formel von Porter und Rosenzweig /29/ aus der Theorie der statistischen Matrixen gegeben:

$$P(V_{ZZ}, \eta) = \int \left| \frac{\partial(U_0, U_1, U_2, U_3, U_4)}{\partial(V_{ZZ}, \eta, \alpha, \beta, \gamma)} \right| \cdot P(\dots U_m \dots) d\alpha d\beta d\gamma \quad (3.15)$$

Die Funktionaldeterminante $\left| \frac{\partial(U_0, U_1, U_2, U_3, U_4)}{\partial(V_{ZZ}, \eta, \alpha, \beta, \gamma)} \right|$ läßt sich durch Rücktransformation von $\overset{\leftrightarrow}{V}^D$ mittels $\overset{\leftrightarrow}{V}^D = \overset{\leftrightarrow}{R}^{-1} \overset{\leftrightarrow}{V}^R$ und dem expliziten Einsetzen der Eulerschen Transformationsmatrix gewinnen:

$$\left| \frac{\partial(U_0, U_1, U_2, U_3, U_4)}{\partial(V_{ZZ}, \eta, \alpha, \beta, \gamma)} \right| = 2 \sin \beta V_{ZZ}^4 \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \quad (3.16)$$

Somit ergibt sich:

$$P(V_{ZZ}, \eta) = 2 V_{ZZ}^4 \eta (1 - \frac{\eta^2}{9}) \int d\alpha \int d\beta \int d\gamma \sin\beta P(\dots U_m \dots) \quad (3.17)$$

Dieses Ergebnis hat einige bemerkenswerte Eigenschaften. Erstens hat die Verteilung ein "Loch" um $V_{ZZ} = 0$ mit Wahrscheinlichkeit $P = 0$ für $V_{ZZ} = 0$ und sehr kleinen Wahrscheinlichkeiten für kleine Werte von V_{ZZ} . Physikalisch ist das so zu verstehen, daß die Wahrscheinlichkeit für hochsymmetrische Konfigurationen verschwindend klein ist, außer wenn die Struktur sehr stark symmetrische Konfigurationen bevorzugt und dadurch $P(\dots U_m \dots)$ für $V_{ZZ} \rightarrow 0$ wie V_{ZZ}^{-4} divergiert.

Zweitens hat der Fall axialer Symmetrie $\eta = 0$ im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit $P = 0$.

Für einen isotropen amorphen Festkörper muß die Verteilungsfunktion $P(\dots U_m \dots)$ unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems sein. Daraus folgt, daß $P(\dots U_m \dots)$ nur von transformationsinvarianten Funktionen der Tensorkomponenten V_{ik} abhängt. Für symmetrische Tensoren zweiter Ordnung existieren drei voneinander unabhängige transformationsinvariante Größen: die Spur, die Summe der Quadrate der Tensorkomponenten und die Tensordeterminante /30/. Da die Spur des EFG-Tensors gleich null ist, verbleiben als Argumente für $P(\dots U_m \dots)$ noch zwei Größen:

$$S = \frac{2}{3} \sum_{i,k} V_{ik}^2 = \sum_m U_m^2 = V_{ZZ}^2 (1 + \frac{\eta^2}{3}) \quad (3.18a)$$

und

$$\begin{aligned} D=4\text{Det}(V_{ik}) &= U_0^3 + \frac{3}{2} U_0 (U_1^2 + U_2^2 - 2U_3^2 - 2U_4^2) \\ &\quad + \frac{3}{2} \sqrt{3} U_4 (U_1^2 - U_2^2) + 3\sqrt{3} U_1 U_2 U_3 \\ &= V_{ZZ}^3 (1 - \eta^2) \end{aligned} \quad (3.18b)$$

Die Transformation von der Verteilungsfunktion $P(\dots U_m \dots)$ zur (V_{zz}, η) -Darstellung (Gl. 3.17) wird somit wesentlich vereinfacht, da $P(\dots U_m \dots)$ nicht von den Eulerschen Winkeln (α, β, γ) abhängt. Die Integration in Gl. (3.17) ergibt einen konstanten Faktor, und Gl. (3.17) kann ersetzt werden durch:

$$P(V_{zz}, \eta) = 6V_{zz}^4 \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) F\left[V_{zz}^3 (1 - \eta^2), V_{zz}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\right] \quad (3.19)$$

Im folgenden wird für das Modell der statistischen Zufalls-
packung aus der Verteilung der Strukturparameter eine Ableitung
für die Funktion $F(D, S)$ gesucht.

3.3.2 Der amorphe Festkörper mit statistischer Anordnung der Atome: Eine analytische Näherung für $P(V_{zz}, \eta)$

Modelle für amorphe Festkörper mit struktureller Zufallspackung der Atome basieren meist auf Computerexperimenten (s. Kap. 2). Für die Computersimulationen wurde folgendes Arbeitsmodell für den amorphen Festkörper gewählt. Um ein Aufion, das den Sondenkern enthält, wurden Kugelschalen mit dem Radius r_s gelegt, auf denen die Ionen (Radius r_I) statistisch auf ihre Winkelpositionen gesetzt wurden. Einzige Bedingung für die Besetzungsfolge war, daß sich die Ionen dabei nicht durchdringen. Weiter wurde angenommen, daß keine Korrelationen zwischen den Verteilungen von Ladungen in verschiedenen Schalen bestehen. Die Resultate der analytischen Rechnungen wurde mit den Ergebnissen verglichen, die im Rahmen der obengenannten Definitionen des amorphen Festkörpers mit computererzeugten Zufallspackungen erzielt wurden.

Der erste Schritt stellt die Berechnung der Verteilung $P(\dots U_m \dots)$ dar, die sich durch eine konstante Anzahl N_I von Ionen der Ladung q in einer einzelnen Schale in großer Entfernung vom Aufion ($r_s \gg r_I$) ergibt. Das Verhältnis von $\frac{r_s}{r_I}$ wurde dabei so groß gewählt, daß selbst bei kleiner Packungsdichte der Ionen ihre Anzahl auf der Schale groß war.

Als Packungsdichteparameter wurde dabei ρ wie folgt definiert:

$$N_I = K \left(\frac{r_s}{r_I} \right)^2 \rho \quad , \quad (3.20)$$

wobei $\rho = 1$ totale Füllung der Schale bedeutet. Aus der Bedingung $\frac{r_s}{r_I} \gg 1$ folgt somit, daß selbst bei kleiner Packungsdichte $\rho \ll 1$ die Anzahl der Ionen N_I in der Schale groß ist. Je nach Definition der dichtesten Kugelpackung und je nach Radienverhältnis $\frac{r_s}{r_I}$ variiert der Faktor K zwischen 2 und 4. Für die dichteste Kugelpackung gleichgroßer, harter Kugeln in einer Ebene wird $K = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \approx 3.6$.

Ist die Packungsdichte der Ionen auf der Kugelschale klein, so können Effekte des ausgeschlossenen Volumens vernachlässigt werden und die Winkelkoordinaten $(\cos\theta_n, \phi_n)$ aller Ionen in der Schale können als unabhängige Zufallsvariablen angenommen werden. Wie die Variablen $(\cos\theta_n, \phi_n)$ zufällig verteilt sind, so sind dann auch die 5 irreduziblen Komponenten U_m , aus denen sich der nicht-diagonalisierte EFG-Tensor (V_{ik}) zusammensetzt, statistisch verteilt im Bereich $-\frac{q}{r_s^3} \leq U_m \leq \frac{q}{r_s^3}$. Weiterhin ist ihr Mittelwert $\bar{U}_m = 0$ und die Varianz $\sigma^2(U_m) = \frac{4q^2}{5r_s^6}$. Somit sind die Bedingungen zur Anwendung des sogenannten zentralen Grenzwerttheorems /31/ erfüllt und für hinreichend große N_I nähert sich die Verteilungsfunktion $P(U_m)$ mehr und mehr einer Gaußverteilung:

$$P(U_m) \cong \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \exp\{-U_m^2/2\sigma^2\} \quad (3.21)$$

und

$$\sigma^2(r_s, \rho) = N_I \sigma^2(U_m) = \frac{8\pi}{5\sqrt{3}} \frac{q^2 \rho}{r_s^4 r_I^2}$$

Die Resultate analytischer Rechnungen werden durch die Computerergebnisse eindrucksvoll bestätigt. Die Verteilungen der Größen U_m , die man aus Computersimulationen erhält, können für $r_s \geq 6r_I$ und $N_I \cong 30$ Ionen auf statistischen Winkelpositionen sehr gut durch Gaußfunktion beschrieben werden.

Aus den Computersimulationen geht weiter hervor, daß sich die Gaußfunktion als Beschreibung für die Verteilung der U_m auch dann noch für gut erweist, wenn man den Bereich großer Verdünnung ($\rho \ll 1$) verläßt und in ein Gebiet vordringt, in dem Durchdringungseffekte der Ionen untereinander eine Rolle zu spielen beginnen. Ausgehend von einer völlig gefüllten Schale ($\rho = 1$), bei der die Varianz $\sigma^2(r_s, \rho = 1) = 0$ ist, da für eine gleichmäßige Ladungsverteilung über die gesamte Schale alle $U_m = 0$ sind, kann man analog dem Füllen einer leeren Schale durch Herausnehmen von Ionen aus der vollen Schale Löcher produzieren, die sich in ihrem Verhalten als nahezu äquivalent zu den Ionen erweisen. Gl. 3.21 bleibt somit im gesamten Bereich der Schalenpackungs-

dichte ρ gültig ($0 \leq \rho \leq 1$); zur Berücksichtigung der Löcher muß in die Varianz ein Faktor $(1-\rho)^{1+\alpha}$ eingefügt werden:

$$\sigma^2 = \frac{8\pi}{5\sqrt{3}} \frac{q^2 \rho (1-\rho)^{1+\alpha}}{r_s^4 r_I^2} \quad (3.22)$$

mit $2 < \alpha < 3$ für $r_s \geq 6r_I$.

Da die Größen U_m unabhängige Zufallsvariablen sind, ergibt sich die kombinierte Verteilungsfunktion $P(\dots U_m \dots)$ als Produkt der Einzelverteilungen

$$P(\dots U_m \dots) = \prod_m P(U_m) = \frac{1}{(2\pi)^{5/2} \sigma^5} \exp(-\sum_m U_m^2 / 2\sigma^2) \quad (3.23a)$$

oder dazu äquivalent

$$F_O(D, S) = \frac{1}{(2\pi)^{5/2} \sigma^5} \exp(-S/2\sigma^2) \quad (3.23b)$$

Die einzige wesentliche Änderung der funktionalen Form der Verteilungsfunktionen, die aus Computersimulationen von Modellsystemen mit einer kleinen Anzahl von Ionen in der Schale erhalten wurden, gegenüber den Verteilungsfunktionen für mit vielen Ionen ($N \geq 30$) besetzte Schalen in großem Abstand zum Aufion, ist die Asymmetrie in Bezug auf das Vorzeichen von V_{zz} (Abb. 4).

Der physikalische Ursprung dieser Asymmetrie liegt in der räumlichen Anordnung dieser wenigen Ladungen in der Schale; diese Lage der Ladungen um das Aufion bestimmt nämlich den Wert (d.h. den Betrag und das Vorzeichen) von V_{zz} am Kern. Für einen metallischen Festkörper, wie wir ihn hier annehmen, haben wir positive Ionen vorausgesetzt. Der größte positive Wert von V_{zz} ($2N_I q r_s^{-3}$ für N_I -Ionen mit $r_I = 0$) ergibt sich, wenn alle diese Ionen auf einem Punkt der Schale oder auf zwei gegenüberliegenden Punkten auf dem Durchmesser liegen, während der größte negative Wert ($-N_I q r_s^{-3}$) erhalten wird, wenn die Ionen auf dem Äquator der Kugelschale in äquidistanten Abständen angeordnet sind. Abgesehen

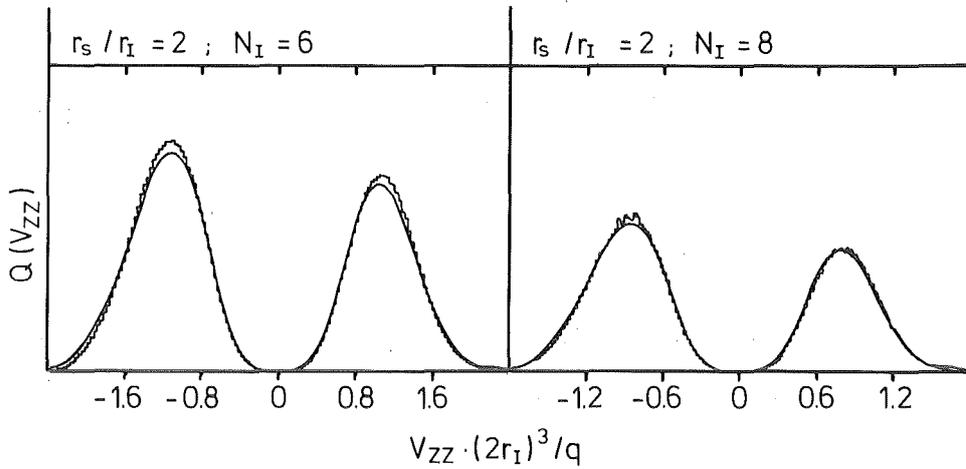


Abb. 4: Dargestellt ist die Verteilung $Q(V_{ZZ}) = \int_0^1 d\eta P(V_{ZZ}, \eta)$, die deutlich die Asymmetrie der Verteilungsfunktionen in Bezug auf V_{ZZ} für Schalen mit wenig Ionen zeigt.

von dem großen numerischen Unterschied zwischen maximalem positivem und negativem V_{ZZ} haben die beiden Konfigurationen komplett unterschiedlichen Charakter. Dies führt zu verschiedenen Wahrscheinlichkeitsdichten für Konfigurationen mit negativem bzw. positivem V_{ZZ} . Die verschiedenen Wahrscheinlichkeitsdichten werden schließlich noch durch Effekte ausgeschlossener Volumina modifiziert.

Werden die Verteilungsfunktionen durch die invarianten Größen D und S ausgedrückt (Gl. 3.18), so wird die Asymmetrie der Verteilungen in Bezug auf V_{ZZ} durch die Abhängigkeit von D bestimmt: das Vorzeichen von D ist dasselbe wie das von V_{ZZ} , während S eine gerade Funktion von V_{ZZ} ist.

In dieser Darstellung ist die Verteilungsfunktion $F_0(D, S) = \frac{1}{(2\pi)^{5/2} \sigma^5} \exp[-S/2\sigma^2]$ (Gl. 3.23b) für Schalen mit großer Entfernung vom Aufion ($r_s \gg r_I$) und $N_I \approx 30$ Ionen von D unabhängig und damit bezüglich V_{ZZ} eine gerade Funktion.

Zur Analyse der in Bezug auf V_{zz} asymmetrischen Verteilungsfunktion für Schalen, die nur wenige Ionen beinhalten, wurde von einer allgemeinen Verteilungsfunktion ausgegangen, die einen in D symmetrischen und einen asymmetrischen Anteil enthält:

$$F(D,S) = F_{\text{sym}}(D,S) + A(D,S) F_{\text{sym}}(D,S) \quad (3.24)$$

mit $F_{\text{sym}} = \alpha(S) + \beta(S)D^2 + \dots$ und $A(D,S) = \gamma(S)D + \delta(S)D^3 + \dots$. Aus Computersimulationen ergab sich, daß $F_{\text{sym}} = F_0$ eine gute Näherung ist. Die Funktion $A(D,S)$ ist somit ein direktes Maß für die Abweichung der Verteilung F von F_0 :

$$A(D,S) = \frac{F(D,S) - F(-D,S)}{F(D,S) + F(-D,S)} \quad (3.25)$$

Aus der Analyse von computergenerierten Verteilungsfunktionen ging weiter hervor, daß der Asymmetrieparameter $A(D,S)$ für $N_I \geq 6$ proportional zu D wird ($A(D,S) = a(S)D$). Außerdem zeigt $A(D,S)$ für Ionen in der ersten Koordinationsschale ($r_s = 2r_I$) keine Abhängigkeit von S ($a(S) = a = \text{const.}$).

Für Koordinationsschalen, die nahe am Aufion liegen und mit mindestens 6 Ionen besetzt sind, ergibt sich somit folgende Verteilungsfunktion:

$$F = F_0 + A(D) F_0 = F_0 (1 + A(D)) = F_0 (1+aD) = \frac{1}{(2\pi)^{5/2} \sigma^5} (1+aD) \exp \{-S/2\sigma^2\} \quad (3.26a)$$

Die dazu äquivalente Darstellung in V_{zz} und η lautet:

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{V_{zz}^4 \eta}{(2\pi)^{1/2} \sigma^5} \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \left[1 + \beta/\sigma^3 V_{zz}^3 (1-\eta^2)\right] \exp \left[-V_{zz}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)/2\sigma^2\right] \quad (3.26b)$$

Dabei ist β eine dimensionslose Zahl ($a = \frac{\beta}{3}$). Wird die Zahl der Ionen in der Schale kleiner als $N_I = 6\sigma$, so lassen sich die entsprechenden Verteilungsfunktionen nicht mehr durch Gl. 3.26 beschreiben. Das liegt hauptsächlich daran, daß für diese Verteilungsfunktionen $F_{\text{sym}} = F_0$ nicht mehr erfüllt ist /28/.

Die Werte für β , die man durch Least-Squares-Fits von Gl. 3.26 an die vom Computer generierten Verteilungen erhält, hängen sowohl vom Kugelschalenradius r_s als auch von der Dichte ρ ab.

Für einen Kugelradius $r_s = 2 r_I$, was der ersten Koordinationschale entspricht, ist $\beta = -0.02$ für alle Dichten $\rho \geq 0.4$.

Mit wachsendem r_s verkleinert sich $|\beta|$ sehr rasch und wie oben schon erwähnt, werden die Verteilungen ab $r_s \sim 6 r_I$ für $N_I \gtrsim 30$ Ionen sehr gut durch Gaußfunktionen angenähert, was $\beta = 0$ entspricht.

Aus den Ergebnissen für die Verteilungsfunktionen von Kugelschalen mit kleinen und großen Radien kann man die Verteilungsfunktion für den gesamten amorphen Festkörper zusammensetzen. Entsprechend unseres Arbeitsmodells für den amorphen Festkörper (s. Beginn Kap. 3.3.2), wonach keine Korrelationen zwischen den Verteilungsfunktionen verschiedener Schalen bestehen, erhält man die Verteilungsfunktion der gesamten Umgebung im amorphen Festkörper durch Faltung der einzelnen Verteilungsfunktionen der Schalen mit verschiedenem r_s /32/. Die Faltung wird mittels Fouriertransformation durchgeführt (siehe Anhang), wobei aufgrund des selbst für die erste Koordinationsschale kleinen absoluten Betrages von β vor der Rücktransformation Terme zweiter und höherer Ordnung in den β_s vernachlässigt werden.

Die resultierende Approximation für die EFG-Verteilung in einem amorphen Festkörper mit statistisch verteilten Ladungen hat somit dasselbe Aussehen wie die Verteilung einer einzelnen Schale:

$$P(V_{zz}, \eta) \cong \frac{V_{zz}^4 \eta}{(2\pi)^{1/2} \sigma^5} \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \left[1 + \beta V_{zz}^3 \left(1 - \eta^2\right) / \sigma^3\right] \cdot \exp \left[-V_{zz}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) / 2 \sigma^2\right] \quad (3.27)$$

mit $\sigma = \left(\sum_s \sigma_s^2\right)^{1/2}$ und $\beta = \sum_s (\beta_s \sigma_s^3) / \sigma^3$ s: Schalenindex

Die Gültigkeit dieser Approximation, d.h. speziell die Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in β vor der Fourier-rücktransformation, wurde durch Computersimulation mit amorphen Modellsystemen mit mehreren Schalen bestätigt.

Aufgrund der Computersimulation zeigte es sich, daß die Gesamtverteilungsfunktion aller Schalen hauptsächlich von der ersten Koordinationsschale dominiert wird, die mehr als 80% zum Endwert von σ und über 90% zu dem von β beiträgt.

In der Herleitung von $P(V_{zz}, \eta)$ wurde angenommen, daß alle Ionen die gleiche Ladung tragen. Dies gilt für ein reines amorphes Metall. Aber auch Legierungen können mit diesem Bild beschrieben werden, weil die Parameter U_m nur von Kombinationen von $\frac{q_n}{r_n^3}$ abhängen. So sind Variationen in q gleichwertig mit Variationen in r , was aufgrund der Computersimulation die Form der Verteilungsfunktion nicht ändert.

3.3.3 Die Anwendbarkeit der statistischen Verteilungsfunktionen berechnet mit Hilfe des Punktladungsmodells auf reale amorphe Legierungen

Die Berechnungen der Feldgradientenverteilungen wurden im Punktladungsmodell durchgeführt. Diese Näherung liefert oftmals quantitativ falsche Ergebnisse, speziell in metallischen Systemen, wo die Leitungselektronen stark zum Feldgradienten beitragen /33/.

Eine Strukturanalyse der in dieser Arbeit untersuchter Legierungen mit Hilfe der gemessenen Mössbauer-Spektren ist aber nur dann möglich, wenn die funktionale Form der Verteilungsfunktion, berechnet im Punktladungsmodell, auch bei Berücksichtigung der Leitungselektronen erhalten bleibt.

Die empirisch für eine Vielzahl von metallischen Systemen ermittelte Korrelation zwischen experimentell gemessenen Feldgradienten und Feldgradientenwerten berechnet nach dem Punktladungsmodell (die sog. Raghavan-Korrelation /34/) besagt, daß der Beitrag der Leitungselektronen zum Feldgradienten am Kern, aufgrund einer linearen Antwort der Leitungselektronen auf das Potential der Ionenrümpfe (= Punktladungen) in der Umgebung des Aufkerns, annähernd proportional zum Feldgradienten der Punktladungen ist:

$$V_{ZZ}^{\text{Kern}} = V_{ZZ}^{\text{Ion}}(1-\gamma_{\infty}) + V_{ZZ}^{\text{LE}} \quad (3.28a)$$

mit

$$V_{ZZ}^{\text{LE}} \cong -K V_{ZZ}^{\text{Ion}}(1-\gamma_{\infty}) \text{ gilt dann}$$

$$V_{ZZ}^{\text{Kern}} = V_{ZZ}^{\text{Ion}}(1-\gamma_{\infty}) (1-K) \quad K > 0 \quad (3.28b)$$

Dabei ist V_{ZZ}^{Kern} der gesamte am Kern wirkende Feldgradient, V_{ZZ}^{Ion} der Feldgradient hervorgerufen durch die Ionenrümpfe und V_{ZZ}^{LE} der Beitrag der Leitungselektronen. γ_{∞} ist der Sternheimer-Verstärkungsfaktor ($\gamma_{\infty} \cong -80$ für Seltene Erden).

Die Korrelation, die für alle Metallsysteme als gültig angenommen wurde, wurde kürzlich von Vianden /35/ aufgrund neuerer Messungen relativiert. Die Konstante K verliert dabei ihre Universalität, und die Korrelation gilt nur noch für chemisch verwandte Systeme (z.B. innerhalb der Edelmetallreihe).

In den in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen sitzen alle Ytterbiumaufionen inmitten desselben chemischen Systems, nämlich umgeben von weiteren Ytterbiumionen und Ionen des jeweiligen Legierungspartners. Die einzelnen Umgebungen um die Ytterbiumionen unterscheiden sich nur in den jeweiligen Konfigurationen (z.B. radiale Variationen, Änderungen von Winkeln zwischen Ionenpaaren, Anzahl der jeweiligen Legierungskomponente X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) in der ersten Nachbarschale) der nächsten Nachbarn zum Aufion. Deshalb ist die Annahme eines konstanten Wertes K für alle Ytterbiumionen in einer gegebenen Legierung gerechtfertigt, und die für die Analyse der Nahstruktur entscheidende funktionale Form der statistischen Verteilungsfunktion bleibt erhalten.

3.3.4 Die Wertigkeit von Ytterbium in den untersuchten amorphen Legierungen

Bei der vorausgegangenen Diskussion der verschiedenen Anteile zum Feldgradienten am Kern wurden die Beiträge der positiven Ionenrümpfe (Punktladungsmo­dell) und der Leitungselektronen diskutiert. Ein möglicher Beitrag zum Feldgradienten durch lokale Valenzelektronen wurde bis jetzt vernachlässigt.

Das Vorhandensein eines solchen Beitrags ist beim Seltenen-Erd-Element Ytterbium direkt mit seiner Wertigkeit verknüpft. Ytterbium kann in seinen Verbindungen sowohl als zweiwertiges (Yb^{2+}) als auch als dreiwertiges (Yb^{3+})-Ion vorliegen. Im Gegensatz zum Yb^{2+} (Elektronenstruktur $[\text{Xe}]4f^{14}$), dessen abgeschlossene 4f-Schale keinen Beitrag zum Feldgradienten am Kern liefert (abgesehen vom Beitrag zum Sternheimerfaktor γ_∞), gibt es beim Yb^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{13}$) einen Anteil der unabgeschlossenen 4f-Schale zum Feldgradienten am Kern:

$$V_{zz}^{4f} = -(1-R_Q) \langle J || \alpha || J \rangle \langle r^{-3} \rangle^{4f} \langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle \quad (3.29)$$

Geht man von den in der Literatur angegebenen Werten für $R_Q = 0.22 \pm 0.09$ /36/, $\langle r^{-3} \rangle^{4f} = 12,5 a_0^{-3}$ ($a_0 = 0.53 \text{ \AA}$) /37/ und $\langle J || \alpha || J \rangle = 0.032$ /38/ aus, so erhält man mit einem Kramers-Dublett $|J = 7/2, J_z = \pm 7/2\rangle$ als elektronischen Grundzustand des in den Festkörper eingebauten Ions bei $T = 0$ eine maximale Quadrupolaufspaltung am Kern - hervorgerufen durch die Elektronen der 4f-Schale - von:

$$\frac{1}{4} eQV_{zz} = (13.5 \pm 2.0) \text{ mm/sec} \quad (3.30)$$

Ist dieser Beitrag der 4f-Elektronen vorhanden, so dominiert er aufgrund seiner Größe über alle anderen Beiträge zum Feldgradienten am Kern.

Eine Analyse der Nahstruktur von amorphen Legierungen ist nur dann möglich, wenn der Feldgradient am Kern ausschließlich von Ladungsverteilungen außerhalb des Aufions erzeugt wird. Daher ist es unerläßlich, daß Ytterbium in den untersuchten Legierungen zweiwertig vorliegt.

3.3.5 Eine geeignete geometrische Darstellung der Verteilungsfunktion $P(V_{ZZ}, \eta)$

Bei der Analyse von experimentellen Ergebnissen wird die Größe der Quadrupolaufspaltung meist in dem Ebenenstreifen der beiden unabhängigen Aufspaltungsparameter V_{ZZ} und η dargestellt ($-\infty < V_{ZZ} < \infty$, $0 \leq \eta \leq 1$).

Die auf Pound /27/ zurückgehende Notation hat sich als sehr geeignet zur Charakterisierung von Quadrupolaufspaltungen in kristallinen Materialien erwiesen. Bei der Auswertung von Quadrupolwechselwirkungsverteilungen in amorphen Materialien ist jedoch die Stetigkeit des Parameterraums auf der Grenzlinie $\eta = 1$ sehr wichtig. Die konventionelle Darstellung im kartesischen (V_{ZZ}, η) -Koordinatensystem vermag den stetigen Übergang aller physikalischen Größen beim Durchgang durch die Linie $\eta = 1$ von negativen V_{ZZ} -Werten zu positiven V_{ZZ} -Werten nicht darzustellen. Vielmehr vermittelt sie den Eindruck, daß z.B. die Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen (Gl. 3.27) für verschiedenes Vorzeichen von V_{ZZ} in zwei getrennte Teile auseinanderfällt (Abb. 5).

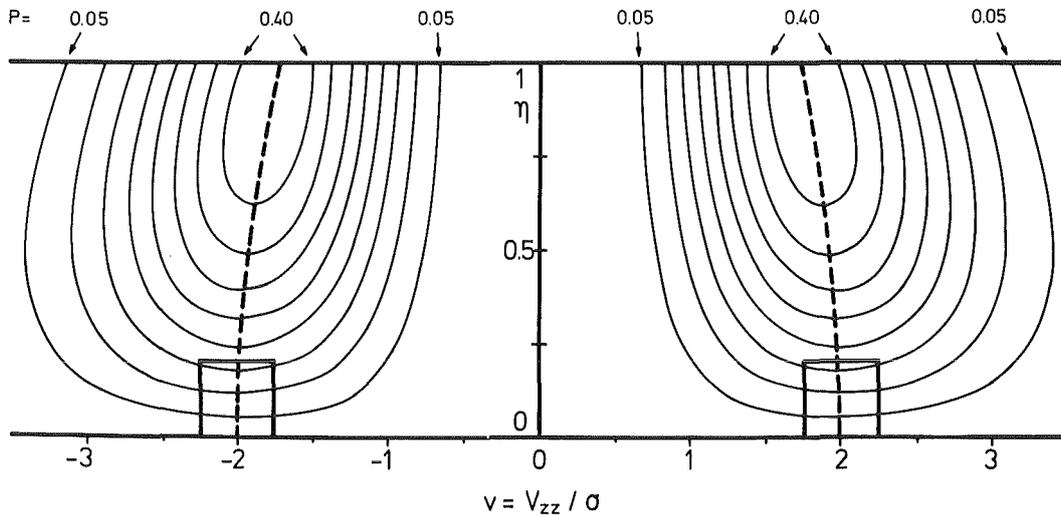


Abb. 5: Die Verteilungsfunktion $P(V_{ZZ}, \eta)$ (Gl. 3.27) für $B = 0$, dargestellt auf dem Ebenenstreifen ($-\infty < V_{ZZ} < \infty$, $0 \leq \eta \leq 1$).

Es ist deshalb eine Darstellung angebracht, welche den stetigen Übergang durch die Linie $\eta = 1$ darzustellen vermag /39/. Diese Darstellung beruht auf der grundsätzlichen Äquivalenz der drei Hauptachsenkomponenten des EFG-Tensors V_{xx}, V_{yy} und V_{zz} . Die Bedingung $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ selektiert aus dem dreidimensionalen Parameterraum die Ebene der möglichen Werte für die Komponenten V_{ii} heraus. Diese Ebene ist in sechs Sektoren aufgeteilt, in jedem Sektor ist eine der drei Komponenten dem Betrag nach die größte (und zwar einmal mit positivem und einmal mit negativem Vorzeichen) und wird deshalb aufgrund der Konvention $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ mit V_{zz} bezeichnet. Die sechs Sektoren sind durch Geraden getrennt, auf denen $V_{ii} = -V_{kk}$ ist (d.h. $\eta = 1$). Die gesamte physikalische Information ist somit in einem 60° -Sektor enthalten, der um eine Gerade mit $\eta = 1$ zentriert ist und von zwei Geraden mit $\eta = 0$ begrenzt wird. In diesem Sektor lassen sich die physikalischen Größen einfach durch Polarkoordinaten darstellen (Umrechnung siehe Tab. 1).

$V_{zz} < 0$	$V_{zz} > 0$
$V_{zz} = -\frac{1}{2} (\sqrt{3}x - y)$ $= -r \cos\left(\frac{1}{6}\pi + \phi\right)$	$V_{zz} = \frac{1}{2} (\sqrt{3}x + y)$ $= r \cos\left(\frac{1}{6}\pi - \phi\right)$
$\eta = \sqrt{3}(x + \sqrt{3}y) / (\sqrt{3}x - y)$ $= \sqrt{3} \tan\left(\frac{1}{6}\pi + \phi\right)$	$\eta = \sqrt{3}(x - \sqrt{3}y) / (\sqrt{3}x + y)$ $= \sqrt{3} \tan\left(\frac{1}{6}\pi - \phi\right)$

Tab. 1: Darstellung der Parameter V_{zz} und η im 60° -Sektor (Abb. 6) in kartesischen Koordinaten (x, y) und in Polarkoordinaten (r, ϕ) .

In Polarkoordinatenschreibweise stellen sich die Tensorinvarianten S und D (Gl. 3.18) und die Verteilungsfunktion $P(r, \phi)$ für statistisch verteilte Ladungen besonders einfach dar:

$$\begin{aligned}
 S &= r^2 \\
 D &= r^3 \sin 3\phi \\
 P(r, \phi) &= \frac{r^4 \cos 3\phi}{(2\pi)^{1/2} \sigma^5} \exp\left[-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right] \left[1 + \beta \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \sin 3\phi\right] \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

Die Verteilungsfunktion $P(r, \phi)$ für $\beta = 0$ ist in Abb. 6 im 60° -Sektor dargestellt.

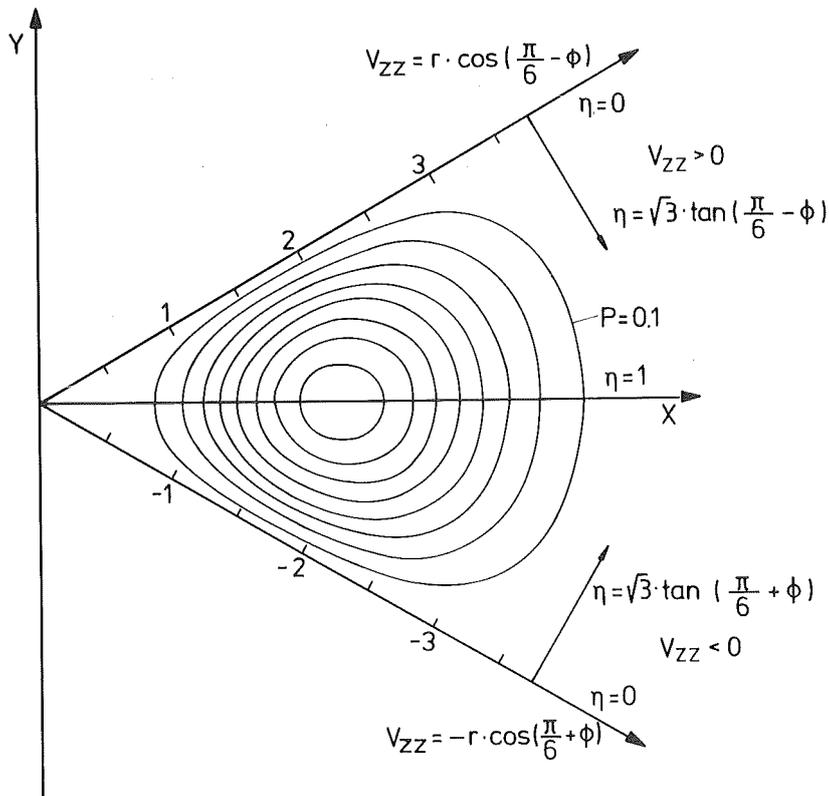


Abb. 6: Die Verteilungsfunktion $P(r, \phi)$ für $\beta = 0$, dargestellt im 60° -Sektor.

3.3.6 Eigenschaften eines für die Untersuchung von amorphen Festkörpern geeigneten Mössbauerkerns

Die funktionale Form der Feldgradientenverteilungsfunktion für einen amorphen Festkörper mit statistischer Anordnung der Atome (Gl. 3.27), dargestellt in der (V_{zz}, η) -Parameterenebene (Abb. 5 und 6), weist direkt auf die benötigten Eigenschaften einer für die Untersuchung von amorphen Systemen mittels der Quadrupolwechselwirkung geeigneten Meßmethode hin.

Im Gegensatz zum Modell der quasikristallinen Umgebung im amorphen Festkörper, bei dem man von einigen wenigen diskreten (V_{zz}, η) -Wertepaaren meist eines Vorzeichens von V_{zz} ausgeht (entsprechend einer oder mehrerer quasikristalliner Umgebungen), zeigt die Verteilungsfunktion eines statistisch aufgebauten amorphen Systems für beide Vorzeichen von V_{zz} nicht zu vernachlässigende Wahrscheinlichkeiten. Deshalb ist es für eine geeignete Meßmethode erforderlich, daß sie sensitiv auf das Vorzeichen von V_{zz} ist.

Bei der Abhängigkeit der statistischen Verteilungsfunktion von η sind die Wahrscheinlichkeiten auf den gesamten Wertebereich von η verteilt (mit Ausnahme von $\eta = 0$). Somit muß bei der geeigneten Meßmethode auch eine Empfindlichkeit gegenüber η vorhanden sein. Wird zur Untersuchung der amorphen Materialien der Mössbauereffekt verwendet, so müssen zum Erhalt der maximal möglichen Information aus den Mössbauerspektren Kerne mit geeigneten nuklearen Parametern verwendet werden.

Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung H_Q (Gl. 3.14) läßt erst für $I \geq 2$ eine getrennte Berechnung von V_{zz} und η aus den Aufspaltungen der entsprechenden Kernniveaus zu. Für $I = 0$ und $I = 1/2$ ist das Quadrupolmoment $Q = 0$, d.h. es gibt keine Quadrupolaufspaltung. Ein Kernniveau mit $I = 3/2$ spaltet - äquidistant zum nichtaufgespaltenen Niveau - in zwei zweifachentartete Niveaus auf (Abb. 7a). Aus den zwei Mössbauerübergängen, die zwischen einem Zustand mit $I = 3/2$ und einem nichtaufgespalte-

nen Niveau erfolgen, kann somit nur ein in V_{zz} und η kombinierter Aufspaltungsparameter $\Delta = \frac{|eQV_{zz}|}{2} [1 + \frac{\eta^2}{3}]^{1/2}$ bestimmt werden. Dieser Aufspaltungsparameter ist von $|V_{zz}|$ abhängig, das Vorzeichen von V_{zz} läßt sich nicht bestimmen. Außerdem zeigt er eine nur schwache Abhängigkeit von η ($\eta = 0$: $(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2} = 1$, $\eta = 1$: $(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2} = 1.15$). Schließlich sind Änderungen von Δ aufgrund von Änderungen von V_{zz} bzw. η nicht voneinander trennbar.

Aus diesem Grund sind die in der Mössbauerspektroskopie am häufigsten benutzten Kerne ^{57}Fe und ^{119}Sn ($I_a = 3/2$, $I_g = 1/2$) für die Untersuchung amorpher Festkörper nicht geeignet.

Eine weitere wesentliche Voraussetzung für einen geeigneten Kern ist ein genügend großes Verhältnis zwischen Aufspaltung und Linienbreite. Dies ist bei gegebener Linienbreite gleichbedeutend mit einem genügend großen Quadrupolmoment für den Zustand mit $I \geq 2$. Ist dies nicht der Fall, so schrumpft die Aufspaltung so stark zusammen, daß keine eindeutige Aussage über V_{zz} und η mehr möglich ist.

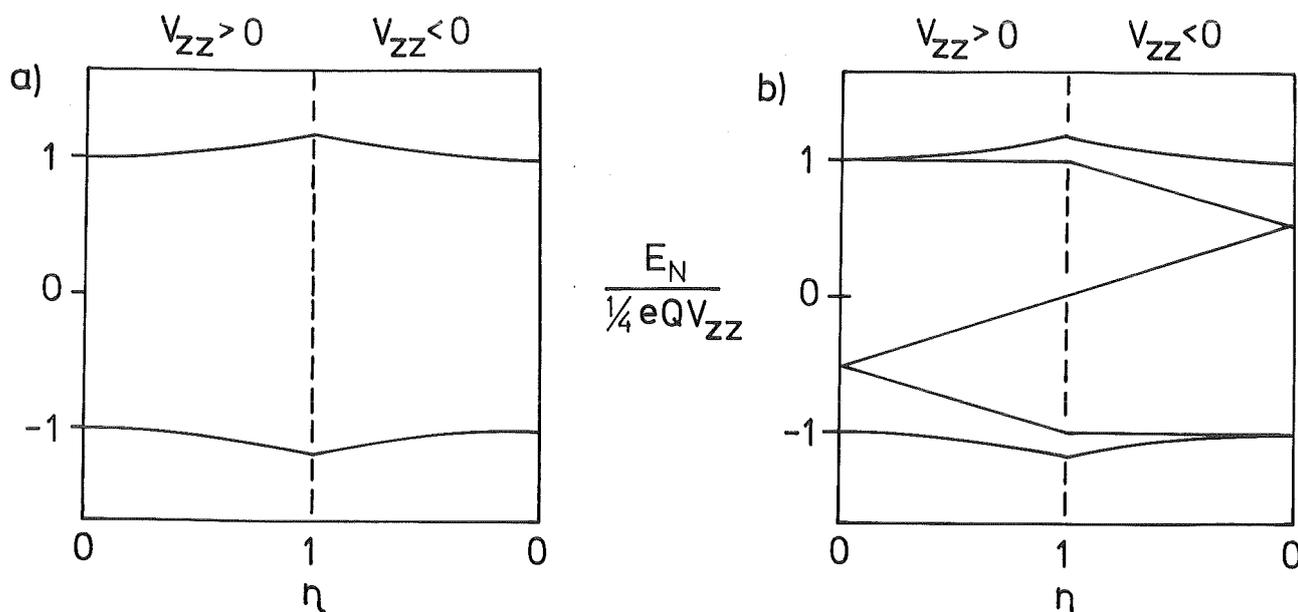


Abb. 7: Die Aufspaltung von Kernenergieniveaus aufgrund der Quadrupolwechselwirkung, aufgetragen als Funktion des Asymmetrieparameters η für $V_{zz} > 0$ bzw. $V_{zz} < 0$:

a) für einen Zustand mit $I = 3/2$ (z.B. ^{57}Fe , ^{119}Sn)

b) für einen Zustand mit $I = 2$ (z.B. ^{174}Yb).

Diese Voraussetzung ist z.B. beim Mössbauerkern ^{155}Gd nicht erfüllt. Ausgehend von der Größe des Kernspins wäre dieser Kern mit $I_a = 5/2$ und $I_g = 3/2$ ein geeigneter Kandidat für die Untersuchung von amorphen Materialien. Leider ist das Quadrupolmoment im sensitiven Zustand $I_a = 5/2$ mit $Q = (0.14 \pm 0.02) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ so klein, daß die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustandes meist unaufgelöst bleibt. Deshalb muß man den Kern ^{155}Gd in die Reihe der ungeeigneten Kerne einreihen.

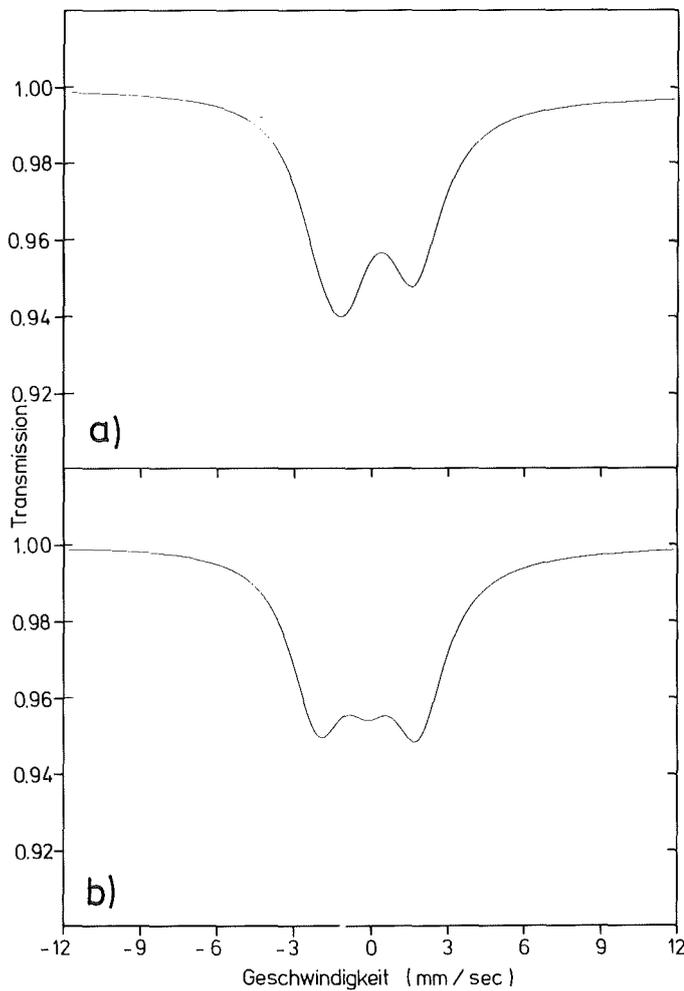


Abb. 8: Sensitivität des Mössbauerübergangs von ^{174}Yb gegenüber Änderungen von η : a) $\eta = 0$, b) $\eta = 1$. Größe der mittleren Aufspaltung: $1/4 eQV_{ZZ} = 1.8 \text{ mm/sec}$.

Für den in dieser Arbeit verwendeten Mössbauerkern ^{174}Yb ist in Abb. 7b die Aufspaltung des angeregten Zustandes mit $I_a = 2$ dargestellt. Aus der Lage der fünf möglichen Mössbauerübergänge (E2-Strahlung) zwischen dem Grundzustand ($I_g = 0$) und dem angeregten Zustand können V_{zz} (mit Vorzeichen) und η eindeutig und unabhängig voneinander berechnet werden. Abb. 8 zeigt die Sensitivität des Übergangs gegenüber Veränderungen von η .

Die Sensitivität von ^{174}Yb gegenüber dem Vorzeichen von V_{zz} stellt dabei einen großen Vorteil gegenüber den NMR-Messungen von Panissod et al. /1/ mit $^{11}\text{B}(I = 3/2)$ dar, aus deren Ergebnissen das Vorzeichen von V_{zz} nicht bestimmt werden kann.

4. DIE QUELLPRÄPARATION

4.1 Ein neues Mössbauerisotop für Festkörperuntersuchungen: ^{174}Yb

Es gibt ein paar wenige Kerne, die sehr gut geeignet für Mössbauer-Studien an amorphen Materialien sind (z.B. ^{67}Zn , ^{73}Ge , ^{121}Sb , ^{129}I , ^{157}Gd , ^{174}Yb , ^{181}Ta und ^{237}Np , s. Erläuterung am Ende von Kap. 3), aber das präparative Arbeiten mit den meisten dieser Nuklide beinhaltet große experimentelle Schwierigkeiten, die nicht sehr einfach zu überwinden sind.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine für festkörperspektroskopische Untersuchungen brauchbare ^{174}Yb -Quelle herzustellen. Bis jetzt wurde Yb-Mössbauerspektroskopie hauptsächlich mit dem 84 keV-Übergang von ^{170}Yb durchgeführt, da starke Quellen sehr einfach durch Neutroneneinfang produziert werden können /40/. Ein großer Nachteil von ^{170}Yb ist aber die geringe natürliche Isotopenhäufigkeit von nur 3%. Deshalb ist ^{174}Yb , mit einer natürlichen Isotopenhäufigkeit von 32% eine sehr attraktive Alternative. Außerdem sind die meisten Kernparameter von ^{174}Yb etwas besser als die von ^{170}Yb (Tab. 2). Die niedrigere γ -Energie erhöht den f-Faktor, abhängig von der Debye-Temperatur, bis zu einem Faktor 2, die Auflösung der Quadrupol- und der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung wird durch die längere Lebensdauer des angeregten Zustandes verbessert. Außerdem gibt es weniger nichtresonanten Untergrund im γ -Spektrum, da das Mutterisotop ^{174}Lu über Elektroneneinfang zerfällt und dabei keine Bremsstrahlung emittiert wird. Schließlich ist die Halbwertszeit einer ^{174}Yb -Quelle mit 3.3 Jahren wesentlich größer als die einer ^{170}Yb -Quelle.

Der Mössbauereffekt an ^{174}Yb wurde zuerst in Coulombanregungsexperimenten /41/ und mit Quellen, die durch die photonukleare Reaktion $^{175}\text{Lu}(\gamma, n)^{174}\text{Lu}$ /42/ erhalten wurden, beobachtet. Alle diese Versuche dienten kernphysikalischen Messungen. Mit ihnen konnten jedoch keine praktikablen Quellen für Festkörperuntersuchungen hergestellt werden.

	^{170}Yb	^{174}Yb
Isotopenhäufigkeit	3%	32%
Produktion der Mutterisotops	$^{169}\text{Tm}(n, \gamma) ^{170}\text{Tm}$	$^{176}\text{Yb}(p, 3n) ^{174}\text{Lu}$
$T_{1/2}$ des Mutterisotops	129 d	3.3 y
Zerfall des Mutterisotops	$^{170}\text{Tm} \xrightarrow{\beta^-} ^{170}\text{Yb}$	$^{174}\text{Lu} \xrightarrow{\text{EC}} ^{174}\text{Yb}$
γ -Energie des Mössbauerübergangs	84.3 keV	76.5 keV
Konversionskoeffizient α_T	8	9.4
$t_{1/2}$ des Mössbauerniveaus	1.6 ns	1.76 ns
Spins und Parität des angeregten bzw. Grundzustands	2+, 0+	2+, 0+
Kern-Quadrupolmoment	-2.11 barn	-2.14 barn
magnetisches Kernmoment	0.669 μ_n	0.672 μ_n

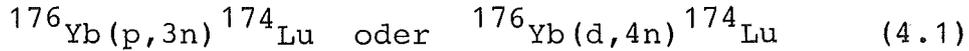
Tab. 2: Vergleich der Kernparameter für die Mössbauerisotope ^{170}Yb und ^{174}Yb .

4.2 Die Herstellung der Mössbauerquelle

Für die Präparation von guten Mössbauerquellen sind zwei Teilaspekte wichtig: Erstens der nukleare Teil, der die Produktion des Mutternuklides und dessen Zerfall betrifft und zweitens der festkörperphysikalische Teil, der entscheidend für die Qualität der von der Quelle ausgesandten Mössbauerlinie ist.

4.2.1 Der nukleare Teil

Das Mutternuklid ^{174}Lu wird im Zyklotron mit den Reaktionen



hergestellt. Die maximalen Wirkungsquerschnitte von ca. 1 barn werden mit Energien von $E_p = (26 \pm 3) \text{ MeV}$ oder $E_d = (31 \pm 3) \text{ MeV}$ /43/ erreicht (Abb. 9). Der Grundzustand von ^{174}Lu zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3,3 Jahren in ^{174}Yb , dabei passieren mehr als 50% der Zerfälle das 76.5 keV Mössbauerniveau. Bei der Kernreaktion wird auch ein isomerer Zustand ^{174m}Lu mit vergleichbarer Rate wie der Grundzustand von ^{174}Lu bevölkert. Da ^{174m}Lu mit einer

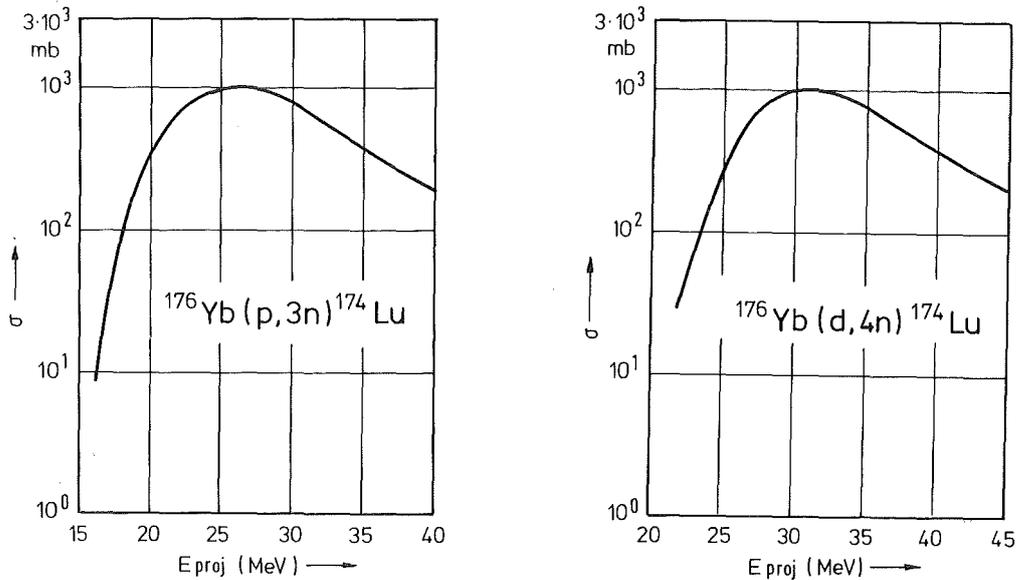


Abb. 9: Theoretische Wirkungsquerschnitte für die Kernreaktionen zur Erzeugung des Mutternuklids ^{174}Lu durch Bestrahlung des Targetmaterials ^{176}Yb mittels Protonen bzw. Deuteronen.

Halbwertszeit von $T_{1/2} = 142$ d fast vollständig in den Grundzustand von ^{174}Lu zerfällt, wächst die Intensität der Mössbauerlinie für einige Zeit nach der Bestrahlung sogar noch an. Die wichtigsten Teile der Zerfallsschemata von ^{174}Lu und ^{174}Yb zeigt Abb. 10.

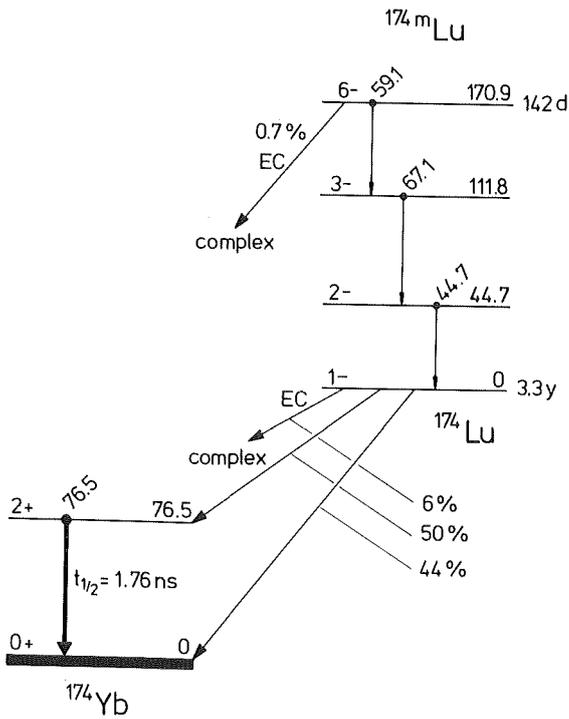


Abb. 10: Zerfallsschemata von ^{174}Lu und ^{174}Yb .

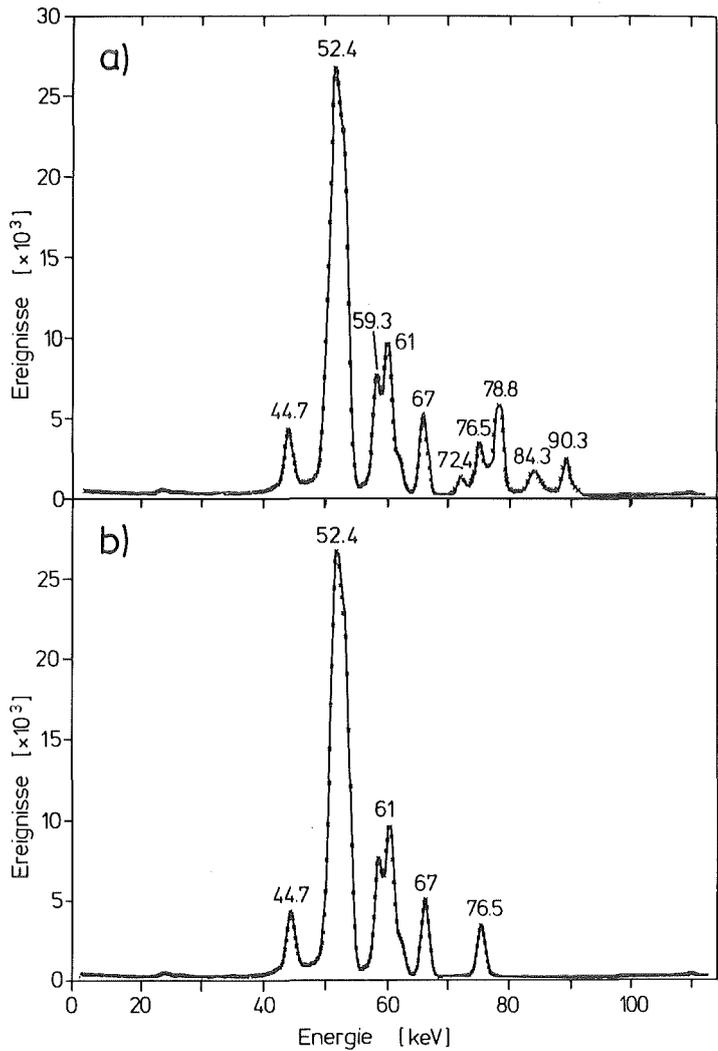


Abb. 11: γ -Spektren der Prototyp-Quelle ^{174}Yb
 a) ca. 5 Tage und b) zwei Monate nach der Bestrahlung im Zyklotron. Linien bei 52.4, 59.3 und 61 keV: Röntgenlinien von Yb; 72.4 keV: ^{171}Yb , 78.7 und 90.3 keV: ^{172}Yb , 84.3 keV: ^{170}Yb .

Ist die Anreicherung des Targetmaterials ^{176}Yb kleiner als 100%, so entstehen während der Bestrahlung auch andere instabile Nuklide, wie ^{170}Lu , ^{171}Lu und ^{172}Lu . (Anreicherung unserer Targets: ^{176}Yb : 96,7%, ^{174}Yb : 1,9%, ^{173}Yb : 0,5%, ^{172}Yb : 0,5%, ^{171}Yb : 0,3%, ^{170}Yb und ^{168}Yb zusammen: 0,1%). Die Anreicherung wurde von der Union Carbide Corporation, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA durchgeführt). Diese Nuklide produzieren starke Störlinien im γ -Spektrum (Abb. 11a). Da die Halbwertszeiten dieser Isotope aber nur 8 Tage oder weniger betragen, sind ca. 2 Monate nach der Bestrahlung alle ungewollten Aktivitäten ausgestorben (Abb. 11b). Glücklicherweise wird das Isotop ^{173}Lu ($T_{1/2} = 1,4$ Jahre, Mössbauerlinie bei 78.5 keV) in nachweisbaren Mengen nicht produziert, weil man dabei mit der (p,3n)-Reaktion von ^{175}Yb als Targetmaterial ausgehen müßte. ^{175}Yb ist aber instabil und kommt deshalb im Target nicht vor. Weiterhin sind die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen (p,xn) mit $x > 3$ bei den oben genannten zur Quellproduktion verwendeten Energien sehr klein gegenüber dem (p,3n)-Wirkungsquerschnitt, so daß ^{173}Lu auch nicht durch die Reaktion $^{176}\text{Yb}(p,4n)^{173}\text{Lu}$ entstehen konnte.

Die Linien höchster Intensität im γ -Spektrum sind Yb-Röntgenlinien. Da die Auflösung von γ -Detektoren bei hohen Zählraten stark abnimmt, ist die nutzbare Aktivität einer ^{174}Yb -Quelle durch die Intensität dieser Röntgenlinien begrenzt. Mit geeigneten Filtern (z.B. 0.3 mm Indium und 0.4 mm Kupfer) kann das Verhältnis der Intensität in der Mössbauerlinie zur Gesamtintensität vergrößert werden, ohne daß dies bemerkbare negative Auswirkungen auf das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis bei 76.5 keV hat.

4.2.2 Der_festkörperphysikalische_Teil

Der entscheidende Punkt bei der Herstellung einer Mössbauerquelle ist die Wahl eines geeigneten Quellmaterials. Dies muß eine nichtmagnetische Verbindung kubischer Struktur mit einer hohen Debyetemperatur sein.

Ytterbiummetall (fcc, nichtmagnetisch) würde ein Minimum an präparativen Problemen mit sich bringen, aber es ist wegen seiner niedrigen Debyetemperatur ($\Theta_D \approx 100$ K) weniger gut geeignet.

Eine sehr gute Wahl wäre YbB_{12} /44/, aber die Präparation dieses Materials ist schwierig und möglicherweise bringen irreversible Strahlenschäden, die während der Protonenbestrahlung entstehen (Massendifferenz zwischen Yb und B groß) schwerwiegende Probleme mit sich.

Der Kompromiß liegt bei den Verbindungen YbAl_2 und YbAl_3 (Abb. 12). Die Yb-Plätze in beiden Verbindungen haben kubische Punktsymmetrie, und es ist keine magnetische Ordnung bis hinunter zu 1,5 K festzustellen. Die Differenz in der Isomerieverschiebung zwischen YbAl_2 und YbAl_3 ($\approx 0,01$ mm/sec) ist vernachlässigbar, verglichen mit der natürlichen Linienbreite von $\Gamma = 1,00$ mm/sec. Deshalb ist jede Mischung von YbAl_2 und YbAl_3 als Quellmaterial möglich, die Präsenz von Ytterbiummetall sollte aber möglichst vermieden werden. Die Präparation wird durchgeführt, indem man die entsprechende Mischung der reinen Metalle (Al:Yb > 2:1) in einem geschlossenen Bornitridtiegel eine Stunde lang auf ca. 850°C erhitzt. Die Oxidation von Yb wird hierbei durch evakuierte Tiegel und eine hochreine Argonatmosphäre vermieden.

Mit einer konventionellen ^{170}Yb -Quelle wurde die Temperaturabhängigkeit des f-Faktors von YbAl_2 im Bereich zwischen 4,2 K und 80 K gemessen (Abb. 13). Die Debyetemperatur wurde hieraus durch Anpassung der Debye-Formel an die Meßpunkte zu $\Theta_D = (195 \pm 5)$ K bestimmt. Die Abweichung dieses Wertes von dem in der Literatur angegebenen Wert von $\Theta_D = 230$ K /44/ liegt wahrscheinlich an der Verwendung der Tieftemperaturnäherung für $f(T)$ durch diese Autoren. Für YbAl_3 haben wir bei $T = 4.2$ K denselben f-Faktor wie für YbAl_2 erhalten.

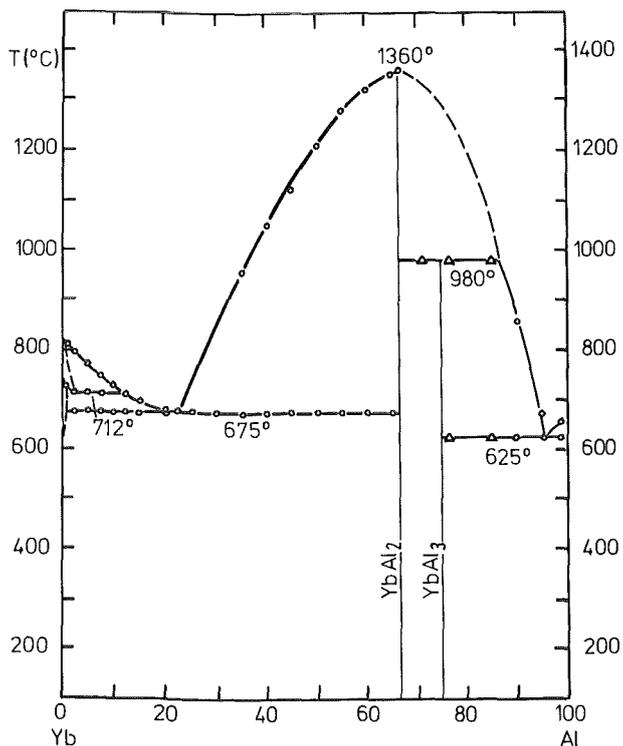


Abb. 12: Das Phasendiagramm von Yb und Al [7].

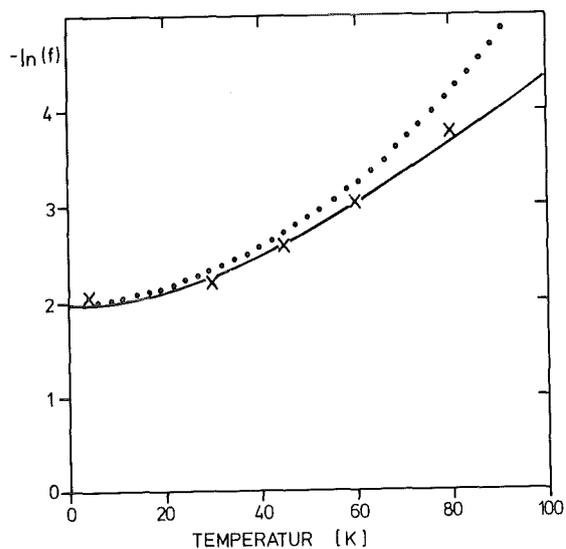


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit des f -Faktors von YbAl_2 , gemessen mit einer konventionellen ^{170}Yb -Mössbauerquelle. Durchgezogene Linie: die Anpassung mit dem exakten Debyeintegral ergibt eine Debyetemperatur von $\Theta_D = 195\text{K}$, gepunktete Linie: Tieftemperaturapproximation für dasselbe Θ_D .

Die Quellpräparation kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden:

a. Präparation von YbAl_2 , Bestrahlung dieser Verbindung

Da YbAl_2 sehr spröde ist, wurde als Bestrahlungstarget YbAl_2 -Pulver, in Aluminiumfolie gepreßt, verwendet. Bei diesem Verfahren kann ein völliges Ausheilen der Strahlenschäden durch Wärmebehandlung nach der Bestrahlung nicht garantiert werden, da die maximale Ausheiltemperatur durch die Schmelztemperatur der Aluminiumfolie begrenzt ist.

Das Problem der Strahlenschäden kann durch die zweite Methode vermieden werden:

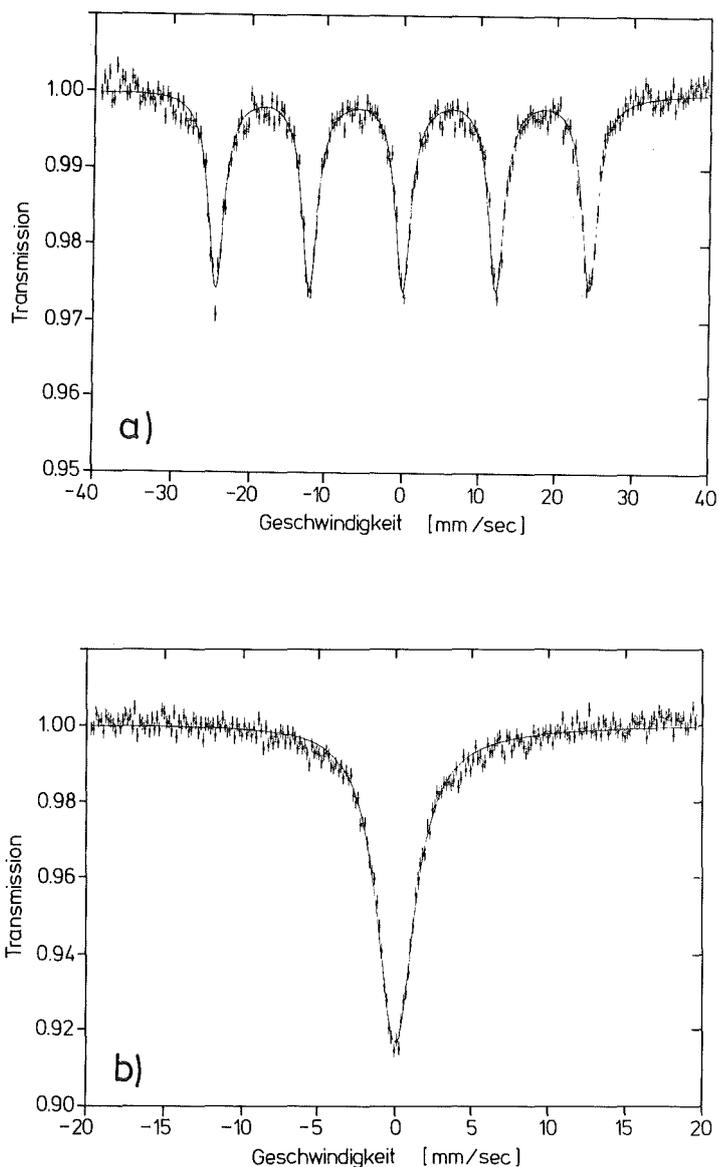


Abb. 14: Mössbauerspektren von a) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und b) YbAl_2 bei $T = 4.2\text{K}$, aufgenommen mit der ^{174}Yb -Prototypquelle.

- b. Bestrahlung von ^{176}Yb -Metall, Präparation von YbAl_2 mit aktiviertem Material.

Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Oxidation von Yb während der Bestrahlung vermieden wird (wurde durch spezielle luft- und wasserdichte Targetköpfe erreicht). Besondere Vorsicht ist aber bei der Präparation von YbAl_2 nötig, da während des Zusammenschmelzprozesses aktiviertes Yb verdampft.

Bei der Herstellung der Quelle, die für die Untersuchung der amorphen Materialien im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wurde die (p,3n)-Reaktion benutzt. Das Ausgangsmaterial Yb wurde hierzu nach Herstellungsmöglichkeit (b) 30 h mit einem 21 MeV Protonenstrahl von 20 μ A bestrahlt. Die erhaltene Aktivität in der Mössbauerlinie war danach 10^6 Bq. Abb. 14 zeigt einige Mössbauerspektren, die mit dieser Quelle aufgenommen wurden. Durch Anpassung des Transmissionsintegrals an die gemessenen Daten wurde eine Quelllinienbreite von $\Gamma_{s,exp} = 1,3$ mm/sec ($\Gamma_{nat} = 1,0$ mm/sec) und ein f-Faktor von $f_{s,exp} = 0,17$ ($f_{s,th} = 0,2$) bestimmt. Die 30% Verbreiterung der experimentellen Linienbreite gegenüber der natürlichen Linienbreite ist auf eine leichte Oxidkontamination der Prototypquelle zurückzuführen. Für die Abschwächung des experimentellen f-Faktors gegenüber dem theoretischen Wert ist ein Anteil von etwa 10% nichtresonantem Untergrund in der Mössbauerlinie verantwortlich.

5. PROBENPRÄPARATION

5.1 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten amorphen Materialien wurden auf zwei verschiedene Arten, a) mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) und b) durch Abschrecken aus der Schmelze (Roller-quenching) hergestellt. Für beide Verfahren wurden als kristalline Ausgangsmaterialien dieselben Rohlinge, bestehend aus Mischungen der jeweiligen Metalle, nämlich Ytterbium mit Edelmetallen (Cu, Ag, Au) bzw. Palladium und Wismut verwendet. Die Phasendiagramme dieser Systeme sind durch tiefe Eutektika auf der Yb-reichen Seite charakterisiert (bei ca. 80 at.% Yb) (Abb. 15) /45-49/. Das Gebiet um das Eutektikum ist aufgrund der wenig stabilen kristallinen Strukturen in diesem Bereich bestens geeignet, um amorphe Legierungen mit beiden Methoden herzustellen /50/. Als Ausgangsmaterialien wurden Ytterbium der Reinheit 99,99% und Kupfer, Silber, Gold, Palladium und Wismut mit Spec-pure-Qualität (Verunreinigungen ≤ 1 ppm) von der Firma Universal-Matthey-Products (Köln) verwendet.

Die Rohlinge wurden in einem Induktionsofen hergestellt. Dazu wurden die Ausgangsmetalle stöchiometrisch eingewogen und in einen Glaskohletiegel gegeben. Die gesamte Apparatur wurde danach auf 10^{-6} Torr evakuiert. Nach Erreichen dieses Drucks wurde mit extra-reinem Argongas (Reinheit 99,9999%) bis zu einem Überdruck von 0,5 bar geflutet. Ytterbium hat einen für einen Festkörper hohen Dampfdruck, der empirisch durch /51/

$$\log p = - \frac{8634}{T} + 7,96 \quad (T \text{ in Kelvin, } p \text{ in Torr})$$

beschrieben werden kann. Am Schmelzpunkt (830°C) beträgt der Dampfdruck bereits 1,5 Torr, bei 1000°C etwa 15 Torr. Der Überdruck verhinderte weitgehend ein Abdampfen des Ytterbiums während des Aufheiz- und Homogenisierungsprozesses. Nach dem Hochheizen wurde die Schmelze ca. 2 h lang bei einer Temperatur von 1000°C weit oberhalb der entsprechenden Liquiduskurve homogenisiert.

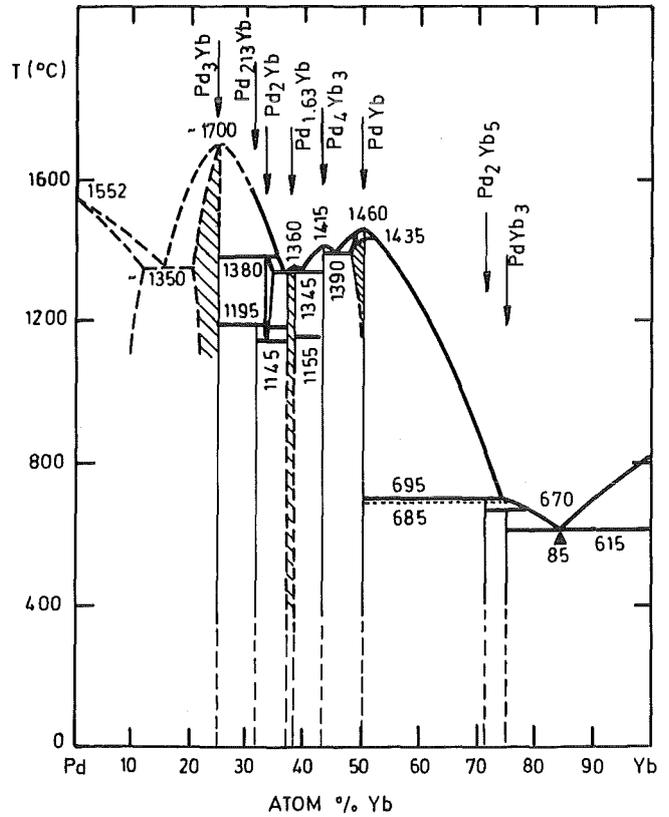
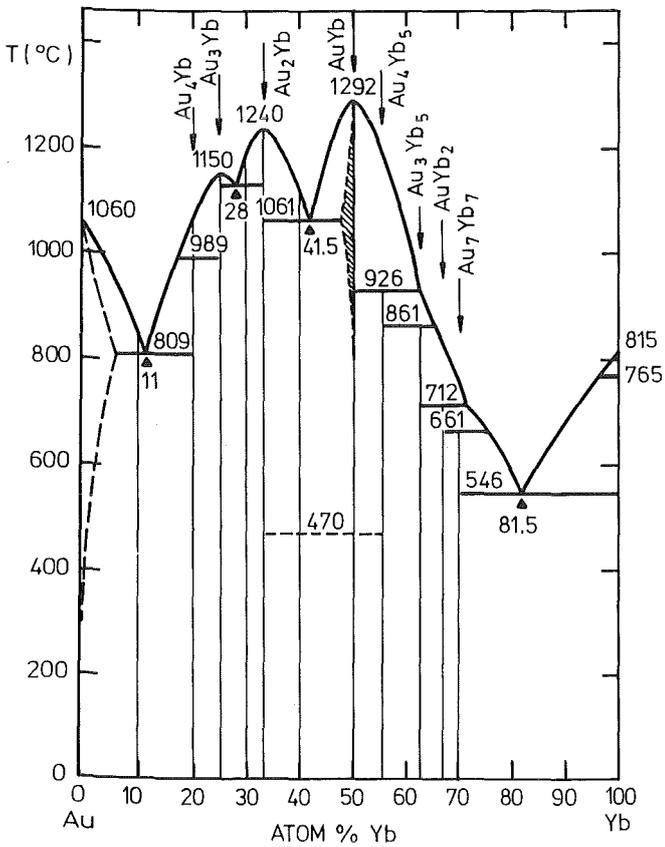
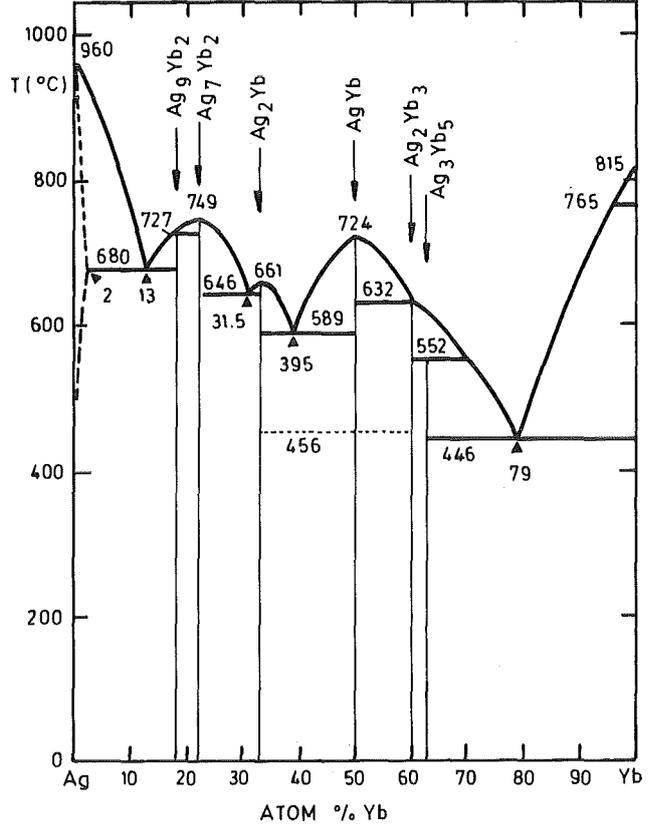
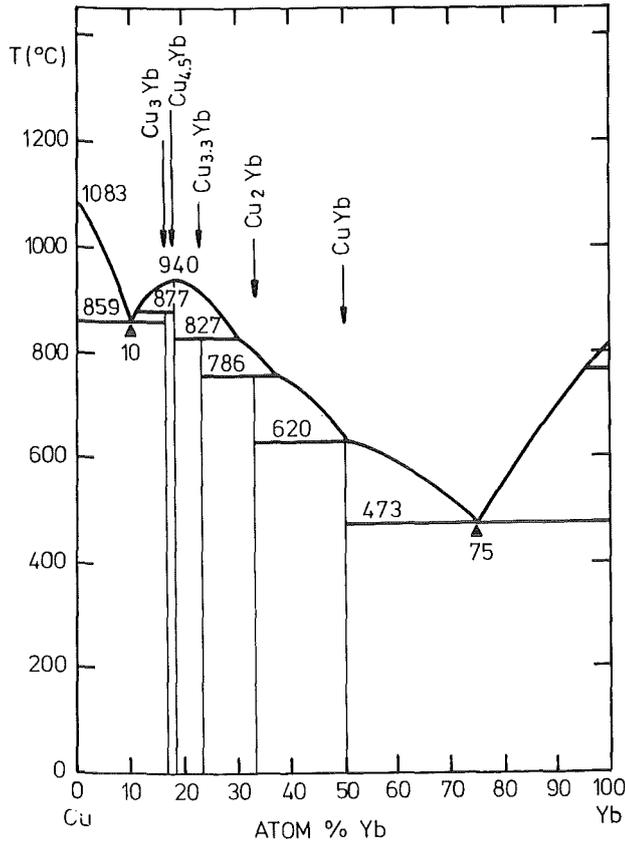


Abb. 15: Die Phasendiagramme der Systeme Yb-X (X = Cu, Ag, Au, Pd, Bi).

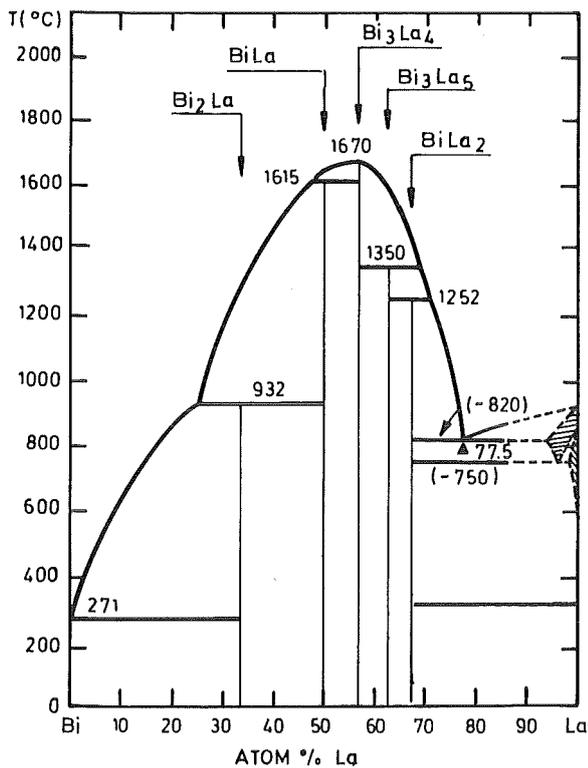


Abb. 15: Das Yb-Bi-Phasendiagramm ist bis heute unbekannt; dafür wird das Diagramm des verwandten Systems La-Bi gezeigt.

Verluste durch Abdampfen von Ytterbium konnten durch Nachwiegen des Einwaagegewichts nach dem Aufschmelzen nicht festgestellt werden. Außerdem konnte mittels Röntgenaufnahmen und chemischer Analyse keine Reaktion des Metallgemisches mit dem Kohletiegel festgestellt werden.

Aus den kristallinen Rohlingen wurden mittels Kathodenzerstäubung (Universität de Paris-Sud, Orsay) bzw. Abschrecken aus der Schmelze (Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg) amorphe Legierungen hergestellt.

Die Kathodenzerstäubung wird schon seit langem zur Herstellung kristalliner Schichten eingesetzt. Amorphe Schichten entstehen, wenn die Sputterrate hinreichend groß und die Substrattemperatur genügend tief ist /2/. Dabei ist es möglich, amorphe Schichten bis zu einigen Millimetern Dicke ohne Beimengungen von Glasbildnern in einem weiten Konzentrationsbereich zu erhalten, die bis weit oberhalb Zimmertemperatur thermisch stabil sind.

Bei der Kathodenzerstäubung befinden sich Target (Kathode) und Substrat (Anode) in einem evakuierten UHV-Rezipienten. Läßt man ein schweres Edelgas (z.B. Argon) ein und legt eine Spannung von ca. 2 kV zwischen den Elektroden an, so beginnt eine Plasmaentladung zu brennen. Ionisierte Argonatome werden zur Kathode, die Elektronen zum Substrat hin beschleunigt. Auf ihrem Weg ionisieren sowohl die Argonionen als auch die Elektronen weitere Atome, so daß die Plasmaentladung sich selbst unterhält. Die auf die Kathode auftreffenden Argonionen lösen dort wegen ihrer hohen kinetischen Energie neutrale Targetatome aus, die sich auf dem Substrat niederschlagen. Als Target wurden Zylinder aus kristallinem Ausgangsmaterial mit einem Durchmesser von 21 mm und ca. 10 mm Höhe benutzt. Das Substrat bestand aus einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock, auf dem sich die amorphen Legierungen mit einer Geschwindigkeit von ca. $1 \mu\text{m/h}$ bis zu einer Dicke von etwa $50 \mu\text{m}$ abschieden. Vor Beginn sputtert man etwa eine halbe Stunde mit einem zwischen Target und Substrat eingeführten Shutter, um das Target von Oberflächenoxidschichten zu reinigen.

Beim zweiten Verfahren, dem Abschrecken aus der Schmelze (Rollerquenching oder Meltspinning) wird mittels eines schnell rotierenden Kupfer- oder Edelstahlrades eine Schmelze rasch und gleichmäßig abgekühlt. Die gesamte Anordnung sitzt auch bei dieser Methode in einem UHV-Rezipienten. Die kristallinen Rohlinge werden zerkleinert und in eine Glasküvette mit etwa 5 mm Innendurchmesser gegeben. Das Ausgangsmaterial wird mittels einer Induktionsspule aufgeschmolzen und mit Argon-Überdruck durch ein etwa $0,5 \text{ mm}$ großes Loch auf der Unterseite der Küvette auf das rotierende Rad gespritzt. Dabei entstehen Bänder von typisch 2 mm Weite, $10\text{-}20 \mu\text{m}$ Dicke und etwa 200 mm Länge.

Die mittels Kathodenzerstäubung erhaltenen amorphen Legierungen waren äußerst spröde. Sie wurden für die Mössbaueraufnahmen zu einem groben Pulver zerkleinert und in Absorberschälchen gefüllt. Die Bänder, die durch Abschrecken aus der Schmelze entstanden, waren wesentlich elastischer. Sie wurden auf Tesaband aufgeklebt und auf die richtige Größe zugeschnitten als Absorber verwendet. Alle

Absorber wurden wegen der großen Oxidationsfreudigkeit und damit verbundener verstärkter Rekristallisation der Ytterbiumlegierungen unter Vakuum bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

5.2 Analyse und Charakterisierung

Zur Analyse der amorphen Legierungen wurden zahlreiche Messungen durchgeführt.

Durch Röntgenbeugungsaufnahmen wurde die Amorphizität der Proben sichergestellt. Die Zusammensetzung der Legierungen ergab sich aus der chemischen Analyse. Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde die Homogenität der Proben und die Kontamination mit Verunreinigungen überprüft. Zur Bestätigung der Zweiwertigkeit von Ytterbium in den untersuchten Legierungen (siehe 3.3.4) wurden Thermokraft- und Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Schließlich wurden durch Widerstandsmessungen die Kristallisationstemperaturen der amorphen Proben bestimmt.

5.2.1 Röntgenstrukturuntersuchungen

Alle Proben wurden mittels Röntgenaufnahmen auf ihre Amorphizität untersucht. Die Röntgenmessungen wurden an einem Zählrohrdiffraktometer der Firma Philips mit Cu-K_α -Strahlung durchgeführt; die Aufnahmen wurden nach den Mössbauer- und Magnetisierungs-messungen wiederholt. Alle untersuchten Proben zeigten während der Versuche gleichbleibende Röntgenamorphizität. Als Beispiel für die für amorphe Legierungen typische Intensitätsverteilung $I(q)$ in Abhängigkeit von $q = \vec{K} - \vec{K}'$ ist in Abb. 16 das Röntgenspektrum von gesputtertem $\text{a-Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ zu sehen.

Bei allen anderen Proben lagen das erste und zweite Maximum der Intensitätsverteilung an derselben Stelle wie bei $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ ($K_1 = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$, $K_2 = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$), was auf eine gewisse Ähnlichkeit in der Nahstruktur schließen läßt. Zwischen den gesputterten und gequenchten Proben gab es keine beobachtbaren Unterschiede im Röntgenspektrum.

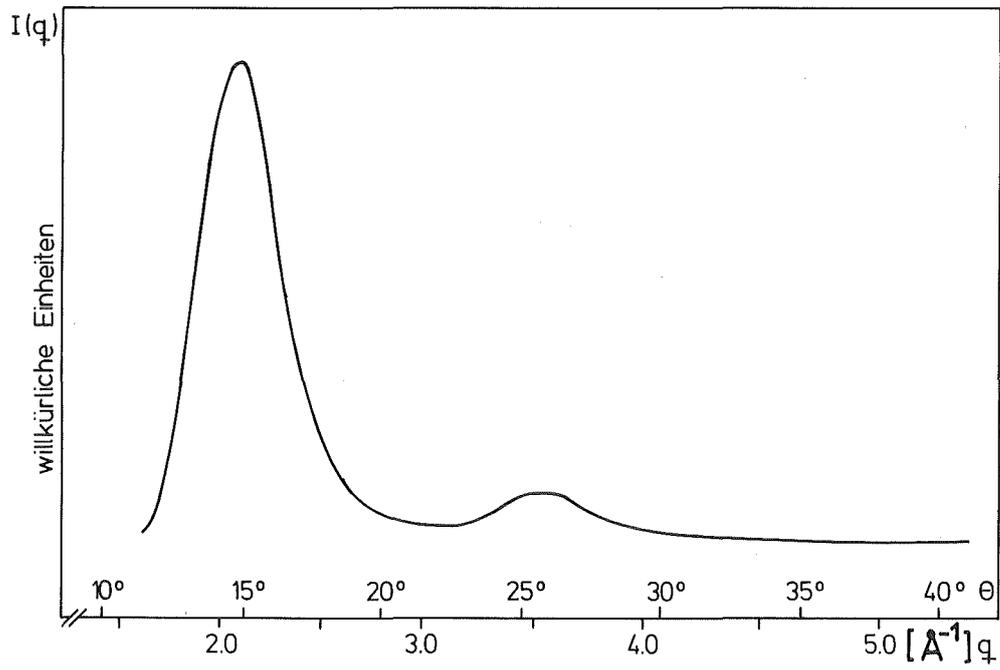


Abb. 16: Das Röntgenspektrum von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$. Aufgrund schlechter Auflösung zeigt der zweite Peak in der Streuintensitätskurve keine Aufspaltung.

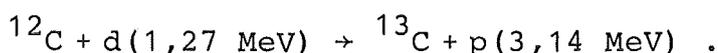
5.2.2 Chemische Analyse

Für die Untersuchungen an den amorphen Legierungen sind die genauen Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Argonkonzentrationen in den Proben sowie der Gehalt an Ytterbium bzw. zulegiertem Metall X (X = Cu, Ag, Au, Pd, Bi) von großer Bedeutung.

Die Anteile von Ytterbium und Metall X in den Verbindungen wurden durch Plasmaspektroskopie bestimmt.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit dem Heißextraktionsverfahren ermittelt. Dabei gibt man der Probe Ruß zu, so daß beim Erhitzen der Sauerstoff als CO leichter entweichen kann. Nach Abpumpen und Sammeln der freigesetzten Gase wurde der CO-Gehalt mittels Infrarot-Absorption gemessen. Das Verfahren wird jedoch durch den hohen Dampfdruck des Ytterbiums sehr ungenau. Das Ytterbiummetall kann sich nach dem Verdampfen an kalten Stellen der Apparatur niederschlagen und einen Teil des Sauerstoffs wieder an sich binden. So sind die Analyseergebnisse nach oben hin mit einem Fehler von mehreren 100% behaftet (siehe Mössbauermessungen, Kap. 6, Tab. 4).

Der Kohlenstoffgehalt wurde mit einer Kernreaktionsmethode bestimmt:



Dabei wird das auslaufende 3,14 MeV Proton nachgewiesen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion ist sehr gut bekannt und beträgt bei einem Winkel zwischen d-Strahl und emittiertem Proton von $\Theta = 165^\circ$: $\sigma_{\text{C}} = 90 \text{ mbarn/sterad}$.

Der Argongehalt wurde mittels der Methode von Dumas und durch vergleichende Mikrosondenaufnahmen bestimmt. Bei der Methode von Dumas wird das Material in einer CO₂-Atmosphäre zu Pentoxyd verbrannt. Das freigesetzte Argongas wird von CO und CO₂ getrennt und volumetrisch gemessen. Da es sich bei dem freiwerdenden Gas im Prinzip auch um Stickstoff handeln könnte, wurden zu-

sätzlich Mikrosondenaufnahmen gemacht. Mittels eines argonfreien Vergleichsmaterials wurden die Ergebnisse nach der Methode von Dumas bestätigt. Die chemischen Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Dr. Pascher in Bonn durchgeführt.

Alle Analysenergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Analysenresultate

gesputterte Proben: $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ (alle Angaben in at.%)

	Cu	Ag	Au	Pd	Bi
Yb	73.7	78.75	84.9	70.8	79.9
X	26.3	21.25	15.1	29.2	20.1
O	<1.9	6.0	<2.2	6.2	-
O	1.2	15.2	2.0	-	-
C	<0.5	<1.0	<1.0	2.8	1.8
Ar	2.4	2.8	4.4	7.3	3.1

*

**

*aus chemischer Analyse

**aus Suszeptibilitätsmessungen

gequenchte Proben: $\text{Yb}_{80}\text{Yb}_{20}$ (alle Angaben in at.%)

	Cu	Ag	Au
Yb	75.0	80.4	83.7
X	25.0	19.6	16.3
O	0.75	-	1.4

*

*aus Suszeptibilitätsmessungen

Der Argongehalt der gequenchten Proben liegt um ca. 10% unter dem der gesputterten Proben. Der Sauerstoffgehalt der gequenchten Proben lag unter der Nachweisgrenze der chemischen Analyse, Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

5.2.3 Rasterelektronenspektroskopische Aufnahmen

Durch die Elektronenmikroskopie wurden die chemischen Analyseergebnisse gefestigt und zum Teil ergänzt. Das im Rahmen der Fehler gleiche Ytterbium-Legierungsmetall X-Verhältnis in den gesputterten bzw. gequenchten Proben wurde bestätigt. Außerdem wurde festgestellt, daß der Argongehalt bei den gequenchten Proben nur um ca. 10% unter dem Argongehalt der gesputterten Proben lag. Ein weiterer wichtiger Punkt war, daß keinerlei sonstige Fremdelemente im Röntgenspektrum zu erkennen waren. Der eigentliche Zweck der Mikrosondenaufnahmen war aber ein Homogenitätsnachweis der Proben. Die Aufnahmen ergaben, daß selbst in kleinsten detektierbaren Bereichen (Auflösung $\approx 100 \text{ \AA}$) keine Clusterung von Metallatomen einer Sorte auftrat (Abb. 17).

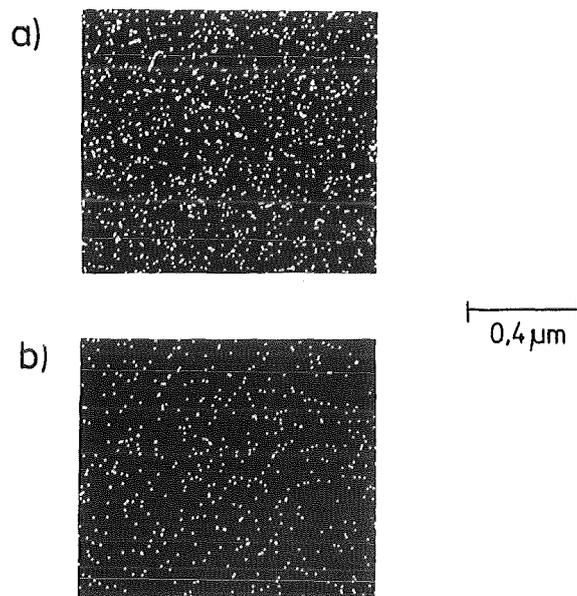


Abb. 17: Homogenitätsnachweis für die Probe $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ (gesputtert). Die Abbildungen geben die Ytterbium- (a) bzw. Kupferverteilung (b) in der Probe an.

5.2.4 Thermokraftmessungen

An den amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) wurden Thermokraft- und Widerstandsmessungen durchgeführt und zusätzlich bei einer Probe ($\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$) der Magnetowiderstand bei tiefen Temperaturen bestimmt. Die gemessenen Kurven sind in Abb. 18 bzw. Abb. 19 dargestellt.

Der Einfluß des Magnetismus auf die Transporteigenschaften in kristallinen Seltenen-Erd-Verbindungen wird in Abb. 20 gezeigt. Die aus einer Arbeit von E. Gratz /52/ entnommenen Kurven zeigen den Einfluß des Spin-Disorder-Anteils, der bei Beginn der magnetischen Ordnung deutlich abnimmt.

Die Ergebnisse an kristallinen Verbindungen auf die amorphen Legierungen zu übertragen, scheint etwas gewagt. Es zeigt sich aber anhand der Thermokraftkurven der nichtmagnetischen amorphen Legierungen $\text{a-La}_{80}\text{Al}_{20}$ /53/ bzw. $\text{a-La}_{80}\text{Au}_{20}$ /54/ (Abb. 21), daß dies qualitativ möglich ist.

Nach den oben ausgeführten Vergleichen aus der Arbeit von E. Gratz und im Vergleich mit den Messungen an den amorphen Lanthan-Legierungen kann zweifelsfrei auf die Zweiwertigkeit von Yb in den in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen geschlossen werden. Ein weiterer Hinweis hierfür ergibt sich aus dem kleinen positiven Magnetowiderstand von $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ bei 50 mK (relative Änderung in 7 Tesla : $\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim 4 \cdot 10^{-4}$). Falls Ytterbium in dieser Legierung dreiwertig (d.h. magnetisch) wäre, müßte der Magnetowiderstand negativ sein (Abbau des Spin-Disorder-Anteils).

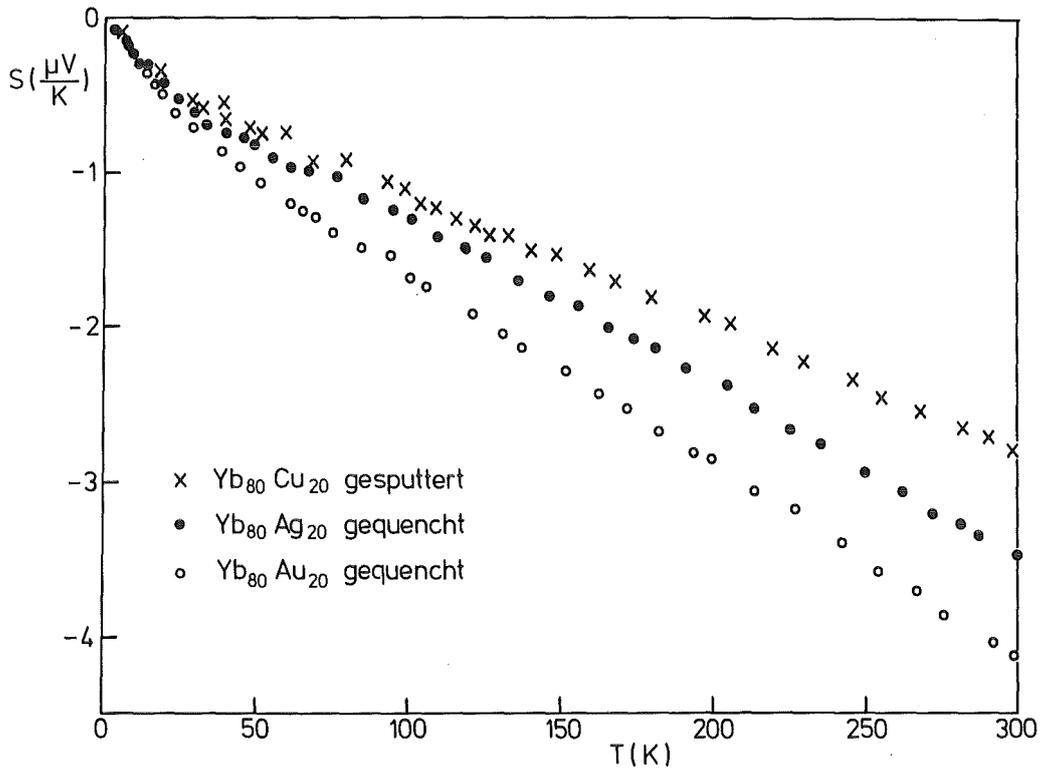


Abb. 18: Thermokraftkurven der amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Zur Bestätigung der Zweiwertigkeit von Ytterbium in diesen amorphen Legierungen vergleiche man mit den Abb. 20 und 21.

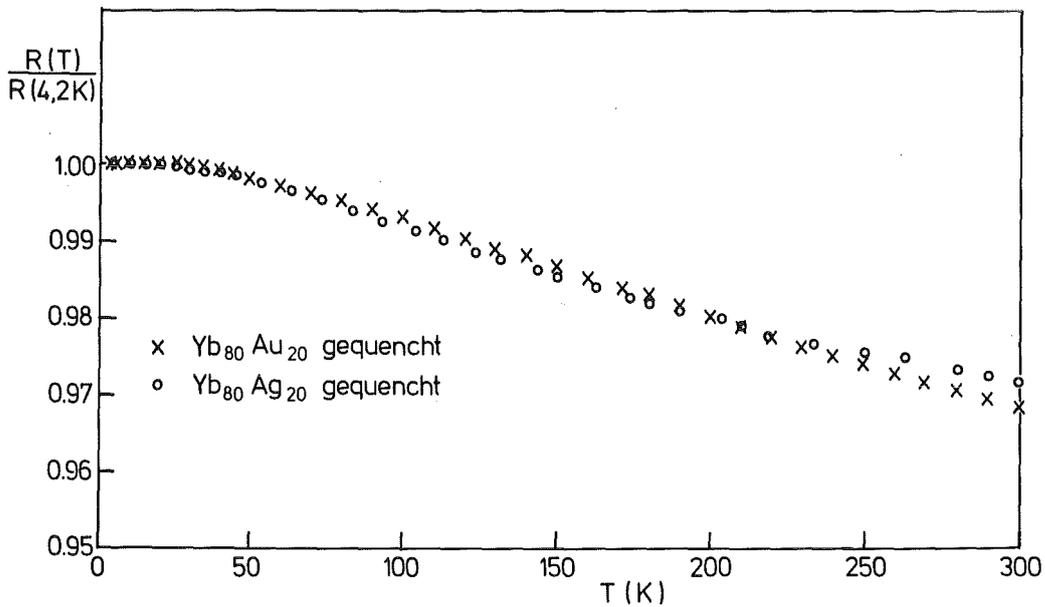


Abb. 19: Tieftemperaturwiderstandsmessungen von $a\text{-Yb}_{80}\text{Ag}_{20}$ und $a\text{-Yb}_{80}\text{Au}_{20}$.

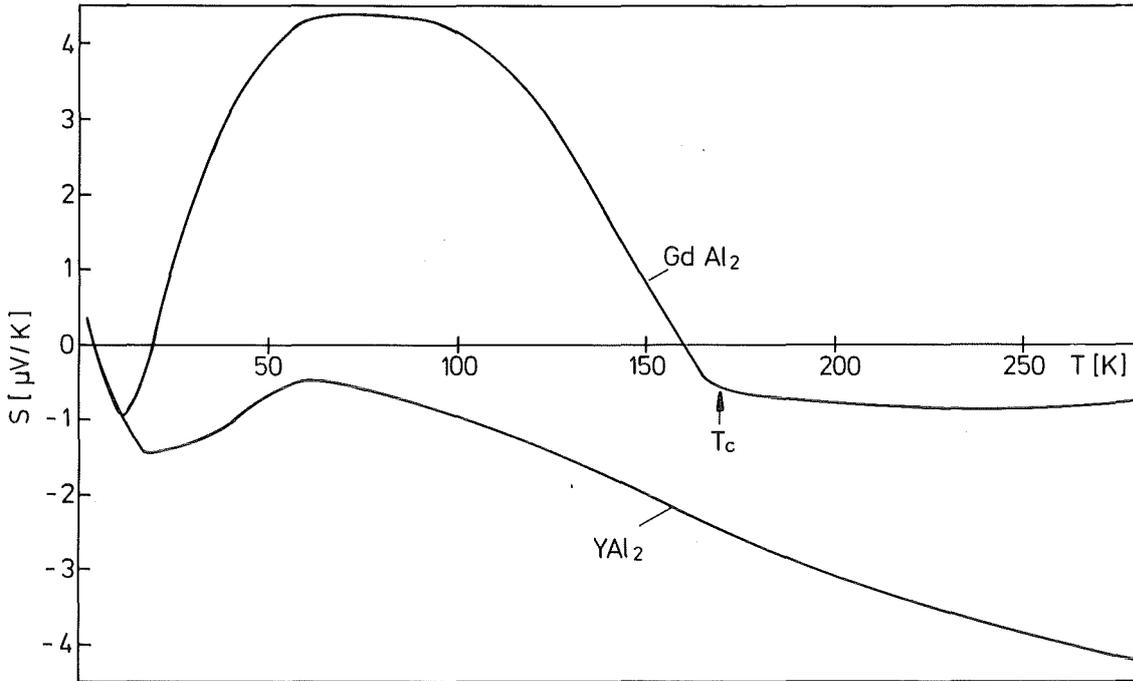


Abb. 20: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für zwei kristalline Verbindungen. Während die Thermokraft für das unmagnetische YAl_2 durchweg negativ ist und keine starken Änderungen als Funktion der Temperatur zeigt, steigt die Thermokraftkurve von GdAl_2 bei T_c stark an.

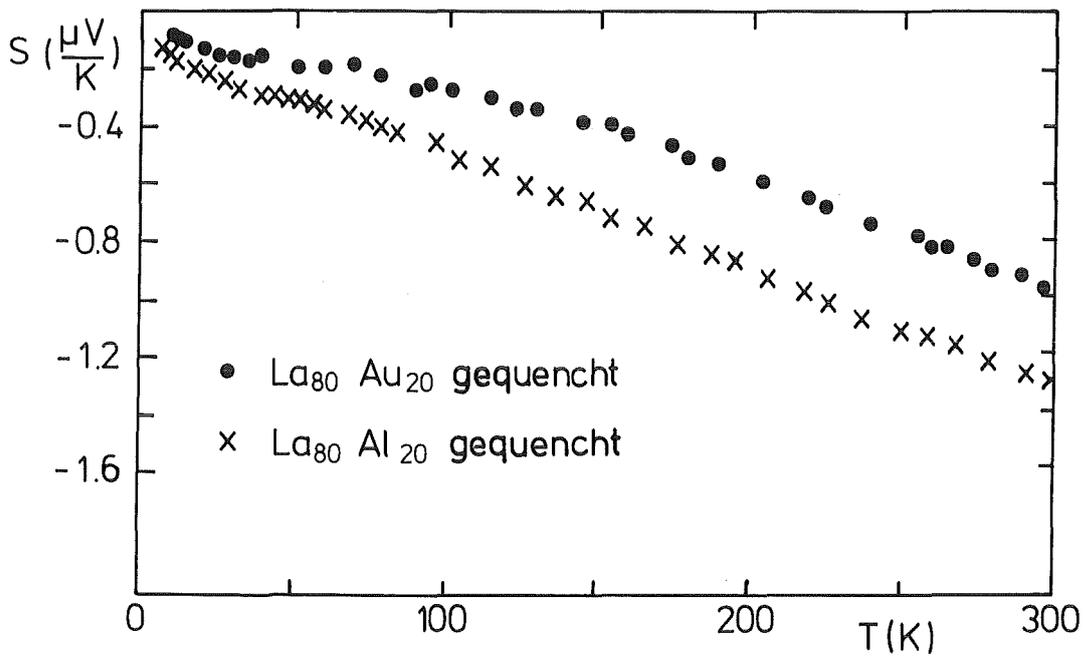


Abb. 21: Thermokraftkurven der unmagnetischen amorphen Legierungen $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ bzw. $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$.

5.2.5 Suszeptibilitätsmessungen

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden durchgeführt, um den aus den Thermokraftmessungen gefolgerten Ladungszustand des Ytterbiums in den untersuchten Legierungen zu untermauern. Dazu wurden mit einer Faradaywaage /55/ Magnetisierungsmessungen in Feldern zwischen 0,5 und 60 kG bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K}$). Unter der Annahme, daß die oxidfreien Legierungen einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen würden, wurden die Ergebnisse durch ein kombiniertes Pauli-Paramagnetismus- und ein Curie-Weiß-Verhalten angepasst

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}$$

mit einem χ_0 , das der oxidfreien Legierungskomponente entspricht und einem Curie-Weiß-Anteil, hervorgerufen durch vorhandene Spuren von Yb^{3+} . Unter der Annahme, daß alles Oxid als Yb_2O_3 (Yb^{3+}) in den Legierungen vorliegt, konnte für die einzelnen Legierungen aus der Steigung der Curiegeraden der Oxidanteil abgeschätzt wird.

Mit $C = N \frac{p^2 \mu_B^2}{3k_B}$ und $p = 4,5$ für Yb^{3+} ergaben sich Werte für den Oxidgehalt, die denen der chemischen Analyse entsprechen (Tab. 3). Die Oxidkontamination der Proben, bei der einzelne Sauerstoffionen in die amorphe Legierung eingebaut wurden, ist jedoch mit Sicherheit nicht mit dem kristallinen Yb-Oxid zu vergleichen. Die Ytterbiumionen, die in der amorphen Legierung ein oder mehrere Sauerstoffionen in ihrer Nachbarschaft haben, sind auch noch von Edelmetallatomen umgeben. Es ist des-

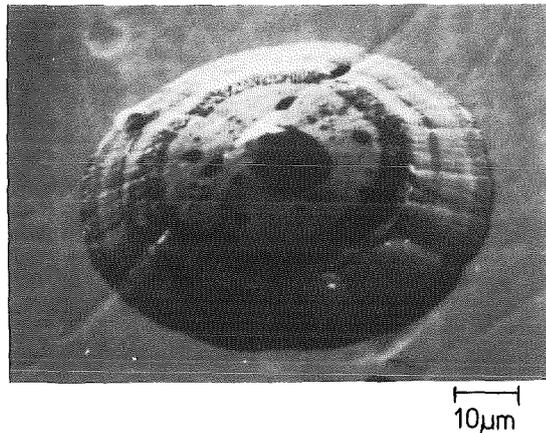


Abb. 22: Rasterelektronenmikroskopisches Bild einer kristallinen Oxidblase auf der Oberfläche von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Ag}_{20}$.

halb fraglich, ob Ytterbium in dieser "amorphen" Oxidform sein volles magnetisches Moment erreicht. Die ermittelten Oxidgehalte für die nur schwach oxidierten Legierungen stellen somit eine untere Grenze dar. Beim $\text{Yb}_{80}\text{Ag}_{20}$ (gesputtert), bei dem sich schon kleinste kristalline Oxidblasen auf der Oberfläche bilden (Abb. 22), ist die Oxidangabe aus den Suszeptibilitätsmessungen am verlässlichsten.

Für alle Legierungen ergab sich für χ_0 ein Wert um $3 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$, der allerdings aufgrund des in der Suszeptibilität stark dominierenden Oxidanteils mit einem Fehler von 100% behaftet sein dürfte.

5.2.6 Widerstandsmessungen zur Bestimmung der Kristallisations- temperatur T_K

An den rollergequenchten Proben $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) wurden mittels einer Vierpolmessung Widerstandsänderungen im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und ca. 300°C registriert. Die Proben befanden sich in einem evakuierten Quarzrohr ($p = 10^{-6}$ Torr) und wurden mittels eines Rohrofens mit der konstanten Geschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$ erwärmt. Der Widerstand zeigte für alle Proben den in Abb. 23 gezeigten charakteristischen Verlauf mit steigender bzw. fallender Temperatur. Alle amorphen Proben hatten bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von $(220 \pm 40) \mu\Omega\text{cm}$ und zeigten gemäß der Mooij-Korrelation einen negativen Temperaturkoeffizienten $\alpha = \rho^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial T}$.

Im Temperaturverlauf des Widerstands fanden sich zwei definierte Knicke, der erste bei $T_{K1} = (110 \pm 10)^\circ\text{C}$ und ein zweiter bei $T_{K2} = (155 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Die Deutung des Widerstandsknicks bei T_{K1} läßt zwei Möglichkeiten zu. Erstens könnte sich im Widerstandsverlauf bei der Temperatur T_{K1} die beginnende Oberflächenkristallisation zeigen. Die zweite Möglichkeit wäre, daß der Knick bei T_{K1} auf eine Relaxation der Struktur hinweist. Bei der Temperatur T_{K2} kristallisiert dann die gesamte Probe aus.

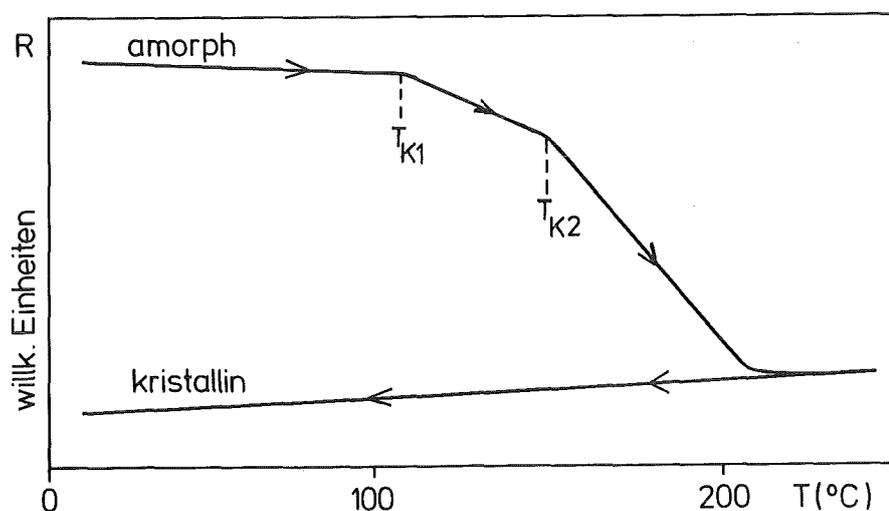


Abb. 23: Qualitativer Verlauf des elektrischen Widerstandes der untersuchten amorphen Legierungen während der Kristallisationstemperaturmessungen.

Der Wert des elektrischen Widerstands war im amorphen Zustand ungefähr doppelt so groß wie nach der Auskristallisation. Die Ursache des im amorphen Zustand erhöhten Widerstands liegt in der starken Defektstreuung infolge der chemischen und strukturellen Unordnung.

6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

6.1 Instrumentierung

Alle Messungen an den amorphen Legierungen wurden in vertikaler Messanordnung in Transmissionsmössbauerspektroskopie durchgeführt (Abb. 24). Der für die Messungen verwendete Spektrometer ist von konventioneller Bauart und besteht aus

- a. der Quelle mit Antrieb zum Verstimmen der γ -Quanten mittels Dopplereffekt
- b. aufgesetztem Michelson-Interferometer zur Geschwindigkeits-eichung
- c. einem Helium-Badkryostaten, der die Quelle und die Absorberkammer mit Temperaturregelung aufnimmt
- d. einem Detektor mit Elektronik zur γ -Spektroskopie.

Der Absorber (d.h. das zu untersuchende Material) wird in einem aus Aluminium bestehenden Absorberschälchen, das bei fachgerechter Füllung für die bei der Transmissionsspektroskopie wichtige konstante Dicke des durchstrahlten Materials sorgt, in den Absorberhalter eingebaut. In unmittelbarer Nähe des Absorbers befinden sich die einzelnen Temperaturfühler zur Temperaturkontrolle. Der mit einer nicht induktiven Heizung ausgestattete, evakuierbare Absorbereinsatz wird von oben direkt ins Heliumbad eingelassen. Die Quelle befindet sich ebenfalls in flüssigem Helium direkt über dem Absorber ($T_S = 4.2 \text{ K}$). Sie wird mittels einer geführten Stange vom Antrieb bewegt.

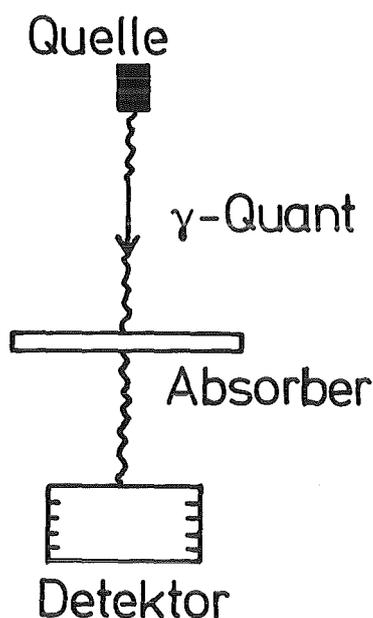


Abb. 24: Meßanordnung für Transmissionsmössbauerspektroskopie.

Der Geschwindigkeitsantrieb vom Kankeleit-Typ (magneto-dynamischer Lautsprecher mit zwei Schwingspulen) wird mit einer Dreiecksfunktion von etwa 10 Hz angesteuert und mit der Differenz zwischen Eingangssignal und dem von der Bewegung in der Pickup-Spule erzeugten Signal geregelt. Die Quelle führt so eine periodische Bewegung mit konstanter Beschleunigung aus. Zur Geschwindigkeitseichung wird ein Michelson-Interferometer mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) als Lichtquelle verwendet. Der bewegliche Spiegel des Interferometers befindet sich dabei am oberen Ende der Quellantriebsstange und führt somit synchrone Bewegungen mit der Quelle aus. Der feste Spiegel wurde durch eine Photodiode ersetzt. Bewegt sich der Antrieb, so erhält man an der Photodiode eine Intensität $I \propto \cos^2 \left[\frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \right]$, wobei Δx der optische Wegunterschied des interferierenden Lichts ist. Die bei einer Verschiebung des beweglichen Spiegels auftretenden Intensitätsschwankungen werden in Spannungsimpulse umgesetzt. Der Ausgang des Interferometers liefert pro Intensitätsmaximum einen digitalen Impuls.

Im Strahlengang von der Quelle durch den Absorber bis zum Detektor sind in den Kryostaten γ -durchlässige Fenster aus aluminium-beschichtetem Mylar oder aus Beryllium eingebaut. Als Detektoren werden intrinsische Germaniumdetektoren mit aktiven Flächen von etwa 20 cm^2 (Schlumberger) verwendet. Die Zählimpulse aus dem γ -Detektor wurden nach Verstärkung zeitdifferentiell im Zählerinterface eines Nova-Computers (Data General) registriert, der die Aufgabe eines Vielkanalanalysators übernimmt.

Parallel wurden in einem zweiten Interface die digitalisierten Impulse der Photodiodenspannungen aufgezeichnet. Derselbe Funktionsgenerator, der die Dreiecksfunktion für den Antrieb liefert, steuert auch die Kanalfortschaltung.

6.2 Die Wertigkeit von Ytterbium in den untersuchten amorphen Legierungen

Um die Frage der Wertigkeit von Ytterbium in den in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen zu klären, wurden Suszeptibilitäts- und Thermokraftmessungen durchgeführt. Diese Messungen zeigten im Vergleich mit Ergebnissen verwandter Materialien, daß Ytterbium in den untersuchten Legierungen zweiwertig vorliegt (siehe 5.2.4 und 5.2.5). Alle später zur Analyse der Nahstruktur benutzten Mössbauer-spektren wurden bei $T = 4.2 \text{ K}$ aufgenommen. Die bei dieser Temperatur auftretende Hyperfeinaufspaltung (siehe Abb. 28-32) (mittlere Aufspaltung $\approx 1.5 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$) und ihre Temperaturabhängigkeit liefert zusätzliche Informationen über die Wertigkeit von Ytterbium in den amorphen Legierungen. Eine Änderung der gemessenen Hyperfeinwechselwirkung als Funktion der Temperatur hat zwei Ursachen, beide sind direkt mit der Wertigkeit des Ytterbiums verknüpft.

Liegt Ytterbium in den untersuchten amorphen Legierungen dreiwertig vor (d.h. als magnetisches Ion), so ist aufgrund der dichten räumlichen Packung der Ionen in einer Legierung bei tiefen Temperaturen eine magnetische Ordnung der Hüllenmomente zu erwarten. Diese magnetische Ordnung ist am Kern als magnetische Hyperfeinaufspaltung sichtbar (Größe der magnetischen Aufspaltung je nach elektronischem Grundzustand der Yb^{3+} -Ionen: $g\mu_n B_{\text{eff}} \approx (4-16) \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$).

Die zweite Ursache einer Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung ist ebenfalls mit der Dreiwertigkeit des Ytterbiums in den Legierungen verknüpft. Der Beitrag der beim Yb^{3+} unabgeschlossenen 4f-Schale zum Feldgradienten am Kern V_{zz}^{4f} (siehe 3.3.4) zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die durch den Erwartungswert von $[3 J_z^2 - J(J+1)]$ bestimmt ist. Dieser Erwartungswert wird aufgrund der Besetzung von angeregten elektronischen Energieniveaus für $T > 0$ kleiner, d.h. die zugehörige Quadrupolwechselwirkung verringert sich. Sind die Relaxationzeiten zwischen den besetzten Energieniveaus E_n bei einer bestimmten Temperatur T

klein im Vergleich zu den inversen Larmorfrequenzen, so läßt sich die Temperaturabhängigkeit von V_{zz}^{4f} mit Hilfe der Boltzmannmittelung beschreiben /56/:

$$V_{zz,T}^{4f} = \left[\sum_n V_{zz,0}^{4f}(n) \exp(-E_n/kT) \right] / \left[\sum_n \exp(-E_n/kT) \right]$$

Die zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung an $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ (gesputtert) bei $T = 1.5 \text{ K}$, 30 K und 50 K (Abb. 25) und am $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ (gequencht) bei $T = 1.5 \text{ K}$ und 50 K (Abb. 26) aufgenommenen Mössbauerspektren stimmen in Form und Größe der Hyperfeinaufspaltung mit den bei $T = 4.2 \text{ K}$ aufgenommenen Spektren überein.

Die Tieftemperaturspektren bei $T = 1.5 \text{ K}$ und $T = 4.2 \text{ K}$ zeigen keine Andeutung einer magnetischen Ordnung und sprechen daher für zweiwertiges Ytterbium.

Aus den Spektren bei $T = 35 \text{ K}$ und $T = 50 \text{ K}$ ergibt sich im Vergleich mit den Spektren bei $T = 4.2 \text{ K}$, daß die Hyperfeinwechselwirkung temperaturunabhängig ist. Dies spricht gegen dreiwertiges Ytterbium. Es ist aber denkbar, daß der erste elektronische angeregte Zustand mehr als 50 K über dem Grundzustand liegt und $V_{zz,T}^{4f}$ daher bei Messungen bis $T = 50 \text{ K}$ keine Temperaturabhängigkeit zeigt.

Insgesamt ist zu sagen, daß die temperaturabhängigen Mössbauermessungen in völliger Übereinstimmung mit den Messungen der Suszeptibilität und Thermokraft stehen. Damit konnte gezeigt werden, daß die gesamte gemessene Hyperfeinaufspaltung einer reinen Quadrupolwechselwirkung zuzuschreiben ist, wobei der elektrische Feldgradient am Ytterbiumkern allein durch die Ladungsverteilung außerhalb des Aufions erzeugt wird.

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen ist in den Mössbauerspektren außer der Legierungskomponente eine zweite Komponente mit großer Quadrupolaufspaltung zu erkennen. Diese zweite Komponente kommt durch die Kontamination der Legierungen mit Sauerstoff zustande. Mit Hilfe der temperaturabhängig-

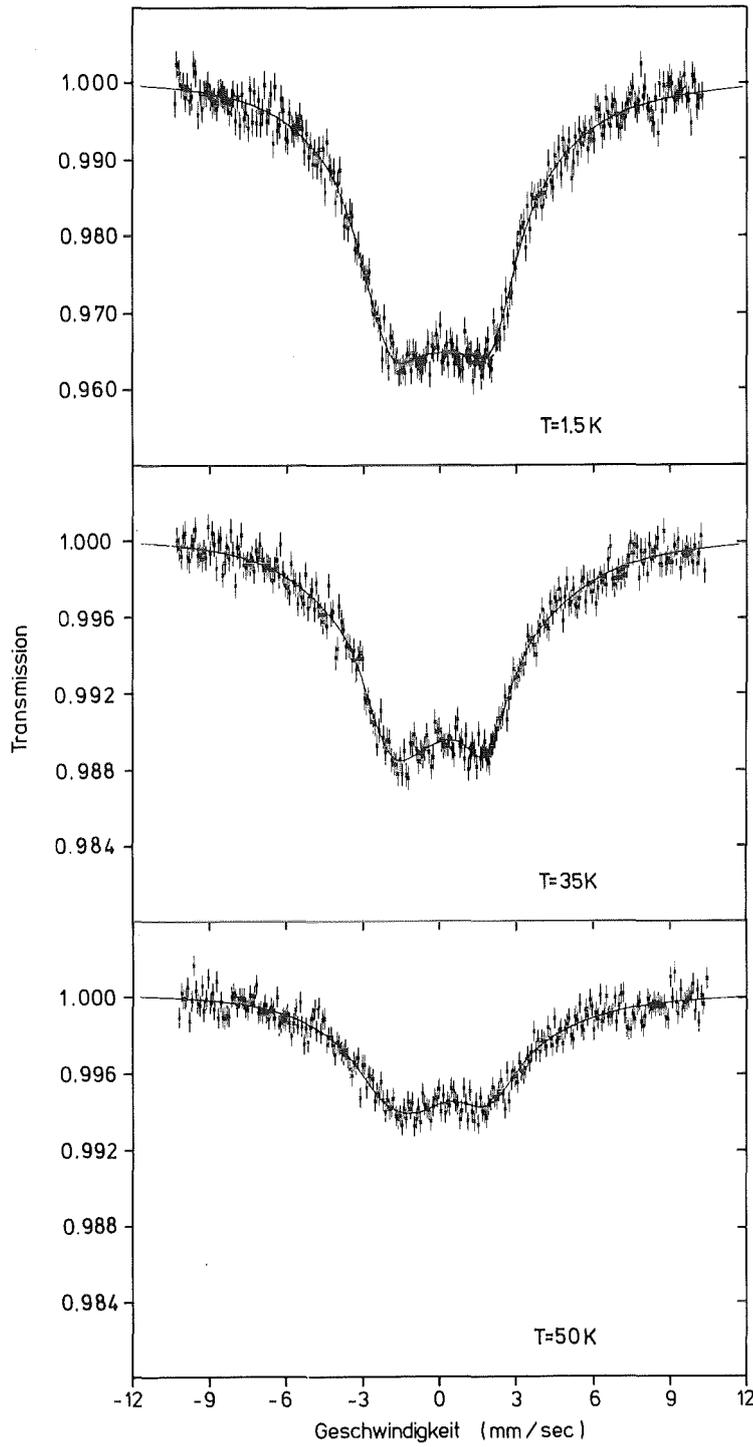


Abb. 25: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung bei amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ (gesputtert). Die Mössbauerspektren zeigen keinerlei Änderung gegenüber dem Spektrum bei $T = 4.2\text{K}$ (vgl. Abb. 30a).

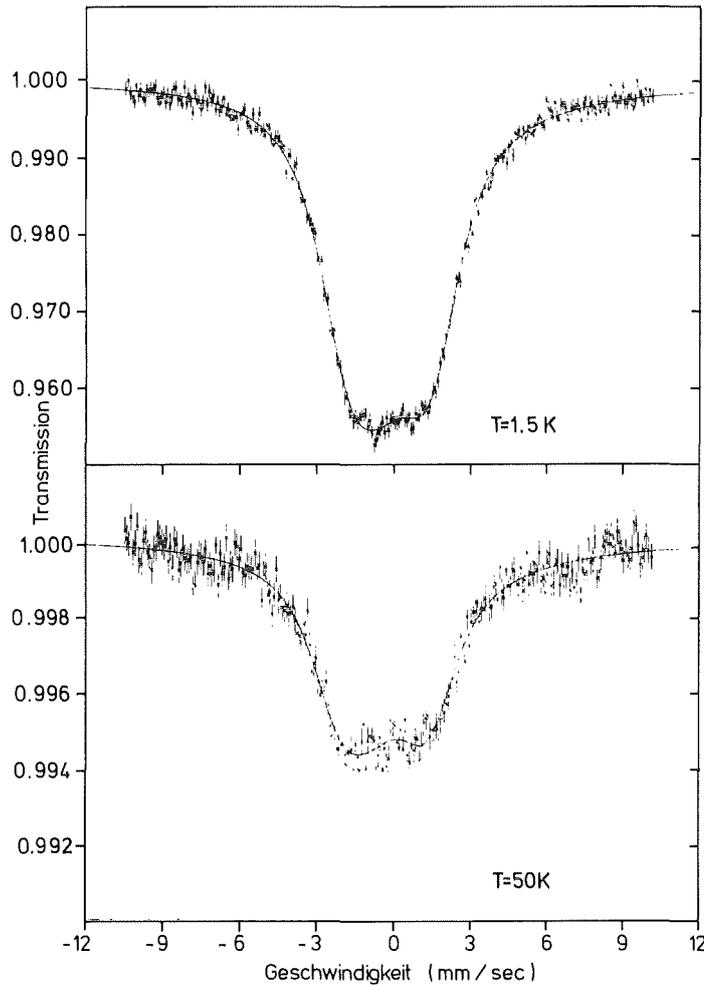


Abb. 26: Mössbauerspektren bei zwei verschiedenen Temperaturen, aufgenommen an amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ (gequencht), zur Bestimmung einer möglichen Änderung der Hyperfeinwechselwirkung. Wie bei amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ (Abb. 25) zeigen die Spektren keine Änderung der Hyperfeinaufspaltung als Funktion der Temperatur.

gen Mössbauermessungen war es möglich, aus dem Verlauf der f-Faktoren der beiden Komponenten

$$f_A = \exp\left\{-\frac{3E^2}{mc^2 k \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]\right\}$$

die Debyetemperaturen der Legierungs- bzw. Oxidkomponente und den Oxidgehalt in den Spektren abzuschätzen. Der Oxidgehalt ist in den gequenchten Proben klein, tritt aber in den gesputterten Proben stärker auf. Die in Tab. 4 angegebenen Werte sind als obere Grenze für die Kontamination der amorphen Legie-

zung mit Oxid anzusehen. Als Debyetemperaturen ergeben sich $\theta_D = (115 \pm 15)K$ für die amorphen Legierungen und $\theta_D = (170 \pm 15)K$ für das Oxid.

6.3 Die Isomerieverschiebung

Im Prinzip sollte eine Bestimmung der Wertigkeit des Ytterbiums auch aus den Isomerieverschiebungen der einzelnen Spektren möglich sein. Die Mössbauerspektren aller untersuchter amorpher Legierungen (Abb. 28-32) zeigen eine für ^{174}Yb typische geringe Isomerieverschiebung in der Größenordnung von maximal $100 \frac{\mu\text{m}}{\text{sec}}$ (Tab. 4). Die gemessene Isomerieverschiebung ist durchweg negativ; als Referenz wurde hierbei die $^{174}\text{YbAl}_2$ -Quelle benutzt.

Da für ^{174}Yb keine direkt gemessenen Werte für $\Delta\langle r^2 \rangle_{174}$ vorliegen, wurde eine Bestimmung der Wertigkeit des Ytterbiums in den amorphen Legierungen aus den Isomerieverschiebungen $\delta_{\text{IS}} = \beta \Delta\rho(0) \Delta\langle r^2 \rangle$ nicht vorgenommen. Auch der Vergleich mit dem Isotop ^{170}Yb brachte keine zweifelsfreien Ergebnisse. Der in der Literatur angegebene Wert von Russell et al. /57/ für $\frac{\Delta\langle r^2 \rangle_{174}}{\Delta\langle r^2 \rangle_{170}} = -0,37 \pm 0,07$, gemessen mit einer durch Coulombanregung erzeugten Quelle, erscheint deutlich zu klein. Unsere bisherigen Isomerieverschiebungsergebnisse, gewonnen durch Messungen mit der neuen $^{174}\text{YbAl}_2$ -Quelle, legen den Wert $\frac{\Delta\langle r^2 \rangle_{174}}{\Delta\langle r^2 \rangle_{170}} \approx -1$ nahe. Nach dem angegebenen Literaturwert läge die Wertigkeit von Ytterbium bei den hier gemessenen amorphen Legierungen im dreiwertigen Bereich, im krassen Widerspruch mit allen anderen Messungen.

Ein schwieriges Problem bei der Auswertung von Mössbauerspektren in amorphen Materialien stellt eine möglicherweise vorhandene Isomerieverschiebungsverteilung dar. Dieses Problem diskutierten erst kürzlich M. Lines und M. Eibschütz in einer Arbeit über amorphe Isolatoren /58/. Die Autoren stellten dabei fest, daß sich ihre früher publizierte Ergebnisse an amorphen Eisenfluoriden /59/ durch eine angenommene Isomerieverschiebungsverteilung völlig neu interpretieren lassen. Ohne Annahme einer Verteilung für die Isomerieverschiebungen hatten die Autoren in den amorphen Eisenfluoriden eine mit ^{57}Fe gemessene Quadrupolaufspaltungsverteilung $P(\Delta)$ erhalten, die für eine Nahordnung in den Materialien sprach. Bei Einführung einer Isomerieverschiebungsverteilung, in einer

Größenordnung wie sie in den von ihnen untersuchten amorphen Materialien durchaus vorkommen kann und außerdem vergleichbar mit der in diesen Materialien auftretenden Quadrupolaufspaltung, läßt sich die resultierende Quadrupolaufspaltungsverteilung gut durch eine DRP-Struktur beschreiben. Daraus ist zu schließen, daß eine gesicherte Analyse der Nahstruktur dieser amorphen Systeme aus den Mössbauerspektren nicht vorgenommen werden kann, da die Verteilungen der Isomerieverschiebung bzw. Quadrupolaufspaltung nicht getrennt werden können.

Der in dieser Arbeit verwendete Mössbauerkern ^{174}Yb ist dagegen sehr insensitiv auf Änderungen der s-Elektronenladungskonzentration am Kern, die in den amorphen Legierungen durch verschiedene Umgebungen der Ytterbiumionen hervorgerufen werden können. Diese Unempfindlichkeit der Isomerieverschiebung gegenüber Ladungsänderungen am Kern resultiert hauptsächlich aus der relativ geringen Änderung der mittleren Kernradien $\langle r^2 \rangle$ zwischen dem angeregten und dem Grundzustand. Vergleicht man exemplarisch mit ^{151}Eu , das sehr große Isomerieverschiebungen bei Ladungsänderungen am Kern aufweist (z.B. zwischen Eu^{2+} und $\text{Eu}^{3+} \cong 10 \text{ mm/sec}$), so ist dort die Änderung der Kernradien etwa einen Faktor 20 größer als beim ^{174}Yb . Außerdem ist $\beta = \frac{6.079Z}{E_\gamma}$ ($\delta_{\text{IS}} = \beta \Delta\rho(0) \Delta\langle r^2 \rangle$) für ^{151}Eu aufgrund der wesentlich niedrigeren γ -Energie gegenüber ^{174}Yb abermals um etwa einen Faktor 3,5 größer. Somit führt beim ^{174}Yb die relativ große Ladungsänderung am Kern von $62 a_0^{-3}$ beim Übergang von Yb^{3+} zu Yb^{2+} (zum Vergleich Eu^{3+} zu $\text{Eu}^{2+} : 41 a_0^{-3}$) nur zu einer Isomerieverschiebung von ca. $0,4 \frac{\text{mm}}{\text{sec}} / 60/$.

Bei Fluktuationen der s-Elektronenladungsdichte um den Yb^{2+} -Zustand sind die Unterschiede zwischen den Isomerieverschiebungen entsprechend deutlich geringer.

Die mittlere Quadrupolaufspaltung ($\Delta_Q \cong (1,5 - 2,0) \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$) und die zugehörigen Quadrupolaufspaltungsverteilungen ($\sigma(\Delta_Q) \cong 0,4 \Delta_Q$) bei allen untersuchten amorphen Legierungen sind um eine Größenordnung größer als die durch Fluktuationen um den Yb^{2+} -Zustand zu

erwartende Isomerieverschiebungsverteilung.

Somit kann die vorhandene Isomerieverschiebungsverteilung bei der Analyse der Spektren vernachlässigt werden.

6.4 Auswertung der Mössbauerspektren

Zur Bestimmung von Hyperfeinparametern (hier speziell der Quadrupolaufspaltung) wird die theoretisch berechnete Transmission von γ -Quanten durch den Absorber mit einem Least-Squares-Fitprogramm, das von G. Czjzek und C. Tomala aus einem Programm von J. Burton /61/ weiterentwickelt wurde, an das Mössbauer-spektrum angepaßt.

Die hinter dem Absorber gemessene Zählrate entspricht einer Faltung der Energieverteilung der Quelle (zumeist eine Einlinienquelle mit Lorentzverteilung und nahezu natürlicher Linienbreite) mit dem Resonanzwirkungsquerschnitt des Absorbers (sog. Transmissionsintegral):

$$N(E_S) = N(\infty) \left\{ (1-f_S) + f_S \frac{2}{\pi \Gamma_S} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2(E-E_S)/\Gamma_S)^2 + 1} \exp\left\{ -T_A \sum_j \sigma_j(E-E_j) \right\} dE \right.$$

$$\text{mit } \sigma_j(E-E_j) = \frac{1 + 4\xi(E-E_j)/\Gamma}{(2(E-E_j)/\Gamma_A)^2 + 1} \cdot c_j$$

Dabei ist $N(E_S)$ die Zählrate hinter dem Absorber bei der Energie $E_S = \frac{v}{c} E_\gamma$. f_S , Γ_S und f_A , Γ_A sind die Debye-Waller-Faktoren bzw. Linienbreiten von Quelle und Absorber. T_A ist die effektive Dicke des Absorbers: $T_A = f_A \sigma_0 n$ (σ_0 : Wirkungsquerschnitt für Resonanzanregung $\sigma_0 = (20,1 \pm 0,1)$ barn für ^{174}Yb , $n = \frac{N_0 a}{A} t$: Anzahl der Mössbauerkerne pro cm^2 , t : Dicke in g/cm^2). Die c_j sind die Intensitätsparameter für die Absorptionslinien E_j .

Die Variable ξ berücksichtigt eine leichte Asymmetrie der Linien im Mössbauerspektrum. Diese Asymmetrie wird hervorgerufen durch die quantenmechanische Interferenz der beiden ununterscheidbaren Prozesse der Resonanzabsorption mit anschließender innerer

Konversion und der photoelektrischen Absorption im Absorber. Die daraus resultierende Interferenzamplitude ξ ist durch den Koeffizienten der inneren Konversion α und den elektronischen Absorptionsquerschnitt σ_e bestimmt:

$$\xi = \sqrt{\frac{\alpha \sigma_e}{6\pi\lambda^2}}$$

Wagner et al. /62/ und Russell et al. /57/ geben in ihren Arbeiten über ^{170}Yb einen Wert für die Interferenzamplitude von $\xi = 0,016 \pm 0,004$ an. Bei Berücksichtigung der verschiedenen γ -Energien, inneren Konversionskoeffizienten und elektronischen Absorptionsquerschnitte berechnet sich daraus ein Wert von $\xi = 0,020 \pm 0,005$ für ^{174}Yb . Dieser Wert wurde zur Anpassung der Mössbauerspektren in dieser Arbeit verwendet.

Das Transmissionsintegral wird im Programm mit einer Gauss-Legendre-Quadratur numerisch berechnet. Zur Anpassung an die experimentellen Daten werden die Parameter Γ_j , E_j und T variiert, bis ein Minimum von

$$\chi^2 = \sum (N_S - N(E_S))^2 / \sigma_S^2$$

gefunden ist. Die Funktion χ^2 ist ein Maß für die Güte der Anpassung des Transmissionsintegrals $N(E_S)$ an die mit dem statistischen Fehler σ_S behafteten Daten N_S in den Kanälen S . χ^2 geht auch in die Standardabweichung der Parameter

$$\delta P_j = \left(\frac{M_{jj} \chi^2}{n_d - n_p} \right)^{1/2} \quad \begin{array}{l} n_d: \text{Anzahl der Datenpunkte} \\ n_p: \text{Anzahl der Parameter} \end{array}$$

ein. Die Fehlermatrix M_{ij} wird bei der Berechnung von δP_j selbstkonsistent bestimmt.

Bei der Berechnung des Transmissionsintegrals gehen die eigentlich Unbekannten wie z.B. V_{ZZ} und η nur indirekt über die Energien E_j ein. Die direkten Variablen E_j sind aber durch die indirekten

Variablen eindeutig bestimmt. So ergeben sich für $I = 2$ (z.B. ^{174}Yb) bei vorgegebenem V_{zz} und η die E_j zu (siehe auch Abb. 7b) :

$$\begin{aligned} E_{-2} &= \frac{eQV_{zz}}{4} (1 + \frac{1}{3}\eta^2)^{1/2} \\ E_{-1} &= -\frac{eQV_{zz}}{8} (1 + \eta) \\ E_0 &= -\frac{eQV_{zz}}{4} (1 + \frac{1}{3}\eta^2)^{1/2} \\ E_1 &= -\frac{eQV_{zz}}{8} (1 - \eta) \\ E_2 &= \frac{eQV_{zz}}{4} \end{aligned}$$

Genügen die V_{zz} und η einer Verteilung, so sind entsprechend die Energieeigenwerte als direkte Variablen auch verteilt.

Zur Auswertung wurden die gemessenen Mössbauerspektren in zwei Komponenten aufgeteilt (siehe 6.2).

Die Oxidkomponente der Spektren wurde mit einem von G. Czjzek und W.G. Berger eingeführten Verteilungsmodell angepaßt /63/. Das Verteilungsmodell wurde für nichtaufgelöste Spektren entwickelt, bei denen die Information nicht ausreicht, um eine vollständige Anpassung mit Einzellinien vorzunehmen. Bei der Anpassung wird als Einhüllende der Einzellinien eine Lorentzkurve verwendet. Man erhält als Information aus der Fitprozedur den Mittelwert $\langle V_{zz} \rangle = \frac{\sum w(V_{zz}) \cdot V_{zz}}{\sum w(V_{zz})}$ und die Breite der Verteilung $M_2(V_{zz}) = \frac{\sum w(V_{zz}) (V_{zz} - \langle V_{zz} \rangle)^2}{\sum w(V_{zz})}$ (siehe Tab. 4).

Zur Anpassung der Legierungskomponente, deren Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Zweiwertigkeit des Ytterbiums eine reine Quadrupolaufspaltung ist (siehe 6.1), wurde für die Verteilungsfunktion der Feldgradientenpaare (V_{zz}, η) von einer zweidimensionalen Gaußfunktion $P(x', y') =$

$$\frac{1}{2\sigma_A\sigma_B} \exp\left[-\frac{x'^2}{2\sigma_A^2} - \frac{y'^2}{2\sigma_B^2}\right], \text{ die auf dem } 60^\circ\text{-Sektor definiert}$$

ist, ausgegangen. Das (x', y') -Koordinatensystem ist dabei gegenüber dem (x, y) -Koordinatensystem um den Winkel ϕ_0 gedreht und hat als Ursprung einen beliebig im 60° -Sektor liegenden Punkt (x_0, y_0) :

$$x' = (x - x_0) \cos \phi_0 + (y - y_0) \sin \phi_0$$

$$y' = -(x - x_0) \sin \phi_0 + (y - y_0) \cos \phi_0$$

Mit Hilfe dieser zweidimensionalen Gaußfunktion ist eine modellfreie Analyse der gemessenen Mössbauerspektren möglich. Entsprechen die Umgebungen der Aufionen in der gesamten amorphen Legierung z.B. einer definierten Konfiguration (d.h. bis auf eine mögliche Verbreiterung einem definierten V_{zz} und η , was einem einzigen Punkt und seiner näheren Umgebung im 60° -Sektor entspricht), so resultieren bei der Anpassung kleine Varianzen σ_A^2 und σ_B^2 . Bei zwei oder mehreren verschiedenen Umgebungen, das entspricht mehreren isolierten Punkten im 60° -Sektor, ist mit der zweidimensionalen Gaußfunktion keine gute Anpassung möglich und man muß die Anpassung mit dafür geeigneten Funktionen fortsetzen. Die Gaußfunktion ist außerdem in der Lage, die Verteilungsfunktion des DRP-Modells sehr gut zu approximieren.

Die zweidimensionale Gaußfunktion wurde im Anpassungsprogramm mit Hilfe von Stützstellen realisiert. Dazu wurden im (x', y') -Koordinatensystem um den Ursprung (x_0, y_0) vier Ellipsen mit den Hauptachsen $a = r\sigma_A$ bzw. $b = r\sigma_B$ ($r = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$) gelegt. Diese Ellipsen stellen für die zweidimensionale Gaußfunktion Kurven konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte dar. Auf die Ellipsen wurden beginnend bei (x_0, y_0) mit einem Punkt jeweils $8K$ -Punkte ($K = 1, 2, 3, 4$) als Stützstellen äquidistant angeordnet. Die den Stützstellen entsprechenden (V_{zz}, η) -Werte wurden im Anpassungsprogramm entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichte der zweidimensionalen Gaußfunktion auf den Ellipsen gewichtet.

Die gesamte Anpassung beinhaltet 5 freie Parameter: die Koordinaten des zentralen Punktes (x_0, y_0) , den Einstellwinkel ϕ_0 zwischen den beiden Koordinatensystemen und die beiden Varianzen σ_A^2 und σ_B^2 .

Als Startwert für die Anpassung an die Mössbauerspektren wurde die zweidimensionale Gaußfunktion im (x,y) -Koordinatensystem so gelegt, daß ihre Verteilung das Modell einer statistischen Zweierkoordination der Legierungspartner X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) um die Ytterbiumaufionen approximiert. In den amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ hat ein Ytterbiumaufion im Schnitt 12 nächste Nachbarn, davon sind 2-3 Ionen des Legierungspartners X (siehe /64/). Das Modell der statistischen Zweierkoordination geht davon aus, daß sich der Feldgradient, der von 12 Ytterbiumionen um ein Aufion erzeugt wird, unter der Annahme der nahezu kugelförmigen Verteilung der Nachbarn um das Aufion wegmittelt (diese Anschauung entspricht einer Dichte $\rho \approx 1$, d.h. $\sigma \approx 0$ in Gl. 3.21 und daraus folgt $V_{zz} = \eta = 0$). Da in den Legierungen aber an 2-3 Positionen die Ytterbiumionen durch Ionen des Legierungspartners ersetzt wurden, sitzt an diesen Stellen eine Zusatzladung. Im Modell der statistischen Zweierkoordination erzeugen diese statistisch verteilten 2-3 Zusatzladungen den gesamten am Kern der Ytterbiumaufionen wirkenden Feldgradienten /28/. Alle in diesem Modell möglichen (V_{zz}, η) -Werte liegen im 60° -Sektor auf einer Geraden, die auf der unteren Begrenzungslinie ($\eta = 0$) des Sektors senkrecht steht. Als Startwert wurde deshalb eine Ellipse mit einer Hauptachse (σ_A) in Richtung dieser Geraden und geringer Breite ($\sigma_B \ll \sigma_A$) senkrecht dazu gewählt. Diese Ellipse läßt kleine Schwankungen der radialen Abstände der nächsten Nachbarn zum Aufion und Schwankungen in der räumlichen Konfiguration der 2 Ladungen auf der Nachbarschale um ein Aufion zu.

In Abb. 27 ist am Beispiel von $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ (gequencht) die Sensitivität der Anpassung in Bezug auf die im 60° -Sektor von der zweidimensionalen Gaußfunktion überdeckte Fläche anhand der Start- bzw. Endellipse und der zugehörigen Anpassungen gezeigt. Es sind die Start- bzw. Endellipsen mit den Hauptachsen $a = \sigma_A$ und $b = \sigma_B$ (sog. σ -Ellipsen) eingezeichnet. Während man mit der Startellipse einen schlechten Fit an das experimentelle Spektrum erhält, erzielt man mit Hilfe der Endellipse eine gute Anpassung. Somit kann das der Startellipse zugrundeliegende Modell der statistischen Zweierkoordination verworfen werden. Dieses Modell beschreibt die Nahstruktur der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen nicht.

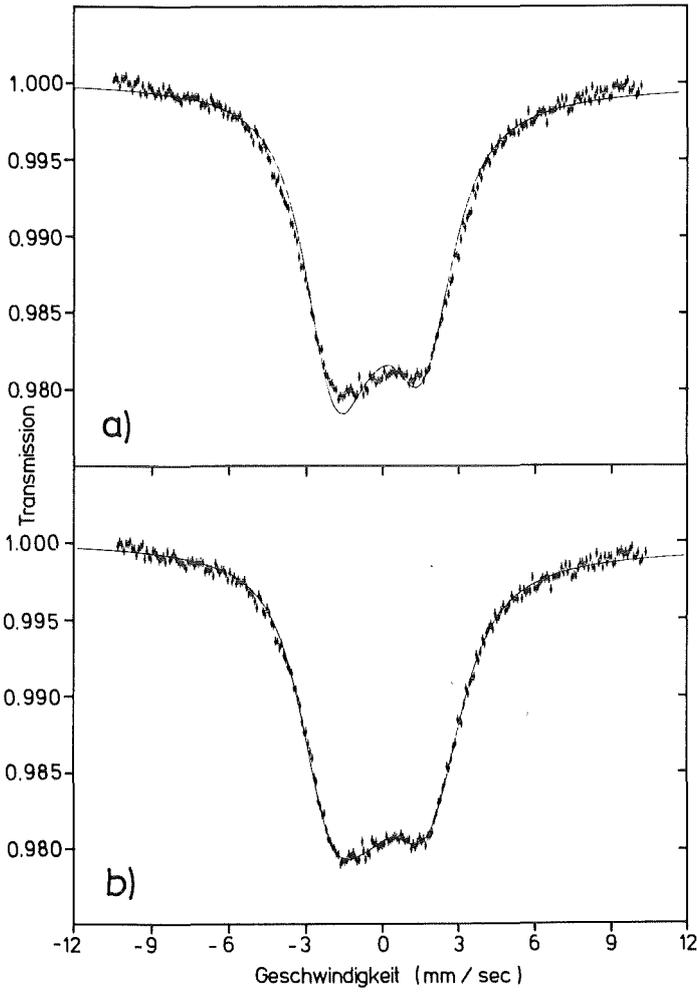
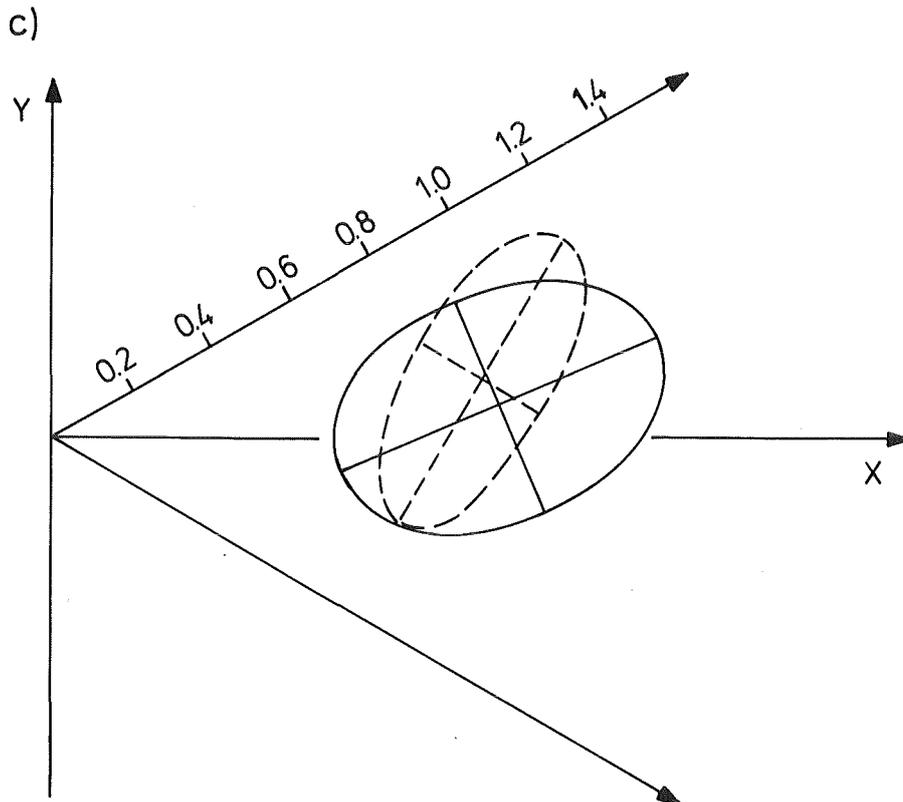


Abb. 27: Fit an das Spektrum von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$

- a) mit der Startellipse
- b) mit der Endellipse
- c) --- Startellipse
- Endellipse



Die besten Anpassungen mit Hilfe der zweidimensionalen Gauß-funktion sind als durchgezogene Linien zusammen mit den experimentellen Mössbauerspektren in die Abb. 28-32 eingezeichnet⁺. Die Fitergebnisse für die Legierungs- und Oxidkomponente sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Als gemeinsames charakteristisches Merkmal aller angepassten Mössbauerspektren ergibt sich, daß die σ -Ellipsen der Anpassungen größere Teile des 60°-Sektors überdecken. Dies bedeutet, daß die Mössbauerspektren der untersuchten amorphen Legierungen durch eine ausgedehnte Feldgradientenverteilung erklärt werden müssen. Eine gute Anpassung mittels weniger quasikristalliner Umgebungen (das entspricht isolierten Punkten im 60°-Sektor) ist somit nicht möglich.

An dieser Stelle ist ein Vergleich der Mössbauerspektren der amorphen Legierungen mit den Spektren der kristallinen eutektischen Ausgangsmaterialien angebracht. In Abb. 33 werden als Beispiel zwei Spektren von kristallinen Verbindungen aus dem Yb-Cu-Phasendiagramm gezeigt. Schon die Betrachtung mit dem Auge läßt den sichtbar verschiedenen Charakter der Spektren der amorphen bzw. kristallinen Materialien erkennen. Wie anhand des Yb-Cu-Phasendiagramms (Abb. 15a) zu erkennen ist, besteht das kristalline eutektische Gemisch $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ aus zwei Komponenten, aus dem reinen Ytterbiummetall und aus der orthorhombischen Verbindung YbCu. In dieser orthorhombischen Verbindung gibt es nur eine äquivalente Lage für alle Ytterbiumionen. Somit ist das Spektrum von YbCu durch ein definiertes (V_{zz}, η) -Wertepaar charakterisiert ($\frac{1}{4} eQV_{zz} = 1,7 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$, $\eta = 0,83$). In dem in Abb. 33b gezeigten Spektrum der Verbindung YbCu ist als Verunreinigung ca. 10% reines Ytterbiummetall enthalten. Im Spektrum der kristallinen eutektischen

⁺ Die verschieden große maximale Absorption $I_{\text{max}} \approx \frac{1}{N} f_S [1 - e^{-T_A/2} J_0(i \frac{T_A}{2})]$ (N = Anzahl der Absorptionslinien im Spektrum) in den gezeigten Mössbauerspektren ist bei gleichem f_S und f_A auf die unterschiedliche Absorberdicke $x = T_A/f_A$ zurückzuführen (siehe Tab. 4). Von den untersuchten amorphen Legierungen standen nur begrenzte Mengen zur Verfügung, somit hatten die verschiedenen Absorber alle eine unterschiedliche Dicke t .

Abb. 28: Anpassungen an die Mössbauerspektren von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ mit der zweidimensionalen Gaußfunktion:

- a) gesputtert
 - b) gequench
 - c) die σ -Ellipsen aus der Anpassung:
 - ... gesputtert
 - gequench
- Zum Vergleich:
— theoretische Kurve $F_{\sigma}^{\text{sym}}(r, \phi)$.

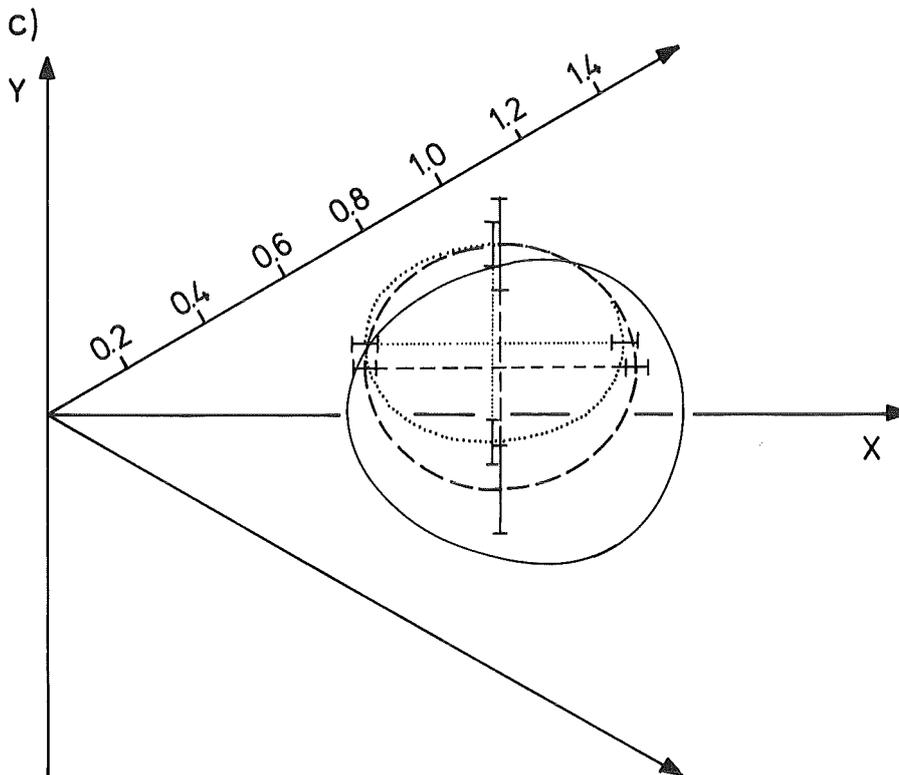
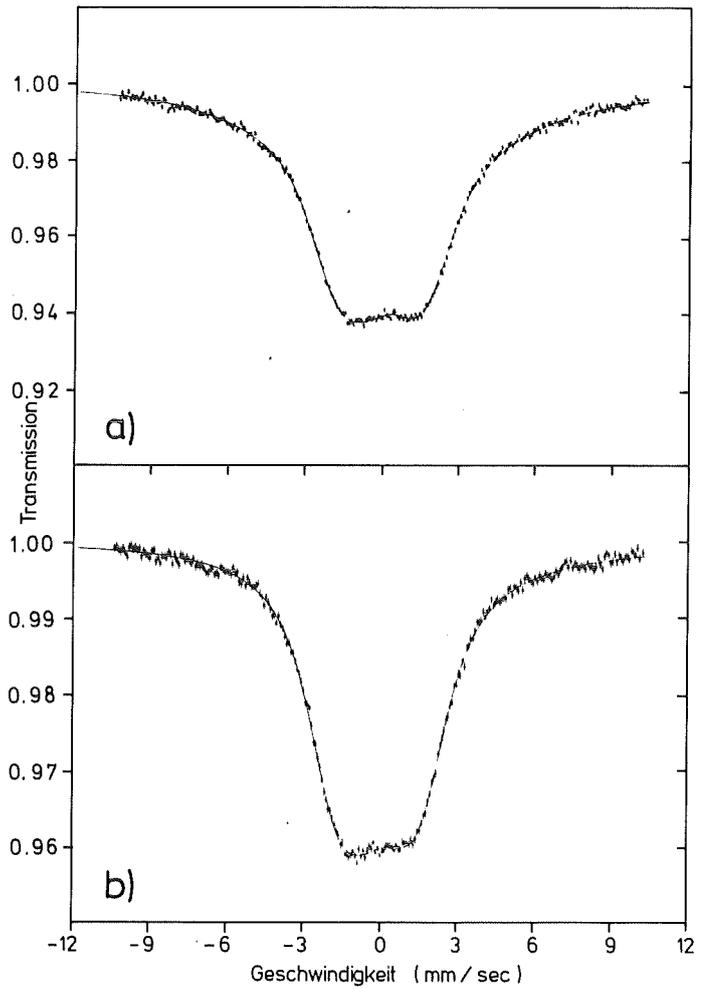


Abb. 29: Anpassungen an die Mössbauerspektren von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Ag}_{20}$ mit der zweidimensionalen Gaußfunktion:

- a) gesputtert
- b) gequencht
- c) die σ -Ellipsen aus der Anpassung:

- ... gesputtert
- gequencht

Zum Vergleich:

— theoretische Kurve $F_{\sigma}^{\text{sym}}(r, \phi)$.

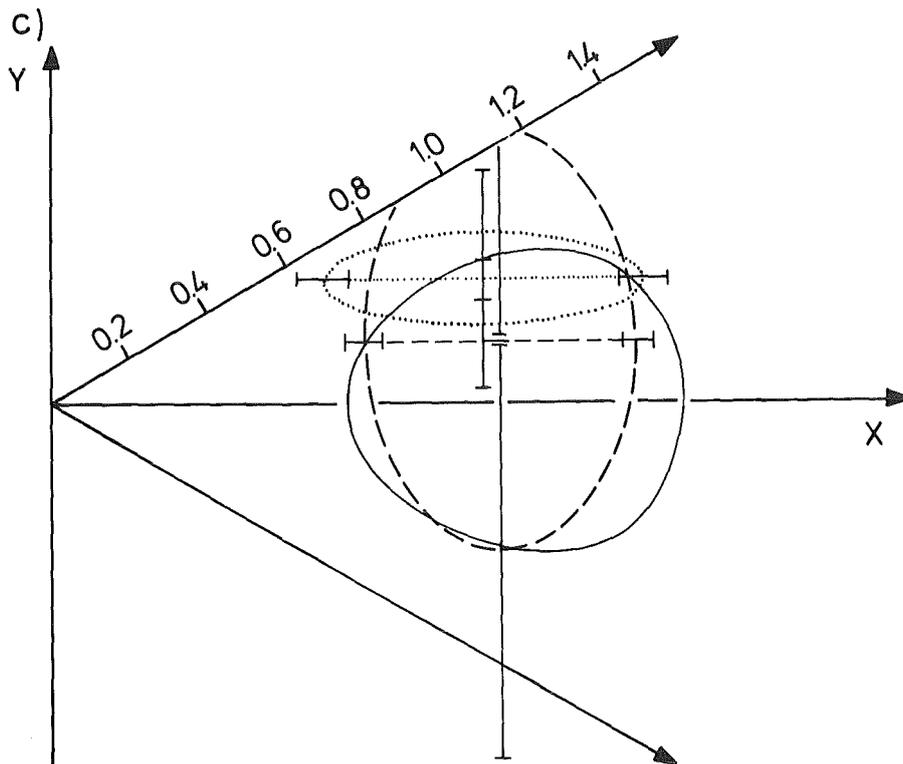
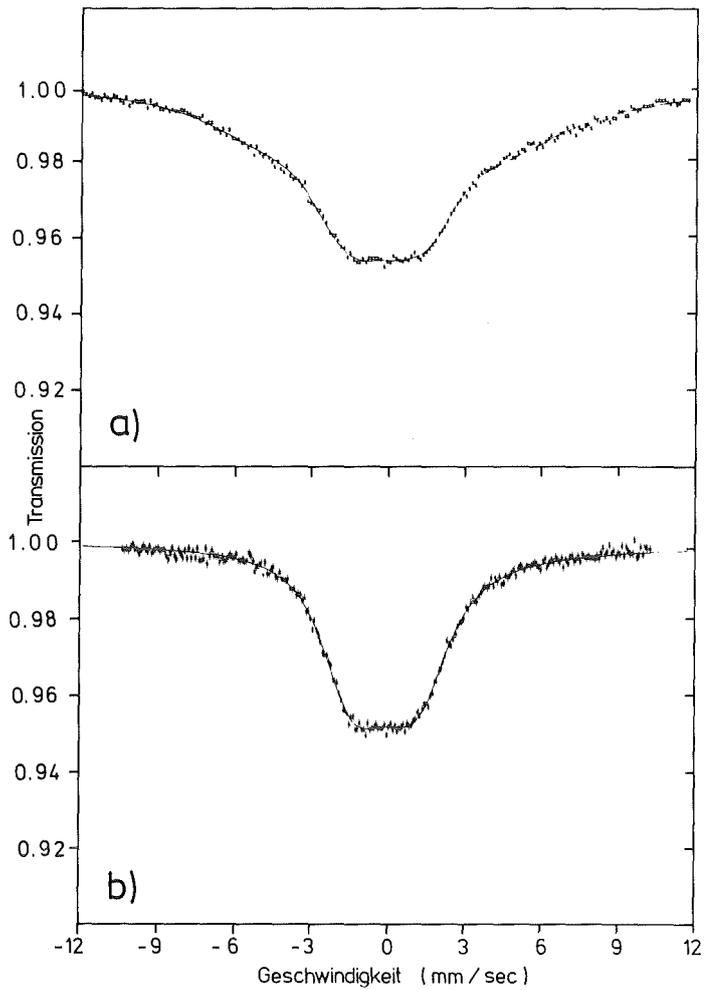
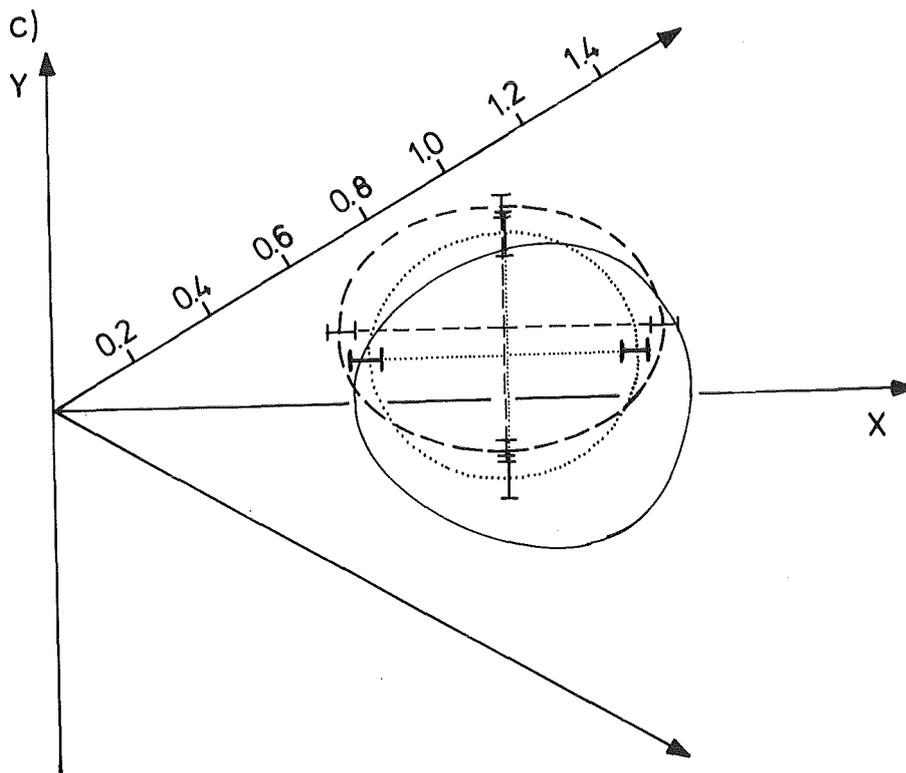
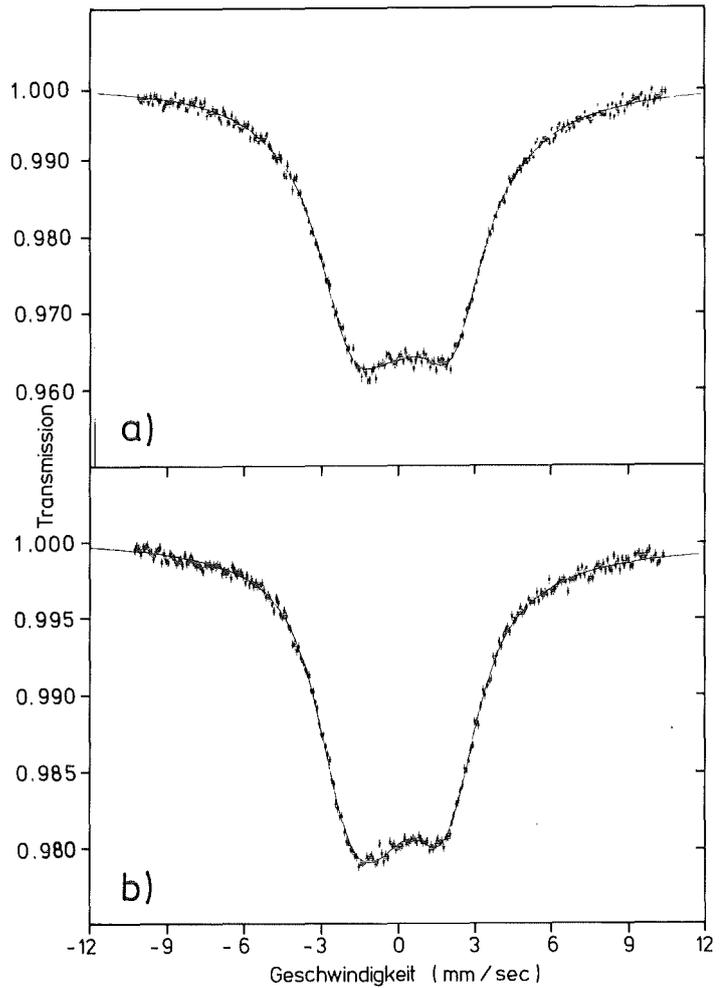


Abb. 30: Anpassungen an die Mössbauerspektren von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$ mit der zweidimensionalen Gaußfunktion:

- a) gesputtert
- b) gequench
- c) die σ -Ellipsen aus der Anpassung:

... gesputtert
--- gequench

Zum Vergleich:
— theoretische Kurve $F_{\sigma}^{\text{sym}}(r, \phi)$.



Legierung	Herstellungsmethode	Legierungskomponente						Oxidkomponente					χ^2
		$c_L \cdot f_L$	δ_{IS} ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	Zentrum der Ellipse		Größe der Ellipse		$c_{ox} \cdot f_{ox}$	Δ_Q (mm/sec)	η	$\sqrt{M_2(\Delta_Q)}$ (mm/sec)	Oxidanteil (at.%)	
				Δ_Q (mm/sec)	η	σ_A	σ_B						
Yb ₈₀ Cu ₂₀ T = 4.2 K	gequencht X = 19.4	0.0630(5)	-46(12)	1.46(0.06)	0.76(0.07)	0.49(0.04)	0.43(0.16)	0.0075(-)	-2.14(1.14)	0.73(0.64)	3.01(1.19)	4	1.02
	gesputtert X = 29.3	0.0659(21)	-114(12)	1.63(0.07)	0.65(0.06)	0.49(0.06)	0.38(0.08)	0.0234(25)	-3.87(0.46)	0.69(0.07)	2.08(0.15)	12	1.22
Yb ₈₀ Ag ₂₀ T = 4.2 K	gequencht X = 21.2	0.0683(-)	-33(22)	1.24(0.17)	0.70(0.22)	0.40(0.05)	0.63(0.61)	0.0032(-)	-4.30(2.08)	0.30(-)	3.15(2.74)	1.7	1.06
	gesputtert X = 27.15	0.0393(12)	-311(15)	1.74(0.13)	0.44(0.11)	0.62(0.10)	0.19(0.25)	0.0412(8)	-4.55(0.13)	0.88(0.18)	1.61(0.06)	22	1.47
Yb ₈₀ Au ₂₀ T = 4.2 K	gequencht X = 10.9	0.0581(-)	-89(10)	1.75(0.05)	0.66(0.06)	0.68(0.05)	0.51(0.05)	0.0074(-)	-3.93(0.31)	0.68(0.14)	2.26(0.46)	4	1.14
	gesputtert X = 24.6	0.0487(20)	-99(13)	1.83(0.05)	0.77(0.04)	0.59(0.05)	0.53(0.09)	0.0108(24)	-3.92(0.53)	0.82(0.08)	1.30(0.15)	7	1.05
Yb ₈₀ Pd ₂₀ T = 4.2 K	gesputtert X = 19.9	0.0540(2)	-24(19)	1.71(0.08)	0.91(0.10)	0.90(0.05)	0.95(0.10)	0.0098(-)	5.35(0.15)	0.54(0.10)	0.96(0.09)	5	1.12
Yb ₈₀ Bi ₂₀ T = 4.2 K	gesputtert X = 20.0	0.0441(14)	-244(25)	1.53(0.13)	0.84(0.18)	1.11(0.15)	0.16(0.24)	0.0176(17)	-5.31(0.29)	0.74(0.06)	1.41(0.13)	9	1.18
Yb ₈₀ Au ₂₀ T = 1.5 K T = 35 K T = 50 K	gesputtert X = 24.6	0.0480(8)	-89(22)	1.81(0.09)	0.78(0.08)	0.51(0.06)	0.56(0.28)	0.0124(11)	Die Parameter der Oxidkomponente wurden entsprechend den Werten aus dem Spektrum bei T=4.2K festgehalten				0.97
		0.0119(1)	-217(26)	1.90(0.23)	0.55(0.07)	0.32(0.08)	0.45(0.32)	0.0059(-)					0.96
		0.0065(-)	-291(47)	1.98(0.19)	0.54(0.18)	0.64(0.12)	0.29(0.52)	0.0030(-)					1.12
Yb ₈₀ Cu ₂₀ T = 1.5 K T = 50 K	gequencht X = 19.4	0.0724(2)	-42(9)	1.44(0.09)	0.74(0.12)	0.52(0.03)	0.41(0.21)	0.0046(-)	Die Parameter der Oxidkomponente wurden entsprechend den Werten aus dem Spektrum bei T=4.2K festgehalten				1.02
		0.0069(-)	-228(31)	1.69(0.15)	0.57(0.14)	0.46(0.08)	0.43(0.43)	0.0026(-)					1.02

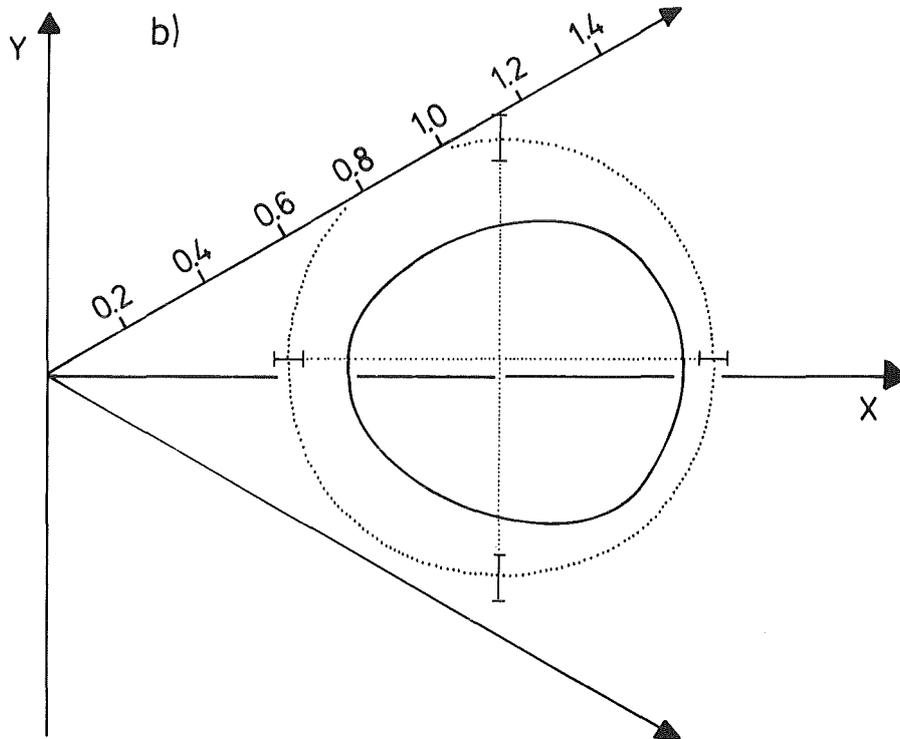
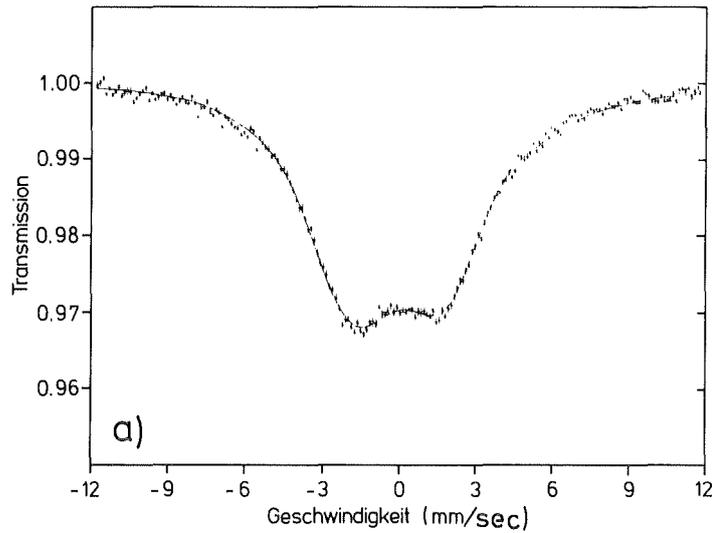
Tab. 4: Ergebnisse aus den Anpassungen der Mössbauerspektren mit der zweidimensionalen Gauß-funktion; die c_i bzw. f_i sind die atomaren Konzentrationen bzw. f-Faktoren der Legierungs- und Oxidkomponente.

Abb. 31: a) Anpassung an das Mössbauerspektrum von amorphem $\text{Yb}_{80}\text{Pd}_{20}$ (gesputtert) mit der zweidimensionalen Gaußfunktion

b) ... σ -Ellipse aus der Anpassung

Zum Vergleich:

— theoretische Kurve
 $F_{\sigma}^{\text{sym}}(r, \phi)$



$\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ -Mischung erscheint zusätzlich zu der zu YbCu gehörenden Komponente noch eine unaufgespaltene Einzelleine natürlicher Linienbreite, die dem Anteil an reinem Ytterbiummetall in der eutektischen Mischung entspricht (Abb. 33a). Das Spektrum des kristallinen Ausgangsmaterials $\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$ kann somit, im Gegensatz zur amorphen Legierung, durch zwei isolierte Punkte im 60° -Sektor angepasst werden.

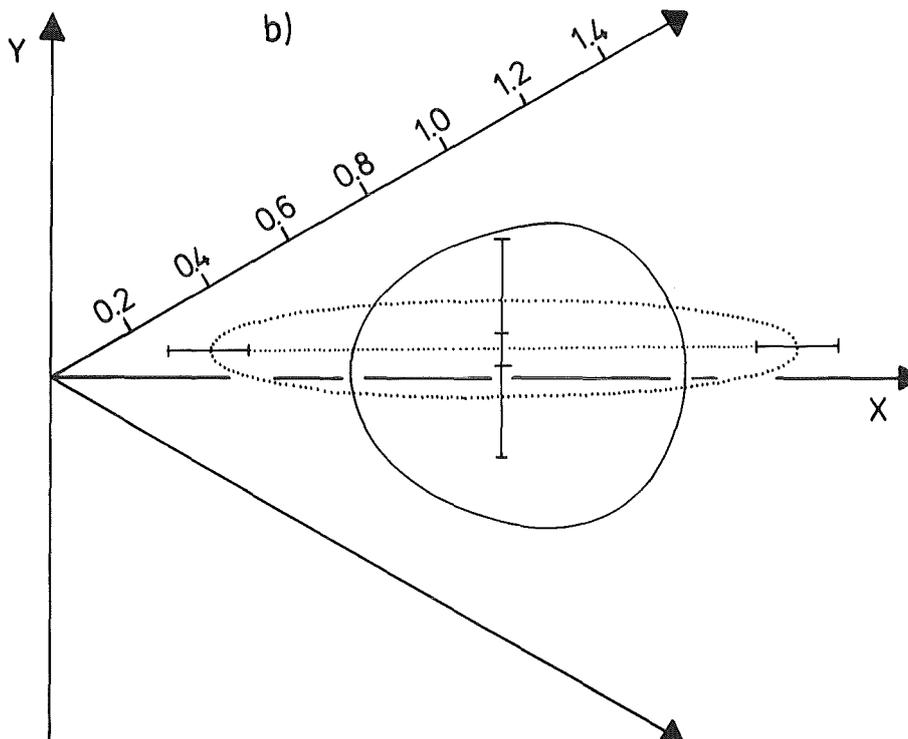
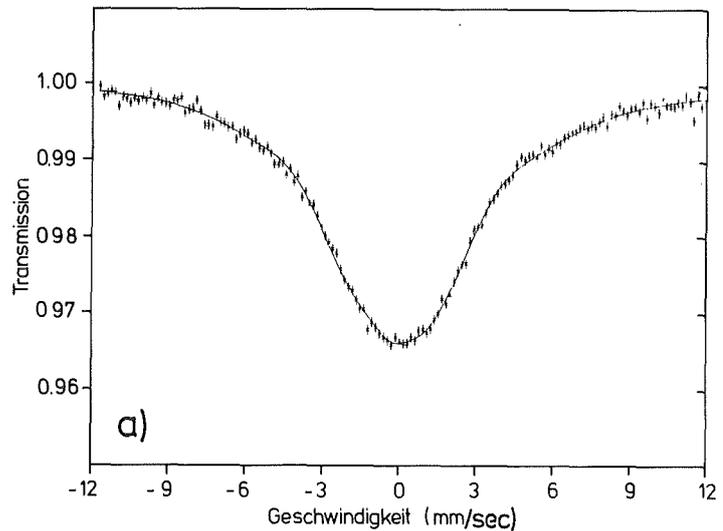
Die Ergebnisse der Anpassungen an die Spektren der amorphen Legierungen mit der zweidimensionalen Gaußfunktion sind in den Abb. 28c-30c und 31b-32b dargestellt. Dazu wurde im 60° -Sektor die sich aus der Fitprozedur ergebende σ -Ellipse (mit den in Tab. 4 angegebenen Werten für σ_A bzw. σ_B) um den Mittelpunkt der zweidimensionalen Gaußfunktion ($\Delta_Q = \frac{1}{4} eQV_{zz}, \eta$) eingezeichnet. Auf der σ -Ellipse beträgt die Wahrscheinlichkeits-

Abb. 32: a) Anpassung an das Mössbauerspektrum von amorphem $Yb_{80}Bi_{20}$ (gesputtert) mit der zweidimensionalen Gaußfunktion

b) ... σ -Ellipse aus der Anpassung

Zum Vergleich:

— theoretische Kurve $F_\sigma^{sym}(r, \phi)$.



dichte $P_{\sigma_A, \sigma_B} = 1/\sqrt{e} P(x_0, y_0)$, d.h. noch knapp 61% des Maximalwertes bis (x_0, y_0) . Die Fehlerbalken geben die aus der Anpassung bestimmten Fehler von σ_A bzw. σ_B an. Die σ -Ellipsen wurden so normiert, daß ihre Mittelpunkte (x_0, y_0) im 60° -Sektor auf dem Radius $r = 1$ liegen.

Anhand der Abb. 28c-30c können aus dem Vergleich der σ -Ellipsen der gesputterten und gequenchten Proben für die amorphen Legierungen $Yb_{80}X_{20}$ ($X = Cu, Ag, Au$) innerhalb der Fehler keine Unterschiede in der Nahstruktur zwischen den amorphen Proben der beiden verschiedenen Herstellungsverfahren festgestellt werden.

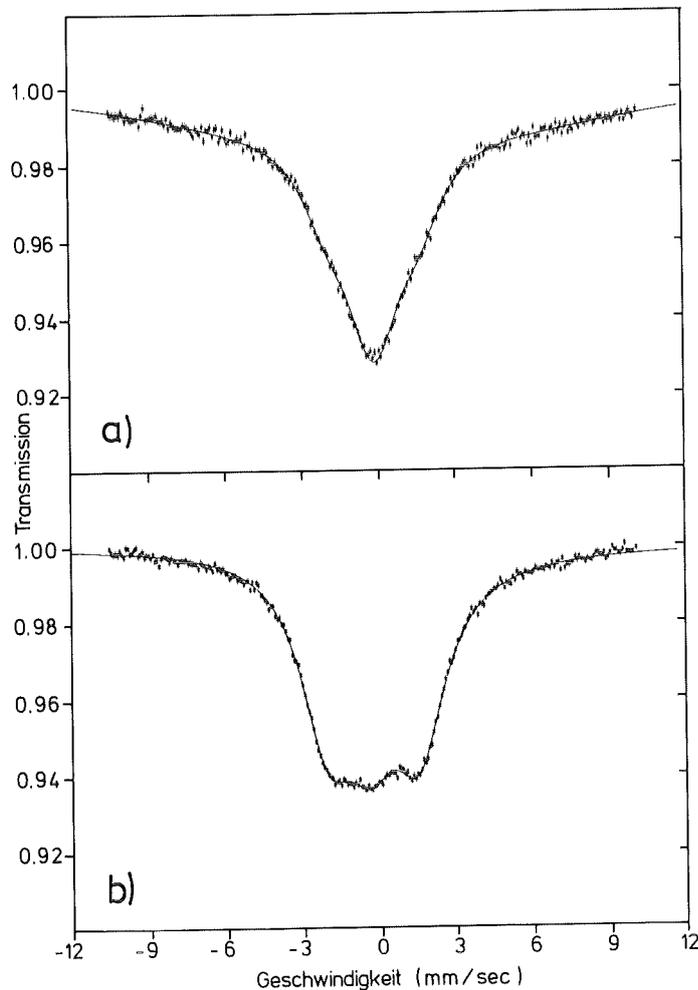


Abb. 33: Anpassung an die Mössbauerspektren von kristallinem a) $Yb_{80}Cu_{20}$ und b) $YbCu$

Zum Vergleich mit den experimentellen σ -Ellipsen ist in den Abb. 28c-30c und 31b-32b als theoretische Kurve die Höhenlinie konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte $F_{\sigma}^{\text{sym}}(r, \phi) = 0.6 F_{\text{max}}$ der Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen für $\beta = 0$ eingezeichnet (siehe auch Abb. 6). Diese Kurve ist in gleicher Weise wie die experimentellen Ellipsen normiert; ihr Mittelpunkt liegt ebenfalls auf dem Radius $r = 1$.

Die Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen für $\beta \neq 0$ (nur diese Verteilungsfunktion beschreibt das in Kap. 3 entwickelte DRP-Modell exakt) wird im Vergleich zur symmetrischen Verteilungsfunktion für $\beta = 0$ aufgrund des in V_{zz} ungeraden Zusatzterms (siehe Gl. 3.26) im 60° -Sektor unsymmetrisch zur Linie $\eta = 1$. Der Mittelpunkt der Verteilung wird für $\beta \neq 0$ von der Linie $\eta = 1$ in Richtung der Grenzlinien $\eta = 0$ verschoben (in welchem Teil des 60° -Sektors ($V_{zz} > 0$ oder $V_{zz} < 0$) der verschobene Mittelpunkt dann liegt, ist vom Vorzeichen von β abhängig). Die Höhenlinien der Funktion mit $\beta \neq 0$ werden in Richtung der Begrenzungslinien des 60° -Sektors gestaucht bzw. gedehnt (auf den Begrenzungslinien des 60° -Sektors ist $\eta = 0$ und damit $P(V_{zz}, \eta) = 0$ (siehe 3.3.2)). In Abb. 34 ist die Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen für $\beta = 0.03$ dargestellt. Die der Kurve F_{σ}^{sym} für $\beta = 0$ entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte F_{σ}^{tot} für $\beta \neq 0$ ist in Abb. 34 stärker ausgezogen.

Durch die charakteristische Form der Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen sind in diesem Modell der Mittelwert des Asymmetrieparameters zu $0.7 \lesssim \langle \eta \rangle \leq 1$ und die Breite der Aufspaltung im Mößbauerspektrum im Verhältnis zum Mittelwert der Aufspaltung zu $\frac{\sigma(\Delta_Q)}{\langle \Delta_Q \rangle} \cong 0.4$ bzw. $\frac{\sigma(\eta)}{\langle \eta \rangle} \cong 0.5$ vorgegeben.

Im Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus Tab. 4 mit den obengenannten charakteristischen Werten und der experimentellen σ -Ellipsen mit den theoretischen Kurven F_{σ}^{sym} bzw. F_{σ}^{tot} konnte für die amorphen Materialien $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) eine gute Übereinstimmung mit dem DRP-Modell festgestellt werden.

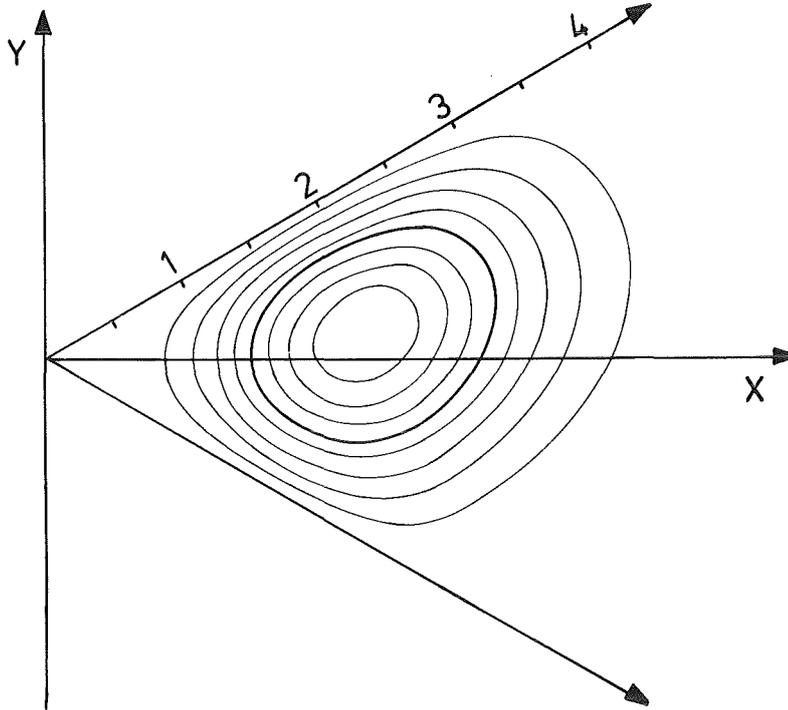


Abb. 34: Die Verteilungsfunktion $P(r, \phi)$ für $\beta = 0.03$, dargestellt im 60° -Sektor.

Für die amorphe Legierung $\text{Yb}_{80}\text{Bi}_{20}$ ergab sich jedoch eine σ -Ellipse, die auf eine Nahordnung in dieser Legierung hinweist und somit keine Verträglichkeit mit dem DRP-Modell zeigt.

Nach der modellfreien Analyse der Mössbauerspektren mit Hilfe der zweidimensionalen Gaußfunktion wurden zum Abschluß die Mössbauerspektren von $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Au}$, gequencht und gesputtert) mit der exakten Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen (Gl. 3.27) angepaßt. In diesen amorphen Legierungen ist der Oxidgehalt so gering, daß die Anpassung des Spektrums durch die Oxidkomponente nicht beeinträchtigt wurde.

Die Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen hat gegenüber der zweidimensionalen Gaußfunktion nur zwei freie Parameter. Die Ergebnisse der Anpassung für die beiden Parameter σ und β , zusammen mit der Isomerieverschiebung δ_{IS} , sind in Tab. 5 zusammengefaßt; sie bestätigen eindrucksvoll die Fitresultate mit Hilfe der zweidimensionalen Gaußfunktion.

Legierung	Herstellungsmethode	δ_{IS} ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	σ (mm/sec)	$\beta \cdot 10^3$	χ^2
$\text{Yb}_{80}\text{Cu}_{20}$	gequencht	-2 (10)	0.789 (6)	46 (29)	0.99
	gesputtert	-27 (9)	0.869 (4)	5 (4)	1.45
$\text{Yb}_{80}\text{Au}_{20}$	gequencht	-20 (19)	0.948 (11)	34.7 (1)	1.13
	gesputtert	-35 (11)	1.004 (5)	4 (3)	1.06

Tab. 5: Anpassung an die Spektren der amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Au}$) mit der exakten Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen (Gl. 3.27).

7. DISKUSSION

In Kap. 3 wurde ein neues Konzept zur Analyse des Zusammenhanges zwischen strukturellen Symmetrien und Quadrupolaufspaltungsverteilungen in amorphen Festkörpern erarbeitet. Bei der modellfreien Auswertung der Mössbauerspektren der in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen, bei der die Feldgradientenverteilung auf dem 60° -Sektor mit Hilfe einer zweidimensionalen Gaußfunktion abgetastet wurde, wurde eine gute Verträglichkeit der Nahstruktur in den amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) mit dem DRP-Modell festgestellt. Diese Verträglichkeit wurde schließlich durch die direkte Anpassung der in Kap. 3 hergeleiteten Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Ladungen an die Mössbauerspektren eindrucksvoll bestätigt.

Die volle Information über ein amorphes System liegt aber erst dann vor, wenn die Daten aus einer symmetrie- und winkelauflösenden Meßmethode, wie es die Mössbauerspektroskopie darstellt, mit den Ergebnissen aus Beugungsaufnahmen kombiniert werden. Leider liegen bis jetzt keine Diffraktionsmessungen für die untersuchten amorphen Ytterbiumlegierungen vor.

Williams /64/ hat jedoch aus Röntgendiffraktionsmessungen an dem verwandten System $\text{La}_{1-x}\text{Au}_x$ partielle Paarverteilungsfunktionen berechnet. Die amorphen Lanthanlegierungen stellen eine gute Vergleichsmöglichkeit mit den in dieser Arbeit untersuchten Ytterbiumlegierungen dar. Lanthan ist in der von Williams untersuchten Legierungsreihe ebenso wie Ytterbium unmagnetisch (siehe 5.2.4). Die Goldschmidt-Radien für beide Elemente in metallischen Systemen mit Koordinationszahl 12 unterscheiden sich kaum ($R_{\text{La}} = 1,87 \text{ \AA}$, $R_{\text{Yb}} = 1,94 \text{ \AA}$).

Die große Ähnlichkeit mit den Yb-Legierungen zeigt sich auch dadurch, daß in der kohärenten Streuintensität $I(q)$ aller in dieser Arbeit untersuchter Yb-Legierungen (Abb. 16), das erste Maximum mit $q = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ an derselben Stelle wie bei den amorphen Lanthanlegierungen liegt.

Die partiellen Paarverteilungsfunktionen, speziell $g_{\text{La-La}}(r)$ (Abb. 35) deuten in dem von Williams untersuchten Legierungssystem auf eine DRP-Struktur hin. Dies zeigt sich in den Verhältnissen der Abstände r_i/r_j der einzelnen Nächstnachbarpeaks in der Verteilungsfunktion $g(r)$. Diese Verhältnisse weichen nur wenig von den theoretisch für DRP erwarteten ab (Abb. 36). Bei den amorphen Lanthanlegierungen ergibt sich für das Verhältnis r_2/r_1 $1,74 \pm 0,01$ (Theorie $r_2/r_1 = \sqrt{3}$) und das Verhältnis r_3/r_1 wurde zu $1,91 \pm 0,04$ bestimmt (Theorie $r_3/r_1 = 2$).

Bei den Übergangsmetall-Metalloid-Gläsern ist r_2/r_1 mit 1,63 deutlich kleiner als im DRP-Modell.

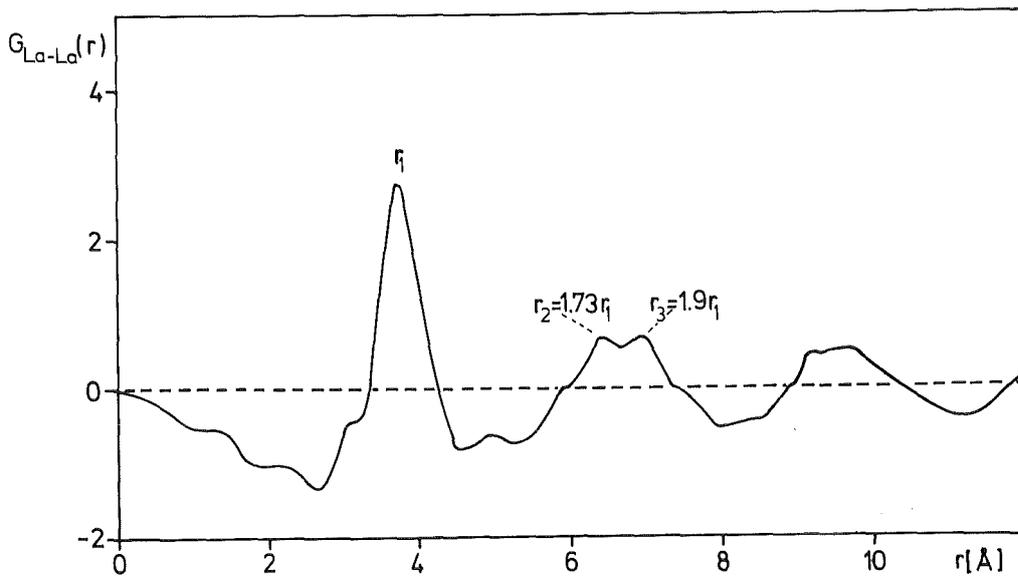


Abb. 35: Die partielle Paarverteilungsfunktion $g_{\text{La-La}}(r)$.

Somit läßt sich aus den Mössbauer- und Röntgendiffraktionsmessungen ein Modell für die amorphen Seltenen-Erd-Übergangsmetallgläser mit nichtmagnetischem Übergangsmetall als Legierungspartner im Bereich $SE_{80}UM_{20}$ vorschlagen. Die Koordinationszahl des Seltenen-Erd-Ions liegt dabei um 12, davon hat es im Schnitt 2-3 Übergangsmetallnachbarn. Die gesamte amorphe Legierung ist völlig statistisch aufgebaut und entspricht somit gut dem DRP-Modell.

Bei den amorphen Ytterbium-Edelmetallegierungen bzw. bei der Ytterbium-Palladium-Legierung beschreibt das Modellbild von kugelförmigen Atomen recht gut

die Wirklichkeit. Somit erscheint eine DRP-Konfiguration für die Nahstruktur dieser Legierungen nicht abwegig. Dies trifft jedoch in keinem Fall für die untersuchte amorphe Yb-Bi-Legierung zu. Wismut ist ein Element, das aufgrund seiner Stellung im Periodensystem zu kovalenten Bindungen neigt. Diese kovalenten Bindungen führen in die amorphe Legierung eine Art von Richtungstendenz und somit eine Verminderung der räumlichen Freiheitsgrade ein. Recht gut erkennbar ist diese Tatsache im Spektrum dieser Probe, das eine deutliche Nahordnung zeigt.

Bei dieser Legierung ist die Hauptintensität im (V_{zz}, η) -Sektor auf eine Linie nahe $\eta = 1$ konzentriert (siehe Abb. 32c). Es liegen bis jetzt keine Diffraktionsmessungen am amorphen Ytterbium-Wismutsystem vor. Deshalb sind quantitative Aussagen noch nicht möglich. Das Verhalten der Wismutlegierung legt den Schluß nahe, daß bei weiterem Ändern des Legierungspartners (z.B. Wahl von Silizium oder Kohlenstoff) eine definierte Nahstruktur um das Ytterbium auftreten kann.

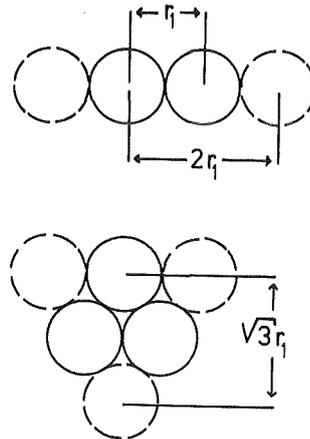


Abb. 36: Mögliche Nächstnachbarabstände im DRP-Modell.

Auch der Austausch des Seltenen-Erd-Metalls in der Legierung könnte einen Einfluß auf die Nahstruktur im amorphen Festkörper haben. Darauf deuten die Ergebnisse von Maurer et al. /65/ an amorphem $\text{Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ hin, die eine wohldefinierte Nahordnung in der Umgebung der Europiumsonden zeigen. Die Gültigkeit der Hypothese eines Einflusses verschiedener Seltener-Erd-Metalle auf die Struktur kann durch geplante Messungen an Mischlegierungen $(\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x})_{80}\text{Au}_{20}$ aufgeklärt werden.

Die Verwendung von zwei verschiedenen Verfahren zur Amorphisierung der untersuchten Legierungen sollte eine mögliche Abhängigkeit der amorphen Nahstruktur von der Herstellungsmethode aufklären. Die Auswertung der Mössbauerspektren ergab jedoch, daß der statistische Aufbau der Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) offensichtlich mit beiden Herstellungsverfahren erreicht wird.

Beim Abschrecken aus der Schmelze friert im wesentlichen der Flüssigkeitszustand ein. Der Flüssigkeitszustand einer eutektischen Mischung muß demnach in groben Zügen einer statistischen Verteilung entsprechen. Dies deckt sich auch mit der in Kap. 2 geäußerten Vorstellung, daß in der Nähe der Konzentration $\text{SE}_{80}\text{ÜM}_{20}$ eine die DRP-Struktur favorisierende kristalline Verbindungsmischung vorhanden ist. Auf der einen Seite des Eutektikums steht die fcc-Struktur des reinen Ytterbiummetalls ($\text{KZ} = 12$), auf der anderen Seite eine Vielzahl von recht unstabilen, komplizierten kristallinen Verbindungen (siehe Abb. 15), die ebenfalls die Koordinationszahl 12 bevorzugen.

Beim Verfahren der Kathodenzerstäubung ist eine mögliche statistische Verteilung der Ionen in der amorphen Legierung herstellungsbedingt verständlich. Durch das auf das Target auftreffende Sputtergas wird Atom für Atom herausgeschlagen und setzt sich statistisch auf dem Substrat fest.

Die Tatsache, daß keinerlei signifikante Unterschiede zwischen den Proben der beiden verschiedenen Herstellungsverfahren festgestellt werden konnten, läßt zwei Schlüsse zu. Erstens wäre es denkbar, daß die verschieden hergestellten Proben identische atomare Nah-

strukturen besitzen. Die zweite Möglichkeit folgt aus der Tatsache, daß alle untersuchten Proben eine relativ niedrige Kristallisationstemperatur haben (siehe 5.2.6). Dies kann bei den gesputterten Proben zu einer Strukturrelaxation bei Erwärmung von der Herstellungstemperatur ($T_{\text{Substrat}} = 77 \text{ K}$) auf Zimmertemperatur führen. Um eine der beiden Möglichkeiten auszuschließen, ist es deshalb sinnvoll, amorphe Legierungen mit höherer Kristallisationstemperatur herzustellen.

Die mittlere Aufspaltung $\Delta_Q = \frac{1}{4} eQV_{zz}$ (Tab. 4) in den gemessenen Yb-Spektren zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit einen linearen Zusammenhang mit der Differenz der Elektronegativitäten ΔEN zwischen Legierungspartner X und dem Ytterbiummetall ($\Delta EN = D_X - D_{Yb}$ mit D: Paulingsche Elektronegativität) (Abb. 37).

Das kann mit Hilfe eines einfachen chemischen Modells erklärt werden. Die elektronegativen Legierungspartner ziehen von den hauptsächlich in der Legierung vorhandenen Ytterbiumionen einen gewissen Betrag von Ladung ab, so daß ein Ytterbiumaufion umso größere effektive Ladungen in der Umgebung sieht, je elektronegativer der Legierungspartner ist. Nach dem Punktladungsmodell sollte demnach die mittlere Quadrupolaufspaltung Δ_Q in den untersuchten amorphen Legierungen linear mit der größeren effektiven Ladung der Nachbarionen anwachsen. Dies wird auch experimentell beobachtet und spricht somit nachdrücklich für ein "Linear-Response"-Verhalten der Leitungselektronen auf das Potential der Umgebungsladungen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die in Kap. 3 hergeleitete Form

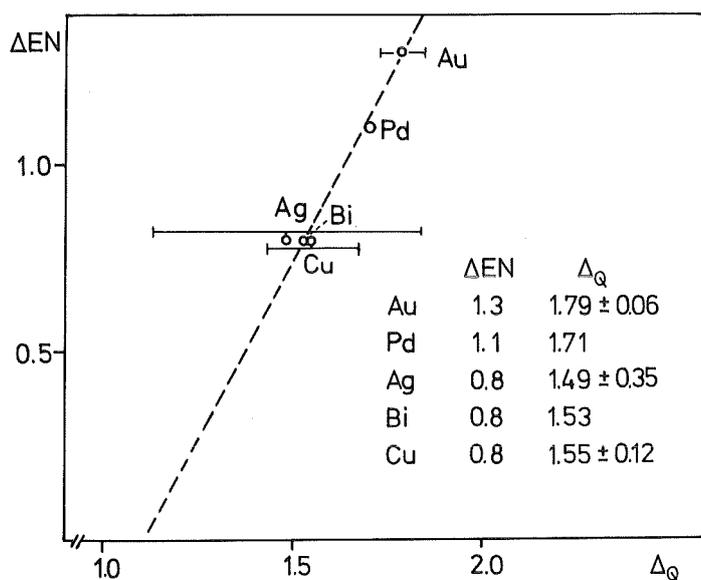


Abb. 37: Linearer Zusammenhang zwischen mittlerer Aufspaltung Δ_Q in den gemessenen Mössbauerspektren und der Elektronegativitätsdifferenz von Yb und dem jeweiligen Legierungspartner.

der Verteilungsfunktion für statistisch verteilte Atome erhalten bleibt und somit am ^{174}Yb -Mössbauerkern auch tatsächlich gemessen wird (siehe auch 3.3.3).

Extrapoliert man den linearen Zusammenhang zwischen mittlerer Quadrupolaufspaltung und Elektronegativitätsdifferenz auf $\Delta EN = 0$, so ergibt sich eine nichtverschwindende Quadrupolaufspaltung ($\Delta_Q \approx 1.1 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ für $\Delta EN \rightarrow 0$). Eine Elektronegativitätsdifferenz von $\Delta EN = 0$ entspricht dabei reinem amorphen Ytterbium. Die nichtverschwindende Quadrupolaufspaltung in diesem Grenzfall deutet darauf hin, daß alle Nachbarionen eines Ytterbiumaufions (d.h. sowohl die Ytterbiumnachbarn als auch die jeweiligen Atome des Legierungspartners) zum Feldgradienten beitragen.

8. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer neuentwickelten ^{174}Yb -Quelle die amorphen Ytterbiumlegierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Bi}$) mössbauerspektroskopisch untersucht.

Die Mössbauerspektroskopie kann über die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem Feldgradienten, der durch die den Kern umgebende Ladungsverteilung erzeugt wird, Informationen über die lokale Symmetrie dieser Ladungsverteilung liefern.

Thermokraft- und Suszeptibilitätsmessungen zeigten, daß Ytterbium in den in dieser Arbeit untersuchten amorphen Legierungen zweiwertig vorliegt. Da bei Yb^{2+} alle elektronischen Schalen abgeschlossen sind, trägt die Elektronenhülle des Yb-Ions nicht zum Feldgradienten am eigenen Kern bei. Der am Kern des Yb-Ions wirkende Feldgradient wird ausschließlich von den Umgebungsladungen außerhalb des Ions erzeugt und spiegelt deshalb in den untersuchten amorphen Proben die strukturelle Anordnung der Nachbarionen um das Ytterbiumaufion wieder.

Der in dieser Arbeit verwendete Mössbauerkern ^{174}Yb kann aufgrund seiner Kernparameter die gesamte maximal mögliche Information über die ihn umgebende Ladungsverteilung an den Experimentator weitergeben. Durch den Kernspin $I = 2$ im angeregten Zustand ist der ^{174}Yb -Kern sowohl sensitiv auf das Vorzeichen des Quadrupolaufspaltungsparameters V_{zz} als auch empfindlich auf Veränderungen des Asymmetrieparameters η . Im Gegensatz zu kristallinen Verbindungen erwartet man in amorphen Legierungen aufgrund der sich möglicherweise von Aufion zu Aufion ändernden Umgebungen, Verteilungen der Quadrupolaufspaltungsparameter (V_{zz}, η) , so daß eine Sensitivität des Mössbauerkerns für beide Parameter nötig ist.

Die aus der Auswertung der gemessenen Mössbauerspektren für die amorphen Legierungen erhaltenen Quadrupolwechselwirkungsverteilungen wurden mit der in dieser Arbeit vorgestellten Verteilungsfunktion der Aufspaltungsparameter $P(V_{zz}, \eta)$ für das DRP-Modell verglichen.

Die amorphen Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) zeigten gute Übereinstimmung mit diesem Modell und können somit als dichtgepackte, stochastisch aufgebaute Legierungen angesehen werden. Im Gegensatz dazu zeigte die amorphe Probe $\text{Yb}_{80}\text{Bi}_{20}$ deutliche Zeichen einer Nahordnung. Dies wurde auf die Tendenz von Wismut zur Bildung kovalenter Bindungen und damit verminderter räumlicher Freiheitsgrade um das Ytterbiumaustausch zurückgeführt.

Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses des Produktionsverfahrens auf die amorphe Struktur wurden die Legierungen $\text{Yb}_{80}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) sowohl durch Sputtern als auch durch Rollerquenching hergestellt. Die amorphen Proben beider Verfahren zeigten im Rahmen der Fehler gleiche Mössbauerspektren, ein Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Nahstruktur konnte nicht nachgewiesen werden.

9. ANHANG

Wie in Kap. 3.3.2 erläutert, erhält man die Verteilungsfunktion der Feldgradienten der gesamten Umgebung im statistisch aufgebauten amorphen Festkörper durch Faltung der einzelnen Verteilungsfunktionen einer Schale.

Das komplizierte Faltungsintegral kann mit Hilfe der Fouriertransformation vermieden werden. Im Fourierraum entspricht die Faltung einem Produkt der einzelnen Fouriertransformierten (siehe Gl. A7).

Ausgegangen wird von der Darstellung der Verteilungsfunktion einer Schale in den Variablen D und S (siehe Gl. 3.26):

$$F_S(D, S) = K \left(1 + \frac{\beta_S}{\sigma_S} D \right) \exp(-S/2\sigma^2) \quad (\text{A1})$$

S : Schalenindex

oder dazu äquivalent von der Darstellung in den irreduziblen Komponenten U_j des nichtdiagonalisierten Feldgradiententensors (siehe Gl. 3.18):

$$\begin{aligned} F_S(U_0, U_1, U_2, U_3, U_4) = & \\ K \left[1 + \frac{\beta_S}{\sigma_S} (U_0^3 + \frac{3}{2} U_0 (U_1^2 + U_2^2 - 2U_3^2 - 2U_4^2) + \frac{3}{2} \sqrt{3} U_4 (U_1^2 - U_2^2) \right. & \\ \left. + 3\sqrt{3} U_1 U_2 U_3) \right] \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \sum U_m^2\right) & \quad (\text{A2}) \end{aligned}$$

Im folgenden wird die Fouriertransformation definiert und die benötigten Regeln werden in Form von Fourierpaaren dargestellt:

$$f(U) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(W) e^{+iUW} dW \quad (\text{A3})$$

$$F(W) = \int_{-\infty}^{\infty} f(U) e^{-iUW} dU \quad (\text{A4})$$

Dabei nennt man $f(U)$ und $F(W)$ ein Fourierpaar:

$$f(U) \leftrightarrow F(W) \quad (A5)$$

$$U^n f(U) \leftrightarrow (i)^n \frac{d^n F(W)}{dW^n} \quad (A6)$$

$$f(U) \otimes g(U) \leftrightarrow F(W) \cdot G(W) \quad (A7)$$

Als Fouriertransformierte von $F_S(U_0, \dots, U_4)$ ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} P(W_0, \dots, W_4) &= K \int dU_0 \exp(-iU_0 W_0) \int dU_1 \exp(-iU_1 W_1) \\ &\int dU_2 \exp(-iU_2 W_2) \int dU_3 \exp(-iU_3 W_3) \\ &\int dU_4 \exp(-iU_4 W_4) \cdot \\ &\left\{ 1 + \frac{\beta}{\sigma^3} [U_0^3 + \frac{3}{2} U_0 (U_1^2 + U_2^2 - 2U_3^2 - 2U_4^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\sqrt{3}}{2} U_4 (U_1^2 - U_2^2) + 3\sqrt{3} U_1 U_2 U_3] \right\} \\ &\exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} (U_0^2 + U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2)\right\} \\ &= K \left\{ 1 + \frac{\beta}{\sigma^3} [-i(3\sigma^4 W_0 - \sigma^6 W_0^3) - \frac{3}{2} i\sigma^2 W_0 (\sigma^2 - \sigma^4 W_1^2 \right. \\ &\quad \left. + \sigma^2 - \sigma^4 W_2^2 - 2\sigma^2 + 2\sigma^4 W_3^2 - 2\sigma^2 + 2\sigma^4 W_4^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{2} i\sqrt{3} \sigma^2 W_4 (\sigma^2 - \sigma^4 W_1^2 - \sigma^2 + \sigma^4 W_2^2) \right. \\ &\quad \left. + 3\sqrt{3} i\sigma^6 W_1 W_2 W_3] \right\} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2} \Sigma W_i^2\right) \\ &= K' \left\{ 1 + i\beta\sigma^3 [W_0^3 + \frac{3}{2} W_0 (W_1^2 + W_2^2 + W_3^2 + W_4^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\sqrt{3}}{2} W_4 (W_1^2 - W_2^2) + 3\sqrt{3} W_1 W_2 W_3] \right\} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2} \Sigma W_i^2\right) \\ &= K' [1 + i\beta\sigma^3 D(W_0, \dots, W_4)] \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2} \Sigma W_i^2\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } D(W_0, \dots, W_4) &= W_0^3 + \frac{3}{2} W_0 (W_1^2 + W_2^2 - W_3^2 - W_4^2) \\ &\quad + \frac{3\sqrt{3}}{2} W_4 (W_1^2 - W_2^2) + 3\sqrt{3} W_1 W_2 W_3 \end{aligned}$$

Im Fourierraum wird am Beispiel zweier Schalen die Faltung als Produkt ausgeführt (siehe Gl. A7). Die Verallgemeinerung auf viele Schalen ist trivial:

$$P_1(V_0, \dots, V_4) = K' (1 + i\beta_1 \sigma_1^3 D) \exp\left\{-\frac{\sigma_1^2}{2} \sum W_i^2\right\}$$

$$P_2(V_0, \dots, V_4) = K'' (1 + i\beta_2 \sigma_2^3 D) \exp\left\{-\frac{\sigma_2^2}{2} \sum W_i^2\right\}$$

$$P_1 \cdot P_2 = K''' [1 + i(\beta_1 \sigma_1^3 + \beta_2 \sigma_2^3) D - \beta_1 \beta_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 D^2] \exp\left\{-\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2} \sum W_i^2\right\}$$

Identifiziert man die beiden Schalen mit den Nächstnachbarschalen zum Aufion (mit $r_{S1} < r_{S2}$), so gilt für die β_i bzw. σ_i :

$$\beta_1 \cong 10^{-2}, \beta_2 \cong 10^{-3}, \sigma_2 \ll \sigma_1 .$$

Deshalb kann vor der Rücktransformation der Term $\beta_1 \beta_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 D^2$ vernachlässigt werden.

Nach der Fourierrücktransformation ergibt sich somit für die Verteilungsfunktion zweier Schalen:

$$F(D, S) = A \left(1 + \frac{\beta_C}{\sigma_C} D\right) \exp(-S/2\sigma_C^2) \tag{A8}$$

mit

$$\sigma_C = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$$

$$\beta_C = (\beta_1 \sigma_1^3 + \beta_2 \sigma_2^3) / \sigma_C^3 .$$

10. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ P. Panissod, I. Bakonyi und R. Hasegawa, Phys. Rev. B28 (1983) 2374.
- /2/ K. Handrich und S. Kobe, "Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika", Physik Verlag, Weinheim (1980).
- /3/ J. Hafner in "Glassy Metals I", H.J. Güntherodt und H. Beck, eds., Springer Verlag, Berlin (1981), p. 93.
- /4/ Für einen neueren Übersichtsartikel siehe z.B.:
H.J. Güntherodt in "Advances in Solid State Physics", Vol 17, H.J. Treusch, ed., Vieweg Verlag, Braunschweig (1977), p. 25.
- /5/ F.C. Frank und J.S. Kasper, Acta Crystallogr. 11 (1958) 184, 12 (1959) 483.
- /6/ R. Wang, Nature 278 (1979) 700.
- /7/ H. Hansen und H. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York (1958).
R.P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys - 1st Supplement", McGraw-Hill, New York (1965).
F.A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys - 2nd Supplement", McGraw-Hill, New York (1969)
W.G. Moffat, "Binary Phase Diagram Handbook", General Electric, Schenectady (1976).
- /8/ G.S. Cargill III in "Solid State Physics, Advances in Research, and Applications", Vol. 30, H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull, eds., Academic Press, New York (1975), p. 227.
- /9/ J.D. Bernal, Proc. R. Soc. A280 (1964) 299.
- /10/ J.L. Finney, Proc. R. Soc. A319 (1970) 479.
- /11/ C.H. Bennett, J. Appl. Phys. 43 (1972) 2727.
- /12/ J.F. Sadoc, J. Dixmier und A. Guinier, J. Non-Cryst. Solids 12 (1973) 46.
- /13/ G.S. Cargill III und S. Kirkpatrick, AIP Conf. Proc. 31 (1976) 339.
- /14/ L. von Heimendahl, J. Phys. F5 (1975) L141.
- /15/ J.A. Barker, J.L. Finney und M.R. Hoare, Nature 257 (1975) 120.
- /16/ P.H. Gaskell, Nature 276 (1978) 484, J. Phys. C12 (1979) 4337.

- /17/ P. Jacobaeus, J.U. Madsen, F. Kragh und R.M.J. Cotterill, Philosophical Magazine B41 (1980) 11.
J. Piller und P. Haasen, Acta Metallurg. 30 (1982) 1.
- /18/ D. Barb, "Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie", Akademie Verlag, Berlin (DDR) (1980).
- /19/ M.A. Rudermann und C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954) 99.
T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. 16 (1956) 45.
K. Yosida, Phys. Rev. 106 (1957) 893.
- /20/ R.S. Preston, S.S. Hanna und J. Heberle, Phys. Rev. 128 (1962) 2207.
- /21/ J.-M. Dubois, Doktorarbeit, Nancy (1981).
- /22/ U. Gonser, M. Ghafari und H.G. Wagner, J. Mag. Mag. Mat. 8 (1978) 175.
- /23/ I. Vincze, D.S. Boudreaux und M. Tegze, Phys. Rev. B19 (1979) 4896.
T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy und S. Arajcs, Phys. Rev. B20 (1979) 476.
- /24/ J.G. Stevens in "Handbook of Spectroscopy", Vol. 3, J.W. Robinson, ed., CRC Press, Boca Raton (1981), p. 403.
- /25/ B.D. Dunlap in "Mössbauer Effect Data Index 1970", J.G. Stevens und V.E. Stevens, eds., IFI/Plenum Data Corporation, New York (1972).
- /26/ Die Gl. $\sum_i V_{ii} = 0$ folgt direkt aus der Poissonschen Gl.
 $\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon} \rho_e$ mit $\rho_e = 0$ innerhalb des Kerns ($V_{ii} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$).
- /27/ R.V. Pound, Phys. Rev. 79 (1950) 685.
- /28/ G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.-P. Rebouillat und A. Liénard, Phys. Rev. B23 (1981) 2513.
- /29/ M.L. Mehta, "Random Matrices", Academic Press, New York (1967), p. 30.
- /30/ siehe Ref. /29/ p. 24.
- /31/ W. Feller, "An Introduction to Probability Theory and its Application", Vol. 2, Wiley, New York (1966), p. 252.
- /32/ siehe Ref. /31/, Vol. 1, p. 250.
- /33/ E.N. Kaufmann und R.J. Vianden, Rev. Mod. Phys. 51 (1979) 161.
- /34/ P. Raghavan, E.N. Kaufmann, R.S. Raghavan, E.J. Ansaldo und R.A. Naumann, Phys. Rev. B13 (1976) 2835.

- /35/ R.J. Vianden, *Hyperfine Interactions* 15/16 (1983) 189.
- /36/ C. Borel, F. Gonzalez-Jimenez, P. Imbert und F. Varret, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 605.
- /37/ J.M. Baker, W.B.J. Blake und G.M. Copland, *Proc. Roy. Soc.* A309 (1969) 119.
- /38/ A. Abragam und B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance", The Clarendon Press, Oxford University Press (1969) 300.
- /39/ G. Czjzek, *Hyperfine Interactions* 14 (1983) 189.
- /40/ I. Nowik und E.R. Bauminger in "Mössbauer Effekt Data Index 1975", J.G. Stevens und V.E. Stevens, eds., IFI/Plenum Data Corporation, New York (1976).
- /41/ J.S. Eck, Y.K. Lee, E.T. Ritter, R.R. Stevens und J.C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 120.
- /42/ E. Munck, S. Hüfner, H. Prange und D. Quitmann, *Z. Naturforschung* A21 (1966) 1507.
- /43/ theoretische Kurven aus Landolt-Börnstein, "Abschätzungen von unbekanntem Anregungsfunktionen mit geladenen Projektilen", Band 5C, K.H. Hellwege, ed., Springer Verlag, Berlin (1977).
- /44/ F. Gonzalez-Jimenez, P. Imbert, J.-C. Achard und A. Persheron, *phys. stat. sol. (a)* 19 (1973) 201.
- /45/ A. Iandelli und A. Palenzona, *J. Less-Common Metals* 25 (1971) 333.
- /46/ A. Palenzona, *J. Less-Common Metals* 21 (1970) 443.
- /47/ A. Iandelli und A. Palenzona, *J. Less-Common Metals* 18 (1969) 221.
- /48/ A. Iandelli und A. Palenzona, *Rev. de Chim. Minerale* 10 (1973) 303.
- /49/ K. Nomura, H. Hayakawa und S. Ono, *J. Less-Common Metals* 52 (1977) 259.
- /50/ M.H. Cohen und D. Turnbull, *Nature* 189 (1961) 131.
- /51/ K.A. Gschneidner Jr., in "Rare Earth Alloys", D. van Nostrand Company, New York (1961), p. 26.
- /52/ E. Gratz, *Physica Scripta* T1 (1982) 97.
E. Gratz, *J. Mag. Mat.* 24 (1981) 1.
- /53/ H. Schröder und W. Felsch, *J. Non Cryst. Solids* 56 (1983) 219.

- /54/ W. Felsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- /55/ Für eine Beschreibung der magnetischen Waage siehe:
U. Köbler und F. Deloie, Bericht der KFA Jülich Nr. 1305
oder F. Götz, Bericht der KfK Karlsruhe, Nr. 3224.
- /56/ S. Ofer, I. Nowik und S.G. Cohen, in "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", V.I. Goldanskii und R.H. Herber, eds., Academic Press, New York (1968), p. 440.
- /57/ P.B. Russell, G.L. Latshaw, S.S. Hanna und G. Kaindl, Nucl. Phys. A210 (1973) 133.
- /58/ M.E. Lines und M. Eibschütz, Phys. Rev. B27 (1983) 5308.
- /59/ M. Eibschütz, M.E. Lines, L.G. van Uitert, H.J. Guggenheim und G.J. Zydzik, Phys. Rev. B24 (1981) 2343.
- /60/ E.R. Bauminger, G.M. Kalvius und I. Nowik in "Mössbauer Isomer Shifts", G.K. Shenoy und F.E. Wagner, eds., North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1978), p. 711.
- /61/ J. Burton in Oak Ridge Phys. Div. Ann. Progr. Report 1971, F. Obenshain, ed., Oak Ridge (1972) ORNL-4743.
- /62/ F.E. Wagner, B.D. Dunlap, G.M. Kalvius, H. Schaller, R. Felscher und H. Spieler, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 530.
- /63/ G. Czjzek und W.G. Berger, Phys. Rev. B1 (1970) 957.
- /64/ A. Williams, Solid State Commun. 44 (1982) 983.
- /65/ M. Maurer, J.M. Friedt und G. Krill, J. Phys. F13 (1983) 2389.