

KfK 3971
August 1985

**Die Beobachtung struktureller
Phasenübergänge in HfV_2H_x und
 $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ mit der Methode
der gestörten
Winkelkorrelationen**

R. Heidinger
Institut für Genetik und für Toxikologie von Spaltstoffen

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Genetik und für Toxikologie
von Spaltstoffen

KfK 3971

DIE BEOBACHTUNG STRUKTURELLER PHASENÜBERGÄNGE IN HfV_2H_x UND
 $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ MIT DER METHODE DER GESTÖRTEN WINKELKORRELATIONEN ^{*})

R. Heidinger

^{*}) von der Fakultät für Physik
der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Die Beobachtung struktureller Phasenübergänge in HfV_2H_x und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ mit der Methode der gestörten Winkelkorrelationen

Zusammenfassung

Die Temperaturabhängigkeit elektrischer Feldgradienten in den intermetallischen Verbindungen HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$, den Hydriden HfV_2H_x ($x=0.4, 1., 4.$) und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ ($x=0.4, 1.3$) und ebenso den Deuteriden $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{D}_{0.4}$ wurde aus der Hyperfeinwechselwirkung des Sondenkerns ^{181}Ta bestimmt. Mit diesen Meßgrößen konnten Konfigurationsänderungen für die Hafniumlagen sensitiv und quantitativ verfolgt werden.

Die Verzerrung der kubischen Lavesphase in $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ wurde in Übereinstimmung mit Neutronenbeugungsexperimenten für den Temperaturbereich unterhalb von 110(3)K beobachtet. Zusätzlich wurde eine starke Abweichung von der Achsialsymmetrie gemessen. Dadurch muß ein Symmetrieabbau gefordert werden, der über die bisher aufgelöste rein rhomboedrische Verzerrung hinausgeht. In gleicher Weise muß für HfV_2 eine Reduktion auf eine maximal orthorhombische Symmetrie gefolgert werden. Auch bei Raumtemperatur konnte diese Störung der kubischen Symmetrie lokal durch Neutronenbestrahlung induziert und ihre hohe thermische Stabilität aufgezeigt werden. Diese Befunde stärken die Vorstellung, daß der Phasenübergang durch einen Band-Jahn-Teller-Effekt verursacht wird. Die Werte des elektrischen Feldgradienten folgen einem Temperaturgesetz, das für Ordnungsparameter charakteristisch ist. Der damit verbundene kritische Exponent ordnet dem Phasenübergang ein 3-dimensionales Ising-Modell zu.

In $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ wurden bei tiefen Temperaturen wasserstofffreie Bereiche beobachtet. In den übrigen Hydriden wurden derartige Anteile nicht aufgelöst, bei ihnen setzt der Übergang von der niedersymmetrischen in die kubische Struktur erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein (oberhalb ca. 230K). Es treten hierbei zeitlich variierende Feldgradienten auf. Die Abschätzung der Aktivierungsenergie für diese Sprungprozesse läßt auf eine Bewegung der Wasserstoffatome schließen. Mit zunehmender Wasserkonzentration wird die Störung des Kristallaufbaus, welche durch Neutronenbestrahlung gesetzt wird, geordneter sowie stabiler gegen thermisches Ausheilen.

Structural phase transitions in HfV_2H_x and $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ observed in time differential perturbed angular correlation studies

Abstract

The temperature dependence of electric field gradients was measured in the intermetallic compounds HfV_2H_x and $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$, their hydrides HfV_2H_x ($x=0.4, 1., 4.$) and $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ ($x=0.4, 1.3$), and the deuterides $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ and $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{D}_{0.4}$. The measurement is based on the hyperfine interaction at the probe nucleus ^{181}Ta . These parameters allowed to follow the configurational changes with respect to the hafnium sites in a sensitive and quantitative manner.

In $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ the distortion of the cubic Laves phase was observed for the temperature range below 110(3)K. This finding is in accordance with neutron diffraction data. Furthermore a strong deviation from axial symmetry was measured. Thus a reduction of symmetry is indicated which exceeds the purely rhomboedric distortion so far resolved. For HfV_2 it is also inferred that symmetry is reduced to be not higher than orthorhombic. At room temperature the same perturbation of cubic symmetry was induced locally by neutron irradiation and demonstrated to be of high thermal stability. These results support the idea that the phase transition is due to a band Jahn-Teller effect. The values of the electric field gradients vary with a temperature dependence characteristic for order parameters. The related critical exponent classes the phase transition akin to 3-dimensional Ising models.

In $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ hydrogen free domains were observed at low temperatures. Such fractions were not resolved for the other hydrides. The latter exhibit a transition from a low symmetric to a cubic structure at distinctly higher temperatures (above ca. 230K). Here electric field gradients become evident that fluctuate in time. The activation energy which is estimated for these hopping processes indicates that these are due to hydrogen mobility. The more the hydrogen concentration in the sample is elevated the more the perturbation of the perfect crystal structure generated by neutron irradiation reinforces its order as well as its stability against thermal recovery.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-----|--|----|
| I | GRUNDLAGEN UND MOTIVATION DER ARBEIT | 1 |
| II | DIE MESSMETHODE | |
| | Zeitdifferentielle Beobachtung gestörter γ - γ Winkelkorrelationen (TDPAC) mit ^{181}Ta | 5 |
| | 1. Zeitlich gestörte γ - γ Winkelkorrelationen | 5 |
| | 2. Hyperfeinwechselwirkung des Kernes mit elektrischen Feldgradienten | 7 |
| | 3. Eigenschaften des Sondenkernes ^{181}Ta | 12 |
| | 4. Aufbau der Nachweisapparatur | 14 |
| | 5. Reduktion und Parametrisierung der Meßdaten | 17 |
| III | DAS UNTERSUCHUNGSGUT | 24 |
| | Die intermetallischen Verbindungen HfV_2H_x und ZrV_2H_x | |
| | 1. Veränderungen der Kristallstruktur mit der Temperatur und dem Wasserstoffgehalt | 24 |
| | 2. Präparation der intermetallischen Verbindungen und ihrer Hydride/Deuteride | 27 |
| | 3. Aktivierung und Temperaturbehandlung der Proben | 29 |
| | 4. Kryostat für temperaturabhängige TDPAC-Messungen | 34 |
| IV | DIE MESSERGEBNISSE | 36 |
| | Temperaturabhängige TDPAC-Messungen | |
| | 1. HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ | 38 |
| | 2. $\text{HfV}_2\text{H}_{1.}$ und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ | 46 |
| | 3. $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ | 51 |
| | 4. HfV_2H_4 . | 57 |

| | | |
|----------|---|-----|
| V | DISKUSSION DER RESULTATE | 60 |
| | 1. Lagesymmetrie der Hf-Plätze in HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ | 60 |
| | 2. Beschreibung des martensitischen Phasenübergangs in HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ | 65 |
| | 3. Fluktuierende Feldgradienten in HfV_2H_x und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ | 70 |
| | 4. Wechselwirkung des Wasserstoffs mit neutroneninduzierten Gitterschäden | 76 |
| VI | ZUSAMMENFASSUNG | 79 |
| Anhang A | Der Term 4.Ordnung in der Korrelationsfunktion und sein Verhalten bei der Datenreduktion | 83 |
| Anhang B | Veränderungen der Werte des Asymmetrieparameters durch Verbreiterungen des elektrischen Feldgradienten | 85 |
| Anhang C | • Daten zur Aktivierung und Temperaturbehandlung des Untersuchungsguts | 91 |
| Anhang D | Parameter der elektrischen Feldgradienten aus den temperaturabhängigen Meßreihen | 92 |
| | LITERATURVERZEICHNIS | 104 |

I GRUNDLAGEN UND MOTIVATION DER ARBEIT

Strukturelle Phasenübergänge, die in intermetallischen Verbindungen unterhalb von Raumtemperatur stattfinden, haben ein besonderes Interesse dadurch gewonnen, daß sie in einer großen Zahl von Hochtemperatursupraleitern dem Sprung in den supraleitenden Zustand vorausgehen. Als sehr bekannte Beispiele können V_3Si und Nb_3Sn angeführt werden, die in dem Strukturtyp A15 kristallisieren [Test75]. Aber auch unter den kubischen Lavesphasen, die oft als C15-Verbindungen bezeichnet werden, findet man mit ZrV_2 und HfV_2 zwei Materialien, in welchen der supraleitende Zustand bis nahe an 10K erhalten bleibt und deren kubische Kristallstruktur unterhalb von 110K instabil wird. Die Ursache des strukturellen Phasenübergangs wird genau in den physikalischen Eigenschaften gesehen, die die Supraleitung begünstigen, das heißt in der großen Elektron-Phonon-Kopplung und besonders in der hohen Zustandsdichte an der Fermikante. Letztere ist für das Elektronensystem energetisch ungünstig, durch die Gitterumwandlung wird sie herabgesetzt. Damit verringert diese die Stabilität des bei tiefen Temperaturen einsetzenden supraleitenden Zustands. Dies konnte von Keiber et al. an ZrV_2 aufgezeigt werden [KeiG84].

Die Tieftemperaturphase von ZrV_2 wurde über Neutronenstreuung bestimmt. Ihre Struktur ist nicht kubisch, sondern rhomboedrisch verzerrt [Monc73]. Für HfV_2 liegen unterschiedliche Resultate aus Röntgenbeugungsmessungen vor. Eine orthorhombische Struktur [LawZ71] wurde ebenso wie eine tetragonale Struktur [KozR79] berichtet.

Die lokale Lagesymmetrie der Gitterbausteine kann direkt über kernspektroskopische Verfahren untersucht werden, indem man die Aufspaltung von Kernniveaus aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit elektrischen Feldgradienten aufzeichnet, die durch die Ladungsverteilung der Umgebung bestimmt sind. Als Tensor zweiter Stufe kann der elektrische Feldgradient die lokale Lagesymmetrie in drei Gruppen differenzieren. In kubischer Umgebung verschwinden die Meßgrößen, welche durch einen Betrag und einen Asymmetrieparameter beschrieben werden. In tetragonalen, hexagonalen und rhomboedrischen Symmetrie verschwindet nur noch der Asymmetrieparameter, während orthorhombische, monokline und trikline Umgebung beliebige Werte zulassen. Jede spektroskopische Methode ist für ihre Anwendung an besonders geeignete Sondenkerne gebunden. Vanadiumatome werden durch die Kernspinresonanz an ^{51}V erfaßt. Hafnium ist andererseits ein günstiges

Element für den Einsatz der Methode, gestörte γ - γ Winkelkorrelationen zeitdifferenziell zu beobachten (TDPAC). Ebenso können Zirkonverbindungen gut untersucht werden, da Hafnium wegen der ausgeprägten chemischen Verwandtschaft Zirkonlagen substituiert.

Der elektrische Feldgradient am Ort der Hafniumkerne reagiert in den C15-Verbindungen besonders empfindlich auf Phasenumwandlungen, denn die reguläre Lagesymmetrie von Hafnium ist in der kubischen Gitterstruktur ebenfalls kubisch und reduziert sich in den niedersymmetrischen Tieftemperaturphasen. Vanadiumkerne besitzen hingegen in der kubischen Struktur eine bereits rhomboedrische Umgebung. NMR-Messungen an HfV_2 und ZrV_2 stellten ein stetiges Ansteigen der Feldgradientenwerte bei sinkender Temperatur fest, der Phasenübergangsbereich zeichnete sich jedoch nicht aus [KozV77].

Die ersten TDPAC-Messungen an HfV_2 wurden von Jain et al. bei 77K und 300K durchgeführt [JaiS81]. Sie zeigten kleine Feldgradienten in der kubischen Struktur, die sich bei der tiefen Temperatur drastisch erhöhten. Der Temperaturbereich, in dem die starke Zunahme einsetzt, konnte in ersten eigenen Experimenten [HeiP83] auf 113(2)K festgelegt werden. Damit war aufgezeigt, daß der Feldgradient in der Tat den Phasenübergang bei Temperaturen beschreibt, wie sie auch in den Beugungsexperimenten gefunden werden. Diese Empfindlichkeit sollte vor dem Hintergrund gewertet werden, daß Übergangstemperaturen, die aufgrund von Anomalien makroskopischer Größen ermittelt werden, über ein Intervall von 80K streuen [FinP80]. Jain et al. zeichneten integrale Anisotropiewerte von γ - γ Winkelkorrelationen auf, die unter anderen Parametern auch von den Feldgradientenwerten abhängen [JaiS83]. Diese besitzen bereits eine Temperaturabhängigkeit oberhalb des eigentlichen Umwandlungsbereichs. Sie wurden als Auslenkungen der Gitterbausteine erklärt, die aus einer Anregung optischer Phononen resultieren. Endliche Feldgradientenwerte, wenn sie noch so niedrig seien, bekunden stets eine Störung der idealen kubischen Umgebungssymmetrie. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen an HfV_2 -Proben verschiedener Herstellungsweise neu durchgeführt. Damit sollte festgestellt werden, in welchem Grade die Störung der Hochtemperaturphase ein Charakteristikum der Substanz ist.

Es ist überraschend, daß sich die Tieftemperaturphasen von HfV_2 und ZrV_2 trotz ihrer großen chemischen Äquivalenz unterscheiden. Es wird deshalb eine Modellsubstanz, $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$, ausgewählt, um die Symmetrieunter-

schiede am Ort der Hafniumatome zu beobachten. Die Ergebnisse der vorgenommenen TDPAC-Experimente lassen stets auf eine nichtachsialsymmetrische Lagesymmetrie schließen, die für ZrV_2 nicht mit einer reinen rhomboedrischen Verzerrung verträglich ist. Die Sondenkerne müssen aus den hochsymmetrischen Lagen zusätzlich in der Richtung senkrecht zu der Hauptverzerrungsachse ausgelenkt sein. Die Stärke des Feldgradienten in der niedersymmetrischen Phase ist ein Abbild der fortschreitenden Verzerrung. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit werden Rückschlüsse auf die Art der kollektiven Wechselwirkung erwartet, welche den strukturellen Phasenübergang auslöst.

Zu einer praktikablen Anwendung der Meßmethode muß eine Aktivität von etwa $50\mu\text{Ci } ^{181}\text{Hf}$ in das Untersuchungsgut eingebracht sein; über einen β^+ -Zerfall wird ein angeregtes Niveau des Sondenkernes ^{181}Ta gespeist. Dessen mehrstufiger Übergang in den Grundzustand setzt die zwei korrelierten γ -Quanten frei, aus deren Zeitabhängigkeit für den koinzidenten Nachweis unter verschiedenen Winkeln die elektrischen Feldgradienten bestimmt werden können. Die oben angesprochene Mutteraktivität wurde im Fluß thermischer Neutronen über die Kernreaktion $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$ erzeugt. Die Rückstoßenergie, die während dieser Reaktion auf das neu entstandene Nuklid übertragen wird, zerstört teilweise die gitterspezifische Lage der Sondenkerne. Das thermische Verhalten solcher lokalen Gitterstörungen vermag weitere Hinweise über die Instabilitäten zu vermitteln, die bei tieferen Temperaturen das ganze Gitter erfassen.

Beide intermetallischen Verbindungen absorbieren unter Standardbedingungen Wasserstoff bis zu Konzentrationen von etwa 4 Atomen/Formeleinheit. Die ersten TDPAC-Messungen an Hydriden von HfV_2 [HeiP83] zeigten eine starke Erhöhung der Temperaturen, bei denen der Übergang aus der kubischen Lavesphase in eine niedersymmetrische Gitterstruktur stattfindet. Die Werte des elektrischen Feldgradienten besaßen für mittlere Wasserstoffkonzentrationen Stufen in dem Tieftemperaturverhalten. Diese wurden als Ausdruck eines weiteren strukturellen Phasenübergangs diskutiert. Hingegen konnte eine Phasentrennung in wasserstoffreiche und wasserstoffarme Bereiche, die in vielen Hydriden unterhalb einer kritischen Temperatur und einer kritischen Wasserstoffkonzentration einsetzt, nicht aufgezeigt werden. Die Untersuchungen von Geibel et al. [GeiG84] konnten über magnetische Suszeptibilitätsmessungen und Röntgenbeugung eine derartige Phasensegregation

nachweisen für Hydride von ZrV_2 , deren Wasserstoffkonzentration unter 1.3 Atome/Formeleinheit lag. TDPAC-Messungen an $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}$ mußten die Frage klären, ob mit dieser Meßmethode überhaupt eine derartige Phasentrennung aufgelöst werden kann. Tatsächlich werden Anteile gefunden, deren Feldgradienten sich äquivalent zu denen der wasserstofffreien Substanz verhalten. Das Hydrid $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{1.3}$ sollte keinen entsprechenden Anteil mehr aufweisen, auch dies konnte bestätigt werden. Diese neuen Befunde legten Messungen an Hydriden von HfV_2 mit Konzentrationen bis circa 1 Atom/Formeleinheit nahe. Erneut wurde kein Anteil, der einer wasserstofffreien Phase entspricht, explizit aufgelöst.

Im Übergangsbereich zu der kubischen Phase treten Relaxationsphänomene in der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung der Sondenkerne auf. Diese werden durch Veränderungen in der Konfiguration der Sondenkernumgebung verursacht, welche mit typischen Korrelationszeiten im nsec-Bereich stattfinden. Dies ist der Beobachtungsbereich der Meßmethode. Da diese Fluktuationen mit der Gitterverzerrung auftreten, sollte ihre Quantifizierung auf die Ursachen schließen lassen, welche bei Hydriden die Strukturumwandlungen auslösen. Allerdings kann die Parametrisierung der typischen Relaxationskonstanten vor dem Hintergrund starker statischer Feldgradientenverteilungen nur an relativ einfach zu beschreibenden Datensätzen mit guter Statistik gelingen. Die näherungsweise gewonnenen Parameter für die Sprungprozesse werden mit denen für die Protonendiffusion verglichen, welche aus Kernspin-Echo-Messungen bekannt sind [ShiD84]. Neben den Hydriden werden auch Deuteride der Konzentration $x=0.4$ Atome/Formeleinheit untersucht, damit der Einfluß der veränderten Masse des Gittergases auf die Fluktuationen abgeschätzt werden kann.

$HfV_2H_{1.3}$ und $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{1.3}$ weisen nach der Aktivierung des Untersuchungsguts einen Anteil von Sondenkernen in bestrahlungsinduzierten Lagen auf, der durch Tempern bei den anwendbaren Temperaturen nicht vollständig beseitigt werden kann. $HfV_2H_{4.0}$ wurde deshalb als Hydrid hoher Konzentration ausgewählt, um die Tendenz in der Wechselwirkung des Wasserstoffs mit neutroneninduzierten Gitterschäden zu ermitteln. Die Messungen zeigen eine deutliche Verringerung in der Verteilungsbreite der gestörten Gitterlagen, die jedoch mit einer weiteren thermischen Stabilisierung einhergeht.

II DIE MESSMETHODE

Zeitdifferentielle Beobachtung gestörter γ - γ Winkelkorrelationen (TDPAC) mit ^{181}Ta

Das Prinzip, an Sondenkernen elektrische Feldgradienten über γ - γ Winkelkorrelationen zu messen, wurde entwickelt als eine spezielle Anwendung der Korrelationsexperimente in der Kernphysik. Die allgemeine Aufgabenstellung liegt in der Bestimmung von Richtungskorrelationen unter nuklearen Teilchen, deren Entstehung ursächlich zusammenhängt, die somit zeitlich korreliert sind. In der Literatur steht eine weitgespannte Theorie zur Verfügung, die allgemeingültig sehr unterschiedlich gelagerte Versuchsbedingungen umfaßt [FraS65]. Daraus sollen nachfolgend die Meßgrößen vorgestellt werden, die für die Untersuchung elektrischer Feldgradienten in metallischen Pulvern benötigt werden.

1. Zeitlich gestörte γ - γ Winkelkorrelationen

Ein Kern kann von einem angeregten Niveau in ein tieferliegendes übergehen, wenn gleichzeitig ein monoenergetisches Photon erzeugt wird, das die freigesetzte Energie übernimmt. Die Emission der γ -Quanten erfolgt isotrop, solange dem System keine ausgezeichnete Richtung aufgeprägt ist. Nur bei Temperaturen im mK-Bereich gelingt es, durch starke Magnetfelder die Kernspins auszurichten und in die Probe eine Vorzugsrichtung einzuführen. Aber auch ein Eingriff in den Meßprozeß kann die Isotropie für die Nachweiswahrscheinlichkeit des γ -Quanten zerstören: Der Nachweis werde nur dann vorgenommen, wenn zusätzlich ein zweites korreliertes Quant nachgewiesen wird (Koinzidenzbedingung).

Zwei korrelierte Quanten entstehen, wenn der Kern einen tieferliegenden Zustand über ein Zwischenniveau erreicht. Für diese „ γ - γ Kaskade“ kann eine Koinzidenzbedingung gestellt werden, ihre Auswirkung läßt sich wie folgt erfassen. Die Photonen bilden für jeden Übergang ein elektromagnetisches Strahlungsfeld, dessen Multipolarität L die Drehimpulserhaltung sicherstellt. Da die Übergangswahrscheinlichkeit für wachsende L -Werte stark abnimmt, dominiert stets der kleinste erlaubte Wert: $L_{\min} = |I_i - I_f|$. Das Strahlungsfeld läßt sich bezüglich einer Quantisierungsachse in $(2L+1)$ Komponenten zerlegen. Jede dieser Komponenten l besitzt eine charakteristische

Winkelverteilung $P_L^1(\theta)$. Sie ist auch stets mit Übergängen zwischen ganz bestimmten Unterzuständen der beteiligten Kernniveaus verknüpft ($l=m_i-m_f$). Mittels der Koinzidenzbedingung legt man das Filter der charakteristischen Winkelverteilung über das Spektrum aller möglichen Komponenten des Strahlungsfeldes. Für den Nachweis des komplementären Quantes ist eine Ausgangssituation geschaffen, in der die Unterzustände des Zwischenniveaus ungleich besetzt sind. Der Zwischenzustand ist faktisch polarisiert.

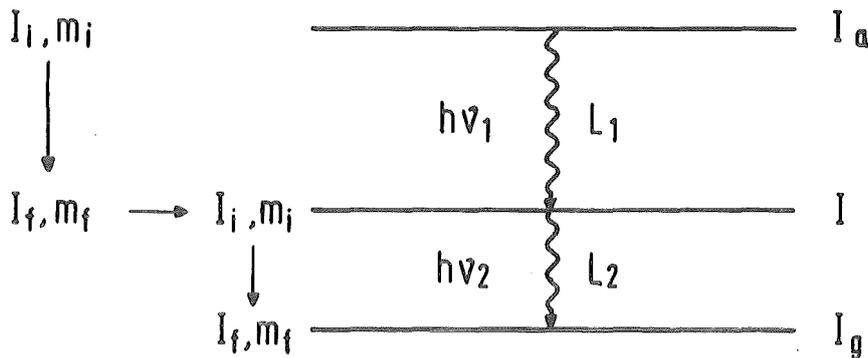


Abb.1: Kernschema für eine γ - γ Kaskade

Die Wahrscheinlichkeit, ein γ -Quant zu messen, wird eine Funktion des Winkels θ , unter welchem das korrelierte Quant erfaßt wird (Korrelationsfunktion). Man entwickelt zweckmäßig:

$$W(\theta) = \sum_{k=0}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (\text{F II.1.1})$$

P_k : Legendrepolynom der Ordnung k

Die Koeffizienten A_{kk} hängen von den Multipolaritäten der beteiligten γ -Übergänge und den Spins der beteiligten Kernniveaus ab. Sie lassen sich aus tabellierten Funktionen berechnen [FraS65]. Für Richtungskorrelationen sind nur gerade k -Werte bis k_{\max} von Null verschieden ($k_{\max}=\min(2I, 2L_1, 2L_2)$).

Die eingeführte Polarisation des Zwischenzustands ist im allgemeinen nur dann stationär, wenn alle Unterzustände energetisch entartet sind. Durch die Wechselwirkung des Kernes mit seiner Umgebung (Hyperfeinwechselwirkung) kann diese Entartung aufgehoben werden; entsprechend den Aufspaltungsenergien

wird bei statischer Wechselwirkung die Besetzung der Unterzustände periodisch geändert, die Polarisationsachse „präzediert“.

Während bei Einkristallen die Korrelationsfunktion nun in Kugelflächenfunktionen faktorisiert werden muß, tritt bei polykristallinem Pulvermaterial lediglich ein zeitabhängiger Term, der Störfaktor $G_{kk}(t)$, neu in die Beschreibung ein.

$$W(\theta, t) = \sum_{k=0}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (\text{F II.1.2})$$

Der Störfaktor kann für die in den Experimenten zugänglichen Formen der Hyperfeinwechselwirkung explizit ausgedrückt werden.

2. Hyperfeinwechselwirkung des Kernes mit elektrischen Feldgradienten

Die Wechselwirkung des Kernes mit seiner Umgebung kann in gestörten γ - γ Winkelkorrelationen nur beobachtet werden, wenn sie während der Lebensdauer τ_n des Zwischenniveaus zur Umbesetzung der Unterzustände führt.

Als Abschätzung gilt: $\tau_n \geq 0.01 \tau_w$ (F II.2.1)
 τ_w : typische Zeitskala der Umbesetzung

Zwei Grundtypen der Hyperfeinwechselwirkung können die erforderlichen Aufspaltungsenergien bewirken:

- Kopplung des magnetischen Kerndipolmoments an Magnetfelder („magnetische Dipolwechselwirkung“, Zeemannaufspaltung)
- Kopplung des elektrischen Kernquadrupolmoments an elektrische Feldgradienten („elektrische Quadrupolwechselwirkung“)

Die untersuchten intermetallischen Verbindungen besitzen keine starken inneren Magnetfelder, die weitere Betrachtung kann daher auf die elektrische Quadrupolwechselwirkung beschränkt bleiben.

2.1. Beschreibung des elektrischen Feldgradienten

Der elektrische Feldgradient ist ein Tensor 2. Stufe und läßt sich in kartesischen Koordinaten als zweifache vektorielle Ableitung einer skalaren Größe darstellen.

$$\vec{\text{grad}} \vec{E} = \vec{\text{grad}} \vec{\text{grad}} (-\phi) = \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} V \equiv V_{x_i x_j} \quad (\text{F II.2.2})$$

ϕ : elektrisches Potential ($V \equiv -\phi$)

Die nichtdiagonalen Terme des symmetrischen Tensors bestimmen als Richtungs-cosinus die Lage der Hauptachsen bezüglich des gewählten Koordinatensystems. Im Hauptachsensystem verbleiben nur die Diagonalelemente, die man üblicherweise dem Betrag nach ordnet.

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (\text{F II.2.3})$$

Die Spur des Tensors führt zu keiner Aufspaltung, sie wird Null gesetzt.

Es folgen als unabhängige Größen:

- die Länge der größten Hauptachse: V_{zz} .
Sie wird vereinfachend als „der Feldgradient“ bezeichnet.
- die auf V_{zz} normierte Differenz der übrigen Hauptachsen: $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$.
Diese Größe ist ein Maß für die Abweichung des Feldgradienten von einer Achsialsymmetrie um die z-Achse und heißt deswegen Asymmetrieparameter. Der Wertevorrat ist durch die spezielle Anordnung der Diagonalelemente begrenzt: $0 \leq \eta \leq 1$.

Im Kristallgitter sind der Wert des Feldgradienten und seines Asymmetrieparameters durch die Lagesymmetrie am Kernort eingeschränkt (Tab. 1).

Tabelle 1

Einschränkung des elektrischen Feldgradienten durch die Lagesymmetrie der Umgebung

| Kristallsystem der Lagesymmetrie | Feldgradient V_{zz} | Asymmetrieparameter η |
|--|-----------------------|----------------------------|
| kubisch | 0 | 0 |
| hexagonal tetragonal rhomboedrisch | beliebig | 0 |
| orthorhombisch monoklin triklin | beliebig | beliebig |

2.2. Statische elektrische Quadrupolwechselwirkung

Der Hamiltonian der elektrischen Quadrupolwechselwirkung lautet [Abra61]:

$$H = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} (3 \hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) \quad (\text{F II.2.4})$$

I: Kernspin des Zwischenniveaus
 Q: spektroskopisches Quadrupolmoment des Kerns
 $\hat{I}_z, \hat{I}_+, \hat{I}_-$: Drehimpulsoperatoren

Der Vorfaktor charakterisiert die Stärke der Wechselwirkung, aus ihm wird die Quadrupolfrequenz ω_Q und die typische Umbesetzungszeit gewonnen.

$$\hbar \omega_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} \quad ; \quad \tau_W = 1/\omega_Q \quad (\text{F II.2.5})$$

Die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q ist als eine vom Kernspin unabhängige Größe definiert.

$$h \nu_Q = eQ V_{zz} \quad (\text{F II.2.6})$$

Bei statischer Wechselwirkung ist der Hamiltonian zeitunabhängig, seine Diagonalisierung führt zur einer expliziten Form des Störfaktors $G_{kk}(t)$.

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn}(n) \cos(\omega_n(n)t) \quad (\text{F II.2.7})$$

Die Frequenzen ω_n entsprechen den auftretenden Energieaufspaltungen. Gleich den „Fourierkoeffizienten“ s_{kn} sind sie eine Funktion des Kernspins I. Für achsialsymmetrische Feldgradienten ($\eta=0$) stehen alle Frequenzen in einem ganzzahligen Verhältnis zu einer Grundfrequenz ω_0 , welche ihrerseits mit der Quadrupolfrequenz ω_Q zusammenhängt.

$$\omega_n = n \omega_0 = \begin{cases} 3n \omega_Q & \text{für I ganzzahlig} \\ 6n \omega_Q & \text{für I halbzahlig} \end{cases} \quad (\text{F II.2.8})$$

Die Multiplikatoren n werden bei nichtachsialen Feldgradienten zu gebrochenen Zahlen. Stets bleibt ein zeitlich konstanter Anteil ($n=0$) erhalten.

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn}(n) \cos(n(n) \omega_0 t) \quad (\text{F II.2.9})$$

Für TDPAC-Experimente an ^{181}Ta werden die Fourierkoeffizienten s_{2n} und die Energieaufspaltungen für $I=5/2$ benötigt. In der Literatur gibt es Tabellen für bestimmte η -Werte [BerB69], [Cohe54]. Die Ergebnisse, die mittels einer Diagonalisierung der Wechselwirkungsmatrix gewonnen wurden, lassen sich gut durch gerade Polynomreihen annähern [Heid81].

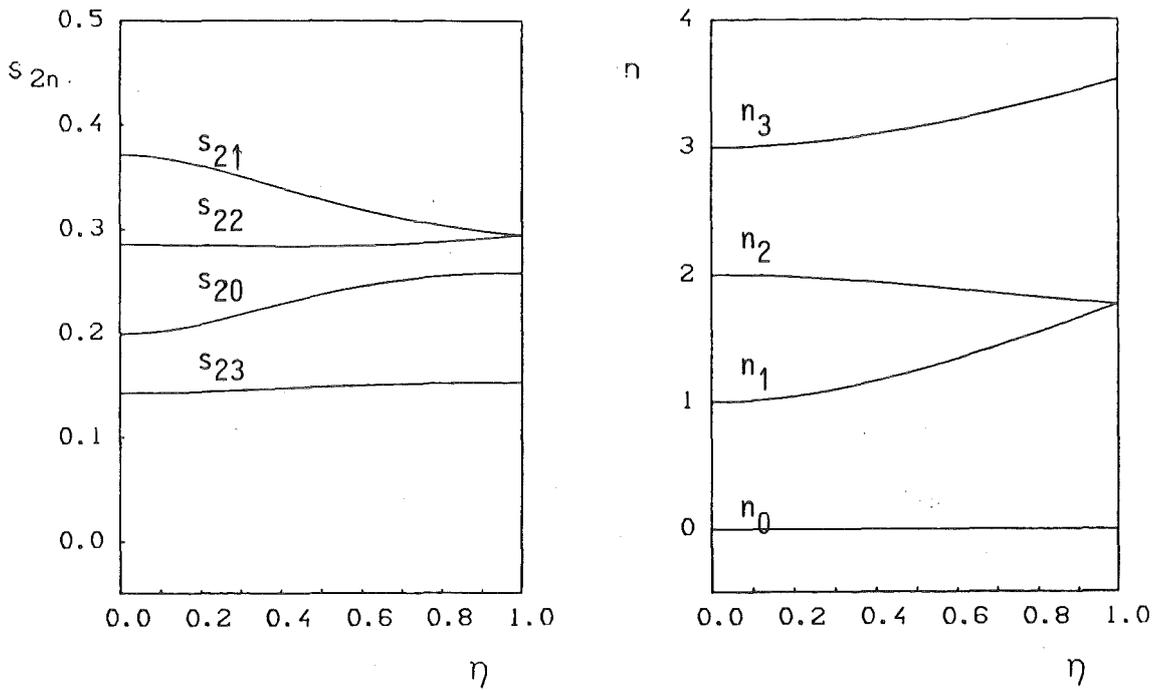


Abb.2: Abhängigkeit der Fourierkoeffizienten s_{2n} und der Multiplikatoren n vom Asymmetrieparameter η für $I=5/2$

2.3 Zeitabhängige elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die elektrischen Feldgradienten müssen zeitabhängig beschrieben werden, wenn lokalisierte bewegliche Ladungsträger vorliegen, die ihren Platz mit einer solchen Sprungrate wechseln, daß eine Auswirkung auf die Besetzung der Unterzustände möglich wird. Die Korrelationszeit τ_c ist als mittlere Zeit zwischen zwei Platzwechsel definiert. Ist sie in der Größenordnung vergleichbar mit der mittleren Lebensdauer des Zwischenniveaus τ_n , dann verliert die Beschreibung mittels statischer Wechselwirkung ihre Gültigkeit. Der Hamiltonian (F II.2.4) behält zwar die gleiche Form bei, jedoch sind die Drehimpulsoperatoren zeitabhängig.

Tabelle 2

Zusammenstellung des Störfaktors $G_{22}(t)$ und der Relaxationskonstanten λ_2 bei $I=5/2$
in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ_c (nach |BoyB83|)

| | $\omega_D \tau_c \rightarrow 0$ | $\omega_D \tau_c \lesssim 0.1$ schnelle Relaxation | $\omega_D \tau_c \approx 1$ | $\omega_D \tau_c \gtrsim 10$ langsame Relaxation | $\omega_D \tau_c \rightarrow \infty$ |
|--|--|---|-----------------------------|--|--|
| Statischer EFG, überlagert mit Isotrop sich reorientie- rendem EFG | $\lambda_2 \rightarrow 0$ $G_{22}(t) = G_{22}^{stat}(t)$ /1/ | $\lambda_2 = 100.8 \omega_D^2 \tau_c$ $G_{22}(t) = \exp(-\lambda_2 t) G_{22}^{stat}(t)$ /1/ | kein einfacher | $\lambda_2 = 1 / \tau_c$ $G_{22}(t) = \exp(-\lambda_2 t) G_{22}^{stat}(t)$ /2/ | $\lambda_2 \rightarrow 0$ $G_{22}(t) = G_{22}^{stat}(t)$ /2/ |
| Isotrop sich reorientie- render EFG | $\lambda_2 \rightarrow 0$ $G_{22}(t) = 1$ | $\lambda_2 = 100.8 \omega_D^2 \tau_c$ $G_{22}(t) = \exp(-\lambda_2 t)$ | Ausdruck | $\lambda_2 = 1 / \tau_c$ $G_{22}(t) = \exp(-\lambda_2 t) G_{22}^{stat}(t)$ /3/ | $\lambda_2 \rightarrow 0$ $G_{22}(t) = G_{22}^{stat}(t)$ /3/ |

/1/ $G_{22}^{stat}(t)$ gegeben durch den statischen el. Feldgradienten allein

/2/ $G_{22}^{stat}(t)$ gegeben durch die Überlagerung von statischem und Isotrop sich reorientierendem el. Feldgradienten

/3/ $G_{22}^{stat}(t)$ gegeben durch den langsam sich reorientierenden el. Feldgradienten

Eine zeitabhängige Wechselwirkung führt charakteristischerweise dazu, daß die Ausrichtung des Zustands, der durch die Koinzidenzbedingung für den Zwischenzustand geschaffen wurde, zeitlich exponentiell abklingt. Die Abklingkonstante wird als Relaxationskonstante λ_k bezeichnet.

Vergleicht man die Korrelationszeit τ_c mit der Umbesetzungszeit der Unterzustände durch Feldgradienten im statischen Limit ($\tau_w = 1/\omega_Q$), kann die Beschreibung des Störfaktors G_{kk} in drei Bereiche unterteilt werden.

a) Langsame Relaxation: $\tau_c \geq 10\tau_w$
 $\lambda_k \sim 1/\tau_c$, $G_{kk}(t) = \exp(-\lambda_k t) G_{kk,stat}(t)$

b) Übergangsbereich: $\tau_c \approx \tau_w$
Die Beschreibung entzieht sich einer geschlossenen Darstellung. Spezielle Modelle für die Reorientierung der Umgebung müssen aufgestellt werden, siehe zum Beispiel: |Zell84|.

c) Schnelle Relaxation: $\tau_c \leq 0.1\tau_w$
 $\lambda_k \sim \tau_c$, $G_{kk}(t) = \exp(-\lambda_k t)$,
bei überlagertem statischen Feldgradienten:
 $G_{kk}(t) = \exp(-\lambda_k t) G_{kk,stat}(t)$.

Die expliziten Ausdrücke für den bei ^{181}Ta wesentlichen Störfaktor $G_{22}(t)$ mit $I=5/2$ können aus Tabelle 2 entnommen werden.

3. Eigenschaften des Sondenkernes ^{181}Ta

Die Eignung eines Nuklids, als Sondenkern für TDPAC-Messungen zu dienen, ist entscheidend durch das Schema seiner Kernniveaus bestimmt. Es muß ein angeregtes Niveau erzeugt werden können, dessen Rückkehr in den Grundzustand über mindestens eine γ - γ Kaskade verläuft. Nur wenn das Zwischenniveau, das bei dem zweistufigen Übergang durchlaufen wird, einen Kernspin $I \geq 1$ besitzt, kann eine anisotrope Korrelationsfunktion für den koinzidenten γ - γ Nachweis erwartet werden.

Das β^- -instabile Isotop ^{181}Hf zerfällt mit einer Halbwertszeit von 42.4 d zu 93% in das 615keV-Niveau ($I=1/2$) von ^{181}Ta . Der dominierende Übergang in den Grundzustand ($I=7/2$) erfolgt über das 482keV-Niveau ($I=5/2$). Die Korrelationsmessungen werden an den γ -Quanten von 133keV und 482keV durchgeführt.

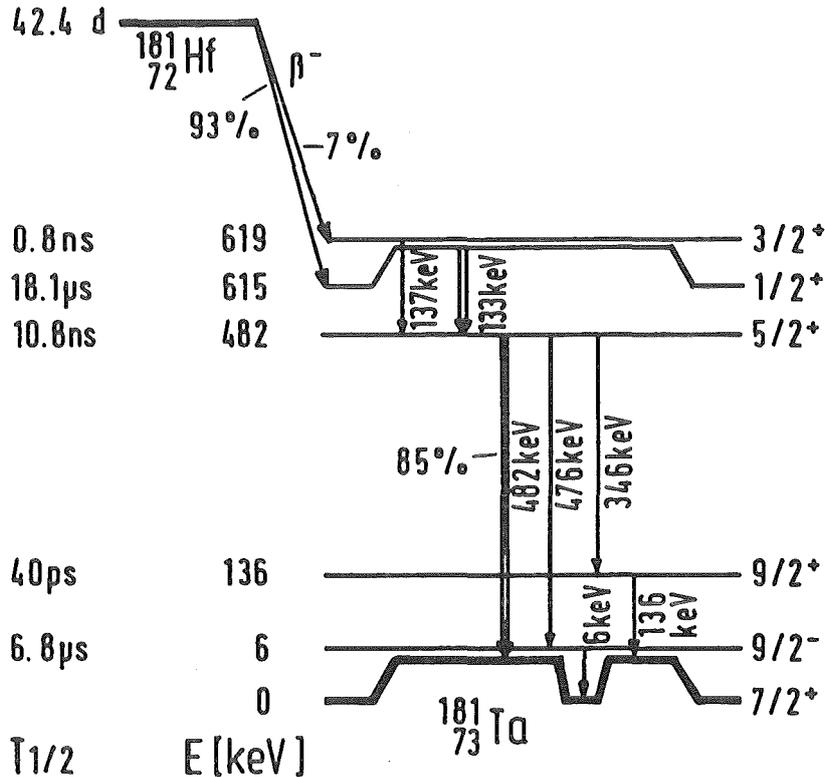


Abb. 3: Vereinfachtes Zerfallschema von ^{181}Hf |nach LedS78|

Der Übergang vereinigt eine Reihe von Vorzügen, die systematische Untersuchungen von elektrischen Feldgradienten erlauben:

- Die Lebensdauer des Mutterkernes ^{181}Hf , von dem aus der angeregte Kernzustand gespeist wird, läßt Meßreihen über mehrere Wochen zu.
- Das Elektron, das beim β^- -Zerfall frei wird, entfernt sich schnell vom Sondenkern. Die mittlere Lebensdauer des angeregten Niveaus im 10 μ sec-Bereich liegt weit über den typischen elektronischen Reorganisationszeiten in Metallen. Die maximale Rückstoßenergie, die der Kern erfährt, beträgt 1.6eV |Bous76|. Sie ist zu gering, um stabile Gitterschäden zu setzen. Die Erzeugung des anregten Zustandes führt damit als einzige Änderung der lokalen Struktur, die im Zwischenzustand gemessen wird, die neue chemische Natur des Kernes ein.

- ^{181}Ta gehört zu den stark deformierten Kernen. Das Quadrupolmoment des 482-keV Zwischenzustandes erreicht den hohen Wert $Q=2.51(15)\text{barn}$ |NetB73|. Die Kopplung an elektrische Feldgradienten ist somit stark.
- Die Halbwertszeit des Zwischenlevels beträgt 10.8nsec |LowZ73|. Damit können die Winkelkorrelationen zeitdifferentiell gemessen werden, da Nachweisapparaturen für TDPAC diese Zeitskala gut auflösen.

Die Korrelationsfunktion für den koinzidenten Nachweis der 133keV und 482keV Quanten lautet:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) + A_{44} G_{44}(t) P_4(\cos\theta) \quad (\text{F II.3.1})$$

$$\text{mit } A_{22} = -0.295(5) \text{ und } A_{44} = -0.069(8) \quad |\text{AviT71}|.$$

Die Anisotropiekoeffizienten A_{22} und A_{44} werden durch den endlichen Raumwinkel erniedrigt, den die Nachweiszähler überdecken. Der Korrekturfaktor $Q_{kk}(=A_{kk,\text{eff}}/A_{kk})$ weicht für höhere k-Werte immer stärker von 1 ab |FraS65|. Auch die Datenreduktion unterdrückt zusätzlich den Einfluß des Terms 4.Ordnung (siehe Anhang A). Daher genügt für die Beschreibung der Meßdaten die vereinfachte Korrelationsfunktion.

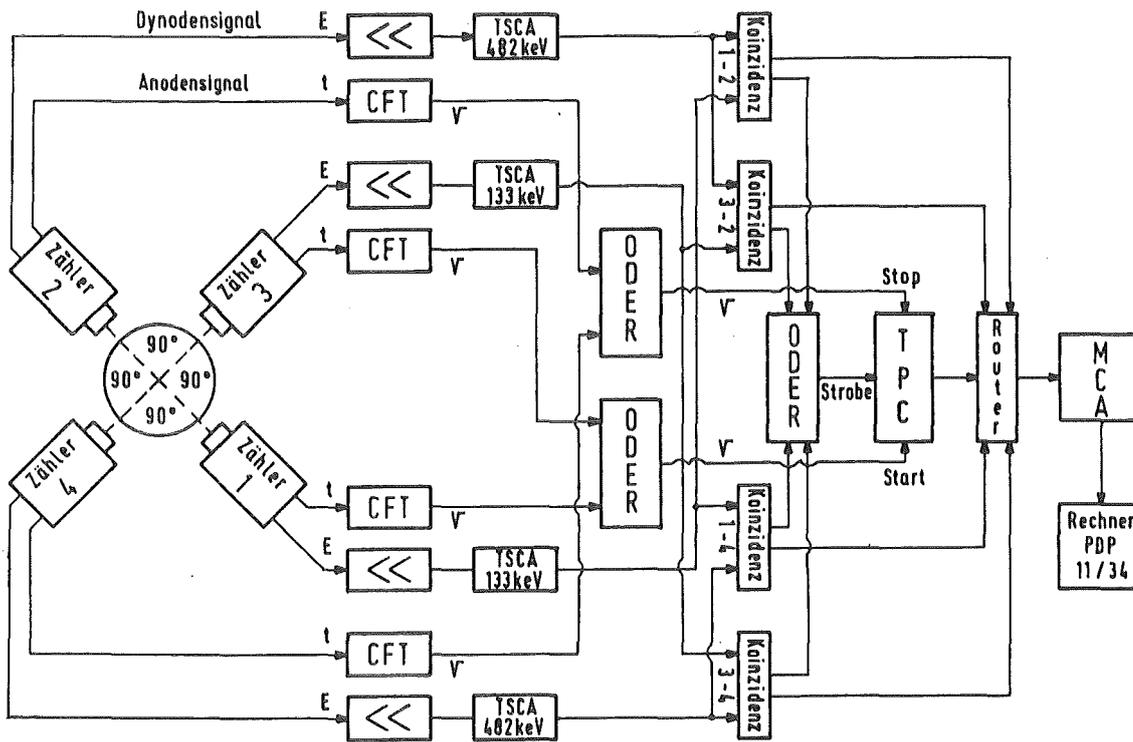
$$W(\theta, t) = 1 + A_{22,\text{eff}} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \quad (\text{F II.3.2})$$

Der Störfaktor G_{22} für statische Quadrupolwechselwirkung enthält bei $I=5/2$ einen zeitlich konstanten und drei oszillierende Terme.

$$G_{22}(t) = s_{20} + s_{21} \cos(n_1\omega_0 t) + s_{22} \cos(n_2\omega_0 t) + s_{23} \cos(n_3\omega_0 t) \quad (\text{F II.3.3})$$

4. Aufbau der Nachweisapparatur

Der zeitdifferentielle Nachweis der gestörten γ - γ Winkelkorrelationen wird über einen festen Vierzähleraufbau und eine nachfolgende „Slow-Fast-Coincidence“ - Elektronik durchgeführt (Abb.4).



Zeichenerklärung:

| | | | |
|------|-------------------------|-----|---------------------------|
| << | Verstärker | CFT | Constant-Fraction-Trigger |
| TSCA | Einkanaldiskriminator | MCA | Vielkanalanalysator |
| TPC | Zeit-Impulshöhenwandler | V | Schnelle Signale |

Abb.4: Blockschaltbild der Elektronik

Die von der Probe emittierten γ -Quanten werden in vier Szintillationszählern, die rechtwinklig in einer Ebene angeordnet sind, nachgewiesen. Photoelektronenvervielfacher (Typ XP2020(Q) der Fa. Valvo) wandeln das Szintillationslicht in ein elektronisch verarbeitbares Signal um. Ein Teil der Experimente wurde mit zylindrischen NaI(Tl)-Szintillationskristallen ($\phi=2$ inch, $l=2$ inch) durchgeführt, später wurden undotierte BaF₂-Kristalle ($\phi=5$ cm, $l=5$ cm) eingesetzt. Letztere erforderten Photoelektronenvervielfacher mit Quarzglasfenstern, da das Szintillationslicht seine schnelle Komponente im Ultravioletten (220nm) besitzt.

Den genauen Zeitpunkt des γ -Nachweises gewinnt man durch ein schnell ansteigendes Signal, das an der Anode der Vervielfacherröhre abgegriffen wird und das mittels eines Triggers in einen Standardimpuls geformt

wird (Zeitsignal t). Zusätzlich wird an der 6. Dynode der Röhre ein Impuls ausgekoppelt und integriert. Dieses Signal, dessen Höhe proportional zur Energie des γ -Quantes ist, wird in einem Verstärker in seiner Höhe abgestimmt (Energiesignal E).

Die vier Nachweiszähler unterteilen sich in zwei Gruppen. Zähler #1 und #3 arbeiten als Startzähler, entsprechend werden ihre Zeitsignale in einer Oderlogik zusammengeführt, um anschließend die Zeitmessung an einem Zeit-Impulshöhen-Wandler (TPC) zu starten. Die vereinigten Zeitsignale aus den Zählern #2 und #4 wirken als Stopimpuls. Der TPC hält damit ein Signal bereit, dessen Höhe der Zeitdifferenz entspricht. Diese Information verfällt, wenn nicht innerhalb von $5\mu\text{sec}$ die Freigabe durch einen Impuls aus dem langsamen Energiekreis gewährt wird (Strobe).

Die Aufgabe der Messung besteht darin, die zeitliche Häufigkeit von koinzidenten Ereignissen zu registrieren, die von Quanten aus der gewünschten γ - γ Kaskade stammen. Im Energiekreis werden alle Ereignisse durch einen Einkanalanalysator herausgefiltert, die der richtigen Energie für das auslösende 133keV -Quant beziehungsweise für das nachfolgende 482keV -Quant entsprechen. Zwischen Start- und Stopzählern können vier Kombinationen gebildet werden, denen gemäß die selektierten Ereignisse auf Koinzidenz überprüft werden. Liegt eine solche vor, setzt sie die Zeitinformation des TPC frei.

Diesem Signal wird in der nachfolgenden Routing-Einheit die Zählerkombination zugeordnet, mit der die Koinzidenz nachgewiesen wurde. Damit kann es in einen von vier Bereichen eines Vielkanalanalysators seiner Höhe gemäß einsortiert werden. Zwei Bereiche enthalten Daten für koinzidente γ -Quanten unter 90° (Zählerkombinationen #1-4 und #3-2), die zwei weiteren für den Winkel 180° (Zählerkombinationen #1-2 und #3-4).

Das zeitliche Auflösungsvermögen der Apparatur wurde bestimmt, indem die Koinzidenz der zwei 511keV Vernichtungsquanten aus dem β^+ -Zerfall von ^{22}Na registriert wurde. Da beide Quanten ohne gegenseitige Verzögerung entstehen, stellt die zeitliche Verteilungskurve der Ereignisse ein direktes Abbild des Auflösungsvermögens dar. Die Energiefenster konnten auf den Lagen der 133keV - und 482keV - Photolinien von ^{181}Ta stehen bleiben, da das Comptonpektrum der Vernichtungsquanten ausgenutzt wurde.

Im anfänglichen Aufbau wurde bei NaI(Tl)-Kristallen eine gaußförmige Verteilung mit der Halbwertsbreite $t_0=2.5\text{nsec}$ gemessen, BaF₂-Kristalle verringern die Breite auf $t_0=0.6\text{nsec}$.

Mit den BaF₂-Kristallen konnte somit eine hochauflösende TDPAC-Apparatur für den experimentellen Einsatz eingerichtet werden, deren Aufbau erstmals von Baudry et al. [BauB83] verwirklicht wurde. Die Breite des zeitlichen Auflösungsvermögens gehört zu den niedrigsten, die bei bisher verwendeten Nachweisapparaturen bekannt geworden sind. Es wurde dadurch möglich, stark oszillierende Strukturen in den aufgezeichneten Korrelationsdaten nachzuweisen, die mit den konventionellen NaI(Tl)-Kristallen nicht zugänglich waren.

5. Reduktion und Parametrisierung der Meßdaten

5.1 Datenreduktion

Die Nachweiselektronik stellt Koinzidenzzählraten bereit, die entsprechend der Zeit, die zwischen dem Auftreten der beiden korrelierten γ -Quanten verstrich, und entsprechend der Kombination der Zähler, in denen die Quanten nachgewiesen wurden, aufgeschlüsselt sind („Rohdaten“):

$$C_{ij} \sim p(i,j) \exp(-t/\tau_n) W(\theta_{ij},t) + B_{ij} \quad . \quad (\text{F II.5.1})$$

- i,j : Laufindizes der Nachweiszähler
 $p(i,j)$: Apparative Faktoren: Effektivität der Zähler, Raumwinkel, Fensterbreite der Koinzidenz, Zeitfenster des Vielkanalanalysators.
 $\exp(-t/\tau_n)$: exponentieller Zerfall des Zwischenniveaus
 $W(\theta_{ij},t)$: Korrelationsfunktion
 B_{ij} : konstanter Untergrund zufälliger Koinzidenzen

Der Datenreduktion ist die Aufgabe gesetzt, den Störfaktor $G_{22}(t)$, der die elektrische Quadrupolwechselwirkung erfaßt, für die Auswertung zu separieren. Dies geschieht durch die Bildung des „R(t)-Verhältnisses“ aus den untergrundsbereinigten Rohdaten: $C'_{ij} = C_{ij} - B_{ij} \quad .$

$$R(t) = 2 \frac{\sqrt{C'_{12} C'_{34}} - \sqrt{C'_{14} C'_{23}}}{\sqrt{C'_{12} C'_{34}} + 2\sqrt{C'_{14} C'_{23}}} = 2 \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \quad (\text{F II.5.2})$$

Das Verhältnis ist so gewählt, daß der exponentielle Zerfallsterm und die apparativen Faktoren eliminiert werden. Für ^{181}Ta kann die vereinfachte Korrelationsfunktion verwendet werden (siehe auch Anhang A).

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22, \text{eff}} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \quad (\text{siehe F II.3.2})$$

$$R(t) = A_{22, \text{eff}} G_{22}(t) \quad (\text{F II.5.3})$$

Da das $R(t)$ -Verhältnis direkt mit dem Störfaktor verknüpft ist, wird es zur zentralen Meßfunktion, aus der die Parameter des elektrischen Feldgradienten bestimmt werden („Spektrum“).

5.2 Bestimmung des Untergrundes

Der zeitlich konstante Untergrund wird durch zufällige Koinzidenzen zwischen unkorrelierten γ -Quanten verursacht. Während sie bei Koindenzzählraten mit kleinen Zeiten nur 1%-5% des Effektes ausmachen, gewinnen sie wegen der exponentiellen Abnahme der echten Koinzidenzen mit wachsenden Zeiten ($t \gg \tau_n$) immer stärkeres Gewicht in den Rohdaten. Die $R(t)$ -Werte werden bei hohen Zeiten durch die Güte der Untergrundsbestimmung wesentlich beeinflusst [Areh80]. Die folgende Iteration führt zu einer guten Genauigkeit.

In dem ersten Schritt, bei dem das $R(t)$ -Spektrum und die Korrelationsfunktion noch nicht bekannt sind, wird letztere in den Rohdaten vernachlässigt.

$$C_{ij} = C_{ij}(0) \exp(-t/\tau_n) + B_{ij} \quad (\text{F II.5.4})$$

Die Lebensdauer τ_n , der Vorfaktor $C_{ij}(0)$ und der Untergrund B_{ij} lassen sich mittels einer Anpassung an die Rohdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („Least-Squares-Fit“) bestimmen. Anschließend wird ein erstes $R(t)$ -Spektrum gebildet und parametrisiert. In dem zweiten Schritt wird die nun annäherungsweise bestimmte Korrelationsfunktion in die Anpassung einbezogen.

$$C_{ij} = C_{ij}(0) \exp(-t/\tau_n) W(\theta_{ij}, t) + B_{ij} \quad (\text{F II.5.5})$$

Die so bestimmten Werte B_{ij} erweisen sich als hinreichend genau, um $R(t)$ -Spektren bis zu den für die Parametrisierung wichtigen Zeiten gut festzulegen. Ein dritter Iterationsschritt bringt keine wesentliche Veränderung der Untergrundswerte.

5.3 Parametrisierung der R(t)-Spektren

Die elektrischen Feldgradienten, die die Sondenkerne über die Hyperfeinwechselwirkung erfahren, lassen sich parametrisieren, indem man eine Modellfunktion an die R(t)-Spektren mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anpaßt. In dem verwendeten Auswerteprogramm können maximal vier oszillierende Störfunktionen, die vier diskreten nichtäquivalenten Sondenkernplätzen entsprechen, gleichzeitig mit einem jeweiligen Anteil f_m beschrieben werden. Jeder Anteil kann zeit- und frequenzabhängige Dämpfungsfaktoren enthalten.

$$R(t) = R_0 + A_{22,eff} \sum_m f_m \sum_{n=0}^3 D(\omega_0, t; t_0, \Delta\omega_0, \lambda_2) * \quad (F II.5.6)$$

$$* s_{2n}(\eta_m) * \cos(n(\eta_m)\omega_{0,m}t)$$

Folgende Parameter lassen sich bei der Anpassung freigeben, wenngleich die Mehrzahl häufig aufgrund einer vorangegangenen Bestimmung oder Annahme festgehalten wird.

a) Die Grundfrequenz ω_0 und der Asymmetrieparameter η

Ein statischer Feldgradient äußert sich nach (F II.3.3) in der Störfunktion als Überlagerung eines konstanten Terms mit drei Cosinustermen. Die Fourierkoeffizienten s_{2n} und die Verhältnisse n der Oberfrequenzen zur Grundfrequenz ω_0 bestimmen den Asymmetrieparameter η . Über diese Funktionen, die als gerade Potenzreihen dargestellt sind, ist seine Größe festzulegen.

Die Grundfrequenz ω_0 wird in die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q umgewandelt.

$$\nu_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0 = eQ V_{zz} \quad (\text{nach F II.2.5,6,8 mit } I = 5/2) \quad (F II.5.7)$$

Bei bekanntem Quadrupolmoment kann man die Stärke des Feldgradienten berechnen:

$$V_{zz} [10^{17} \text{ V/cm}^2] = 0.01643 \nu_Q \quad [\text{MHz}] \quad (Q = 2.51 \text{ barn})$$

Feldgradienten werden von nun an in Einheiten von ν_Q diskutiert werden, da das Quadrupolmoment eine feste Größe des Experimentes ist. Ihr Vorzeichen ist nicht zugänglich, da nur Cosinusterme mit ν_Q auftreten.

b) Breite t_0 der Zeitauflösung der Nachweisapparatur

Die Nachweisapparatur bestimmt die Zeit, die zwischen dem Auftreten der zwei korrelierten Quanten verstrichen ist, nicht beliebig genau. Der Störfaktor $G_{22}(t)$ muß deshalb mit der Abbildungsfunktion der Apparatur gefaltet werden. Ist diese Funktion wie im Experiment gaußförmig und liegt ihre Halbwertsbreite t_0 deutlich unter der Lebensdauer τ_n des Zwischenniveaus, ergibt sich als Korrektur:

$$G_{22}(t, t_0) = D(t_0) G_{22}(t)$$

$$D(t_0) = \exp(-(\pi \omega_0 t_0)^2 / 16 \ln 2) \quad | \text{BerB69} |$$

Der Dämpfungsfaktor erniedrigt am stärksten die Amplituden der hohen Frequenzterme, besitzt aber keine explizite Zeitabhängigkeit (Abb.5). Die Breite der Zeitauflösung war unabhängig von den Meßreihen bestimmt worden (siehe Kap.II.4) und blieb stets ein festgehaltener Parameter.

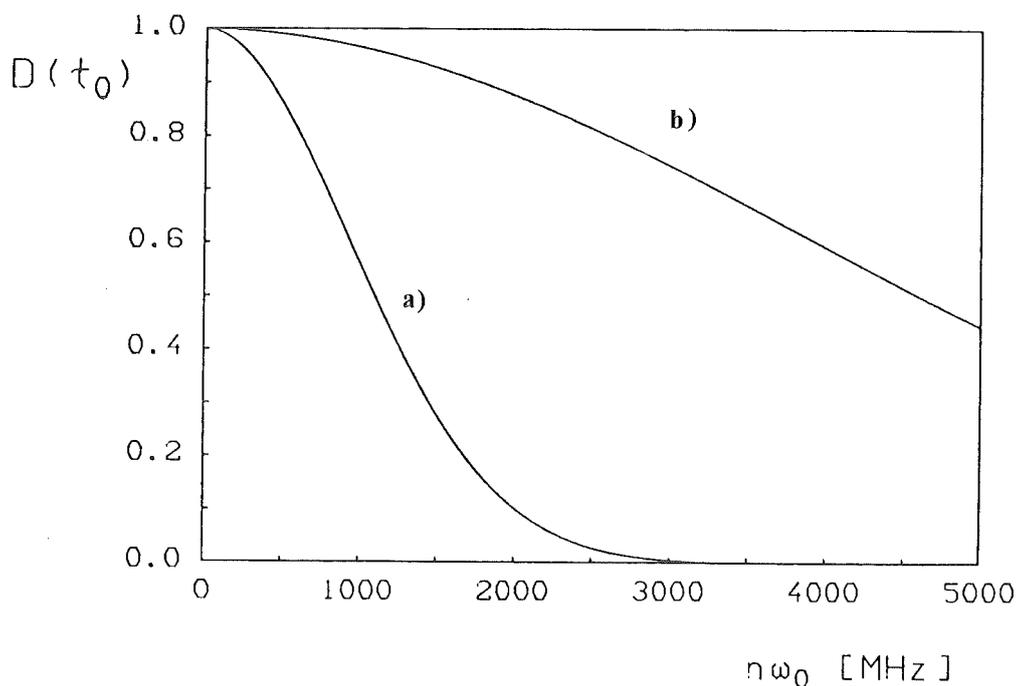


Abb.5: Der Dämpfungsfaktor aufgrund der endlichen Zeitauflösung der Nachweisapparatur: a) $t_0 = 2.5$ nsec , b) $t_0 = 0.6$ nsec

c) Die Frequenzverbreiterung $\Delta\omega_0$

In der bisherigen Beschreibung wurde der Idealfall betrachtet, daß Sondenkerne an äquivalenten Plätzen den gleichen Feldgradienten erfahren. Es liegt in der Realität jedoch eine Verteilung von Feldgradienten um einen mittleren Wert vor. Im Prinzip können die Größen aller seiner Hauptachsen schwanken, man beschränkt sich in der Beschreibung aber auf die größte Hauptachse (V_{ZZ}). Der Wert des Asymmetrieparameters kann durch diese Näherung verfälscht werden (siehe Anhang B).

Die Verteilung der Feldgradientenwerte V_{ZZ} übersetzt sich in eine Verteilung der Frequenzen $n\omega_0$ (Breite $\Delta\omega_0$). Eine Faltung des idealen Störfaktors G_{22} mit der Verteilungsfunktion ergibt einen weiteren Dämpfungsterm.

$$G_{22}(\Delta\omega_0, t) = D(\Delta\omega_0, t) G_{22}(t)$$

Man unterscheidet zwei Typen von Frequenzverbreiterungen, die beide in der Beschreibung der gemessenen Spektren Verwendung finden (siehe Kap.IV).

- Gaußförmige Verbreiterung

$$P(n\omega'_0) = (\sqrt{2\pi} n\Delta\omega_0)^{-1} \exp(- (n\omega_0 - n\omega'_0)^2 / 2(n\Delta\omega_0)^2)$$

$$D(\Delta\omega_0, t) = \exp(- (n\Delta\omega_0 t)^2)$$

- Lorentzförmige Verbreiterung

$$P(n\omega'_0) = \frac{1}{\pi} \frac{n\Delta\omega_0}{(n\omega_0 - n\omega'_0)^2 + (n\Delta\omega_0)^2}$$

$$D(\Delta\omega_0, t) = \exp(-n\Delta\omega_0 t)$$

Der Dämpfungsfaktor besitzt eine explizite Zeit- und Frequenzabhängigkeit. Bei großen Zeiten und hohen Frequenzverbreiterungen bleibt nur der zeitlich konstante Term des Störfaktors erhalten, der nicht beeinflusst wird („Hard-Core-Wert“).

$$G_{22}(\Delta\omega_0, t \rightarrow \infty) = s_{20}$$

d) Relaxationsparameter λ_2

Bei zeitabhängiger elektrischer Quadrupolwechselwirkung kann der Störfaktor in einen statischen Term und einen Dämpfungsfaktor aufgetrennt werden, falls der Grenzfall langsamer oder schneller Relaxation vorliegt.

$$G_{22}(t) = D(\lambda_2, t) G_{22, \text{stat}}(t)$$

$$D(\lambda_2, t) = \exp(-\lambda_2 t)$$

Der Dämpfungsterm aufgrund fluktuierender Feldgradienten ist explizit zeitabhängig, für alle Frequenzterme aber gleich. Er beeinflusst auch den konstanten Term im Störfaktor.

Tabelle 3

Unterscheidung des Einflusses der verschiedenen zeitabhängigen Dämpfungsterme auf den Störfaktor $G_{22}(t)$

| Ursache der zeitlichen Dämpfung | Dämpfung der höheren Frequenzterme | Verhalten von $G_{22}(t)$ bei $t \rightarrow \infty$ |
|---------------------------------|------------------------------------|--|
| gaußförmige Verbreiterung | quadratisch steigend | nimmt endlichen „Hard-Core-Wert“ an |
| lorentzförmige Verbreiterung | linear steigend | nimmt endlichen „Hard-Core-Wert“ an |
| Relaxation | frequenz-unabhängig | auf Null auslaufend |

e) Konstante Verschiebung der $R(t)$ -Spektren R_0

Können die konstanten Terme der oszillierenden Störfaktoren nicht vollständig den zeitunabhängigen Anteil des $R(t)$ -Spektrums beschreiben, muß ein Verschiebungsterm R_0 eingeführt werden. Dieser kann folgende Ursachen haben:

- Nicht aufgelöste, breit verteilte Feldgradienten
Sondenkerne auf diesen Plätze tragen nur mit ihrem „Hard-Core-Wert“ bei.

Daher bedeuten schon kleine R_0 -Werte eine hohe Belegung solcher Plätze:

$$f_0 = R_0 / (s_{20} \cdot A_{22}) \approx 5 \cdot R_0 / A_{22} .$$

- Kerne in kubischer Umgebung, die daher keinen Feldgradienten erfahren ($v_Q \rightarrow 0$), oder bei sehr schneller Relaxation (Ungestörter Anteil). Diese Sondenkerne tragen mit der vollen Anisotropie der γ - γ Kaskade bei, schon eine geringe Belegung bewirkt merkliche Verschiebungswerte: $f_0 = R_0 / A_{22}$.
- Nicht erkannte fluktuierende Feldgradienten
Fluktuierende Feldgradienten unterdrücken im Gegensatz zu solchen mit statischen Verbreiterungen den konstanten Term der oszillierenden Störfaktoren. Werden Fluktuationen nicht erkannt und mit einer statischen Störfunktion beschrieben, fehlt ein Teil der konstanten Verschiebung. R_0 besitzt dann ein Vorzeichen, das dem des Anisotropiekoeffizienten $A_{22,eff}$ entgegengesetzt ist, während es in den vorangegangenen Fällen gleich war.
- Ungenügende Untergrundsbestimmung |AreH80| (siehe Kap. II.5.2)
Dieser Einfluß verschwindet mit verbesserter Bestimmung.

f) Die effektive Anisotropie $A_{22,eff}$

In der Modellfunktion wird die effektive Anisotropie als Vorfaktor der oszillierenden Anteile im Störfaktor festgelegt. Anschließend wird die konstante Verschiebung R_0 in Anteile von Sondenkernen mit stark verbreiterten oder verschwindenden Feldgradienten umgerechnet. Diese Anteile müssen den oszillierenden Anteilen hinzugefügt werden. Eine Renormierung der Summe auf 1 ergibt die effektive Anisotropie für die Korrelationsmessung. Da Sondenkerne in stark verbreiterten Feldgradienten einen etwa fünffach höheren Anteil in die Renormierung einbringen als ungestörte Lagen, sind beide Fälle voneinander zu trennen: Wird R_0 fälschlicherweise als Folge hoher Verbreiterungen angesehen, ergeben sich aus der Renormierung Anisotropiewerte, die die theoretischen Werte deutlich überschreiten. Wird R_0 in unzutreffender Weise ungestörten Anteilen zugeordnet, liegen die Anisotropiewerte zu niedrig. Für gegebene Zählgeometrien kann der Wert für $A_{22,eff}$ experimentell bestimmt werden, indem man TDPAC-Spektren von flüssigen Hafniumfluorid-Proben bei Raumtemperatur aufnimmt |Zell84|.

III DAS UNTERSUCHUNGSGUT

Die intermetallischen Verbindungen HfV_2H_x und ZrV_2H_x

1. Veränderungen der Kristallstruktur mit der Temperatur und dem Wasserstoffgehalt

HfV_2 und ZrV_2 liegen bei Raumtemperatur als kubische Lavesphasen vor (C15 - Verbindungen). Die Hafnium- (Zirkon-)Atome bilden ein Diamantgerüst, die Zentren der leeren Achtelwürfel werden mit Tetraedern aus Vanadiumatomen ausgefüllt. Diese AB_2 - Struktur läßt sich kristallographisch wie folgt beschreiben:

- Raumgruppe: $\text{Fd}\bar{3}\text{m} (O_h^7)$
- Formeleinheiten pro Elementarzelle: 8
- Gitterlagen der Hf-(Zr-)Atome: Wyckoff-Notation 8a , Lagesymmetrie $\bar{4}3\text{m}$
und der V-Atome: Wyckoff-Notation 16d , Lagesymmetrie $\bar{3}\text{m}$

Die Ziffer für die Wyckoff-Notation gibt die Anzahl äquivalenter Lagen in der Elementarzelle an. Die Lagekoordinaten sind anhand des Buchstabens festgelegt [z.B. IntT83].

Die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante $n(E_f)$ besitzt in beiden Verbindungen hohe Werte [HafK78, MarP80, Keig84]. Das Elektronensystem kann eine energetisch günstigere Lage erreichen, wenn durch eine Symmetrierniedrigung entartete Bänder aufgespalten werden und damit die Anzahl der Elektronen mit hoher Energie abnimmt (Band-Jahn-Teller-Effekt). Erreicht der Energiegewinn unterhalb einer kritischen Temperatur (T_0) den Wert der elastischen Energie, welche für die Symmetriereduktion aufgebracht werden muß, setzt eine Verzerrung der kubischen Kristallstruktur ein [Pytt71]. Es findet ein martensitischer Phasenübergang statt; das ist eine Strukturumwandlung, die den atomaren Aufbau schert; die Elementverteilung jedoch nicht verändert. Letzteres geschieht bei einer Phasensegregation, es bilden sich dann großflächige Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

Tabelle 4

Mögliche Atomlagen in den Tieftemperaturphasen von HfV_2 und ZrV_2

| HfV_2 nach [LowZ71] | HfV_2 nach [KoZR79] | ZrV_2 nach [Monc73] | |
|--|--|---|--|
| 120K | probenabhängig : 108(2)K 115.15(100)K, 120.25(70)K | 116.7K | Temperatur der Phasenumwandlung |
| $\text{Imm}2$ orthorhombisch $a = \sqrt{2} a_{\text{cub}} [1+\epsilon]$ $b = \sqrt{2} a_{\text{cub}} [1-3\epsilon]$ $c = a_{\text{cub}} [1+3\epsilon]$ | $(14_1/\text{amd})^*$ tetragonal $c/a^x = [1+\epsilon]$ a^x : Gitterparameter bei Flächenzentrierung | $(\text{R}3\text{m})^*$ rhomboedrisch $a = \sqrt{2} a_{\text{cub}} [1+\epsilon]$ $c = \sqrt{3} a_{\text{cub}} [1-2\epsilon]$ | Strukturdaten Raumgruppe Kristallsystem Verzerrung der Gitterparameter $\epsilon > 0$ |
| 2 2a / 2b z (0) / z (3/4) $\text{mm}2 / \text{mm}2$ orthorhombisch | 1 4a keine $\overline{4}m2$ tetragonal | 1 6c z (1/8) 3m rhomboedrisch | Hafnium-(Zirkon-)Lagen Nichtäquivalente Lagen (mln.) Wyckoff-Notation freie Lageparameter (Wert bei Abbildung aus kubischem Aufbau) Lagesymmetrie zugehöriges Kristallsystem |
| 2 4c / 4d x(1/4)z(5/8) / y(1/4)z(3/8) m.. / .m. monoklin | 1 8d keine .2/m. monoklin | 2 3b / 9e keine / keine $\overline{3}m / .2/m$ rhomboedrisch/monoklin | Vanadium-Lagen Nichtäquivalente Lagen (mln.) Wyckoff-Notation freie Lageparameter (Wert bei Abbildung aus kubischem Aufbau) Lagesymmetrie zugehöriges Kristallsystem |

* Die Raumgruppe wurde nicht ermittelt. Deswegen wird die maximale nichtisomorphe Untergruppe von $\text{Fd}\overline{3}m$ für das beobachtete Kristallsystem angenommen. Liegen niedrigere Untergruppen vor, so kann sich die Anzahl nichtäquivalenter Plätze erhöhen.

Der martensitische Phasenübergang äußert sich bei HfV_2 und ZrV_2 in Anomalien des Temperaturverhaltens vieler physikalischer Meßgrößen, zum Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit [Laws71], der magnetischen Suszeptibilität [VerK79,SheL84,KeiG84], elastischer Konstanten („Soft-Mode-Verhalten“) [BalB82]. Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimente wurden zur Klärung der Symmetrie der Tieftemperaturphase durchgeführt (Tab.4). Teilweise findet man auch in Proben kubische Anteile, die bis zu tiefsten Temperaturen bestehen bleiben [KeiG84].

Besonderes Interesse haben HfV_2 und ZrV_2 in der physikalischen Forschung durch die Tatsache gefunden, daß sie supraleitende Materialien mit Sprungtemperaturen bis 10K und kritischen Magnetfeldern bis über 20Tesla [InoT71, Tach79] bilden. Die günstigen Supraleitungseigenschaften werden durch mechanische Spannungen [Ekin83] und Bestrahlung mit hochenergetischen Neutronen [BroH76] nur gering beeinträchtigt. Gleichzeitig absorbieren diese intermetallischen Verbindungen leicht Wasserstoff bei Raumtemperatur, es können Konzentrationen bis zu $x=4.5$ bzw. 5.0 (Atome pro Formeleinheit) eingestellt werden [PebG67,DufG76].

Zur Aufnahme der Wasserstoffatome bieten sich drei unterschiedliche Zwischengitterplätze an, die alle von vier Metallatomen in teilweise leicht verzerrter tetraedrischer Anordnung umgeben sind (Tab.5). Mittels Röntgen- und Neutronenbeugung konnten für ZrV_2 die tatsächliche Besetzung der Plätze und auch Strukturumwandlungen bestimmt werden [DidY80]. Der Platztyp (g) mit einer Umgebung A_2B_2 ist bevorzugt. Bis zu Konzentrationen $x < 2$ wird er ausschließlich eingenommen, bei höherem Wasserstoffgehalt werden zunehmend (e)-Lagen (AB_3 - Umgebung) mit besetzt.

Tabelle 5

Mögliche Zwischengitterplätze für eingelagerten Wasserstoff in $\text{Fd}\bar{3}m$

| Zwischengitterplatz (Wyckoff-Notation) | Zusammensetzung des benachbarten Tetraeders | Häufigkeit des Platzes pro Formeleinheit |
|---|---|---|
| 8b | 4 * V | 1 |
| 32e | 3 * V , 1 * Hf (Zr) | 4 |
| 96g | 2 * V , 2 * Hf (Zr) | 12 |

Die Gesamtsymmetrie bleibt oberhalb einer Phasenübergangstemperatur T_0 kubisch ($Fd\bar{3}m$), das Gitter wird jedoch aufgeweitet ($a(\text{HfV}_2\text{H}_x) = a(\text{HfV}_2) + x \cdot 0.1\text{\AA}$ [DufG76a], bei ZrV_2H_x komplex [IroB83]). Unterhalb T_0 verzerrt sich das Gitter. Als Ursache muß neben einer eventuell günstigeren Elektronenstruktur auch die Ordnung des Wasserstoffs infolge abnehmender Beweglichkeit in Betracht gezogen werden [IroG81].

Der Existenzbereich der kubischen Phase beginnt bei Hydriden/Deuteriden von ZrV_2 zwischen 160K und 310K [IroB83]. Bei einem Wasserstoffgehalt von $x < 1.3$ tritt vor der Verzerrung der Struktur zuerst eine Phasensegregation auf: es bilden sich großflächige wasserstoffarme und wasserstoffreiche Bereiche ($\text{ZrV}_2/\text{ZrV}_2\text{H}_{1.3}$) [GeiG84]. Hydride von HfV_2 wurden mit Beugungsexperimenten bisher weniger untersucht. Für HfV_2D_4 ist der Übergang in eine tetragonale Struktur ($I4_1/a$) bei Unterschreiten von $T_0 = 278\text{K}$ bekannt [IroG81].

2. Präparation der intermetallischen Verbindungen und ihrer Hydride/Deuteride

Die intermetallischen Verbindungen wurden aus den Metallen in stöchiometrischer Zusammensetzung dargestellt. Es kamen zwei unterschiedliche Verfahren des Hochfrequenzaufschmelzens zum Einsatz.

a) Rinnenschmelzen*

Metallstücke werden in die Rinne eines wassergekühlten Kupferrohres gebracht. Ein Quarzglasrohr isoliert gegen die Raumluft, der Zwischenraum wird mit Argon(5N5) gespült. Dieser Reaktionsraum kann unter einer Hochfrequenzeinspeisung bewegt werden. Das Kupferrohr erwärmt sich in Folge des direkten Kontaktes mit dem Kühlmittel nur gering unter der eingestrahlten Hochfrequenz. Hingegen heizen sich die aufliegenden Metallstücke induktiv auf und schmelzen bei gleichzeitiger Durchmischung auf. Durch oszillierendes Verschieben des Reaktionsraumes kann die Probe umgewälzt und homogenisiert werden.

* Die Anlage für das Rinnenschmelzen wurde von Herrn Choulet am Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble im Laboratoire des Interactions Hyperfines (CENG/LIH) aufgebaut. Alle Proben aus einer Rinnenschmelze wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Choulet hergestellt.

b) Schwebeschmelzen*

Ein Tiegel, unterteilt in wassergekühlte Kupfersegmente, nimmt die Metallstücke auf. Der Reaktionsraum ist nach außen mit einer Glashaube auf einer Metallplatte isoliert und kann auf 10^{-5} mbar abgepumpt werden. Die Tiegelform ist so gewählt, daß die Ringströme, die durch die eingestrahlte Hochfrequenz in den Metallstücken angeworfen werden, nicht nur das Metall erhitzen, sondern es gleichzeitig mit Hilfe des entstehenden Magnetfeldes auch über dem Tiegelboden schweben lassen. Infolge dieser zusätzlichen Bewegungsfreiheit durchmischen sich die aufgeschmolzenen Materialien, ohne daß weitere Maßnahmen ergriffen werden müssen.

Für die TDPAC-Messungen diente $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ als Modellsubstanz für ZrV_2 , dieses wurde mittels Schwebeschmelzen hergestellt. Die Hafniumbeimengung wurde so gewählt, daß mit einer mehrstündigen Neutronenbestrahlung das Mutterisotop ^{181}Hf in ausreichenden Mengen erzeugt werden konnte. HfV_2 -Proben wurden mittels Rinnenschmelzen hergestellt. Ein Teil einer im Schwebeschmelzverfahren präparierten Probe diente als Vergleichsprobe. Schließlich wurde eine Probe, die im Rinnenschmelzverfahren gewonnen wurde, nochmals mit der komplementären Technik aufgeschmolzen.

Das Phasendiagramm für ZrV_2 weist im Gegensatz zu dem für HfV_2 ein Peritektikum auf [SavY76]. Dies bedeutet, daß beim Abkühlen aus der Schmelze eine Phasensegregation eintritt: Vanadiumanhäufungen sind dann in der an Vanadium verarmten intermetallischen Verbindung eingebettet. Die einheitliche, stöchiometrische Lavesphase $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ lag nach einem Tempern bei $1200^\circ C$ (120h) unter Argonatmosphäre vor. Nach einer röntgenographischen Untersuchung wurde die Probe für TDPAC-Messungen bereit gestellt.**

Das Ausgangsmaterial für die Hydride bildeten Teile der $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ -Probe aus der Schwebeschmelze und von HfV_2 -Proben aus der Rinnenschmelze. Das Einbringen von Wasserstoff/Deuterium konnte an einer Hydrieranlage in eigenen Versuchen durchgeführt werden. Die Kammer, in der die Probe dem Wasserstoff ausgesetzt wurde, liegt in einem Quarzglasrohr, über welches ein regelbarer Rohrofen geschoben werden kann.

* Alle Präparationen mit der Schwebeschmelztechnik wurde an einer Anlage des Instituts für Nukleare Festkörperphysik im Kernforschungszentrum Karlsruhe (INFP/KfK) von Herrn Dr. Geibel durchgeführt.

** Die Röntgenbeugungsaufnahme führte Herr Dr. Geibel durch.

Die Anlage, die aus Ultrahochvakuum-Bauteilen zusammengestellt ist, enthält noch eine Turbomolekularpumpe zur Vakuumerzeugung und eine Paladiumzelle. Über diese Zelle wird der Wasserstoff nochmals gereinigt und dann eingelassen. Vor dem Hydrieren wurden die Proben in der Reaktionskammer bei 700°C für 10-20h entgast (Vakuum: 10^{-5} mbar). Anschließend wurde Wasserstoff mit einem Absolutdruck von 10-500mbar zugegeben und die Heizung des Rohrofens ausgeschaltet. Da die Absorption als exothermer Prozess abläuft, findet sie bei absinkenden Temperaturen kontinuierlich statt. Der Wasserstoffgehalt der gewonnenen Proben konnte aus der absorbierten Gasmenge über die geeichten Volumina der Anlage bestimmt werden.

Die intermetallischen Verbindungen und ihre Hydride/Deuteride lagen nach dem Aufteilen des bereitgestellten Materials in groben Brocken vor. Diese wurden in einem Mörser zerkleinert, hierbei verhinderte die Zugabe von Aceton die Reaktion mit dem Luftsauerstoff. Das feine Pulver wurde gewogen und in einen Abschmelzfinger aus Quarzglas gefüllt, welcher mit einer kleinen Turbomolekularpumpe auf 10^{-5} - 10^{-4} mbar abgepumpt wurde. Anschließend wurde er abgekoppelt und eine Ampulle mit der Probe in der Glasbläserei abgeschmolzen. Wie ein Kontrollversuch zeigte, stieg während den typischen Zeiten zwischen Abpumpen und Abschmelzen der Druck auf max. 10^{-2} mbar. Der in der Ampulle verbleibende Sauerstoff liegt im ppm-Bereich der Probenmasse.

3. Aktivierung und Temperaturbehandlung der Proben

Winkelkorrelationsexperimente mit ^{181}Ta setzen voraus, daß das Untersuchungsgut eine genügende Menge des Mutterisotops ^{181}Hf enthält. In Hafniumverbindungen können diese Kerne durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen erzeugt werden. Sie bilden sich über eine (n, γ)-Reaktion aus dem Isotop ^{180}Hf , das 35% der natürlichen Elementzusammensetzung ausmacht. Störende Nebenaktivität entsteht nicht, falls die restlichen Elemente in den Verbindungen nur geringe Reaktionsquerschnitte aufweisen (z.B. Zr, H, D) oder die unerwünschten neuen Isotope sehr kurzlebig sind (z.B. ^{52}V mit $t_{1/2}=4\text{min}$). Der alternative Weg, das Mutterisotop vorher in Hafniummetall zu erzeugen und dann bei der Darstellung der intermetallischen Verbindungen einzubringen, konnte in dieser Arbeit wegen der Problematik, radioaktive Pulver offen handhaben zu müssen, nicht besprochen werden.

Durch die günstige Elementzusammensetzung konnten die Proben erst inaktiv präpariert und anschließend für die TDPAC-Messungen aktiviert werden. Die Bestrahlungen wurden an den Forschungsreaktoren TRIGA-HD II (Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg) und FRG-1/2 (GKSS Forschungszentrum Geesthacht) durchgeführt. Ihre Dauer wurde so festgelegt, daß anschließend eine ^{181}Hf -Aktivität von 20-50 μCi erzeugt war. Diese Stärke hat sich als optimal erwiesen, um Proben bis zu 3 Monaten messen zu können und von Anfang an den Anteil zufälliger Koinzidenzen gegenüber den echten Zählraten niedrig zu halten. Die Bestrahlungseinrichtungen unterschieden sich im Fluß der thermischen Neutronen:

TRIGA-HD II: $0.8 \cdot 10^{13}$ th. Neutronen/sec cm^2 (in core)
FRG-1/2 : 8. bzw. $1 \cdot 10^{13}$ th. Neutronen/sec cm^2 (in core bzw. Rohrpost)

Die Aktivierung erfolgte bei leicht erhöhter Raumtemperatur und dauerte 1-15min bei HfV_2 und 1/2-4h bei $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$. Die genauen Zahlenwerte für jede Probe finden sich in Anhang C.

Einen großen Nachteil bringt die direkte Erzeugung von ^{181}Hf im Untersuchungsgut mit sich. Das γ -Quant, das in Folge der Aufnahme des thermischen Neutrons in den Kern frei wird, besitzt hohe Energien im MeV-Bereich und überträgt einen beträchtlichen Rückstoß auf den Kern.

$$E_R = E_\gamma^2 / 2E_0 \quad (\text{bei } E_\gamma \ll E_0)$$

E_0 : Ruheenergie des Kerns ($E_0 \approx 100\text{GeV}$)

Im Untersuchungsgut werden thermische Neutronen überwiegend in Hafnium- und Vanadiumkernen aufgenommen.

- $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$ $E_{\gamma,\text{max}} = 5.7\text{MeV}$ [NamB66]
 $E_{R,\text{max}} = 190\text{eV}$, da $E_0 = 170\text{GeV}$
- $^{51}\text{V}(n,\gamma)^{52}\text{V}$ $E_{\gamma,\text{max}} = 7.3\text{MeV}$ [BarK53]
 $E_{R,\text{max}} = 1\text{keV}$, da $E_0 = 48\text{GeV}$

Das Verhältnis der Kerne, die mit thermischen Neutronen reagieren, zu der Gesamtzahl eines Elements liegt bei den gewählten Bestrahlungszeiten zwischen 10^{-2} und 10^{-1} ppm, damit werden die makroskopischen Veränderungen gering bleiben.

Jedoch sind zwangsläufig alle ^{181}Hf -Kerne betroffen, deren Umgebung bei TDPAC-Messungen beobachtet wird. Die Rückstoßenergien reichen aus, um die Kerne aus ihren regulären Gitterplätzen zu entfernen. Modellrechnungen ergeben als Schwellenenergie, die für die Erzeugung von Frenkelpaaren notwendig ist, ungefähr 55eV [Chu83]. Es werden Zwischengitterplätze belegt und Leerstellen erzeugt. Diese Gitterschäden sind in der Regel instabil. So stellt man bei Hf_2Fe keinen Unterschied in TDPAC-Messungen fest, gleich ob die Aktivität bei der Verbindungssynthese oder erst durch abschließende Bestrahlung eingebracht wurde [VulT84]. Dies bedeutet, daß die thermische Aktivierung bei Raumtemperatur ausreicht, um die reguläre Gitterstruktur wiederherzustellen. Dies ist bei HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ nicht der Fall. Vielmehr müssen die Untersuchungssubstanzen Temperaturen von mehreren 100°C ausgesetzt werden („Tempern“), um eine Ausheilung der Gitterschäden zu beobachten.

Auf der Basis einer Widerstandsheizung wurde eine Tempereinrichtung für Quarzglasampullen mit aktiviertem Material aufgebaut (Abb.6). Die Abschirmung aus Degussit(Al_2O_3)-Rohren ist in ihren Zwischenräumen mit isolierender Keramikwatte aufgefüllt. Dieser Aufbau wird auf einen Metallsockel in einem vakuumdichten V2A-Rezipienten gesetzt, in welchem eine Turbomolekularpumpe den Druck unter 10^{-7} mbar senken kann. Der Heizstrom für die Wolframheizwendel wird aus einer Gleichspannungsquelle eingespeist, es können wahlweise Spannungs- oder Stromwerte fest vorgegeben werden. Die Temperatur des geheizten Tiegels, welcher die Probe enthält, wird von einem Thermoelement (Chromel-Alumel) am äußeren Boden abgegriffen, entsprechend dem inneren Auflagepunkt der Ampulle. Obwohl damit der Meßort so nahe wie möglich an die Probe herangeführt ist, können systematische Meßfehler aufgrund von Temperaturgradienten nicht ausgeschlossen werden. Bezieht man sich auf die Temperaturschwankungen bei kleinen Änderungen in der Heizleistung, so kann man den Fehler auf maximal $\pm 30\text{K}$ abschätzen.

Die gewünschten Temperaturen lassen sich an der Probe nicht beliebig schnell erreichen, da der Aufbau eine große Wärmekapazität, verglichen mit der zugeführten Heizleistung ($P \approx 10\text{-}80\text{W}$), besitzt. So steuert man den Verlauf der Aufwärmkurve, indem man den Heizstrom nachregelt, hierbei kann man drei Phasen unterscheiden.

- Erhitzungsphase bis $0.8T_{\text{soll}}$
 $P_{\text{heiz}} \approx 2-3P_{\text{end}}$, $\Delta T/t \approx 3 \cdot 10^{-2} T_{\text{soll}}/\text{min}$
Dauer: circa 30min

- Einstellphase bis $0.98T_{\text{soll}}$
 $P_{\text{heiz}} \approx 1.2-1.5P_{\text{end}}$, $\Delta T/t$ von $1 \cdot 10^{-2} T_{\text{soll}}/\text{min}$
fallend auf $1 \cdot 10^{-3} T_{\text{soll}}/\text{min}$ ($< 0.5\text{K}/\text{min}$)
Dauer: circa 30min

- Temperphase: $0.98 \leq T/T_{\text{soll}} \leq 1.02$
Temperaturschwankungen max. 10K/15min.
Dauer: 1.5-2h

Nach der Temperphase wird der Heizstrom abgeschaltet. Nach 15min ist der Tiegel auf $0.75T_{\text{soll}}$ abgekühlt, nach 4h ist 100°C unterschritten. Als wirksame Zeit, in der thermische Aktivierung zu einer Ausheilung des Gitters führen kann, wird lediglich die Dauer der Temperphase angesehen (Daten für einzelne Proben in Anhang C).

Bei Hydriden muß Sorge getragen werden, daß bei den vorgesehenen Temperaturen noch keine starke Wasserstoffdesorption eintritt. Das freigesetzte Gas könnte sonst schnell hohen Überdruck in der Quarzglasampulle erzeugen und bei deren Bersten das aktive Pulver in den Aufbau verstreuen. Deswegen war von jedem Ausgangsmaterial Pulver in zwei oder drei Ampullen eingeschmolzen worden, von denen nur eine mit Neutronen bestrahlt wurde. An einer inaktiven Vergleichsprobe wurde der Aufheizvorgang getestet, indem die Erhitzungsphase und die Einstellphase durchgeführt wurde und der geplante Sollwert um 50K überschritten wurde. Diese Kontrollsubstanzen wurden zu Röntgenbeugungsaufnahmen (Debye-Scherrer) herangezogen*. Die bestimmten Gitterparameter dienen zur Kontrolle des Wasserstoffgehalts.

* Alle Röntgenbeugungsaufnahmen zur Kontrolle der Hydride wurden von Herrn Dr. Goldacker und Herrn Dr. Isernhagen am Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt und interpretiert.

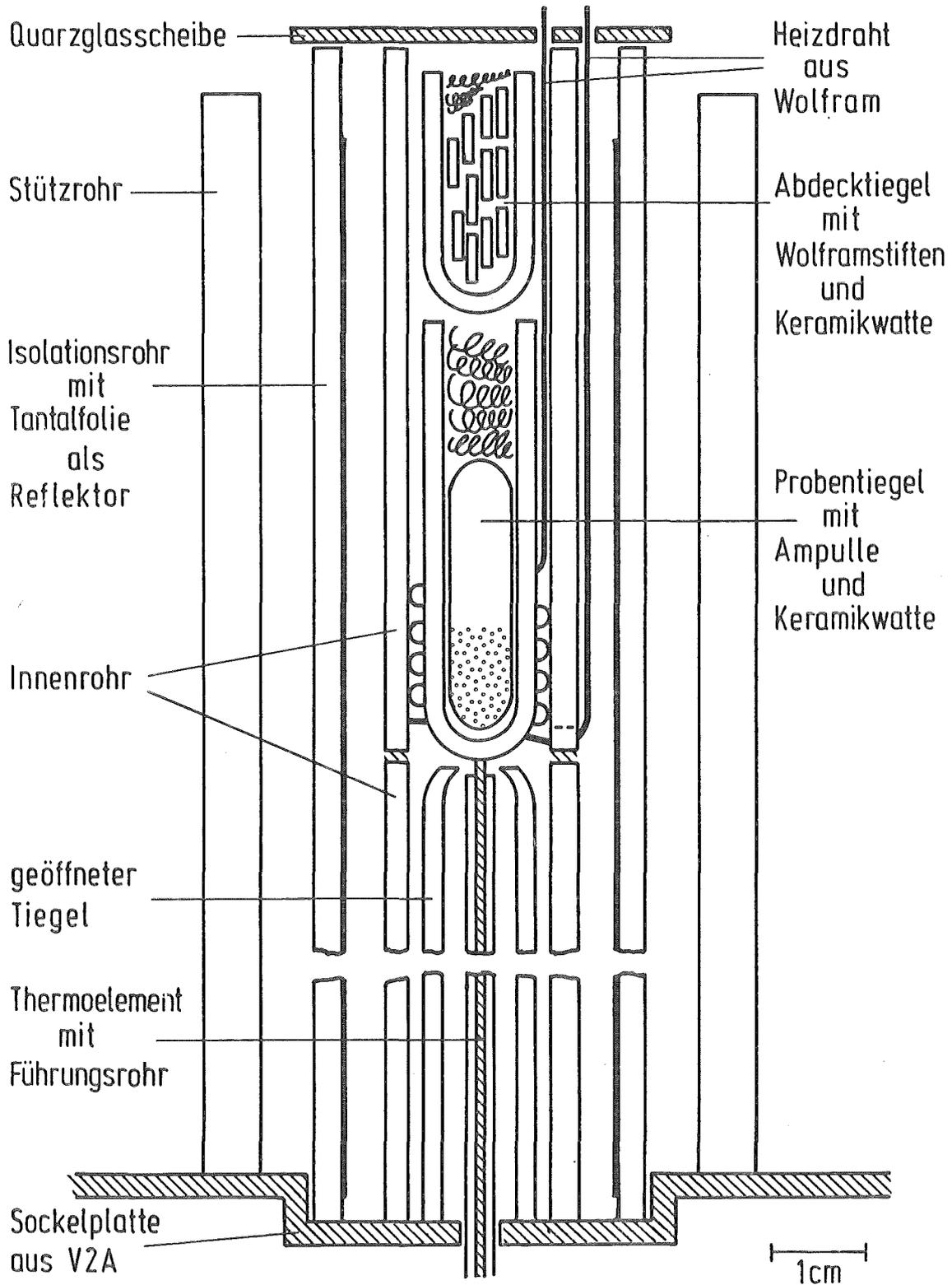


Abb.6: Aufbau zum Tempern aktivierter Proben

4. Kryostat für temperaturabhängige TDPAC-Messungen

Das Untersuchungsgut sollte über einen weiten Temperaturbereich TDPAC-Messungen zugänglich sein. Zu diesem Zweck wurde bei der Firma Leybold-Heraeus ein Verdampferkryostat (Typ VSK 4-300) und ein Probenstab in Auftrag gegeben, deren serienmäßige Version auf die speziellen Bedingungen der Meßmethode abgewandelt wurde (Abb.7). So wurden optische Fenster im Probenbereich durch Wandmaterial in reduzierter Dicke ersetzt. Mit der rechtwinkligen Anordnung der Nachweiszähler als Vorgabe wurde die innere Kaltfläche an vier Stellen geöffnet und mit dünner Reflexionsfolie aus Aluminium überdeckt.

Die Quarzglasampulle mit dem Untersuchungsgut wird in einen zylindrischen Halter eingeschlossen, und dieser wird in einen Kupferblock eingeschraubt, der das Ende des Probenstabes bildet. Die Halter sind aus reinem Aluminium (99.9%) in einer Wandstärke von 0.5mm gefertigt; dieses Material absorbiert die γ -Strahlung nur wenig und weist auch noch bei tiefen Temperaturen eine gute Wärmeleitfähigkeit auf.

In einem Vorratsgefäß steht Kühlmittel bereit; für Messungen oberhalb von 70K wurde in der Regel flüssiger Stickstoff, andernfalls flüssiges Helium verwendet. Eine Pumpe saugt es durch das Leitungssystem des Kryostaten, wo es hauptsächlich die Wärme in der Kaltfläche aufnimmt. Der Wärmeaustausch mit der Probe wird von Kontaktgas(Helium) getragen, das beim Einbringen des Probenstabes eingefüllt wird. Ein Regelgerät steuert die Heizleistung für Probenblock und Kaltfläche, so werden vorgegebene Temperaturwerte an der Probe eingestellt und festgehalten. Die Kaltfläche wurde in die Heizungsregelung einbezogen, um die Temperaturgradienten zur Probe niedrig zu halten. Bei niedrigem Kühlmitteldurchsatz und verstärkter Heizung an der Probe sind Messungen bis 700K möglich. Die Kaltfläche ist durch die Kühlung gegen Schäden geschützt, die bei Überhitzung eintreten.

Die Temperatur der Probe wird mittels eines Pt-100 Widerstandes im Kupferblock gemessen. Unterhalb von 50K wird ein Kohlewiderstand eingesetzt, der allerdings bei Messungen oberhalb von 400K ausgebaut werden muß. Beide Widerstände wurden auf die Temperatur am Ort der Probe geeicht. Hierzu wurden kommerzielle Eichwiderstände mit einem Modellprobenhalter eingebracht und anschließend in kleinen Temperaturschritten vermessen.

Aus der Reproduzierbarkeit der Daten wurden die Fehler der Eichung festgelegt. Für den Pt-100 Widerstand liegen sie bei $\pm 0.5\text{K}$ im Bereich von 50-270K, darüber erhöhen sie sich auf $\pm 2\text{K}$, da der Meß- und Regelbereich gewechselt werden muß. Der Meßfehler des Kohlewiderstandes beträgt $\pm 0.2\text{K}$ für 50K und verringert sich für 10K auf $\pm 0.1\text{K}$. Der Gesamtmeßfehler erhöht sich durch die Regelschwankungen, die während den typischen TDPAC-Meßzeiten von 10-70h auftreten. Nur in Ausnahmefällen lag er deutlich über den eichungsbedingten Fehlern.

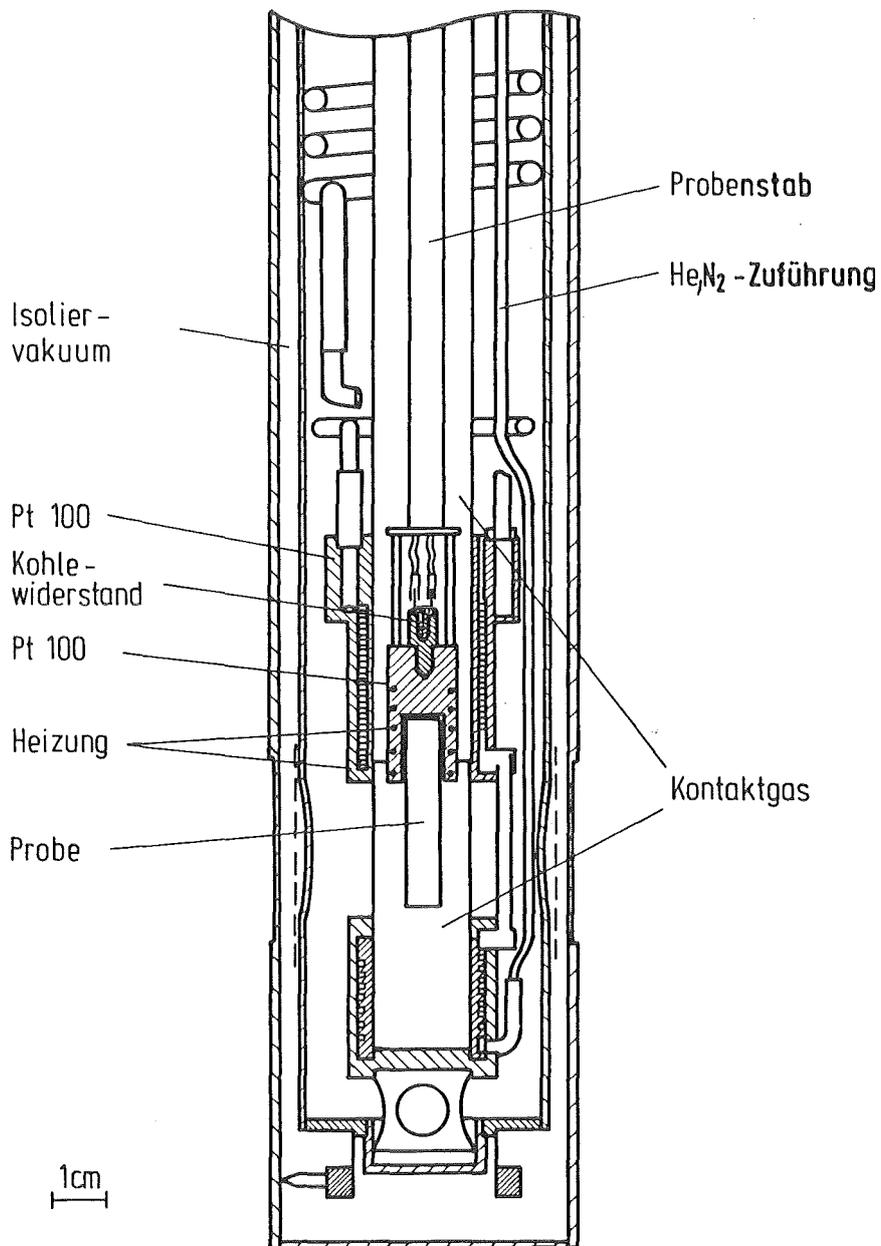


Abb.7: Schnittbild des Kryostaten für TDPAC-Messungen

IV DIE MESSERGEBNISSE

Temperaturabhängige TDPAC-Messungen

Für das Untersuchungsgut wurde der zeitliche Verlauf der γ - γ Winkelkorrelationen in Meßreihen aufgenommen, die in der Regel den Temperaturbereich zwischen 10K und 400K überdeckten. Die expliziten Zahlenwerte für die elektrischen Feldgradienten am Ort der ^{181}Ta -Sondenkerne ergeben sich aus der Parametrisierung der $R(t)$ -Spektren (siehe Kap.II.5.). Sie sind in Anhang D tabelliert. Es liegen bei aller Datenvielfalt, die in den zwei untersuchten intermetallischen Verbindungen mit unterschiedlicher Wasserstoffbeladung auftrat, Grundstrukturen vor, die sich gültig für alle Messungen zeigten. Diese Gemeinsamkeiten seien vorangestellt, bevor anschließend die verbindungs-spezifischen Details aufgeschlüsselt werden.

Folgende Bezeichnungen dienen als vereinfachende Nomenklatur zur Beschreibung der Messungen; die exakten Definitionen wurden in Kap. II aufgeführt.

- „Feldgradient“ ν_Q [MHz] (eigentlich Quadrupolkopplungskonstante)
- „Breite der Frequenzverteilung“ $\Delta\omega_0$ [MHz] (absolute Halbwertsbreite)
- „Asymmetrieparameter“ η
- „Relaxationskonstante“ λ_2 [MHz]

Die Sondenkerne erfahren die elektrische Hyperfeinwechselwirkung selten mit einem einzigen charakteristischen Feldgradienten, vielmehr beobachtet man mehrere spezifische Gruppen, die sich teilweise noch zu zwei Lagetypen differenzieren:

$$f_{\text{gesamt}} = f_g + f_0 + f_s .$$

Diesen Anteilen werden Umgebungstypen zugeordnet, die anhand ihres Auftretens nach Neutronenaktivierung und Tempern und gerade durch die Temperaturabhängigkeit ihrer Wechselwirkungsparameter identifiziert werden.

a) „Gitterspezifischer Anteil“ (f_g)

Dieser Anteil der Sondenkerne erfährt Feldgradienten, die sich drastisch bei Temperaturen verändern, bei denen martensitische Strukturumwandlungen im Kristallgitter auftreten. Das Verhalten stimmt mit den Eigenschaften regulärer Hafniumlagen überein. In dem Existenzbereich der kubischen Lavesphase (künftig „Hochtemperaturbereich“ genannt) besitzen diese Plätze kubische Lagesymmetrie, und der elektrische Feldgradient sollte verschwindend

klein sein ($v_Q=0$). Im Experiment wird stets ein kleiner Restwert gemessen: „residueller Feldgradient“. Dieser Feldgradient variiert über die einzelnen Sondenkerne mit einer Verteilung, deren Beschreibung lorentzförmig gut gelingt, nicht aber gaußförmig. Der Asymmetrieparameter kann entsprechend einer Achsialsymmetrie auf Null gehalten werden.

Unterschreitet man die Phasenumwandlungstemperatur, erhöht sich der Wert des Feldgradienten drastisch um einen Faktor 4-10 („Tieftemperaturbereich“). Die Verteilung kann nur gaußförmig angesetzt werden, ihre Breite liegt über der in der Hochtemperaturphase. Bei Temperaturen weit unterhalb des eigentlichen Umwandlungsbereichs sind die Spektren am stärksten strukturiert. Bei manchen Substanzen werden zwei unterschiedliche Lagetypen erkennbar ($f_g = f_{g,1} + f_{g,2}$). Stets werden bei diesen Temperaturen auch Asymmetrieparameter am besten bestimmt, sie können für den ganzen Tieftemperaturbereich beibehalten werden.

b) „Konstanter Anteil“ (f_0)

Die $R(t)$ -Spektren laufen oft mit einer Grundlinie aus, die nicht allein mit dem konstanten Term, der bei Plätzen mit elektrischen Feldgradienten stets zusätzlich zu den zeitabhängigen Termen auftritt, erklärt werden kann (siehe Kap. II.5). Es besteht die Möglichkeit, daß die zusätzliche Verschiebung den niedrigen „Hard-Core“-Beitrag von Kernen aufzeigt, die wegen sehr hohen Feldgradientenwerten und starken Verbreiterungen nicht mehr zeitdifferenziell aufgelöst werden können. Allerdings liegt in den Meßreihen die aufgelöste Anisotropie schon so hoch, daß bei einer Hinzunahme nicht aufgelöster Beiträge in einem der Verschiebung entsprechenden Anteil die gesamte Anisotropie zu hoch wird. Daher muß der überwiegende Teil durch Kerne verursacht werden, die keinen Feldgradienten erfahren ($v_Q=0$). Denn sie gehen mit der vollen Anisotropie der γ - γ Kaskade stark in den konstanten Term ein. Diesen Kernen ist eine kubische Lagesymmetrie zuzuschreiben. Es ist naheliegend, sie idealen regulären Lagen in der kubischen Lavesphase zuzuordnen. Allerdings bleibt dieser Anteil fast unverändert im Tieftemperaturbereich, die Kerne spüren die Gitterumwandlungen nicht. Eine genaue Identifikation kann nicht gegeben werden. Bereiche von Proben, die bis zu tiefsten Temperaturen kubisch blieben, wurden auch in Neutronenbeugungsexperimenten beobachtet [KeiG84], derartige Bereiche bilden eine mögliche Umgebung für den konstanten Anteil.

c) „Bestrahlungsinduzierter Anteil“ (f_s)

Während die vorangegangenen Anteile auch in Material beobachtet wurden, bei dem die Aktivität bereits bei der Verbindungssynthese eingeschmolzen worden war [HeiP83], tritt bei dem vorliegenden, mit thermischen Neutronen bestrahlten Untersuchungsgut zusätzlich eine dritte Gruppe von Sondenkernen auf. Sie erfahren Feldgradienten, deren Stärke die höchsten Werte von gitterspezifischen Anteilen erreicht und zum Teil weit übertrifft.

Diese hohen Feldgradienten können durch die Größe ihrer Verteilungsbreite, welche stets gaußförmig gesetzt werden kann, in zwei Typen unterschieden werden. Der eine besitzt eine große Verbreiterung ($\Delta\omega_0/\omega_0 > 50\%$) und tritt bei Proben auf, die direkt nach der Bestrahlung untersucht werden. Teilweise wird dann auch schon der zweite Typ beobachtet, dessen Verteilung wesentlich einheitlicher ist ($\Delta\omega_0/\omega_0 < 25\%$). Seine Intensität ist am stärksten nach mäßigem Tempern. Im ersten Typ wird die Vielfalt der instabilen Lagen erfaßt, in denen die Sondenkerne zur Ruhe kamen, nachdem sie durch die hohe Rückstoßenergie aus den regulären Lagen geworfen wurden. Der zweite Typ zeigt an, daß eine metastabile bis stabile Konfiguration von Sondenkernplätzen außerhalb der regulären Gitterplätze besteht. Das Tempern hat die Aufgabe, möglichst viele Kerne in gitterspezifische Lagen zurückzuführen ($f_g \gg f_0 + f_s$) und gibt gleichzeitig Information über die relative Stabilität des bestrahlungsinduzierten Anteils.

1. HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$

1.1 HfV_2

Zwei Proben HfV_2 , die sich durch das Herstellungsverfahren unterschieden, wurden zu temperaturabhängigen Meßreihen herangezogen. Sie wurden nach der Aktivierung für 1.5h bei 550K bzw. 600K getempert, anschließend waren keine bestrahlungsinduzierten Anteile nachzuweisen. Der konstante Anteil f_0 lag bei 10%. Die Gitterkonstante der kubischen Lavesphase wurde zu $a = 7.385(5)\text{Å}$ gemessen.

Die Probe, die über Rinnenschmelzen dargestellt wurde, entsprach mit dem residuellen Feldgradienten $\nu_Q=34(3)$ MHz bei Raumtemperatur dem Untersuchungsgut von früheren TDPAC-Messungen [HeiP83]. Eine über Schwebeschmelztechnik gewonnene Probe zeichnete sich durch einen sehr niedrigen residuellen Feldgradienten aus ($\nu_Q=17(1)$ MHz bei Raumtemperatur). Der Übergang zur Tieftemperaturphase veränderte die aufgenommenen $R(t)$ -Spektren drastisch (Abb.8). Es wurde in den Meßreihen eine hohe Koinzidenzzählrate aufgenommen und mit dieser gegenüber früheren Meßreihen [JaiS81,HeiP83] verbesserten Statistik werden auch kleinere Details in den Spektren herausgearbeitet. Für den gitterspezifischen Anteil müssen bei der Beschreibung der $R(t)$ -Spektren zwei verschiedene Lagen in der Tieftemperaturphase zugelassen werden (Abb.9). Bei geringerer Statistik war früher nur eine Lage eindeutig zu bestimmen.

Die über Schwebeschmelzen präparierte Probe wurde innerhalb des Umwandlungsbereichs mit kleineren Temperaturschritten gemessen. Diese Ergebnisse sollen zuerst beschrieben werden. Der residuelle Feldgradient der kubischen Lavesphase wächst beim Absenken der Temperatur langsam an, die Breite der Frequenzverteilung erhöht sich nur schwach. Unterhalb von $T=115$ K setzt das drastische Anwachsen der Feldgradientenwerte ein (Abb.10a). Die Spektren gewinnen zunehmend an Struktur, es werden zwei Plätze aufgelöst. Die eine Lage entspricht in ihren Werten ($\nu_Q=300(8)$ MHz, $\Delta\omega_0=40(5)$ MHz, $\eta=0.4(1)$ bei $T=10$ K) dem aus früheren Messungen bekannten Platz. Die neu aufgelöste Lage besitzt einen um 100 MHz niedrigeren Feldgradienten und eine etwa doppelte Breite. Der Asymmetrieparameter liegt nahe bei 1 ($\eta=1.0(1)$).

Die hohe Breite, besonders relativ zum niedrigeren Feldgradientenwert, erschwert die Bestimmung, in welchen relativen Anteilen beide Lagen auftreten. Besetzungsverhältnisse zwischen 25:75 über 50:50 bis 75:25 lassen noch eine gute Beschreibung der Spektren zu. Da sich die Lagen erst in dem Tieftemperaturbereich unterscheiden, muß die Aufspaltung mit der Symmetrierniedrigung infolge des martensitischen Phasenübergangs verknüpft sein. Wenn die Symmetrieelemente der kubischen Lavesphase stufenweise abgebaut werden, spalten die Hafniumplätze im Verhältnis 50:50 auf. Dieses Verhältnis wird für eine einheitliche Beschreibung der Daten zugrunde gelegt. Die Festlegung der Anteile auf 75:25 (bzw. 25:75) ergibt Feldgradientenwerte, die für alle Temperaturpunkte systematisch abweichen: $\Delta\nu_{Q1}=-10$ MHz (bzw. +15 MHz) und $\Delta\nu_{Q2}\approx-40$ MHz (bzw. +20 MHz).

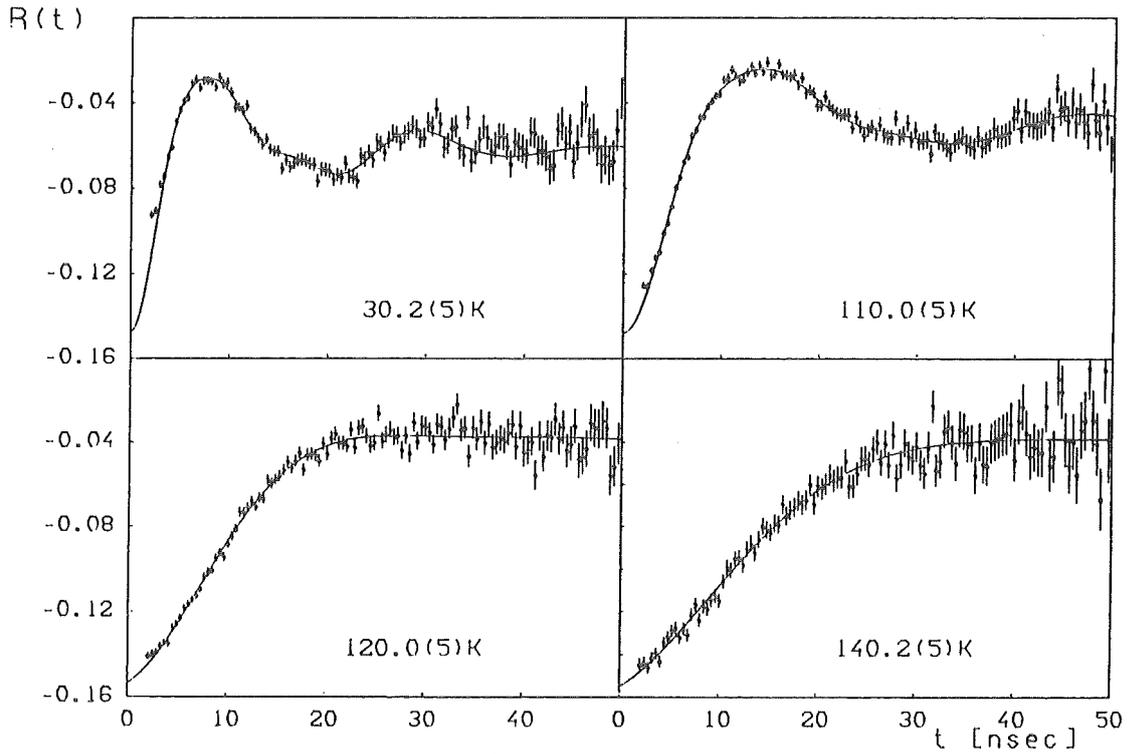


Abb. 8: $R(t)$ -Spektren von HfV_2 bei verschiedenen Temperaturen

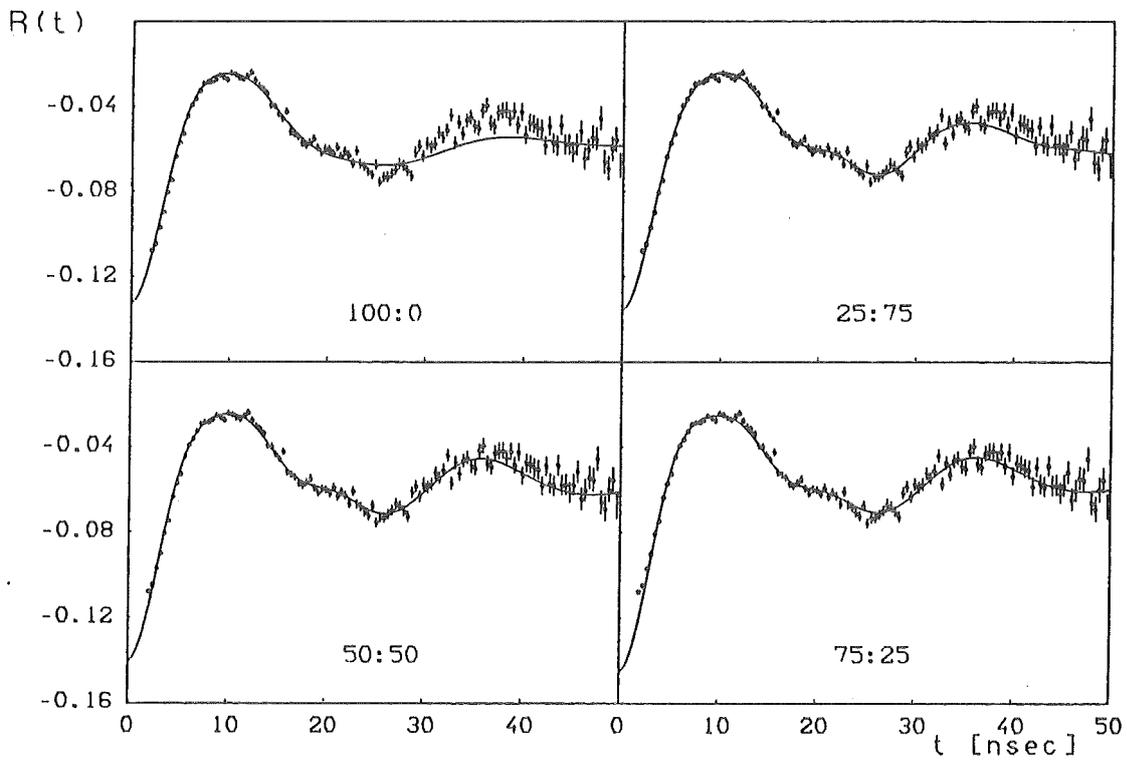


Abb. 9: $R(t)$ -Spektrum von HfV_2 bei $T=82.8(5)K$. Durchgezogene Anpassungskurve berücksichtigt eine Lage (100:0) und zwei Lagen unterschiedlicher Belegung.

Während die Zahlenwerte der Frequenzverbreiterung in der Platzaufteilung 50:50 bei leichter Abschwächung für höhere Temperaturen stabil bleiben, variieren sie stärker bei anderer Platzaufteilung.

Die Meßreihe an der zweiten Probe wurde in größeren Temperaturschritten durchgeführt. Das Temperaturverhalten unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der ersten Probe trotz des höheren residuellen Feldgradienten bei Raumtemperatur. Die martensitische Verzerrung setzt jedoch bei etwas niedrigeren Temperaturen (100-110K) ein. Erneut werden in der Tieftemperaturphase zwei Lagen aufgelöst, deren Belegung auf 50:50 festgesetzt wird. Die Breite der Frequenzverteilung und die Asymmetrieparameter ergeben sich wie bei der ersten Probe. Die Feldgradientenwerte liegen einheitlich um 20MHz niedriger, um diesen Betrag sind sie in der kubischen Phase erhöht (Abb.10b). Offensichtlich gibt es einen Beitrag zum residuellen Feldgradienten, der probenspezifisch und temperaturunabhängig ist. Der restliche Beitrag steigt in der Nähe des Phasenübergangs und zeigt damit bereits in der kubischen Phase die einsetzende Verzerrung an.

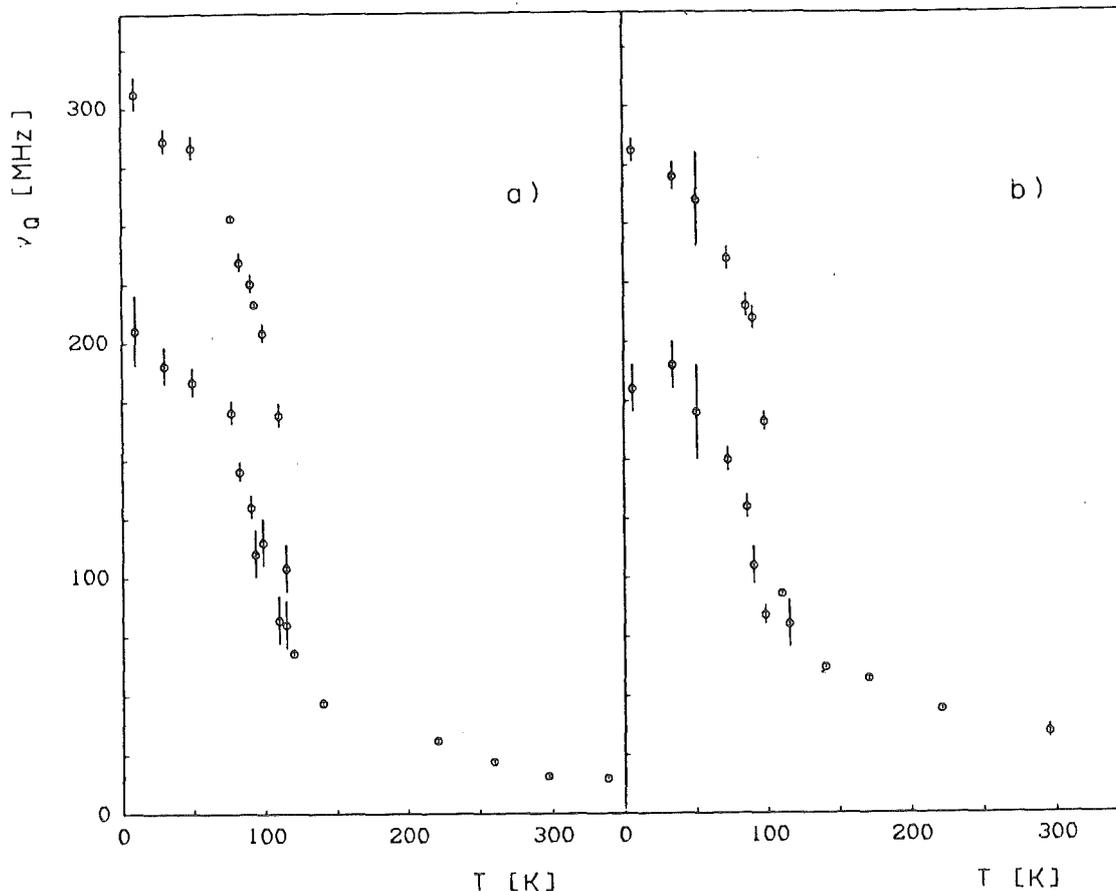


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in HfV_2 -Proben unterschiedlicher Herkunft: a) Schwebesmelze (INFP/KfK), b) Rinnenschmelze (LIH/CENG). Die Tieftemperaturphase wird mit zwei nichtäquivalenten Lagen (Verhältnis 50:50) beschrieben.

Eine dritte Probe wurde nur bei Raumtemperatur untersucht. An ihr sollte beobachtet werden, wie sich die strahleninduzierte Störung der Sondenkerneplätze bei Tempern verändert. Hierzu wurde sie ungetempert nach der Bestrahlung vermessen. Darauf wurde sie bei 260°C für zwei Stunden getempert und erneut gemessen. Dieser Meßvorgang wurde wiederholt, wobei für das Tempern eine Temperatur eingestellt wurde, die stets über der des letzten Temporns lag (Abb.11). Es zeigt sich, daß die Sondenkerne teilweise über einen Zwischenzustand in verzerrter, nichtkubischer Umgebung zu den gitterspezifischen Lagen zurückfinden (Abb.12). Dieser baut sich langsam bei erhöhten Temperaturen ab, jedoch bleibt ein Anteil von 8% bestehen, der sich ab einem Tempern bei 450°C eingestellt hat. Dieser Prozentsatz ist so klein, daß er in den TDPAC-Spektren gerade noch aufgelöst wird. Wahrscheinlich wird er in dieser Meßreihe im Gegensatz zu den vorangegangenen noch erfaßt, weil bei ihr die Apparatur mit dem verbesserten Zeitauflösungsvermögen ($t_0=0.6\text{nsec}$) eingesetzt werden konnte.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Tatsache, daß die Parameter des elektrischen Feldgradienten für die Zwischenstruktur denen des gitterspezifischen Anteils in der Tieftemperaturphase sehr ähnlich sind ($\nu_Q=340(30)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=60(10)\text{MHz}$, $\eta=0.38(5)$). Der konstante Anteil f_0 wird durch das Tempern wenig beeinflusst. Nur beim ersten Tempern erhöht er sich von 15% auf 20%, einen Wert, den er dann beibehält.

An dieser Probe sollte auch der probenspezifische Charakter des residuellen Feldgradienten untersucht werden. Das in der Rinnenschmelze präparierte Material war nochmals mit der Schwebeschmelztechnik aufgeschmolzen worden. Nach dem ersten Temperschnitt stellt sich der Feldgradient auf den Wert $\nu_Q=36(1)\text{MHz}$ ($\Delta\omega_0=16(1)\text{MHz}$) ein, entspricht also immer noch ganz dem der Probe, die nur über Rinnenschmelze hergestellt wurde. Damit scheiden Gaseinlagerungen, zum Beispiel Sauerstoff, die bei der Präparation im Argonstrom hätten eingebracht werden können, als Ursache des residuellen Feldgradienten aus, es sei denn, sie seien selbst in der Schmelze noch stabil gebunden. Weitere Unterschiede der Proben können in der Reinheit der Ausgangsmaterialien liegen oder in einer zusätzlichen Verschmutzung, die über die Kupferrinne eindiffundiert. Mit der Rinnenschmelzmethode wurden jedoch viele andere Legierungen für Untersuchungen mittels Hyperfeinmethoden hergestellt und derartige Kontaminationen wurden nie aufgezeigt [Pere85].

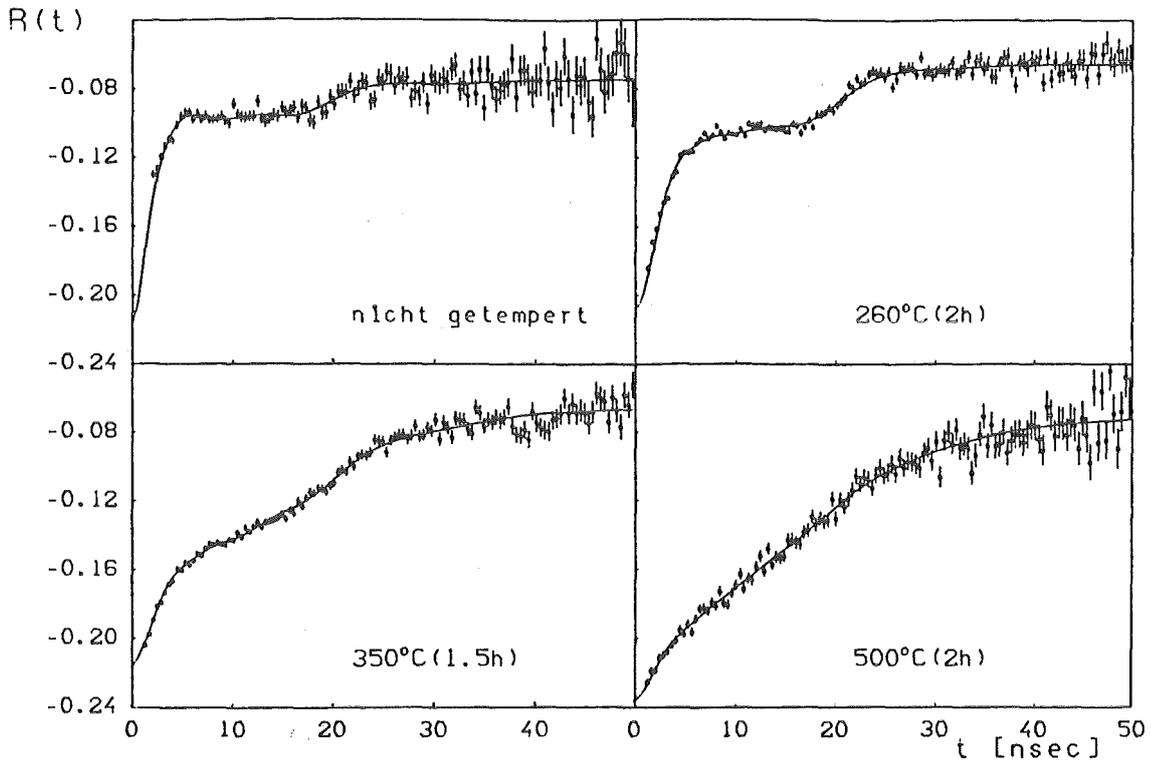


Abb. 11: Der Einfluß der vorausgegangenen Temperaturen verschiedener Stärke (siehe Text) auf die $R(t)$ -Spektren einer HfV_2 -Probe bei Raumtemperatur.

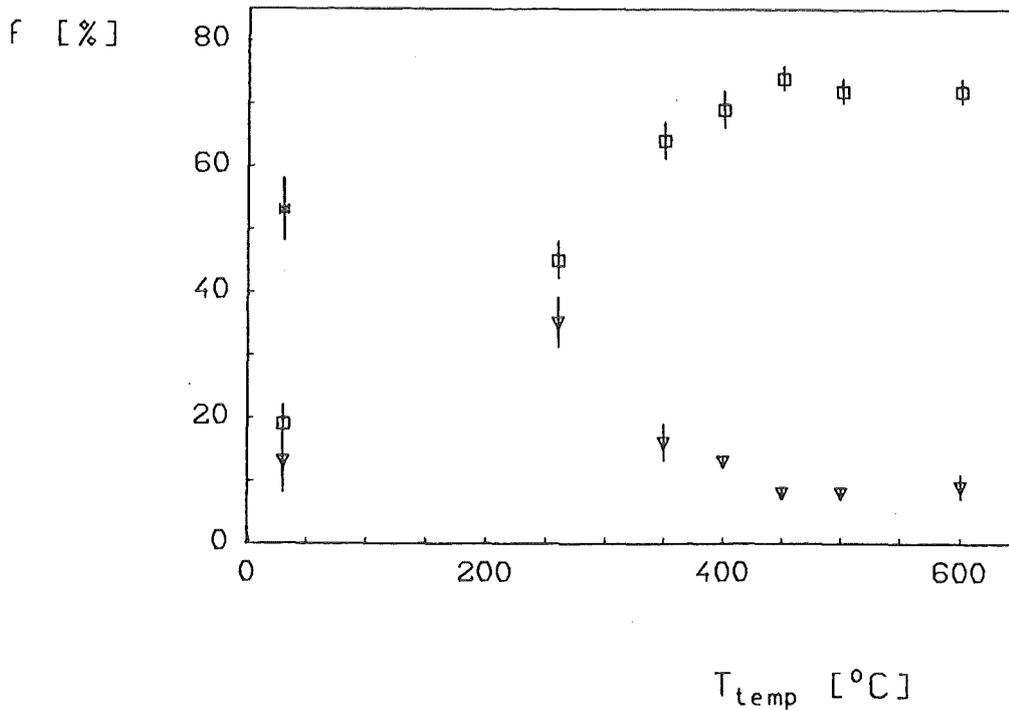


Abb. 12: Belegungsstärke des glitterspezifischen Anteils (\circ) und der bestrahlungs-induzierten Anteile: stark variierende (\circ) und einheitliche Konfigurationen (∇) bestimmt aus den Messungen in HfV_2 (siehe Abb. 11)

1.2. $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$

Die Legierung $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ wird als eine Modells substanz für ZrV_2 eingesetzt, die genügend Hafnium für die Aktivierung der Sondenkerne besitzt. Eine Röntgenbeugungsaufnahme bei Raumtemperatur zeigt hauptsächlich Reflexe einer kubischen Lavesphase mit $a=7.446(3)\text{\AA}$. Zusätzlich erscheinen Reflexe der sauerstoffstabilisierten Verbindung Zr_3V_3O [RotF83], deren Anteil jedoch nur bei etwa 5% liegt. Die bestrahlte Probe besitzt wie HfV_2 die meisten Sondenkerne in irregulärer Umgebung. Diese bestrahlungsinduzierten Lagen unterteilen sich in den stark verbreiterten Umgebungstyp ($\nu_Q=450(50)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=200(30)\text{MHz}$) und jenen relativ einheitlichen, der in seinen Parametern den gitterspezifischen Lagen der Tieftemperaturphase gleicht ($\nu_Q=190(40)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=40(20)\text{MHz}$, $\eta=0.8(2)$). Gleichzeitig findet man bereits Sondenkerne auf gitterspezifischen Lagen ($\nu_Q=60(20)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=12(5)\text{MHz}$). Die relative Belegung beträgt für die Plätze in der Reihenfolge ihrer Erwähnung: $f_{s1}:f_{s2}:f_g=70(5):10(7):20(10)$.

Nach einem Tempern bei $500^\circ\text{C}(1.5\text{h})$ sind die Sondenkerne bis auf den konstanten Anteil ($f_0=12(2)\%$) wieder in gitterspezifische Lagen zurückgeführt. Bei Raumtemperatur erfahren diese Kerne einen residuellen Feldgradienten von $21(1)\text{MHz}$ mit lorentzförmiger Verbreiterung von $\Delta\omega_0=15(2)\text{MHz}$. Diese Werte liegen nahe bei jenen von HfV_2 -Proben und weisen auf, daß die Sondenkerne eine reguläre Gitterlage von Zr (bzw. Hf) besetzen. Mit Absenken der Temperatur wächst der Feldgradient zunächst nur schwach, bis er bei 120K zunehmend an Stärke und Verbreiterung gewinnt. Schließlich verändert der martensitische Phasenübergang zwischen 112K und 109K die Struktur der Spektren (Abb.13). Wie bei den HfV_2 -Messungen werden dann zwei unterschiedliche Gitterlagen für die Beschreibung benötigt. Dem einen Anteil ($f_{g,1}$) ist bei $T=6.8(2)\text{K}$ ein Wert $\nu_Q=197\text{MHz}$ ($\eta=0.8(2)$) mit einer Breite von 30MHz zuzuordnen, der andere ($f_{g,2}$) besitzt einen um 70MHz niedrigeren Feldgradienten, die Verbreiterung liegt jedoch bei 45MHz ($\eta=1$).

Wiederum läßt die hohe relative Verbreiterung der zweiten Lage einen weiten Bereich in der Wahl des Belegungsquotienten beider Lagen zu. Es lassen sich Werte von $25:75$, $50:50$ und $75:25$ erfolgreich in der Beschreibung verwenden (Abb.14). Die einheitliche Parametrisierung wurde auf der Basis $50:50$ gewonnen (Abb.15). Die systematischen Meßfehler für die Feldgradienten ergeben sich aus dieser speziellen Festlegung zu $\Delta\nu_{Q1}=\pm 5\text{MHz}$ und $\Delta\nu_{Q2}=\pm 20\text{MHz}$.

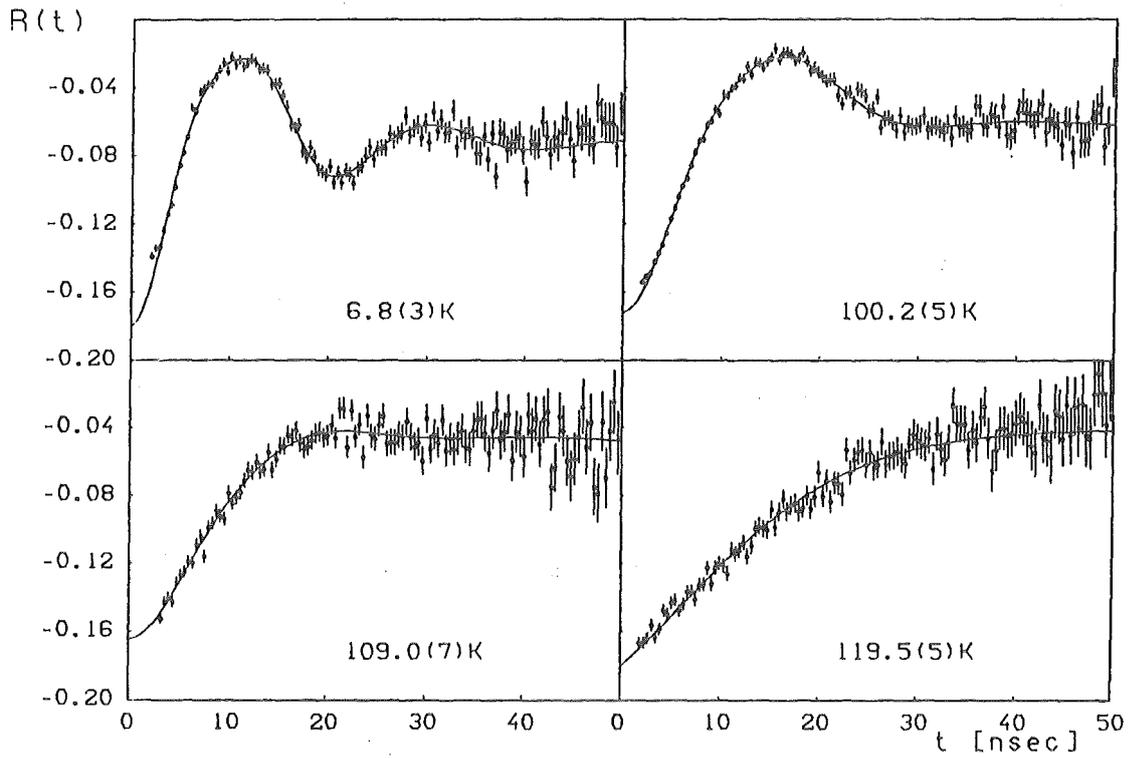


Abb. 13: $R(t)$ -Spektren von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ bei verschiedenen Temperaturen

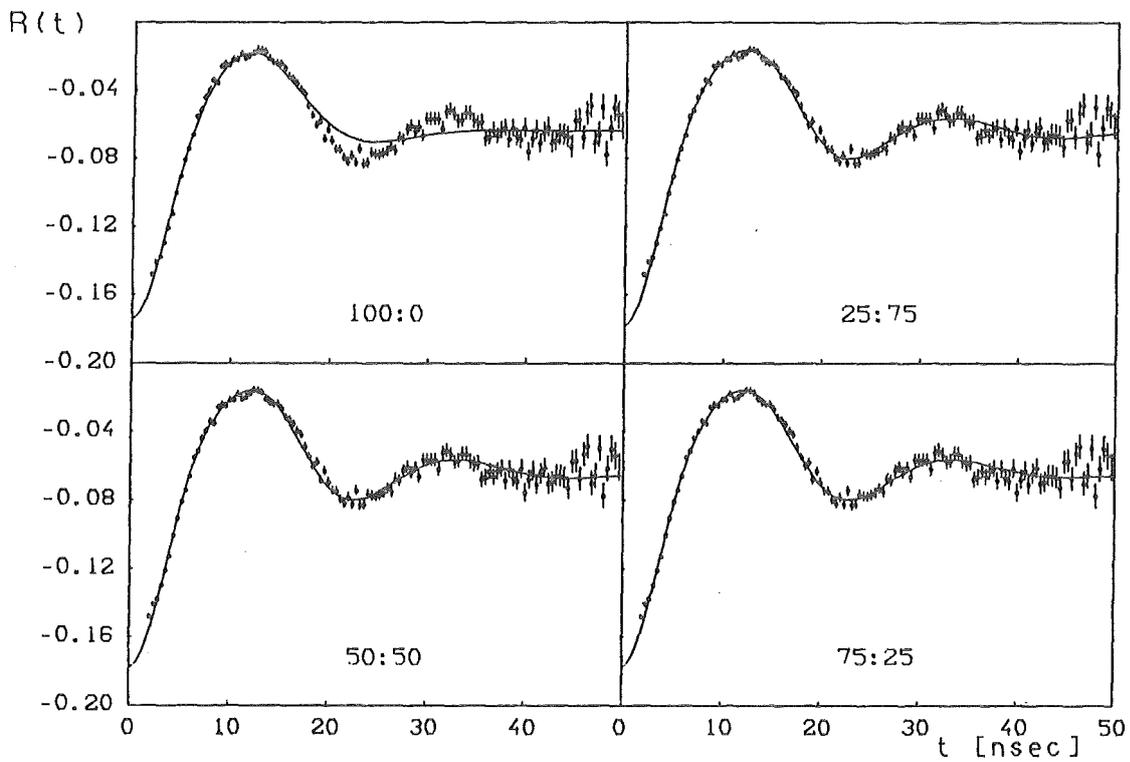


Abb. 14: $R(t)$ -Spektrum von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ bei $T=59(1)K$.
Durchgezogene Anpassungskurve berücksichtigt eine Lage (100:0)
und zwei Lagen unterschiedlicher Belegung.

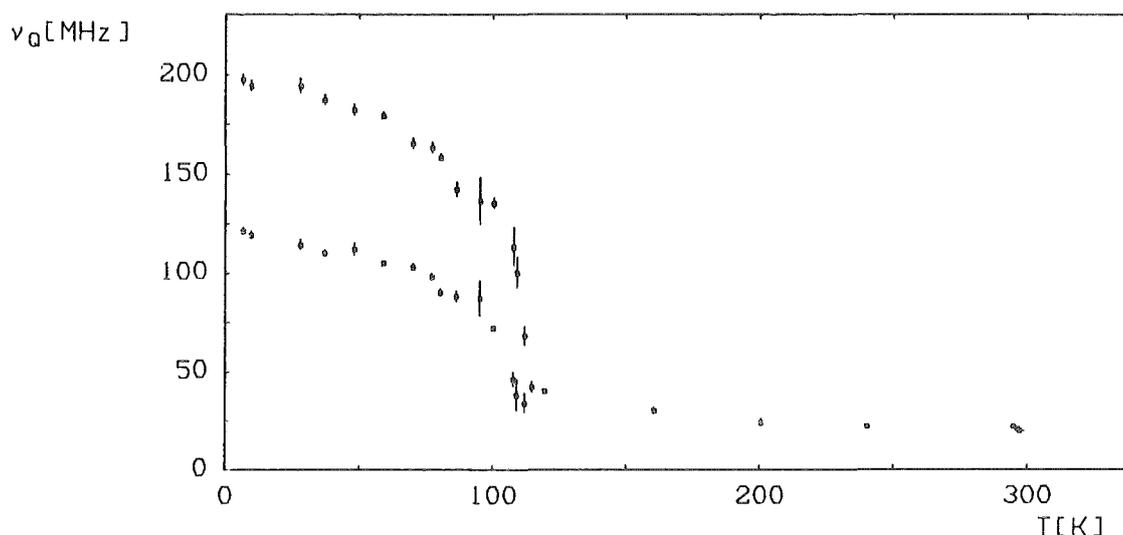


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$. In der Tieftemperaturphase treten zwei nicht äquivalente Lagen auf.

2. HfV_2H_1 und $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{1.3}$

2.1. HfV_2H_1

Für die Bestimmung der Gitterparameter wurde eine Röntgenbeugungsaufnahme an inaktivem Material, das vor dem Pulverisieren und Einbau in die Diffraktionsapparatur relativ grobkörnig gewesen war, durchgeführt. Man findet keine einheitliche Struktur, sondern zwei kubische Lavesphasen mit $a=7.483(2)\text{\AA}$ und $a=7.495(2)\text{\AA}$. Damit schwankt die Wasserstoffkonzentration um ± 0.12 Atome/Formeleinheit. Diese Abschätzung der Inhomogenität gründet sich auf die lineare Beziehung zwischen der Gitterkonstanten a und der Wasserstoffkonzentration (Kap.III.1). Offenbar beeinflusst die Oberflächengröße die Stärke der Wasserstoffabsorption.

In dem Untersuchungsgut liegt bereits nach der Neutronenbestrahlung ein großer Anteil von Sondenkernen an gitterspezifischen Plätzen vor. Der bestrahlungsinduzierte Anteil gehört zu dem Platztyp mit relativ einheitlicher Umgebung. Tempern bei 450°C (2h) verschiebt die Belegung zugunsten der gitterspezifischen Plätze (von 50(10):50 auf 80(5):20). Gleichzeitig gewinnt der bestrahlungsinduzierte Feldgradient weiter an Schärfe in der Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned} v_Q &= 950(20)\text{MHz} \quad \Rightarrow \quad v_Q = 920(20)\text{MHz} \\ \Delta\omega_0 &= 180(20)\text{MHz} \quad \Rightarrow \quad \Delta\omega_0 = 100(10)\text{MHz} \\ \eta &= 0.28(4) \quad \Rightarrow \quad \eta = 0.20(5) \end{aligned}$$

Der konstante Anteil der Sondenkerne beträgt 10(3)%.

Der Anteil gitterspezifischer Sondenkerne läßt sich auch in der Tieftemperaturphase mit einer einzigen Lage beschreiben. Die Frequenzverteilung ($\Delta\omega_0=60(5)\text{MHz}$) ist breiter als in HfV_2 . Gleichzeitig äußert sich der Übergang zu der Hochtemperaturphase weniger drastisch (Abb.16). Es treten Relaxationsphänomene auf, damit werden zeitliche Variationen des Feldgradienten wahrgenommen. Es ist im Prinzip zwar möglich, das erhöht gedämpfte Ausklingen der $R(t)$ -Spektren rein durch Frequenzverbreiterungen anzupassen. Allerdings liegt die Grundlinie so hoch, daß der konstante Anteil f_0 scheinbar temperaturabhängig wird und sogar negative Zahlenwerte verlangt. Dieses Verhalten der Grundlinie ist als eindeutiges Indiz dafür zu werten, daß Relaxationen in die Beschreibung durch die Hinzunahme eines unabhängigen Dämpfungsterms mit dem Relaxationsparameter λ_2 einzubeziehen sind.

Der Relaxationsparameter λ_2 wird nahe 240K maximal, hier liegt auch die Grenze zwischen Hoch- und Tieftemperaturbereich des Feldgradienten. Wegen der geringen Struktur in den $R(t)$ -Spektren gelingt die Abtrennung der Relaxation von der Frequenzverbreiterung nicht eindeutig. Vielmehr müssen für die Auswertung dieser Meßreihen ebenso wie für die folgenden, in denen Relaxationsphänomene offenbar werden, die Parameter $\Delta\omega_0$ der Frequenzverbreiterungen festgehalten werden.

Im Tieftemperaturbereich fällt die Relaxationskonstante mit Abnahme der Temperatur (langsame Relaxation). Unterhalb von etwa 100K verschwindet die Relaxation im statischen Grenzfall. Hier kann der Wert der Frequenzverbreiterung genau bestimmt werden. Die zeitliche Reorientierung von Teilen der Umgebung kann bei wachsender Sprungrate die Breite verringern. Die Parametrisierung der Relaxationskonstante λ_2 wird deswegen für die zwei folgenden Grenzfälle durchgeführt:

- Die Frequenzverbreiterung wird konstant gehalten, solange sich annehmbare, das heißt nicht verschwindende oder negative Werte für den konstanten Anteil ergeben. Dann wird sie stufenweise herabgesetzt. Über dieses Verfahren werden die Werte des Relaxationsparameters minimal gehalten („unteres Limit“).
- Die Frequenzverbreiterung wird in dem Maße mit wachsender Temperatur verringert, daß der konstante Anteil weitgehend stabil bleibt. So werden maximale Werte für den Relaxationsparameter gewonnen („oberes Limit“).

Die Ergebnisse für die Feldgradientenwerte werden von dieser zweigeteilten Beschreibung nur im unmittelbaren Übergangsbereich zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase beeinflusst. Der Asymmetrieparameter kann, wie stets in der Tieftemperaturphase, auf dem Wert festgehalten werden, der bei sehr tiefen Temperaturen bestimmt wurde: $\eta=0.6(1)$.

Im Hochtemperaturbereich müssen zur Extraktion des Relaxationsparameters weitere Parameter festgehalten werden. Denn die sehr niedrigen Werte residueller Feldgradienten bewirken keine erkennbaren Oszillationen in den $R(t)$ -Spektren. Zusätzlich ist nun die Lorentzform in die Frequenzverbreiterung einzuführen, die sich in ihrer Wirkung auf den Verlauf von Spektren noch mehr als die Gaußform dem Dämpfungsterm der Relaxation angleicht (Kap.II.5). Es müssen somit der Feldgradient und seine Breite festgehalten werden. Der Übergang von langsamer in schnelle Relaxation ist gekennzeichnet durch maximale Werte für die Relaxationskonstante λ_2 (Abb.17b,c). In dem Bereich schneller Relaxation nimmt λ_2 mit der Temperatur ab, bis sie schließlich im schnellen Grenzfall ganz verschwindet („motional narrowing“). Kann dieser erreicht werden, sind die Werte des residuellen Feldgradienten und seine Breite innerhalb der Fehlergrenzen bekannt. Andernfalls müssen Grenzfälle untersucht werden. Minimale und maximale Werte des Relaxationsparameters werden mit den Parametersätzen $\nu_Q=40\text{MHz}/\Delta\omega_0=25\text{MHz}$ und $\nu_Q=20\text{MHz}/\Delta\omega_0=12\text{MHz}$ bestimmt. Stets wird eine mögliche Temperaturabhängigkeit des residuellen Feldgradienten vernachlässigt.

In dem Hydrid HfV_2H_1 konnte der schnelle Grenzfall nicht eingestellt werden. Somit liegen die Werte des residuellen Feldgradienten nur innerhalb der beiden Extremalwerte für die Extraktion des Relaxationsparameters fest (Abb.17a). Die Relaxationsparameter besitzen eine große systematische Streuung zwischen den Anpassungsmodellen, ihre Temperaturabhängigkeit kann innerhalb eines Modells jedoch in guter Genauigkeit erhalten werden.

2.2. $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$

Der Gitterparameter $a=7.590(2)\text{\AA}$ der kubischen Phase, den die Röntgenbeugung für das vorliegende Hydrid bei Raumtemperatur aufzeigt, stimmt gut mit der linearen Beziehung zwischen Gitterparameter a und Wasserstoffgehalt x überein, den man in niedrigen Hydriden von ZrV_2 findet [Gold85].

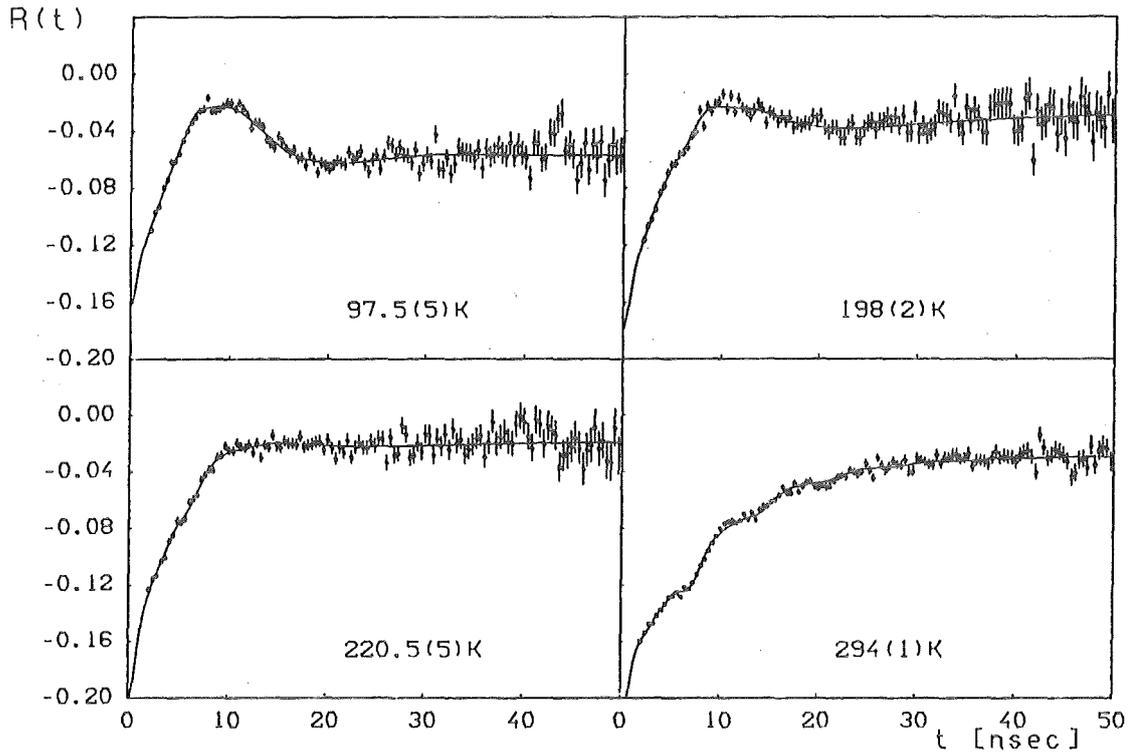


Abb. 16: $R(t)$ -Spektren von HfV_2H_1 , bei verschiedenen Temperaturen

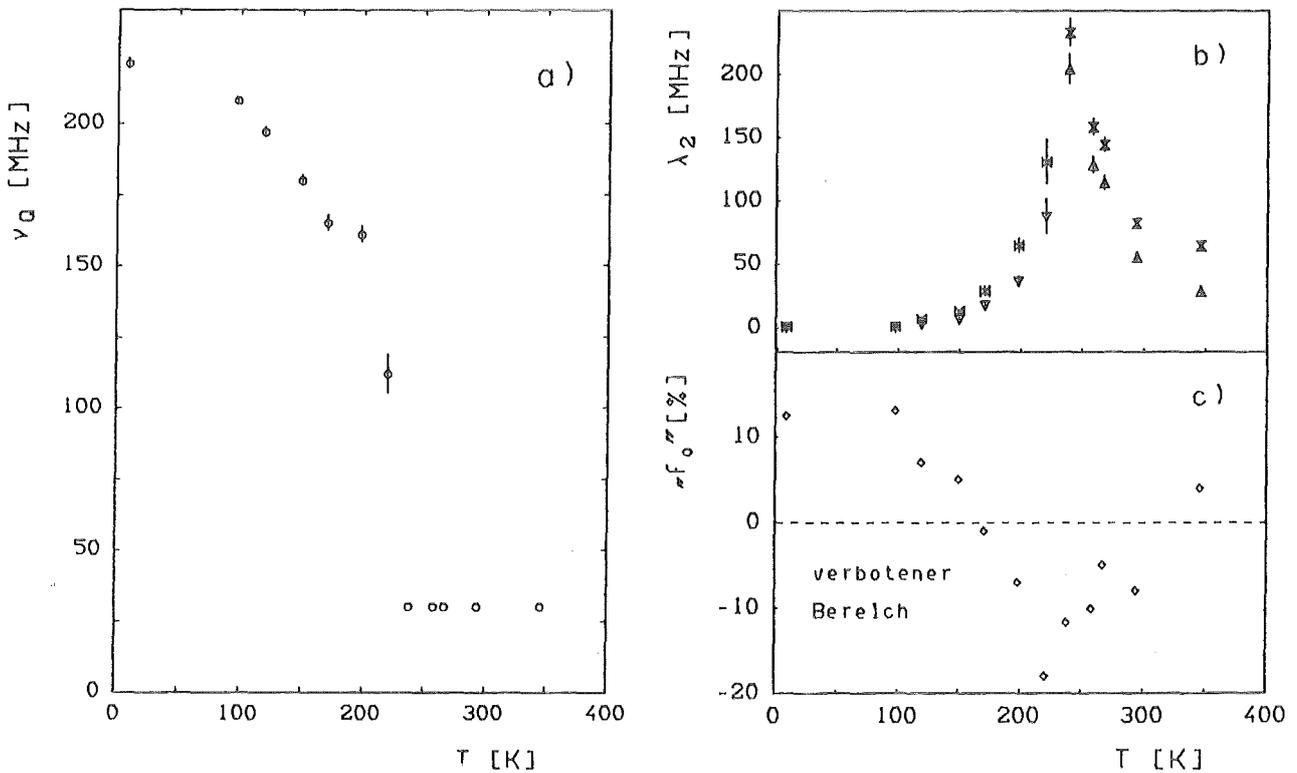


Abb. 17: HfV_2H_1 - Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten (a), des konstanten Anteils bei einer rein statischen Beschreibung (c), und der Relaxationskonstanten, bestimmt im oberen und unteren Limit (b), mit Punktsymbolen gemäß Abb. 19.

Auch nach einem Tempern bis 450°C(2h) können in der Probe Sondenkerne in bestrahlungsinduzierter Umgebung aufgelöst werden ($f_s:f_g=20:80$). Sie erfahren einen Feldgradienten, der bei Raumtemperatur die Parameter $\nu_Q=780(20)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=70(10)\text{MHz}$, $\eta=0.20(5)$ besitzt. Der konstante Anteil f_0 unter den Sondenkernen beträgt 10(3)%.

Der gitterspezifische Anteil ist stets mit einer Lage zu beschreiben (Abb.18). Im statischen Grenzfall des Tieftemperaturbereichs besitzt der Feldgradient einen Asymmetrieparameter nahe bei 1 und eine Verbreiterung $\Delta\omega_0=50(5)\text{MHz}$. Beim Übergang zur Hochtemperaturphase liefert eine rein statische Beschreibung negative Werte für den konstanten Anteil. Es müssen daher Relaxationen in die Anpassung aufgenommen werden (Abb.19). Der Relaxationsparameter λ_2 ist maximal bei 235K, hier kann auch die Grenze zwischen Hoch- und Tieftemperaturbereich gelegt werden. Der schnelle Grenzfall der Relaxation konnte im Hochtemperaturbereich nicht erreicht werden. Deshalb sind die Relaxationsparameter auf der gleichen Basis wie bei HfV_2H_1 bestimmt.

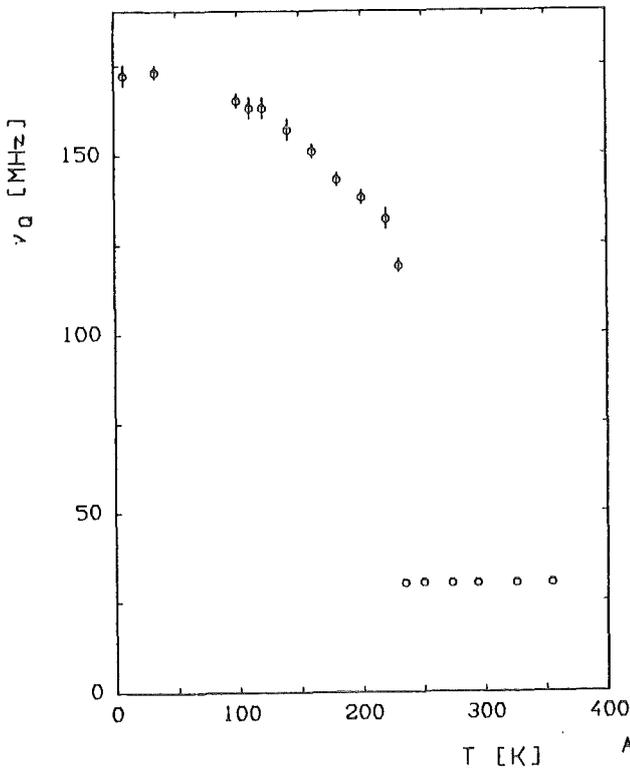


Abb. 18: $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten

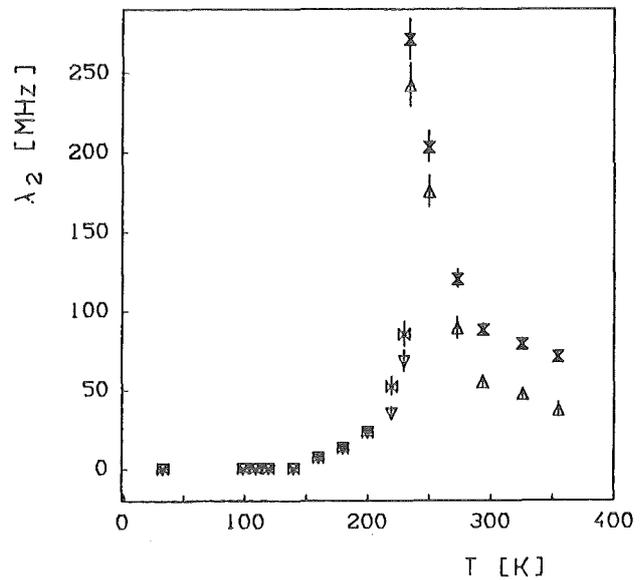


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Relaxationskonstanten:
langsame Relaxation mit oberem Limit: *
mit unterem Limit: v
schnelle Relaxation mit oberem Limit: x
mit unterem Limit: Δ

3. $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{D}_{0.4}$

3.1 $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}$

Bei Raumtemperatur besitzt das untersuchte Hydrid die Gitterkonstante $a=7.428(3)\text{\AA}$. Ähnlich der wasserstofffreien Substanz wird nach der Bestrahlung neben dem konstanten Anteil ($f_0=14(2)\%$) der Hauptteil der Sondenkerne in bestrahlungsinduzierter Umgebung des hoch verbreiterten Typs ($\nu_0=400(100)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=350(50)\text{MHz}$) gefunden. Ein bestrahlungsbeeinflusster Umgebungstyp mit erhöhter Einheitlichkeit, wie er in HfV_2H_1 und in geringem Maße auch in HfV_2 vorlag, konnte nicht aufgelöst werden. Hingegen wird der gitterspezifische Anteil schon in beträchtlicher Relation eingenommen ($f_g:f_s=40(10):60$). Durch Tempern bei $450^\circ\text{C}(1.5\text{h})$ konnte der bestrahlungsinduzierte Anteil zugunsten der gitterspezifischen Lage unter die Nachweisgrenze verringert werden.

Der elektrische Feldgradient an den gitterspezifischen Plätzen gleicht in seinem Temperaturverhalten dem Befund bei HfV_2H_1 . Bei tiefen Temperaturen liegt ein statischer Feldgradient vor, der noch stärker als bei HfV_2H_1 verbreitert ist ($\nu_0=214(5)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=80(5)\text{MHz}$, $\eta=0.6(1)$). Mit der Erhöhung der Temperatur erscheint zuerst eine Stufe in der Abnahme des Feldgradientenwertes zwischen 100 und 180K (Abb.20).

Oberhalb von 120K zeigen sich Relaxationen, die bei 220K maximal sind und Tieftemperatur- mit Hochtemperaturbereich verbinden. Bei etwa 350K verschwindet der Relaxationsparameter im schnellen Grenzfall. Der residuelle Feldgradient beträgt: $\nu_0=24(2)\text{MHz}$ und $\Delta\omega_0=12(2)\text{MHz}$. So können die Extremalwerte zur Bestimmung des Relaxationsparameters wie folgt eingeschränkt werden: $\nu_0=25\text{MHz}/\Delta\omega_0=15\text{MHz}$ und $\nu_0=20\text{MHz}/\Delta\omega_0=12\text{MHz}$ (Abb.21).

3.2 $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$

Das hergestellte Deuterid besitzt die Gitterkonstante $a=7.430(3)\text{\AA}$ bei Raumtemperatur und gleicht damit dem Hydrid innerhalb der Fehlergrenzen. Ebenso findet man nach der Neutronenaktivierung neben dem konstanten Anteil ($f_0=12(2)\%$) bestrahlungsinduzierte Plätze mit hoher Verbreiterung ($\nu_0=400(100)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=250(50)\text{MHz}$) und einen beträchtlichen Anteil in gitterspezifischer Umgebung ($f_g:f_s=40(10):60$). Tempern bei $450^\circ\text{C}(2\text{h})$ reicht aus, um den bestrahlungsinduzierten Anteil ganz in den gitterspezifischen umzuwandeln.

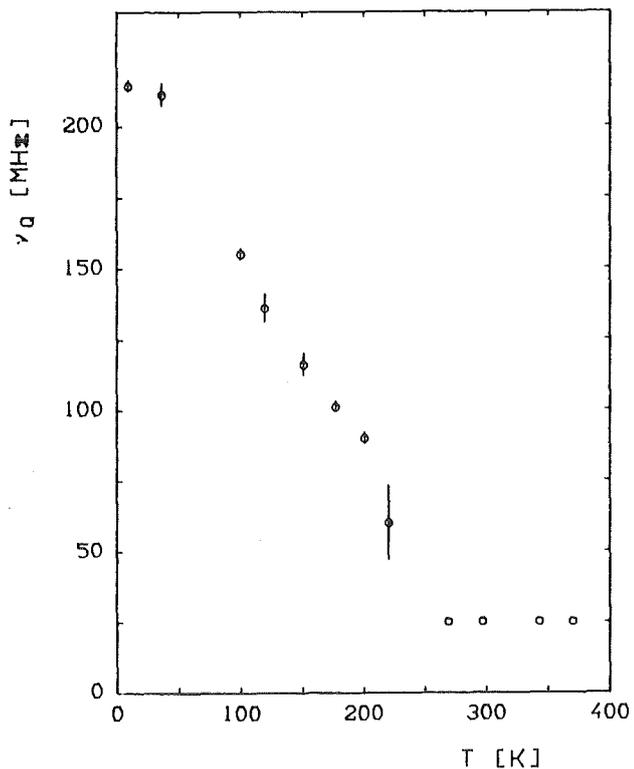


Abb. 20: $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}$
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten

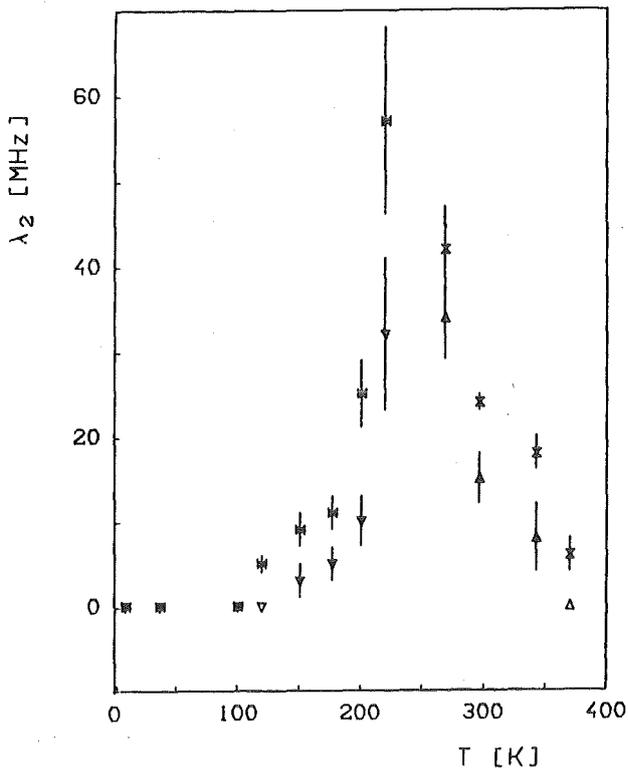


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Relaxationskonstanten. Punktsymbole gemäß Abb. 19.

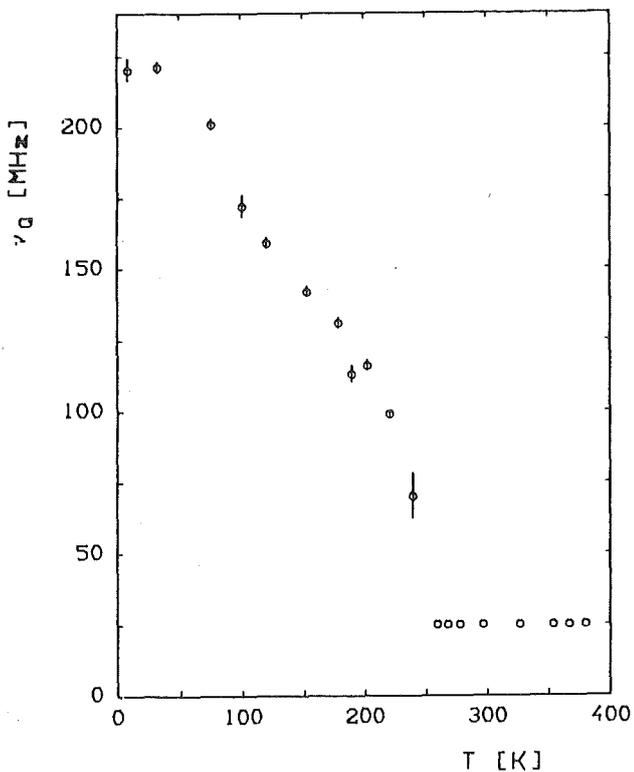


Abb. 22: $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten

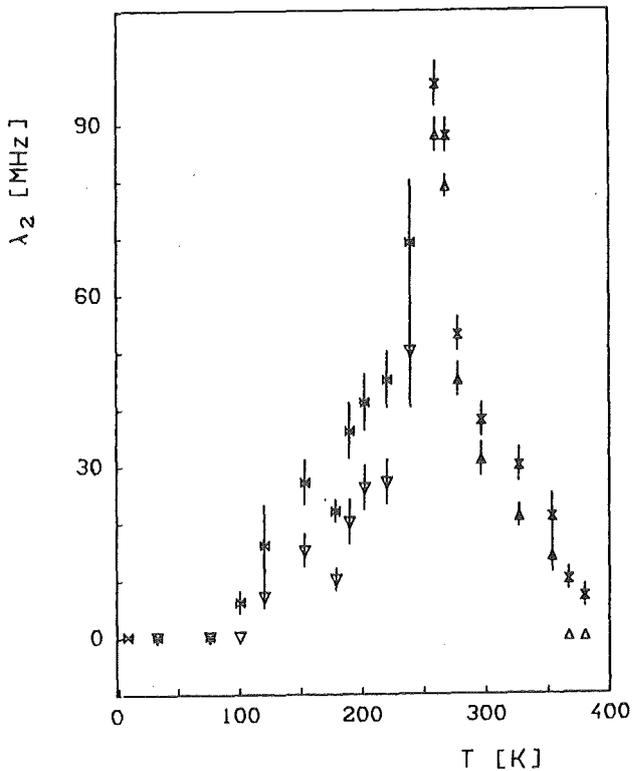


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Relaxationskonstanten. Punktsymbole gemäß Abb. 19.

Während bei tiefen Temperaturen der Feldgradient mit den Werten des Hydrids übereinstimmt ($\nu_0=220(5)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=75(5)\text{MHz}$, $\eta=0.6(1)$), besitzen Meßpunkte im Übergangsbereich deutlich höhere Feldgradientenwerte. Die Tieftemperaturwerte bleiben länger stabil. Ein Knick in der Temperaturabhängigkeit ist zwischen 100K und 120K zu bemerken (Abb.22). Der Übergang der Tieftemperaturphase zur Hochtemperaturphase ist erneut von Relaxationen begleitet, deren Maximum bei 240-260K liegt. Die Werte des Relaxationsparameters liegen höher als im Hydrid (Abb.23). In dem Hochtemperaturbereich erreicht der Relaxationsparameter das schnelle Limit bei 370K. Der residuelle Feldgradient entspricht ganz dem des Hydrids ($\nu_0=24(2)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=14(2)\text{MHz}$). So konnte für diesen Bereich der Relaxationsparameter mit den gleichen festen Datensätzen wie für $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}$ bestimmt werden.

3.3 $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}$

Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur $a=7.482(4)\text{\AA}$, die Abweichung von der linearen Beziehung zur Wasserstoffkonzentration liegt in der Genauigkeit der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes ($\Delta x=\pm 0.05\text{H/Formeleinheit}$). Nach der Aktivierung werden neben dem konstanten Anteil ($f_0=8(2)\%$) drei Gruppen von Sondenkernlagen gemessen. Eine verbreiterte bestrahlungsinduzierte Lage ($\nu_0=400(150)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=250(100)\text{MHz}$) findet sich neben einer gitterspezifischen Lage ($\nu_0=40(10)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=25(15)\text{MHz}$) und einer Lage mit mittlerem Feldgradienten und mittlerer Verbreiterung ($\nu_0=230(20)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=80(30)\text{MHz}$, $\eta=1$). Das Verhältnis beträgt in dieser Reihenfolge: 67(15):25(10):8. Tempern bei 450°C (1.5h) bewirkt, daß die Sondenkerne die stark verbreiterte Lage verlassen und die beiden anderen belegen. Ein weiteres Tempren bei 575°C (2h) ändert die Verteilung (60(10):40) nicht mehr. Es liegt zunächst nahe, den Anteil mit mittleren Feldgradienten als bestrahlungsinduziert in geordneter Konfiguration anzusehen. Allerdings überrascht im Vergleich zu den übrigen Materialien mit niedrigem und fehlendem Wasserstoffgehalt der hohe Prozentsatz, der selbst nach starkem Tempren noch eingenommen wird.

Die Temperaturabhängigkeit in der Stärke des elektrischen Feldgradienten zeigt zwei starke Einschnitte, die an Übergänge zwischen Hoch- und Tieftemperaturphasen erinnern. Der gitterspezifische Anteil mit seinem niedrigen residuellen Feldgradienten bleibt bis 120K erhalten und steigt dann unterhalb von 110K drastisch in seinem Wert an.

Dies steht im Gegensatz zu $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}$, wo der eine aufgelöste Anteil zwar einen Knick in der Temperaturabhängigkeit besitzt, aber hohe Werte bis über 200K aufweist. Das unterschiedliche Verhalten kann ganz ohne Parametrisierung bereits aus den $R(t)$ -Spektren abgelesen werden (Abb.24). Der zweite Anteil erfährt einen Einbruch in seiner Stärke im Bereich zwischen 220 und 270K. Nur in diesem Zwischenbereich sind Relaxationen einführbar. Dieser Feldgradient steigt bei höheren Temperaturen wieder bis auf 250MHz an, die $R(t)$ -Spektren besitzen dann eine ausgeprägte Schulter zwischen 10 und 20nsec (Abb.25).

Einen Phasenübergang bei 110K kennt man aus der wasserstofffreien Probe, während ein Phasenübergang bei 200K einer Substanz mit eingelagertem Wasserstoff entspräche. Die Untersuchungen von Geibel et al. [Gei84] zeigen über Röntgenbeugung und magnetische Suszeptibilitätsmessungen, daß Proben mit einem Wasserstoffgehalt von $x < 1.3(1)$ unterhalb von 260K in zwei kubische Phasen ZrV_2 und $\text{ZrV}_2\text{H}_{1.3}$ reversibel aufspalten. Die tetragonale Verzerrung von $\text{ZrV}_2\text{H}_{1.3}$ findet bei 200K statt, während die Verzerrung von ZrV_2 bei 110K durch Röntgenbeugung nicht aufgelöst wird. Anhand dieses bekannten Temperaturverhaltens niederer ZrV_2 -Hydride ergibt sich eine zweite Möglichkeit, die gefundenen Anteile zuzuordnen: Der bisherige gitterspezifische Anteil entspricht ZrV_2 , der andere gitterspezifischen Plätzen in $\text{ZrV}_2\text{H}_{1.3}$. Tatsächlich lassen sich die $R(t)$ -Spektren als Überlagerung (70:30) der $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ -Daten bei Temperaturen unterhalb von 200K beschreiben. Die Tieftemperaturphase von $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ hatte zwei gesonderte Lagen in der Beschreibung erfordert. Die Parametrisierung der Spektren unterhalb von 110K mit drei Plätzen bringt große Fehlerbalken für die einzelnen Feldgradientenwerte mit sich (Abb.26). Allerdings erweist sich auch, daß die zwei im Prinzip vergleichbaren Lagen mit Feldgradienten $\nu_Q = 180\text{MHz}$ durchaus zu unterscheiden sind, da der eine Platz eine große Feldgradientenverteilung ($\Delta\omega_0 = 80(5)\text{MHz}$), der andere eine niedrige Breite besitzt ($\Delta\omega_0 = 20(5)\text{MHz}$). Als Modifikation gegenüber den Ergebnissen der reinen $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ -Verbindung müssen höhere Frequenzverbreiterungen und größere residuelle Feldgradientenwerte in der Hochtemperaturphase zugelassen werden. Der niedrige Anteil der wasserstoffbeladenen Phase kann erklären, warum Relaxationen über weite Bereiche nicht eingeführt werden müssen. Das Verhalten oberhalb von 270K bleibt in diesem Bild schwer verständlich. Die einheitliche Hydridphase $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}$, die oberhalb dieser Temperatur makroskopisch vorliegt, scheint bei den Sondenkernen nicht zu existieren, vielmehr könnte die Wasserstoffsegregation in der direkten Umgebung der Kerne weiter bestehen.

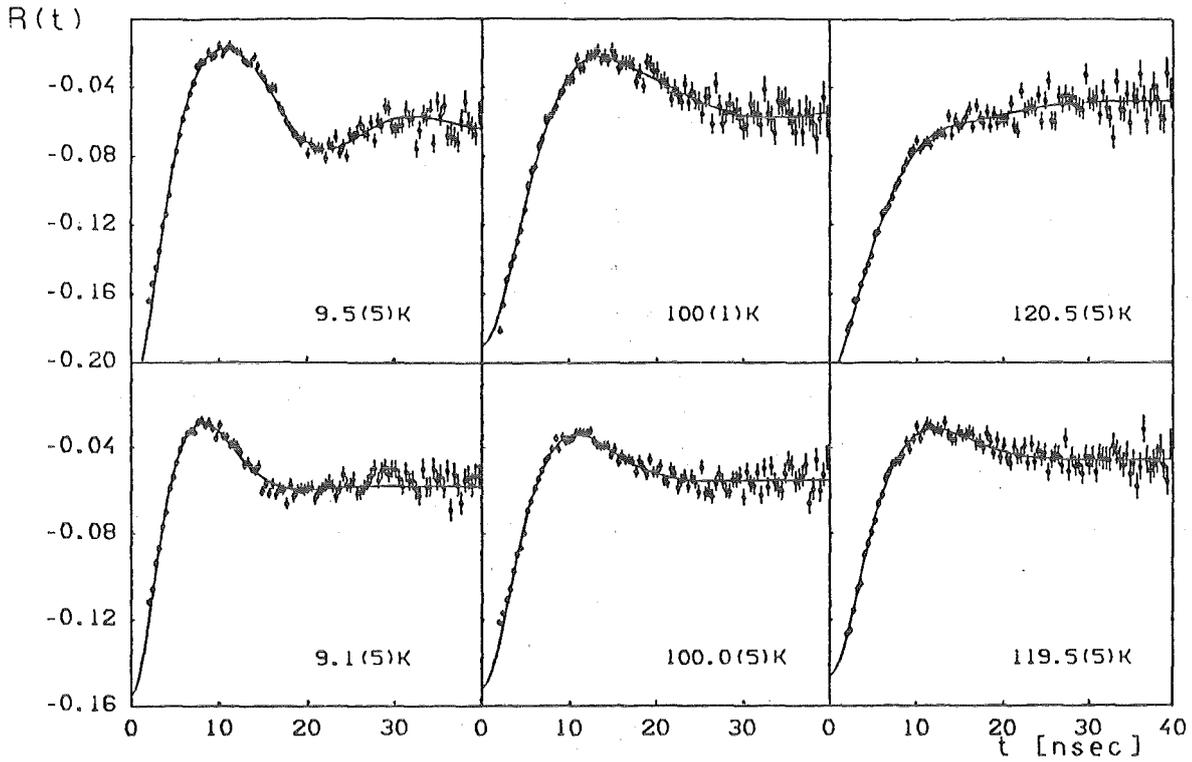


Abb. 24: Vergleich der $R(t)$ -Spektren von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}$ (obere Reihe) mit entsprechenden Spektren von $HfV_2H_{0.4}$ (untere Reihe)

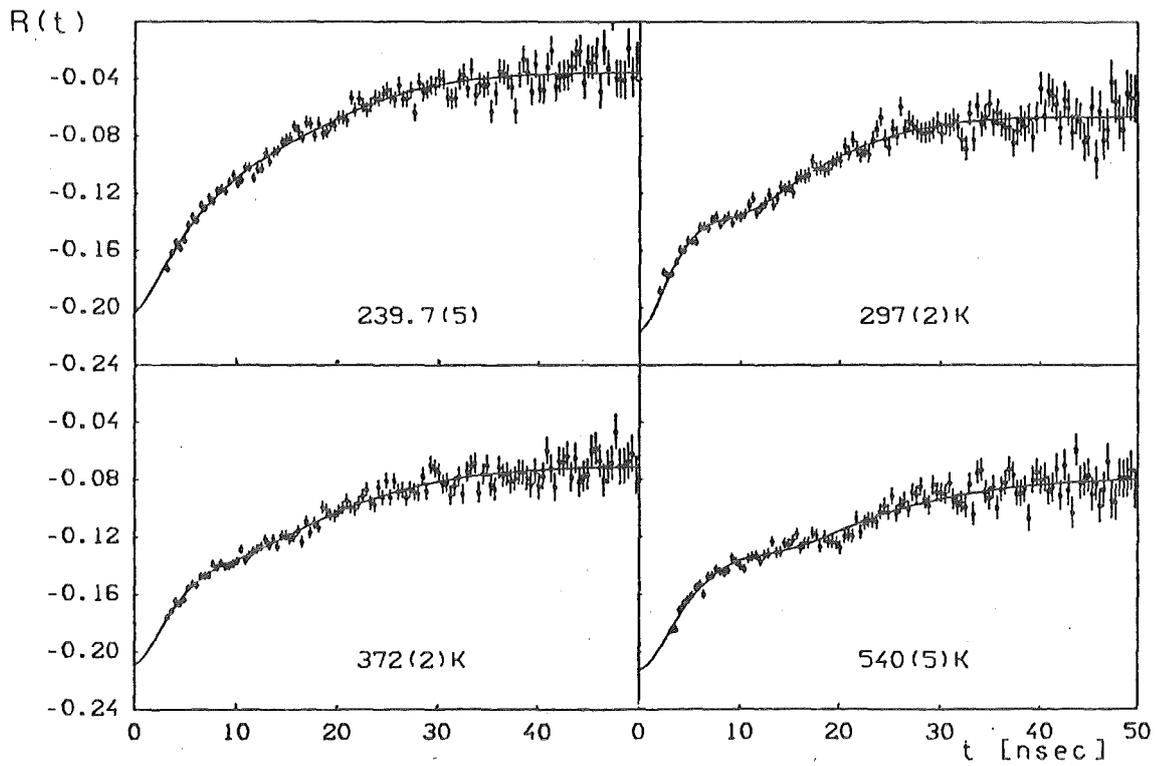


Abb. 25: $R(t)$ -Spektren von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}$

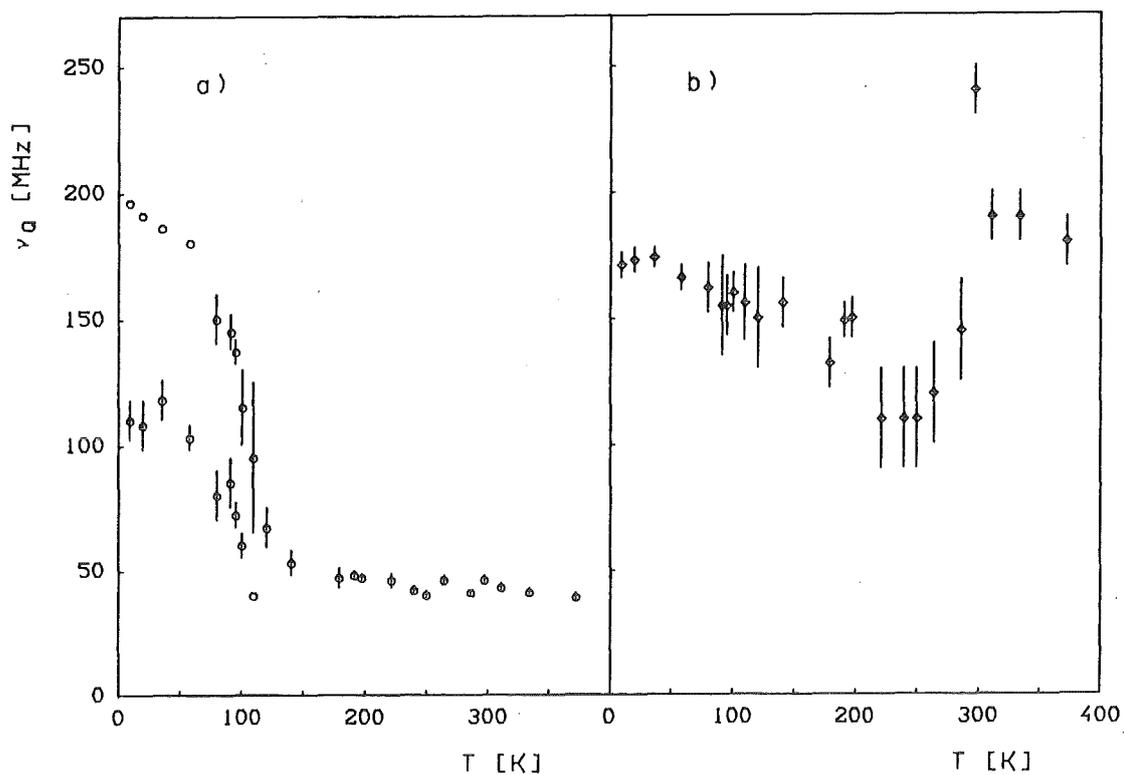


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten der nicht äquivalenten Lagen in $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}$:
 a) wasserstofffreien Bereichen vergleichbare Lagen
 b) wasserstoffreichen Bereichen vergleichbare Lage.
 Werte ohne Fehlerbalken wurden bei der Parametrisierung festgehalten.

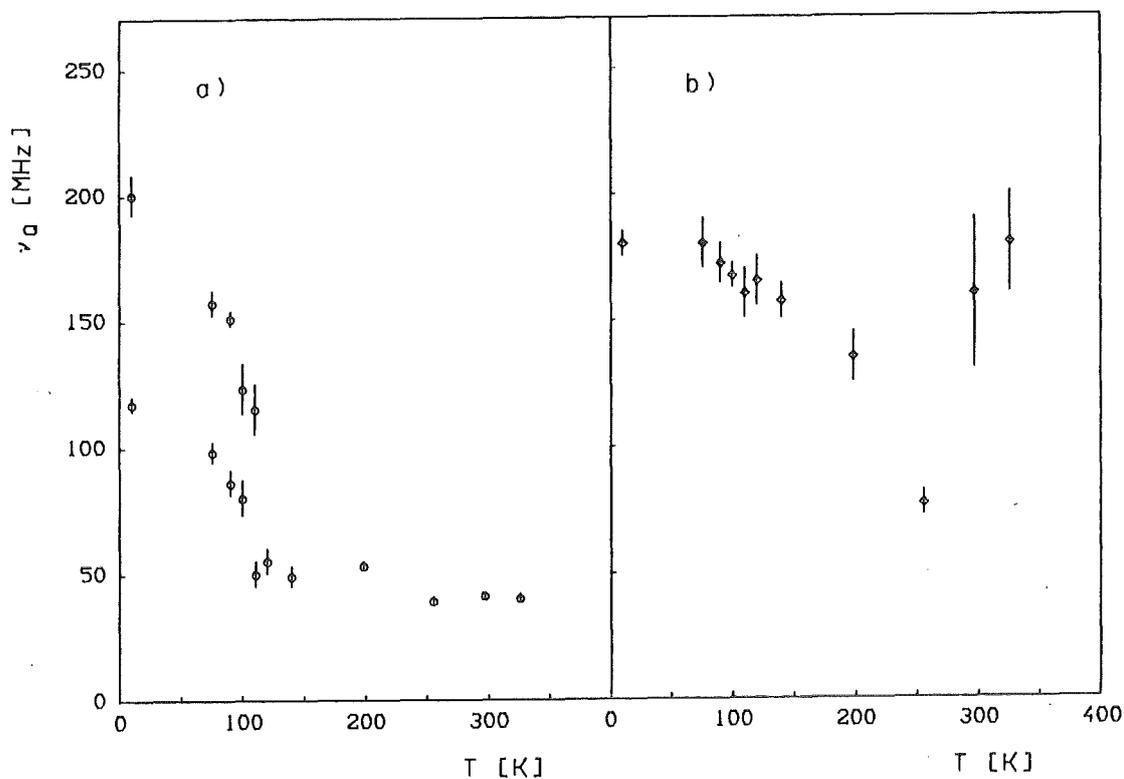


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten der nicht äquivalenten Lagen in $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2D_{0.4}$:
 a) wasserstofffreien Bereichen vergleichbare Lagen
 b) wasserstoffreichen Bereichen vergleichbare Lage.

3.4 $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2D_{0.4}$

Der Gitterparameter des Deuterids beträgt bei Raumtemperatur $a=7.488(4)\text{\AA}$. Irodova et al. [IroB83] fanden bei 100°C $a=7.493\text{\AA}$. In der aktivierten Probe werden nach einem Tempern bei 575°C (2h) neben einem kleinen konstanten Anteil ($f_0=3(3)\%$) Sondenkerne in zwei unterschiedlichen Lagen beobachtet.

Die Lage mit niedrigem Feldgradienten zeigt die Verzerrung durch ein drastisches Ansteigen der Feldgradientenwerte unterhalb von 110K an. Die Verbindung unterscheidet sich damit vom gleichen Deutrid aus HfV_2 und folgt ganz $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}$ (Abb.27). Die zweite Lage bleibt in der Tieftemperaturphase bis knapp 200K konstant ($\nu_Q=170(10)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=75(10)\text{MHz}$). Zwischen 200K und 260K nimmt dann der Feldgradient stark ab und wird zusätzlich gedämpft, wohl aufgrund von Relaxationen. Oberhalb von Raumtemperatur tritt diese Lage wieder deutlich hervor. In der Intensität überwiegt stets die erste Lage mit niedrigem Feldgradienten (70:30 bis 50:50).

Wie im entsprechenden Hydrid ist die eine Lage sicher einer wasserstoffarmen Umgebung ($Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$) zuzuordnen, sie läßt sich unterhalb von 110K in zwei Anteile aufspalten. Bei der zweiten Lage bleibt auch die Frage offen, ob eine bestrahlungsinduzierte Umgebung oder eine gitterspezifische wasserstoffreiche Umgebung gemessen wird. Die Argumente für und gegen das jeweilige Bild gelten wie für das Hydrid, und sie halten sich in etwa die Waage.

4. HfV_2H_4 .

Das Probenmaterial besitzt gemäß Röntgenaufnahmen bei Raumtemperatur bereits eine tetragonal verzerrte Lavesstruktur mit den Gitterparametern: $a=5.457(2)\text{\AA}$ und $c=7.841(2)\text{\AA}$. Zusätzlich wird ein kleiner Anteil (3%-5%) einer kubischen Struktur ($a=7.7645(15)\text{\AA}$) aufgelöst.

Nach der Aktivierung wurde die Probe bei 330K gemessen, die Hälfte der Kerne erfährt einen Feldgradienten $\nu_Q=75(20)\text{MHz}$ mit einer Breite von $\Delta\omega_0=65\text{MHz}$. Diese Lagen bilden den gitterspezifische Anteil mit einem hohen residuellen Feldgradienten. Zusätzlich befindet sich ein Viertel der Kerne in stark verbreiteter bestrahlungsinduzierter Umgebung ($\nu_Q=800(300)\text{MHz}$, $\Delta\omega_0=800\text{MHz}$), das übrige Viertel nimmt eine Lage mit einem sehr hohen Feldgradienten ein ($\nu_Q=1126(7)\text{MHz}$). Dieser Wert entspricht dem gut definierten Platztyp aus

dem bestrahlungsinduzierten Anteil, wie er auch in HfV_2H_1 gefunden wurde. Jedoch liegt seine Breite nun so niedrig ($\Delta\omega_0=50\text{MHz}$), daß auf den $R(t)$ -Spektren die Oszillationen der starken Hyperfeinwechselwirkung deutlich auftreten. Durch Tempern bei $300^\circ\text{C}(2\text{h})$ können die Kerne aus den schlecht definierten Plätzen gleichmäßig auf die anderen Lagen überführt werden. Weiteres Tempern bei $450^\circ\text{C}(2\text{h})$ verringert nur wenig den Anteil mit hohem Feldgradienten ($f_g:f_s=65(5):35$), reduziert aber weiter dessen Frequenzverteilung ($\Delta\omega_0=25\text{MHz}$). Der Asymmetrieparameter erreicht Werte nahe der Achsialsymmetrie ($\eta=0.12(2)$), die $R(t)$ -Spektren zeigen regelmäßige Oszillationsmuster (Abb.28).

Der gitterspezifische Anteil weist ein stetiges Ansteigen des Feldgradienten beim Übergang in den Tieftemperaturbereich auf (Abb.29). Unterhalb von 240K nimmt er aber Werte an, die die Ergebnisse, die in einer nicht bestrahlten, aktiv präparierten Probe gewonnen wurden, um 30% übertreffen [HeiP83]. Zwischen 180K und 270K steigen die Dämpfungsterme stark an und gleichzeitig sinkt der konstante Anteil scheinbar ab. Es müssen noch Relaxationsphänomene berücksichtigt werden. Der Relaxationsparameter wurde unter der Annahme angepaßt, daß die Dämpfung aufgrund der Frequenzverbreiterung die gleiche wie im statischen Grenzfall tiefer Temperaturen ist. Zwischen 270K und 315K müssen die Relaxationen eher dem hohen strahlungsinduzierten Anteil zugeordnet werden. Es liegt damit bei den niedrigeren Temperaturen wohl eine Überlagerung beider Plätze mit eigenen Relaxationsparametern vor. Aus den Spektren können wegen der geringen Struktur in diesem Meßbereich zwei Relaxationsparameter nicht gleichzeitig bestimmt werden.

Sehr auffällig verändert der bestrahlungsinduzierte Anteil die Spektren zwischen $304(2)$ und $314(2)\text{K}$. Sein Asymmetrieparameter steigt bei Temperaturerniedrigung von 0.1 auf 0.4 . Der Betrag des Feldgradienten v_0 erniedrigt sich nur um 5% , während die Frequenzverbreiterung verknüpft mit Relaxationen stetig anwächst (Abb.30).

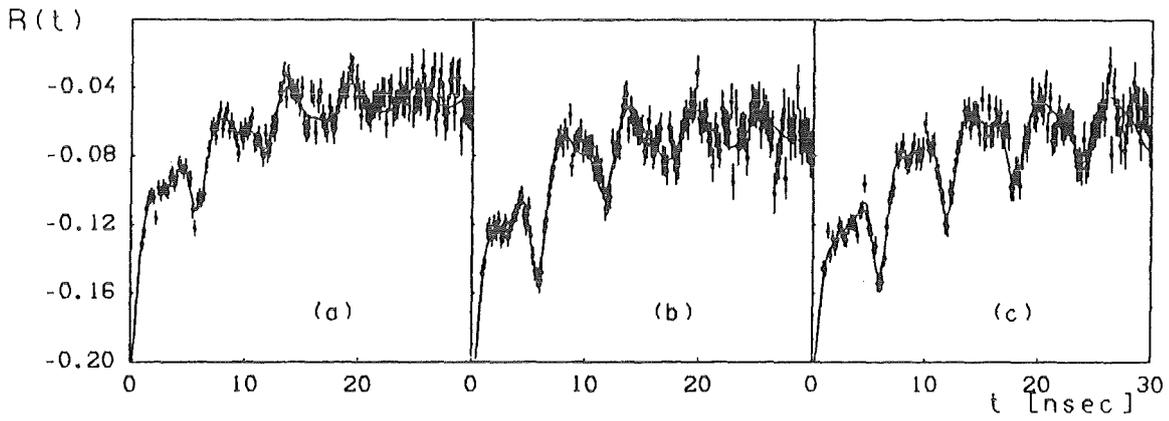


Abb. 28: $R(t)$ -Spektren von HfV_2H_4 . In Abhängigkeit des Temperens:
a) ungetempert, b) getempert bei 300°C (2h), c) getempert bei 450°C (2h)

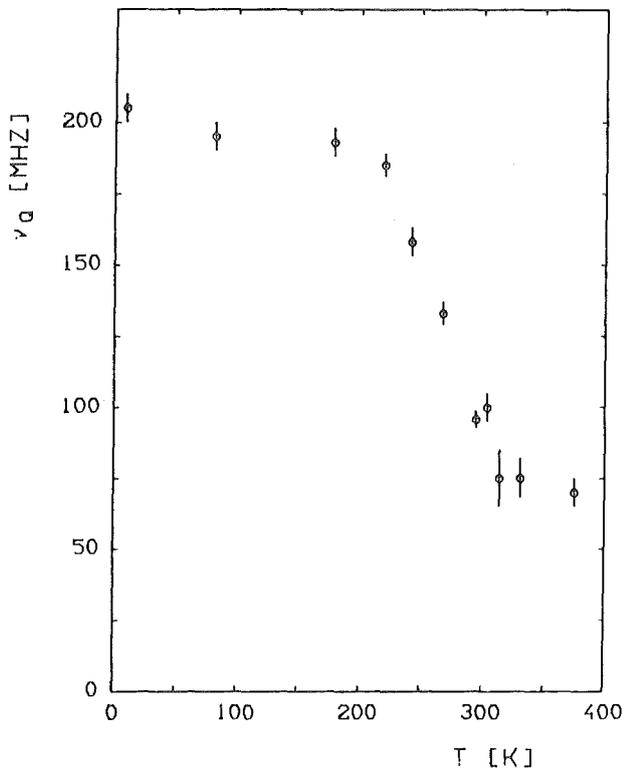


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten an glitterspezifischen Sondenkernen in HfV_2H_4 .

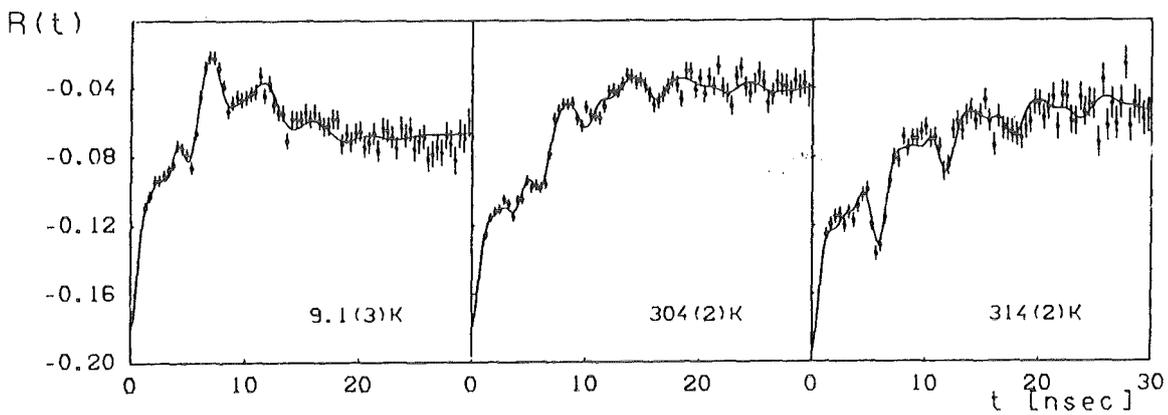


Abb. 30: $R(t)$ -Spektren von HfV_2H_4 .

V DISKUSSION DER RESULTATE

1. Lagesymmetrie der Hafniumplätze in HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$

1.1 Der residuelle Feldgradient in der kubischen Lavesphase

Die Meßreihen an getemperten Proben zeigen, daß in den wasserstofffreien Substanzen die Sondenkerne in ihrem überwiegenden Teil auf reguläre Hafniumlagen innerhalb der Lavesphase gebracht werden können. Der elektrische Feldgradient liegt im Existenzbereich der kubischen Struktur sehr niedrig („residueller Feldgradient“) und erfüllt damit näherungsweise die Bedingung einer kubischen Lagesymmetrie, die ein völliges Verschwinden der Meßgröße fordert. Hafnium auf Vanadiumplätzen kann ausgeschlossen werden. Ihre trigonale Lagesymmetrie läßt hohe Feldgradienten zu, die in NMR-Messungen an ^{51}V gefunden werden [KozV77]. Zwischengitterlagen besitzen nicht die Größe, um die Metallionen verzerrungsfrei aufzunehmen. Auch für diese Plätze würden endliche Feldgradientenwerte erwartet.

Die Höhe des residuellen Feldgradienten konnte als probenabhängig nachgewiesen werden. Der Vergleich von HfV_2 -Proben verschiedenen Ursprungs und unterschiedlicher Präparation weist dem Ausgangsmaterial die dominante Rolle zu. Die Reinheit des eingesetzten Vanadiums lag stets bei 99.7%, die Reinheit von Hafnium wurde nicht exakt quantifiziert. Bei in Grenoble hergestellten Proben könnte prinzipiell eine Zirkonverunreinigung bis 2% gegeben sein [Pere85]. Bildet man die Differenz der Feldgradientenwerte für die zwei verschiedenen HfV_2 -Proben, ergibt sich ein nahezu temperaturunabhängiger probenspezifischer Term. Der Anstieg des residuellen Feldgradienten stellt damit ein Charakteristikum der Verbindung dar, das den probenspezifischen Einflüssen überlagert ist.

Jain et al. [JaiS83] diskutieren die Temperaturabhängigkeit des residuellen Feldgradienten, die sie in zeitintegralen Winkelkorrelationsmeßreihen, also durch die Aufnahme der Flächenwerte unter den $R(t)$ -Spektren ohne direkte Quantifizierung der Feldgradientenparameter, beobachten. Sie führen sie auf Auslenkungen der Sondenkerne zurück. Mit der Emission des ersten γ -Quanten (133keV) soll der Sondenkern mit seiner Rückstoßenergie von 50meV optische Phononen im Gitter anregen.

Die stärksten Veränderungen in den integralen Anisotropiewerten werden zwischen 110K und 160K beobachtet. Sie finden also im prämartensitischen Übergangsbereich statt, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen. Denn die Strukturumwandlung des Gitters tritt bei etwa 115K auf. Starke anisotrope Auslenkungen der Gitteratome werden auch in der Analyse von Braggreflexen verzeichnet, die über Elektronen- und Röntgenbeugung an ZrV_2 und HfV_2 gewonnen wurden [PusK80].

Die vorliegenden zeitdifferentiellen Meßreihen können, gleich den früheren Messungen [HeiP83], kein Hysteresisverhalten des elektrischen Feldgradienten aufzeigen. Messungen bei 140K, wo starke Unterschiede bei der zeitintegralen Anisotropie festgestellt wurden [JaiS83], ergeben für die zeitdifferentiellen Messungen gleiche Werte der Feldgradientenparameter im Rahmen der kleinen Fehlerbalken. Ein wesentlicher Unterschied beider Methoden liegt in der Meßzeit, die für die Festlegung eines integrierten Anisotropiewertes deutlich niedriger liegt. Dieser Wert ist damit empfindlich auf Gittereigenschaften, die ihre Gleichgewichtslage nach Temperaturänderungen erst nach Stunden erreichen.

Die durchgeführten Messungen bestätigen eine temperaturabhängige Komponente im residuellen Feldgradienten, wengleich der probenspezifische Anteil dominiert. Die besondere Verteilungsfunktion für die Frequenzverbreiterung, die anstelle einer Gaußform Lorentzform annimmt, weist darauf hin, daß unkorrelierte Faktoren nicht die Ursache für die Variationen der Feldgradienten in den kubischen Lagen sein können. Dieser strukturinhärente Charakter wird dadurch unterstrichen, daß die Breite der Verteilungsfunktion in allen wasserstofffreien Substanzen gleiche Werte besitzt ($\Delta\omega_0 = 15(3)\text{MHz}$). Anisotrope Auslenkungen, die in Zeiten variieren, die oberhalb des aufgelösten Zeitfensters (100nsec) liegen, können derartige Feldgradientenverteilungen bewirken.

1.2 Die gitterspezifischen Plätze in der Tieftemperaturphase

Für die Tieftemperaturphase können die aufgezeichneten $R(t)$ -Spektren nur mit Feldgradientenparametern beschrieben werden, die zwei nichtäquivalenten Umgebungstypen entsprechen. Gleichzeitig werden Asymmetrieparameter bestimmt, die sehr stark von dem Wert Null abweichen, der bei achsialsymmetrischer Umgebung angenommen wird. Es ist zwar zu berücksichtigen, daß Feldgradientenverteilungen, die zu einer Frequenzverbreiterung $\Delta\omega_0$ führen, den Wert des

mittleren Asymmetrieparameters verändern (siehe Anhang B). Asymmetrieparameter nahe bei dem Wert 1, die bei verschiedenen Lagen festgestellt wurden, können aber mit Sicherheit nicht durch eine Verbreiterung einer achsialsymmetrischen Konfiguration vorgetäuscht werden.

Ein direkter Vergleich der vorliegenden Resultate mit den Erwartungen aus den Gitterstrukturen, wie sie aus Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimenten aufgelöst werden, gewährt eine Übereinstimmung nur für den Fall orthorhombischer Symmetrie von HfV_2 (Tab.4). Es soll deswegen anhand eines Symmetrieabbaus der kubischen Lavesphase [nach IntT83] entlang der als dominant bekannten Verzerrungsrichtungen diskutiert werden, welche zusätzlichen Auslenkungen gefordert werden müssen, damit die lokale Symmetrie der Hafniumlagen, die sich im elektrischen Feldgradienten zeigt, im Einklang mit der Symmetrie des Kristalles steht. Die Existenz zweier nichtäquivalenter Lagen erfordert einen geringeren Abbau der Symmetrie als die Nichtachsialität. So soll in einem ersten Schritt die Raumgruppe bestimmt werden, die zwei nichtäquivalente Lagen zuläßt. Anschließend wird sie auf die Raumgruppe reduziert, die zusätzlich keine Achsialsymmetrie in den Hafniumlagen aufweist.

a) HfV_2

Die kubische Struktur von HfV_2 wird durch eine tetragonale Verzerrung entlang [001] auf die Raumgruppe ($I4_1/am$) reduziert, wenn der atomare Aufbau dem Verzerrungsparameter vollständig folgt und damit lediglich affin auf die neue Elementarzelle abgebildet wird. Zwei nichtäquivalente Hafniumlagen in einer tetragonalen Untergruppe findet man erst in der Raumgruppe ($I\bar{4}m2$), die für die Vanadiumlagen die Symmetrie von (2/m) auf (m) reduziert. Innerhalb des atomaren Aufbaus erhalten die Vanadiumatome auf (x,0,z) hierdurch zusätzliche Freiheitsgrade. In der kubischen Struktur bildet Vanadium ideale Tetraeder, deren Kanten nach der einfachen tetragonalen Verzerrung zwei ungleiche Längen besitzen. Eine Modifikation der Lageparameter kann diese Abstände besser abstimmen. Für $I\bar{4}m2$ lauten die Freiheitsgrade wie folgt:

$$\begin{array}{ll} (3/4, 0, 3/8) & \rightarrow (3/4 + \epsilon_1, 0, 3/8 + \epsilon_2) \\ (1/4, 0, 3/8) & \rightarrow (1/4 - \epsilon_1, 0, 3/8 + \epsilon_2) \\ (0, 1/4, 5/8) & \rightarrow (0, 1/4 - \epsilon_1, 5/8 - \epsilon_2) \\ (0, 3/4, 5/8) & \rightarrow (0, 3/4 + \epsilon_1, 5/8 - \epsilon_2) \end{array}$$

Die Achsialsymmetrie der Hafniumlagen wird abgebaut, wenn diese zusätzlich zu der vorhandenen Hauptverzerrungsrichtung in der zu ihr senkrechten Ebene auch Auslenkungskomponenten besitzen. Zum Beispiel:

$$\begin{aligned} (1/2, 1/2, 1/2) & \rightarrow (1/2 + \epsilon_3, 1/2 + \epsilon_4, 1/2) \leftrightarrow (1/2, 1/2, 1/2) \\ & (a_0, a_0, c_0) \leftrightarrow (a_0(1+2\epsilon_3), a_0(1+2\epsilon_4), c_0) \end{aligned}$$

Das Kristallsystem der entstandenen Struktur ist orthorhombisch. Die Raumgruppe (Imm2), die mit dem Befund von Lawson et al. [LawZ71] übereinstimmt, ergibt sich für Auslenkungen, die die Spiegelebenen (x,0,z) und (0,y,z) erhalten. Die Raumgruppe (F222) entsteht bei Auslenkungen, die die zweizähligen Drehachsen entlang $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ bewahren. Beide Raumgruppen besitzen zwei nichtäquivalente Hafniumlagen mit nichtachsialer Lagesymmetrie.

b) ZrV₂

Eine rhomboedrische Verzerrung entlang $[111]$ führt bei rein affiner Abbildung des Atomaufbaus zu der Raumgruppe (R3m). Zwei nichtäquivalente Zirkonlagen entstehen, wenn diese Atome nicht konform mit dem Verzerrungsparameter ausgelenkt werden. Es geht die Inversionssymmetrie des Kristallgitters verloren (R3m). Neutronenbeugungsexperimente weisen explizit auf derartige interatomare Freiheitsgrade hin: Die Aufspaltung des kubischen (220)-Reflexes erfolgt in zwei Linien unterschiedlicher Intensität [KeiG84]. Wiederum müssen zusätzlich Auslenkungen der Zirkonlagen in der Ebene senkrecht zur Verzerrungsrichtung stattfinden, damit die Achsialsymmetrie der Gitterlage verloren geht. Die Symmetrie der Kristallstruktur reduziert sich dann auf die monokline Raumgruppe (C2).

Die Ergebnisse der Feldgradientenmessungen dieser Arbeit fordern Kristallstrukturen, deren Symmetrie niedriger oder höchstens gleich denjenigen der Strukturen ist, die aus Röntgen- und Neutronenmessungen gefolgert werden können. Ein gewisser Einklang kann dann erreicht werden, wenn man berücksichtigt, daß bei Beugungsexperimenten zuerst die Intensitäten der Linien verändert werden, wenn kleine Auslenkungen von hochsymmetrischen Lagen vorliegen. Zusätzlich wird das statistische Mittel über alle Verwilligungen und unterschiedliche Auslenkungsrichtungen den Effekt in den Reflexen verkleinern. Hier unterscheiden sich lokale Messungen elektrischer Feldgradienten. Denn selbst kleine geometrische Auslenkungen beeinflussen den Asymmetrieparameter stark und verschiedene Auslenkungsrichtungen addieren sich in ihrer Auswirkung betragsmäßig.

Die niedrige Symmetrie der Feldgradienten kann somit gerade der Ausdruck für kleine Auslenkungen der Atome aus der hochsymmetrischen Lage sein, Auslenkungen, deren makroskopisches Mittel in Beugungsexperimenten schwer aufzulösen ist. Diese Tendenz, daß die Gitteratome von hochsymmetrischen Plätzen ausgelenkt werden, stärkt die Vorstellung, daß der martensitische Phasenübergang durch einen Jahn-Teller-Effekt der Leitungselektronen ausgelöst wird.

1.3. Die Umgebung bestrahlungsinduzierter Sondenkernlagen

Die Auslenkung aus hochsymmetrischen Gitterlagen wird grundsätzlich bei jeder Temperatur von der Bandstruktur mit hoher elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante begünstigt. Jedoch kann sich oberhalb der martensitischen Umwandlungstemperatur keine Verzerrung des Gitters stabilisieren, da die thermische Energie die kubische Struktur begünstigt, entgegen dem Energiegewinn für die Leitungselektronen. Wenn aber der Neutroneneinfang bei der Probenaktivierung dem Sondenkern hohe Rückstoßenergien verleiht, kann lokal begrenzt eine verzerrte Struktur entstehen. Die vorliegenden Experimente zeigen, daß die thermische Aktivierung bei Raumtemperatur nicht ausreicht, um die Mehrzahl der Sondenkerne auf reguläre Gitterplätze zurückzuführen. Die metastabile Zwischenstruktur, die sich bei mäßigem Tempern einstellt, kommt in ihren Feldgradientenparametern den Werten nahe, die für gitterspezifische Lagen in der verzerrten Tieftemperaturphase festgestellt wurden. Erst höhere thermische Aktivierung führt zu einer Aufgabe dieser niedersymmetrischen Konfiguration. Damit kann das einfache Modell, daß die Bandstruktur mit ihrer ungewöhnlich hohen Zustandsdichte an der Fermikante die hohe thermische Stabilität bestrahlungsinduzierter Sondenkernlagen bewirkt, das Ausheilverhalten in den wasserstofffreien Substanzen erklären.

Es ist von Interesse, bereits vorliegende TDPAC-Messungen an intermetallischen Verbindungen auf die Gültigkeit dieses Modells hin zu untersuchen. Die Einflüsse der Neutronenaktivierung wurden in der Verbindung $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$ gemessen [AksK81]. Die Bestrahlung bringt die Hälfte der Sondenkerne auf nichtreguläre Gitterplätze, diese Lagen weisen ebenfalls hohe thermische Stabilität auf. In der Tat ergeben Bandstrukturrechnungen [KleP83], die für ZrV_2 die hohe Zustandsdichte an der Fermikante reproduzierten, noch höhere Zahlenwerte bei $ZrFe_2$.

Die Verbindung mit komplementärer Zusammensetzung Hf_2Fe zeigt bei Raumtemperatur bereits keine bestrahlungsinduzierten Lagen mehr [Vult84]. Sie besitzt auch eine andere Kristallstruktur (Symbol nach Strukturbericht: E9_3) und damit eine andere Bandstruktur.

2. Beschreibung des martensitischen Phasenüberganges in HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$

Die Meßreihen an HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ erlauben es, die Umwandlung der kubischen Lavesphase in die niedersymmetrische Struktur in der Temperatur auf wenige Grad genau festzulegen:

| | |
|--|------------------------|
| $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ | zwischen 109K und 112K |
| $\text{HfV}_2(\text{INFP})$ | zwischen 115K und 120K |
| $\text{HfV}_2(\text{LIH})$ | etwa 110K |

Der schnelle Anstieg der elektrischen Feldgradientenwerte in der Nähe des Phasenübergangs und die anschließend stetig abflachende Zunahme bis zu tiefen Temperaturen hin gleicht der Temperaturabhängigkeit eines Ordnungsparameters. Von thermodynamischem Gesichtspunkt aus ist ein Ordnungsparameter eine Systemvariable, die auf Temperaturänderungen nahe der kritischen Temperatur T_0 reagiert. Sein Wert ist in der hochsymmetrischen Phase gleich Null. Bei Phasenübergängen 2.Ordnung erreicht er diesen Grenzfall kontinuierlich:

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 \left((T_c - T) / T_c \right)^\beta && \text{für } T < T_c \\ \phi &= 0 && \text{für } T > T_c \end{aligned}$$

Von besonderem Interesse ist der kritische Exponent β . Er charakterisiert die Natur der Wechselwirkung unter den Gitterbausteinen, die den Phasenübergang bewirkt (Tab.6).

Tabelle 6

Der kritische Exponent β des Ordnungsparameters in den unterschiedlichen Modellen für Phasenübergänge

| Name des Modells | Charakteristiken der kollektiven Wechselwirkung | β |
|---------------------------------|--|---------|
| Landau-Modell „Mean-Field“ | isotrop langreichweitig | 1/2 |
| 3-dimensionales Ising-Modell | unterscheidet zwei Einstellungen koppelt nächste Nachbarn auf 3-dim. Gitter | 5/16 |
| 2-dimensionales Ising-Modell | unterscheidet zwei Einstellungen koppelt nächste Nachbarn auf 2-dim. Gitter | 1/8 |

Phasenübergänge erster Ordnung weisen einen Sprung des Ordnungsparameters bei $T=T_c$ auf. Es existiert aber auch eine Klasse von Phasenübergängen, die zwar Diskontinuitäten direkt am Umwandlungspunkt besitzen, bei etwas niedrigeren Temperaturen sich jedoch wie Phasenübergänge 2. Ordnung verhalten („Phasenübergänge schwach 1. Ordnung“). Die Messung sehr geringer Werte latenter Wärme beim Phasenübergang von ZrV_2 und HfV_2 [RapB79] reiht diese Verbindungen in diese Klasse ein. Für sie ist die Temperaturfunktion des Ordnungsparameters mit einer Modifikation gültig [BorR79]: Die Übergangstemperatur T_c ist nicht mehr exakt gleich der kritischen Temperatur T_0 ($>T_c$).

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 \left((T_0 - T) / T_0 \right)^\beta && \text{für } T < T_c \\ \phi &= 0 && \text{für } T > T_c \end{aligned}$$

Als Ordnungsparameter wird bei strukturellen Phasenübergängen eine Variable definiert, die die Symmetrierniedrigung des atomaren Aufbaus beschreibt („Verzerrungsparameter ϵ “). Derartige Phasenübergänge wurden bisher besonders intensiv an perowskitischen Kristallstrukturen untersucht. Borsa [Bors71] zeichnete den Übergang aus der kubischen Struktur in $LaAlO_3$ über die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q nach, die er mittels Kernspinresonanz an ^{27}Al erhielt. Er diskutiert die Temperaturabhängigkeit von ν_Q als Reihenentwicklung des Ordnungsparameters: $\nu_Q = a \phi + b \phi^2 + \dots$.

Die Abhängigkeit kann für die typischen niedrigen Auslenkungen auf den führenden Term begrenzt werden. Die Umgebung der Sondenkerne kann in einer Weise verzerrt sein, daß eine lineare Abhängigkeit aus Symmetriegründen unterdrückt wird. In ionischen Kristallgittern werden elektrische Feldgradienten berechnet, indem man den Beitrag des Coulombpotentials für alle Gitterionen aufsummiert („Punktgitterrechnungen“). So konnte für das angegebene Beispiel die Beziehung $\nu_Q \sim \phi^2$ festgelegt werden.

Nach diesem Vorbild sollen die MeBreihen von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ und HfV_2 , die genügend Temperaturpunkte aufweisen, analysiert werden. Allerdings muß der residuelle Feldgradient abgezogen werden, der bereits in der kubischen Phase bestand. Die Beschreibung der Daten gelingt gut im Temperaturintervall von 30K bis 110K ($Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$) bzw. 115K (HfV_2) (Tab.7, Abb.31), wenn man die folgende Abhängigkeit zugrunde legt:

$$\nu_Q(T) - \nu_{Q,res} = (\nu_Q(0) - \nu_{Q,res}) \left((T_0 - T) / T_0 \right)^\beta *$$

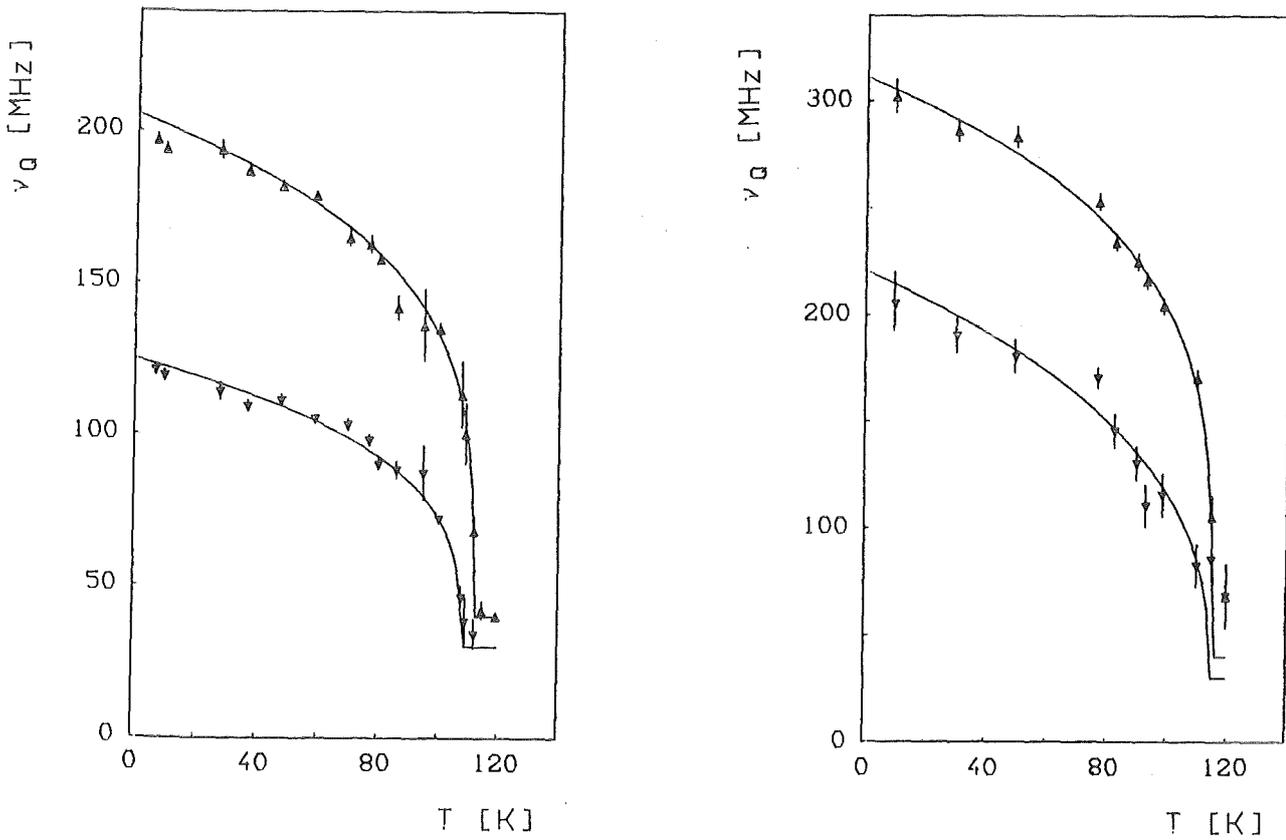


Abb. 31: Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten in der Tieftemperaturphase von $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ (links) und HfV_2 (rechts)

Tabelle 7

Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in der Tieftemperaturphase von HfV_2 und $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$

| | Anpassungsbereich | $\nu_{Q, res}$ | $\nu_Q(0)$ | T_0 | β^* |
|---------------------------------|-------------------|----------------|------------|---------|-----------|
| $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ Lagel I | 30K-110K | 40MHz | 206(4)MHz | 112(4)K | 0.26(4) |
| Lagel II | 30K-110K | 30MHz | 125(5)MHz | 108(4)K | 0.30(5) |
| HfV_2 Lagel I | 30K-115K | 40MHz | 310(6)MHz | 115(2)K | 0.25(5) |
| Lagel II | 30K-115K | 30MHz | 220(20)MHz | 115(-)K | 0.38(10) |

Die Fehler der Parameter sind relativ groß wegen der systematischen Fehler, die durch die Festlegung des residuellen Feldgradienten und des Anpassungsbereichs eingebracht werden. Die Werte für die zweiten Lagen sind zusätzlich stark davon geprägt, welches Besetzungsverhältnis man bei der Anpassung der $R(t)$ -Spektren für die beiden Lagen eingeführt hatte. Deswegen werden als zuverlässigere Parameter jene angesehen, die sich aus den ersten Lagen ergeben.

Die Umwandlung von β^* in den kritischen Exponenten β setzt die Kenntnis der Abhängigkeit $\nu_Q(\phi)$ voraus:

$$\begin{array}{ll} \nu_Q \sim \phi & \Rightarrow \beta^* = \beta = 0.25(5) \quad \text{„3 dim. Ising-Modell“} \\ \nu_Q \sim \phi^2 & \Rightarrow \beta^* = \beta/2 = 0.12(3) \quad \text{„2 dim. Ising-Modell“} \end{array}$$

Isotrope, langreichweitige Wechselwirkungen nach der Art des Landau'schen „mittleren Feldes“ scheiden aus, wenn eine Beziehung zwischen ν_Q und ϕ in diesem Temperaturbereich vorausgesetzt werden darf.

Der Grad einer solchen Abhängigkeit soll über eine Punktgitterrechnung festgelegt werden. Im Gegensatz zu Ionengittern begegnet man bei Metallen der Schwierigkeit, daß neben den Ionenrümpfen auch Leitungselektronen in den Berechnungen berücksichtigt werden müssen [Lodg76]. Eine universelle, lineare Beziehung zwischen den Beiträgen des Gitters und der Leitungselektronen, wie sie früher gegeben schien [RagK75], besteht nur in einigen Spezialfällen [Vian83]. Eine Summation der Gitterionen im Metall besitzt die Problematik, daß die Ladungssumme nicht verschwindet, sondern positiv ist, und dadurch ein Ergebnis mit sehr langsamer Konvergenz im Ortsraum vorliegt. Es müssen Beiträge von weitentfernten Nachbarn einbezogen werden, obwohl aus der Thomas-Fermi-Theorie bekannt ist, daß Punktladungen in Metallen abgeschirmt werden. Ihr Einfluß reicht kaum über nächste interatomare Abstände hinaus [AshM76].

Punktgitterrechnungen sollen dennoch als Näherung ausgeführt werden, da absolute Zahlenwerte nicht von Bedeutung sind, sondern lediglich qualitative Änderungen bei kleinen Abweichungen aus kubischer Lagesymmetrie betrachtet werden sollen. Dem Metallcharakter entsprechend werden nur Beiträge der aller-nächsten Nachbarn des Hafniumatoms berücksichtigt; dies sind 12 V-Atome (Abstand in kubischer Struktur $d = \sqrt{11} a/8$) und 4 Hf(Zr)-Atome ($\sqrt{3} a/4$).

Die kubische Konfiguration der Sondenkernelumgebung wurde um kleine Werte eines Verzerrungsparameters gestreckt und gestaucht, der Wert des Feldgradienten in Einheiten berechnet, die von der Ladungszahl der Ionenrümpfe und dem kubischen Gitterparameter abhängen (Wahl: $Z(V)=+2$, $Z(Hf/Zr)=+4$, $a=7.4\text{\AA}$).

a) Tetragonale Verzerrung (HfV_2 nach |KozR79|)

$$a = b , c = a (1+\epsilon) \text{ (Gitterparameter für eine Flächenzentrierung)}$$

b) Rhomboedrische Verzerrung (ZrV_2 nach |Monc73|)

$$c_R = \sqrt{3} a (1-2\epsilon) , a_R = b_R = \sqrt{0.5} a (1+\epsilon)$$

c) Orthorhombische Verzerrung (HfV_2 nach |LawZ71|)

$$c_{Or} = a (1+3\epsilon) , a_{Or} = \sqrt{0.5} a (1+\epsilon) , b_{Or} = \sqrt{0.5} a (1-3\epsilon)$$

Als Werte für ϵ wurden -2% , -1% , 1% , 2% verwendet. Stets findet man die Beziehung $V_{ZZ}(2\epsilon) = 2V_{ZZ}(\epsilon)$ und für die ersten beiden Fälle auch $V_{ZZ}(-\epsilon) = -V_{ZZ}(\epsilon)$. Die orthorhombische Verzerrung ergibt einen Asymmetrieparameter nahe bei 1, und deshalb ist wegen $V_{ZZ} = -V_{yy}$ die größte Achse und somit auch das Vorzeichen nicht festgelegt.

Unter der Voraussetzung, daß die gewählten Verzerrungsparameter geeignete Ordnungsparameter darstellen, und daß die Feldgradientenrechnungen nicht prinzipiell durch die Vernachlässigung der Leitungselektronen verfälscht sind, darf auf eine lineare Beziehung zwischen v_Q und ϕ geschlossen werden. Die gemessenen kritischen Exponenten unterstützen dann eine Wechselwirkung in der Art eines 3-dimensionalen Ising-Modelles. Die Auslenkung eines Gitteratoms wirkt in diesem Bild nur auf die nächsten Nachbarn, die sich wiederum auslenken. Entsprechend der relativen Orientierung der Auslenkungsrichtungen unterscheidet die Wechselwirkung zwei Fälle. Daß solche Kopplungen mit allen Nachbarn, also 3-dimensional stattfinden sollen, erscheint angesichts der hochvernetzten Kristallstruktur sinnvoll.

3. Fluktuierende Feldgradienten in HfV_2H_x und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$

Die Hydride unterscheiden sich in der Tieftemperaturphase dadurch von den wasserstofffreien Substanzen, daß ein Auftreten der zwei dort nachgewiesenen nichtäquivalenten Lagen bei den Hydriden mit Ausnahme von $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ nicht aufgelöst werden konnte. Angesichts der erhöhten Frequenzverbreiterung kann eine Äquivalenz aller gitterspezifischen Lagen nicht zwingend festgelegt werden. Der Asymmetrieparameter bleibt endlich und zeigt, daß die statistische Anordnung der Wasserstoffatome keine Achsialsymmetrie für die Umgebung der einzelnen Sondenkerne bewirkt.

Der Übergang von einer verzerrten in die kubische Gitterstruktur konnte für alle Hydride nachgewiesen werden. Er findet bei folgenden Temperaturen statt:

| | | | |
|--|----------|---|--|
| $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ | 235(10)K | | |
| $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}$ | 240(20)K | , | $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ 250(10)K, |
| $\text{HfV}_2\text{H}_{1.3}$ | 230(10)K | , | HfV_2H_4 310 (5)K. |

Einen Sonderfall bilden $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$. Es werden mindestens zwei nichtäquivalente Feldgradienten vorgefunden. Die Temperaturabhängigkeit der einen Lage gleicht der der wasserstofffreien Substanz. Der andere Feldgradient besitzt bis 270K ein Temperaturverhalten, das auch bei $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ gefunden wird. Oberhalb dieser Temperatur steigt er auf höhere Werte an, diese Trennung stimmt nicht mit den Erwartungen für eine einheitliche Hydridphase überein.

In $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ hingegen wird eine wasserstofffreie Phase, die ihre Feldgradientenwerte oberhalb 110K auf niedrige Werte absenken sollte (kubische Struktur), nicht gefunden. Eine Phasentrennung in wasserstoffreiche und -arme Bereiche wird damit nicht nachgewiesen. Möglicherweise sind aber die Stufen in der Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten oberhalb von 120K und auch die vergleichbaren Temperaturen der Umwandlung in die kubische Phase durch eine Wasserstoffentmischung verursacht. Diese kann dann nicht so einheitlich wie in $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ ausgeprägt sein. Die Stufung im Temperaturverhalten kann jedoch auch das Abbild einer zweiten Strukturumwandlung einer homogenen Hydridphase darstellen .

Alle MeBreihen der Feldgradienten in den Hydriden weisen als wesentliche Gemeinsamkeit das Auftreten von Relaxationsphänomenen auf. Die zeitlich variierenden Feldgradienten, die mit der Relaxation in der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung beschrieben werden, wurden eindeutig durch die Grundlinienverschiebung in den aufgezeichneten $R(t)$ -Spektren nachgewiesen. Die Anordnung der benachbarten Ladungsträger bestimmt den Feldgradienten am Ort des Sondenkernes. Erfordert eine Konfigurationsänderung eine feste Aktivierungsenergie E_a , so gehorcht die mittlere Sprungrate W für eine Neuordnung dem Arrhenius-Gesetz: $W = W_0 \exp(-E_a/kT)$.

Die mittlere Sprungrate ist proportional dem Kehrwert der Korrelationszeit τ_c und wird allgemein diesem gleich gesetzt [ShiD84]. Damit kann sie in den Grenzfällen schneller und langsamer Relaxation direkt mit dem Relaxationsparameter aus TDPAC-Messungen verknüpft werden:

a) Langsame Relaxation

$$W = 1/\tau_c = \lambda_2 ; \quad \lambda_2 = \lambda_{2,0} \exp(-E_a/kT) \quad (\text{F V.3.1})$$

b) Schnelle Relaxation

$$W = 1/\tau_c = 100.8 \omega_Q^2/\lambda_2 = 2.5 \nu_Q^2/\lambda_2 \quad (\text{F V.3.2})$$

$$\lambda_2 = \lambda_{2,0} \exp(+E_a/kT)$$

In den vorliegenden Messungen konnte der Relaxationsparameter aus den gemessenen $R(t)$ -Spektren nur extrahiert werden, indem man die statische Verbreiterung der Feldgradienten durch Grenzbetrachtungen festhielt (siehe Kap.IV.2). Die Änderungen über größere Temperaturbereiche konnten in $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ nicht verfolgt werden, da Relaxationen nur zwischen 220K und 270K zu erkennen waren. Ebenso scheiterte eine zuverlässige Quantifizierung in HfV_2H_4 , da die bestrahlungsinduzierten Feldgradienten stark in die Beschreibung eingingen und einen zweiten Relaxationsparameter forderten und damit die Näherungsmethode außer Kraft setzten.

Trägt man die Relaxationsparameter logarithmisch über der Temperatur auf, erkennt man, daß eine Beschreibung nach Arrhenius nur als grobe Annäherung gewertet werden kann (Abb.32). Quantifiziert man die Temperaturabhängigkeit dennoch mit einer Ausgleichsgeraden durch die logarithmische Auftragung, so erhält man eine Abschätzung für die Aktivierungsenergien und die typische

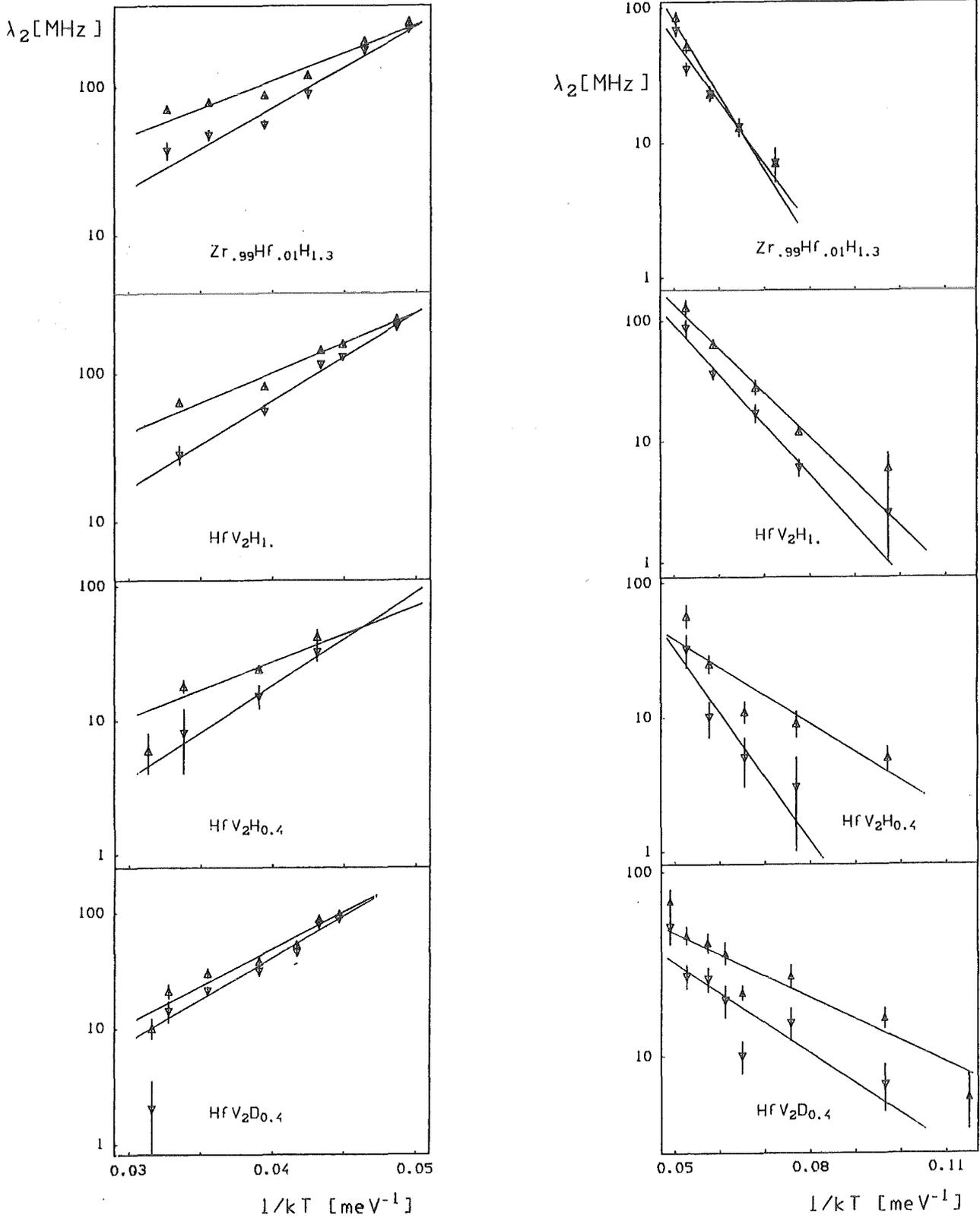


Abb. 32: Logarithmische Auftragung der Relaxationskonstanten im oberen (▲) und unteren (▼) Limit, links: Bereich schneller Relaxation, rechts: Bereich langsamer Relaxation. Durchgezogene Kurven stellen die Anpassung einer Arrheniusbeziehung dar.

Sprungrate W_0 . Die Bewegung von Wasserstoff in den Verbindungen mit vergleichbarer Wasserstoffkonzentration wurde von Shinar et al. [ShiD84] über die Spin-Echo-Methode der Kernspinresonanz beobachtet. Diese Methode, die direkt die Wasserstoffatome erfaßt, hat den einzigartigen Vorzug, daß statische Verbreiterungen ausgeschaltet werden, und dadurch Relaxationsparameter eindeutig extrahiert werden können. Die Resultate sind in Tab.8 den aus den TDPAC-Messungen gewonnenen Werten gegenüber gestellt.

Tabelle 8

Abschätzung der Aktivierungsenergie und der Sprungkonstante aus der Temperaturabhängigkeit des Relaxationsparameters λ_2 und Vergleich mit den Parametern der Protonendiffusion aus Kernspin-Echo-Daten [ShiD84]

| | Langsame Relaxation | | Schnelle Relaxation | | Kernspin-Echo-Daten | |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|---|---------------------|
| | E_a [meV] | $\lambda_{2,0}$ [1/sec] | E_a [meV] | $\lambda'_{2,0}$ [1/sec] | E_a [meV] | W_0 [1/sec] |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ H _{1.3} | | | | | ZrV ₂ H _{1.4} 170(25) | $8.0 \cdot 10^{11}$ |
| unteres Llimit | 105(10) | $2.9 \cdot 10^{10}$ | 125(6) | $0.45 \cdot 10^6$ | | |
| oberes Llimit | 126(10) | $1.2 \cdot 10^{10}$ | 85(4) | $0.37 \cdot 10^7$ | | |
| HfV ₂ H _{1.} | | | | | HfV ₂ H _{1.} 140(20) | $1.9 \cdot 10^{11}$ |
| unteres Llimit | 95(7) | $1.1 \cdot 10^{10}$ | 135(8) | $0.3 \cdot 10^6$ | | |
| oberes Llimit | 85(5) | $0.95 \cdot 10^{10}$ | 92(5) | $0.25 \cdot 10^7$ | | |
| HfV ₂ H _{0.4} | | | | | HfV ₂ H _{0.5} 85(15) | $4.3 \cdot 10^{10}$ |
| unteres Llimit | 110(25) | $0.8 \cdot 10^{10}$ | 165(40) | $0.3 \cdot 10^5$ | | |
| oberes Llimit | 49(5) | $0.4 \cdot 10^{10}$ | 95(17) | $0.6 \cdot 10^6$ | | |
| HfV ₂ D _{0.4} | | | | | | |
| unteres Llimit | 37(6) | $0.2 \cdot 10^9$ | 165(10) | $0.5 \cdot 10^5$ | | |
| oberes Llimit | 27(3) | $0.2 \cdot 10^9$ | 145(7) | $1.4 \cdot 10^5$ | | |

Die Faktoren $\lambda_{2,0}$ ($\sim W_0$) und $\lambda'_{2,0}$ ($\sim 1/W_0$) können über (F.V.3.1/2) mit W_0 verglichen werden (siehe Diskussion im nachfolgenden Text).

In den Kernspin-Echo-Messungen treten ebenfalls Abweichungen von einer Arrheniusbeziehung in dem Grenzfall sehr langsamer Relaxation auf. Die Steigungen der angepaßten exponentiellen Abhängigkeit fallen für den Bereich langsamer und schneller Relaxationen nicht zusammen. Auf der Basis eines Modells von Walstedt et al. [WalD77] können diese beiden Effekte erklärt werden, wenn man anstelle einer wohl definierten Aktivierungsenergie kontinuierliche Energien mit einer Gaußverteilung um einen Zentralwert E_a ansetzt. Eine derartige Ausweitung der Beschreibung erscheint für die TDPAC-Daten nicht sinnvoll, da zu wenig wohl definierte Relaxationsdaten vorliegen.

Zusätzlich müssen als weitere Einschränkungen folgende gesehen werden:

- Die Beschreibung der $R(t)$ -Spektren wurde mit dem langsamen und schnellen Grenzfall durchgeführt, obwohl nach der strengen Definition meist der kaum explizit erfaßbare Übergangsbereich (siehe Tab.2) vorlag. (Der strenge Existenzbereich langsamer Relaxation endet für $\nu_Q=300\text{MHz}$ bei $\lambda_2=5\text{MHz}$).
- Die Bildung der niedersymmetrischen Tieftemperaturphase setzt gleichzeitig mit dem Übergang von schneller in langsame Relaxation ein. In der verzerrten Kristallstruktur ändern sich die interatomaren Abstände und damit die Form der Potentiale, die mögliche Konfigurationen von einander trennen. Dadurch können die Aktivierungsenergien durchaus auch temperaturabhängig werden.

Unter der Berücksichtigung der vielfältigen erforderlichen Näherungen dürfen die Zahlenwerte der Tab.8, die für die vorliegenden Aktivierungsenergien abgeschätzt werden konnten, als verträglich mit jenen der Wasserstoffbewegung gewertet werden, die von den Kernspin-Echo-Methoden erfaßt wurden.

In Tab.8 liegt der Faktor $\lambda_{2,0}$, der sich für den langsamen Relaxationsbereich ergibt, ungefähr um einen Faktor 10 unter dem Wert für die typische Sprungrate W_0 aus der Kernspinresonanz. W_0 wird aus der Kopplung des magnetischen Moments des Wasserstoffs mit seiner Umgebung („Dipol-Wechselwirkung“) bestimmt, mit $\lambda_{2,0}$ wird aber die Kopplung des Quadrupolmoments von ^{181}Ta beobachtet. Der direkte Vergleich ist daher ohne eine Normierung beider Kopplungen problematisch.

Will man $\lambda'_{2,0}$ aus der schnellen Relaxation in W_0 mittels (FV.3.2) umrechnen, ist besondere Vorsicht geboten. Als Kopplungsparameter ν_Q kann nicht der volle Wert eingesetzt werden, der im statischen Grenzfall gemessen wird, sondern lediglich der Beitrag des zuvor relaxierenden Anteils, das heißt der des Wasserstoffs. Der Hauptbeitrag wird bei tiefen Temperaturen von den statischen Gitteratomen des verzerrten Gitters verursacht, denn die wasserstofffreien Verbindungen besitzen ähnliche Feldgradientenwerte. Die Zahlenwerte fallen dann mit denen des Parameters $\lambda_{2,0}$, die sich aus der langsamen Relaxation ergaben, zusammen, wenn man den Wasserstoffbeitrag mit $\nu_Q=50\text{MHz}$ ansetzt:

$$\lambda_{2,0}^I = 10^6 \text{ 1/sec}$$

$$\lambda_{2,0}^I = 10^5 \text{ 1/sec}$$

$$W_0 \approx 6 \cdot 10^9 \text{ 1/sec}$$

$$W_0 \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ 1/sec}$$

Der volle Wert $\nu_Q=200\text{MHz}$ führt zu $W_0=10^{11}$ bzw. 10^{12} 1/sec .

Der Isotopieeffekt zwischen $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$, der an den Einzelwerten der Relaxationsparameter auftrat, findet auch noch in der Näherung einer Arrheniusbeschreibung seinen Ausdruck: die typische Sprungrate W_0 liegt im Deuterid niedriger als im Hydrid. Ein quantitativer Vergleich kann bei ähnlichen Aktivierungsenergien durchgeführt werden.

Langsame Relaxation ($E_a \approx 40\text{meV}$): $W_0 \sim \lambda_{2,0}$

$$\lambda_{2,0} (\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}) \approx 0.4 \cdot 10^9 \text{ 1/sec}$$

$$\lambda_{2,0} (\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}) \approx 0.2 \cdot 10^9 \text{ 1/sec}$$

Schnelle Relaxation ($E_a \approx 160\text{meV}$): $W_0 \sim 1/\lambda_{2,0}^I$

$$\lambda_{2,0}^I (\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}) \approx 0.3 \cdot 10^5 \text{ 1/sec}$$

$$\lambda_{2,0}^I (\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}) \approx 0.5 \cdot 10^5 \text{ 1/sec}$$

In diesen Fällen ist die Sprungrate W_0 für das Deuterid etwa halb so groß wie für das Hydrid und damit umgekehrt proportional zum Massenquotienten. Die klassische Diffusionstheorie sagt als Verhältnis voraus:

$$W_0(\text{D}):W_0(\text{H}) = (m(\text{H}):m(\text{D}))^{1/2} = 1 : \sqrt{2} .$$

Berücksichtigt man die schwierige Bestimmung dieses Quotienten, so kann sein Wert als in Übereinstimmung mit den klassischen Modellvorstellungen angesehen werden.

Schließlich ist bei $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ die Diskrepanz in den Aktivierungsenergien zwischen langsamer und schneller Relaxation augenfällig. Auch dieser Unterschied kann ein Indiz für eine nicht aufgelöste Phasensegregation sein.

4. Wechselwirkung des Wasserstoffs mit neutroneninduzierten Gitterschäden

Die Mutteraktivität für die Sondenkerne wird über den Einfang thermischer Neutronen mittels der Reaktion $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$ erzeugt. Das freigesetzte hochenergetische γ -Quant überträgt auf den neugebildeten Kern große Rückstoßenergien. Auch Vanadium erfährt bei der Bestrahlung einen vergleichbaren Umwandlungsprozeß in ^{52}V . Normiert man die Anzahl umgewandelter Kerne auf die Gesamtzahl aller Kerne eines Elements, so findet man für diese beiden Elemente fast gleiche Konzentrationen (siehe Anhang C). $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_x$ -Proben wurden einer höheren Neutronendosis ausgesetzt, um eine zu HfV_2H_x vergleichbare ^{181}Hf -Aktivität zu erhalten. Der Prozentsatz umgewandelter Kerne stieg dabei etwa um einen Faktor 20. Dennoch stimmt das Verhalten der bestrahlungsinduzierten Anteile, die unter den Sondenkerne gefunden werden, gut zwischen HfV_2 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$, sowie HfV_2H_1 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ überein (Tab.9). Der Anteil umgewandelter Kerne pro Element, der im Gesamtgitter je nach unterschiedlicher Ausgangsaktivität zwischen 0.015ppm und 0.6ppm variiert, und die hieraus entstandenen Gitterdefekte können somit nicht die Stabilität der bestrahlungsinduzierten Lagen kritisch beeinflussen. Die Folgen der Neutronenbestrahlung werden nur deshalb beobachtet, da es gerade die Sondenkerne sind, die vollständig von der Isotopenumwandlung betroffen sind. Störungen infolge einer Vanadiumumwandlung treten in der nächsten Umgebung der Sondenkerne sehr selten auf und können unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 9

Verteilung der Sondenkerne auf gitterspezifische Lagen (f_g) und bestrahlungsinduzierte Lagen: f_{s1} Konfigurationen in hoher Verlötlungsbreite f_{s2} Konfigurationen von relativ hoher Einheitlichkeit (Zahlenwerte in [%] angegeben)

| | ungetempert | | | bei 450°C getempert | | |
|---|-------------|----------|----------|---------------------|----------|----------|
| | f_g | f_{s1} | f_{s2} | f_g | f_{s1} | f_{s2} |
| HfV_2 | 22(3) | 62(6) | 16(4) | >91(6) | --- | <9(2) |
| $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ | 40(10) | 60(10) | --- | 100 | --- | --- |
| HfV_2H_1 | 50(10) | --- | 50 | 80(5) | --- | 20 |
| HfV_2H_4 | 50(10) | 25(5) | 25 | 65(5) | --- | 35 |
| $\text{Zr}_{.99}\text{Hf}_{.01}\text{V}_2$ | 20(10) | 70(5) | 10(7) | 100 | --- | --- |
| $\text{Zr}_{.99}\text{Hf}_{.01}\text{V}_2\text{H}_{.4}/\text{D}_{.4}$ | 25(10) | 67(15) | 8 | 65(15) | --- | 35 |
| andere Zuordnung | 33(10) | 67(15) | --- | 100 | --- | --- |
| $\text{Zr}_{.99}\text{Hf}_{.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ | *** | *** | *** | 80(5) | --- | 20 |

Zelchenerklärung: nicht nachweisbar: --- nicht untersucht: ***

Das Verhalten der bestrahlungsinduzierten Umgebung in der wasserstofffreien Probe HfV_2 wurde bereits im Zusammenhang mit der charakteristischen Symmetrierniedrigung, welche durch eine Auslenkung einer hochsymmetrischen Gitterlage ausgelöst wird, beschrieben (siehe Kap.V.1). Die ungewöhnliche Stabilität der Gitterschäden konnte mit der außergewöhnlichen Bandstruktur verknüpft werden und als Ausdruck des Systems verstanden werden, kleine lokale Auslenkungen aus hochsymmetrischen Lagen zu begünstigen. Die Wasserstoffeinlagerung senkt die Zustandsdichte an der Fermikante ab [GeiG84], damit wird die Ursache abgeschwächt, die lokale Verzerrungen unterstützt. Tatsächlich ergeben alle Messungen an bestrahlten Hydriden, daß ohne Tempern der gitterspezifische Anteil (f_g) höher als in den wasserstofffreien Verbindungen lag. Die Absenkung der Zustandsdichte begünstigt mit großer Wahrscheinlichkeit die regulären Sondenkernlagen. Möglicherweise trägt auch der Wasserstoff, der benachbarte Zwischengitterplätze einnimmt (Tab.5), zu der beobachteten Stabilisierung bei.

Zusätzlich wird bei den Hydriden $\text{HfV}_2\text{H}_{1.3}$, $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ und HfV_2H_4 ein Umgebungstyp für die Sondenkerne gebildet, der sich durch hohe Feldgradientenwerte auszeichnet. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität, welche jene der metastabilen Konfigurationen in HfV_2 , $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$ und auch in $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ übertrifft, werden sie auch nach Tempern bei 450°C mit deutlicher Intensität in den aufgezeichneten $R(t)$ -Spektren vorgefunden. Tempern bewirkt stets, daß sich die Verteilungsbreite dieser Feldgradienten reduziert. Damit konvergieren die verschiedenen bestrahlungsinduzierten Konfigurationen auf einen einheitlichen Umgebungstyp hin. Bei HfV_2H_4 ist die Anordnung so weit fortgeschritten, daß auch diese strahlungsinduzierten Konfigurationen die martensitische Umwandlung der Gitterstruktur aufzeigen. Im Gegensatz zu den gitterspezifischen Lagen werden diese strukturellen Übergänge primär am Asymmetrieparameter und nicht an der Stärke des Feldgradienten offenkundig. In dem Grundgitter mit der kubischen Symmetrie der Lavesphase tendieren sie zu einer achsialsymmetrischen Konfiguration, denn das Tempern erniedrigt die bereits geringen Werte des Asymmetrieparameters.

Über die explizite Gestalt einer solchen stabilen bestrahlungsinduzierten Umgebung können auf der Basis der Feldgradientenmessungen nur Vermutungen angestellt werden. Erfährt ein Hafniumkern aus der (n,γ)-Reaktion eine hohe Rückstoßenergie, verläßt er seinen regulären Gitterplatz und kollidiert mit seinen Nachbaratomen. Hierbei entstehen zeitweilig Leerstellen, die von Wasserstoff eingenommen werden können, bevor die regulären Gitteratome zurückkehren. Die Feldgradientenverbreiterungen nehmen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen ab. Offensichtlich ist für das Entstehen eines einheitlichen Umgebungstyps eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Wasserstoff im Reaktionsgebiet nötig. Es ist damit naheliegend, daß innerhalb einer kurzen Zeit mehrere Leerstellen aufgefüllt werden.

Nochmals sollen die Meßreihen an $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{0.4}/D_{0.4}$ getrennt betrachtet werden. Bei ihnen lag oberhalb Raumtemperatur zusätzlich zum gitterspezifischen residuellen Feldgradienten ein Anteil mit einem Feldgradienten von $\nu_Q \approx 250\text{MHz}$ vor. Im Gegensatz zu $HfV_2H_{0.4}/D_{0.4}$ konnte durch Tempern bis 575°C dieser Anteil mit mittlerem Feldgradienten nicht stark unterdrückt werden. Interpretiert man ihn als bestrahlungsinduzierte Lage, ragt deren Stabilität singular aus den übrigen Meßreihen heraus. Zählt man ihn jedoch als gitterspezifischen Anteil, dann stimmt das Temperverhalten mit dem von $HfV_2H_{0.4}$ überein. Damit muß akzeptiert werden, daß im Gegensatz zu den Röntgenaufnahmen, welche eine einheitliche Hydridphase bestimmen, die Sondenkerne eine Differenzierung erfahren. Die Wasserstoffentmischung scheint lokal an den Sondenkernen eingefroren zu sein. Eine Verunreinigung während der Wasserstoffeinlagerung dürfte ausgeschlossen sein, da Hydrid und Deuterid zeitlich unabhängig präpariert wurden.

VI ZUSAMMENFASSUNG

Die intermetallischen Verbindungen $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ und HfV_2 , die Hydride HfV_2H_x ($x=0.4, 1., 4.$), $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_x$ ($x=0.4, 1.3$) und schließlich die Deuteride $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2D_{0.4}$ und $HfV_2D_{0.4}$ wurden mit der Meßmethode der zeitdifferenziellen Beobachtung gestörter γ - γ Winkelkorrelationen untersucht. Aus der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung des Sondenkernes ^{181}Ta wurde die Temperaturabhängigkeit elektrischer Feldgradienten im Gitter und speziell an regulären Hafniumlagen bestimmt.

Die Meßreihen an $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$, das als erste dem ZrV_2 nahe Verbindung mittels TDPAC untersucht wurde, weisen den Übergang von der kubischen Gitterstruktur in eine niedersymmetrische Phase bei 110(3)K nach. In dieser Kristallstruktur werden bei tiefen Temperaturen zwei nichtäquivalente Lagen mit nichtachsialsymmetrischen Feldgradienten für die auf Zirkonplätzen gelegenen Sondenkerne bestimmt. Dieser Befund ist mit dem über Neutronenbeugung bekannten Kristallsystem nicht verträglich. Vielmehr müssen zumindest kleine Auslenkungen der Gitteratome senkrecht zur rhomboedrischen Hauptverzerrungsrichtung gefordert werden. Auch in HfV_2 werden in der Tieftemperaturphase zwei nichtäquivalente Sondenkernlagen in nichtachsialsymmetrischer Umgebung aufgelöst. Rein tetragonale Verzerrungen, die von Kozhanov et al. [KozR79] gefunden wurden, reichen für die Zuordnung der Lagen nicht aus. Dem $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ vergleichbare, zur Hauptverzerrungsachse senkrechte Auslenkungen müssen eingeführt werden. Diese führen zu der orthorhombischen Raumgruppe (Imm2), die von Lawson et al. bestimmt wurde [LawZ71].

Bei der Neutronenaktivierung wurde für einen Teil der Sondenkerne eine strahlengeschädigte Umgebung geschaffen. In den wasserstofffreien Verbindungen stellt die thermische Aktivierung die gitterspezifische Umgebung wieder her. Es bildet sich jedoch unterhalb von 250°C eine metastabile Konfiguration aus, die in ihren Feldgradientenparametern den Werten für die Umgebung regulärer Sondenkerne in der Tieftemperaturphase gleichkommt. Ein einfaches Modell kann die hohe Stabilität verzerrter Gitterumgebung erklären. Es besagt, daß eine latente Bereitschaft für Auslenkungen aus regulären Gitterlagen dann in einer Kristallstruktur vorliegt, wenn damit eine sehr hohe elektronische Zustandsdichte an der Fermikante reduziert werden kann. Die generell vorgefundene Tendenz zu einer Auslenkung aus

hochsymmetrischen Lagen stützt die Vorstellung, daß der strukturelle Phasenübergang durch den Jahn-Teller-Effekt ausgelöst wird.

Auf den gitterspezifischen Lagen der kubischen Kristallstruktur wird stets ein residueller Feldgradient anstelle verschwindender Werte gefunden. Der Hauptbeitrag variiert probenabhängig und muß mit schwerflüchtigen Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien verknüpft sein. Jedoch existiert auch ein temperaturabhängiger Anteil, der verbindungsspezifischen Charakter hat. Die Lorentzform der Verteilungsfunktion in den Feldgradientenwerten entspricht nicht-statistisch verteilten Störungen der kubischen Symmetrie. Anisotrope Gitterauslenkungen im Bereich oberhalb des Phasenüberganges können damit indirekt erfaßt sein.

Der Feldgradient in der Tieftemperaturstruktur besitzt bei einer Korrektur um die residuellen Feldgradientenwerte eine Temperaturabhängigkeit, die dem Verhalten von Ordnungsparametern in Phasenübergängen 2. Art gleicht:

$$v_Q(T) - v_{Q,res} = (v_Q(0) - v_{Q,res}) \left((T_0 - T) / T_0 \right)^{\beta^*}$$

Die ermittelten Werte für β^* (0.25-0.30) können nicht mit dem Wert des kritischen Exponenten verknüpft werden, der nach dem Landau-Modell bei einer langreichweitigen, isotropen Wechselwirkung als Auslöser des Phasenübergangs erwartet wird. Legt man eine Proportionalität des Feldgradientenwertes mit dem Ordnungsparameter zugrunde, eine Annahme, die von Punktgitterrechnungen unterstützt wird, so kann der Wert von β^* näherungsweise durch eine Wechselwirkung nach Art eines dreidimensionalen Ising-Modells verstanden werden.

In allen Hydriden konnte im Gegensatz zu den wasserstofffreien Verbindungen die Existenz zeitlich variierender Feldgradienten nachgewiesen werden. In der Mehrzahl der Hydride konnten Relaxationskonstanten über einen großen Temperaturbereich mit zwei Grenzwerten festgelegt werden. Die Temperaturabhängigkeit wurde nach einer Arrheniusbeziehung untersucht. Unter Berücksichtigung der mehrfachen Näherungsschritte können die gefundenen Aktivierungsenergien, die bei $E_a = 100 \text{ meV}$ liegen, den generell um 50% höheren Zahlenwerten zugeordnet werden, die für die Wasserstoffbewegung in diesen Hydriden aus Kernspin-Echo-Messungen bestimmt wurden. Für $\text{HfV}_2\text{D}_{0.4}$ liegt die Sprungkonstante um etwa einen Faktor 2 niedriger als im vergleichbaren Hydrid. In den niederen Hydriden, die eine konsistente Quantifizierung der Relaxations-

phänomene erlauben, liegen die Maxima der Relaxationsparameter bei den Temperaturen, für die sich die Verzerrung der Gitterstruktur in erhöhten Feldgradientenwerten offenbart. Die Anordnung des Wasserstoffes wird bei steigenden Temperaturen infolge seiner wachsenden Beweglichkeit aufgehoben, und damit kann sich die kubische Struktur stabilisieren. Diese Übergangstemperatur liegt in HfV_2H_1 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ bei 230K.

In $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ wurde ein elektrischer Feldgradient bestimmt, der sich äquivalent zu dem in der wasserstofffreien Substanz gefundenen verhält. Ein zweiter Anteil zeigt bis etwa 270K das Verhalten, wie es für eine wasserstoffreiche Verbindung erwartet wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Feldgradient aber wieder Werte an, die weit von einer kubischen Lagesymmetrie entfernt liegen. Dies steht im Gegensatz zu der über Röntgenbeugung bestimmten Kristallstruktur, die für eine einheitliche, kubische Hydridphase spricht. Der Zweiphasenbereich erscheint für die mikroskopische Umgebung der Sondenkerne jedoch wie eingefroren. In $\text{HfV}_2\text{H}_{0.4}/\text{D}_{0.4}$ konnte das Auftreten einer differenzierten Umgebung der Sondenkerne, speziell eines wasserstofffreien Bereiches nicht nachgewiesen werden. Eine Stufe in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten oberhalb 100-120K kann als ein Hinweis für einen nicht aufgelösten wasserstofffreien Anteil gewertet werden, jedoch kann sie auch als eine erneute strukturelle Phasenumwandlung verstanden werden. In HfV_2H_1 und $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2\text{H}_{1.3}$ können keine Anzeichen für eine Phasensegregation festgestellt werden.

Sondenkerne, die nach der Neutronenaktivierung in strahlengeschädigter Umgebung vorliegen, treten in den Hydriden zu einem geringeren Anteil als in den wasserstofffreien Substanzen auf. Die verbleibenden bestrahlungsinduzierten Lagen werden durch das eingelagerte Gas mit zunehmender Konzentration gegen thermisches Ausheilen stabilisiert. Gleichzeitig nimmt die Variation in den entstandenen Umgebungstypen stark ab. Die Ergebnisse legen somit das Bild nahe, daß Wasserstoff mehrere Leerstellen in der Nähe des Sondenkernes dekoriert. In dem Hydrid mit höchster Wasserstoffbeladung (HfV_2H_4) wird zwischen 314K und 304K der Übergang von der kubischen Kristallstruktur in eine niedersymmetrische Phase, die sich bei Raumtemperatur in der Röntgenbeugung als tetragonal verzerrte Struktur zeigt, zweifach offenkundig: Ein stetiges Ansteigen der Feldgradientenwerte für den gitterspezifischen Anteil setzt ein, gleichzeitig erhöht sich drastisch der Wert des Asymmetrieparameters für den elektrischen Feldgradienten an den bestrahlungsinduzierten Lagen.

Die Messung elektrischer Feldgradienten an ^{181}Ta zeichnet sich in den C15-Verbindungen HfV_2H_x und ZrV_2H_x darin als Meßmethode aus, daß die Störung der hochsymmetrischen Umgebung von Hf- und Zr-Lagen sensitiv erfaßt und quantifiziert wird. Daher können so verschiedenartige Ursachen einer Symmetrierniedrigung, wie strukturelle Phasenübergänge, bestrahlungsinduzierte Gitterschäden und Einlagerung von Wasserstoff, systematisch verfolgt und mit einander verknüpft werden. Die Beschreibung führt, wie zum Beispiel für die lokale Lagesymmetrie in der Tieftemperaturphase von $\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{V}_2$, über bisher aufgelöste Strukturen hinaus. Zusätzlich bieten die Daten eine Grundlage, um die auslösenden Faktoren für strukturelle Phasenübergänge in dieser Verbindungsklasse zu differenzieren und sie charakteristischen Modellwechselwirkungen zuzuordnen.

ANHANG A DER TERM 4.ORDNUNG IN DER KORRELATIONSFUNKTION UND SEIN VERHALTEN BEI DER DATENREDUKTION

In der Auswertung der zeitdifferentiellen Koinzidenzzählraten, die bei Messungen der gestörten γ - γ Winkelkorrelationen an ^{181}Ta in polykristallinen Proben aufgezeichnet werden, findet nur die reduzierte Korrelationsfunktion Verwendung, die auf den Term 4. Ordnung verzichtet.

$$W_{\text{exakt}}(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) + A_{44} G_{44}(t) P_4(\cos\theta) \implies$$

$$W_{\text{red}}(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta)$$

Diese Vereinfachung kann durch eine Untersuchung des Einflusses des Terms 4. Ordnung auf die zentrale Meßgröße, das $R(t)$ -Spektrum, gerechtfertigt werden. Diese Größe wird bei der Datenreduktion in der Weise aus den Koinzidenzzählraten gebildet, daß alle apparativen Faktoren entfallen. Sie wird nur von der Korrelationsfunktion bestimmt.

$$R(t) = 2 \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \quad (\text{siehe F II.5.2})$$

Setzt man die vollständige Korrelationsfunktion ein, ergibt sich :

$$R(t) = \frac{3 A_{22} G_{22}(t) + 5/4 A_{44} G_{44}(t)}{3 + 7/4 A_{44} G_{44}(t)} \quad (\text{F A.1})$$

wegen $P_2(\cos 180^\circ) = P_4(\cos 180^\circ) = 1$ und $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ und $P_4(\cos 90^\circ) = 3/8$.

Die Störfaktoren $G_{22}(t)$ und $G_{44}(t)$ besitzen eine äquivalente Struktur:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{2n} \cos(n\omega_0 t) \quad , \quad G_{44}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{4n} \cos(n\omega_0 t) \quad .$$

Die Fourierkoeffizienten s_{kn} unterscheiden sich zwar entsprechend der Ordnung in k , die Diskrepanz ist jedoch nicht hoch. Zum Beispiel findet man für $n=0$ |FraS65| :

$$s_{20} = 0.20 \quad , \quad s_{21} = 0.37 \quad , \quad s_{22} = 0.29 \quad , \quad s_{23} = 0.14$$

$$s_{40} = 0.11 \quad , \quad s_{41} = 0.24 \quad , \quad s_{42} = 0.29 \quad , \quad s_{43} = 0.36 \quad .$$

Daher ist für allgemeine Werte der Quadrupolfrequenz ν_Q und allgemeine Zeitpunkte die Beziehung $G_{22}(t) \approx G_{44}(t)$ in Größenabschätzungen gültig. Zusätzlich gilt stets: $|G_{kk}(t)| \leq 1$.

Die Anisotropiefaktoren A_{kk} besitzen für ^{181}Ta folgende Werte:
 $A_{22} = -0.295$ und $A_{44} = -0.069$ [Avi71].

Unter diesen Gegebenheiten kann man (F A.1) vereinfachen. Im Nenner kann der Term 4. Ordnung vernachlässigt werden, da $|7/4 A_{44} G_{44}(t)| < 0.13 \ll 3$.

$$\Rightarrow R(t) = A_{22} G_{22}(t) + 5/12 A_{44} G_{44}(t) \quad (\text{F A.2})$$

Damit unterdrückt die Datenreduktion den Einfluß des Terms 4. Ordnung um einen Faktor $f=2.4$. Zusätzlich unterscheidet sich die Größe der Anisotropiefaktoren: $A_{22} \approx 4.2 A_{44}$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow R(t) &= A_{22} G_{22}(t) \left(1 + 5/12 (A_{44}/A_{22}) (G_{44}(t)/G_{22}(t)) \right) \\ &= A_{22} G_{22}(t) \left(1 + 0.1 G_{44}(t)/G_{22}(t) \right) \end{aligned} \quad (\text{F A.3})$$

In einem abschließenden Schritt muß die Reduktion der experimentellen Anisotropiefaktoren aufgrund der endlichen Raumwinkel berücksichtigt werden, in denen der Nachweis der γ -Quanten vorgenommen wird.

$$A_{22} \rightarrow A_{22,\text{eff}} = Q_{22} A_{22}, \quad A_{44} \rightarrow A_{44,\text{eff}} = Q_{44} A_{44}.$$

Nach Frauenfelder et al. [Fra65] können die Korrekturfaktoren in guter Näherung wie folgt erfaßt werden:

$$Q_{22} = Q_2 Q_2 \quad \text{und} \quad Q_2 = 1/2 \cos \alpha (1 + \cos \alpha)$$

$$Q_{44} = Q_4 Q_4 \quad \text{und} \quad Q_4 = 1/8 \cos \alpha (1 + \cos \alpha) (7 \cos^2 \alpha - 3)$$

mit $\alpha = \arctan(r/d)$ r : Radius der Nachweiskristalle, d : Abstand zur Probe.

Stets findet man $Q_{44} < Q_{22}$.

$$\Rightarrow R(t) = A_{22,\text{eff}} G_{22}(t) \left(1 + 0.1 (Q_{44}/Q_{22}) (G_{44}(t)/G_{22}(t)) \right) \quad (\text{F A.4})$$

Als Beispiel diene eine Geometrie, die in der Regel bei dem Aufbau mit NaI-Kristallen Verwendung fand: $r=2.5\text{cm}$ und $d=5\text{cm}$. Man errechnet $Q_{22}=0.72$ und $Q_{44}=0.30$. Damit trägt der Term 4. Ordnung nur mit einer Stärke von wenigen Prozent bei.

ANHANG B VERÄNDERUNGEN DER WERTE DES ASYMMETRIEPARAMETERS DURCH
VERBREITERUNGEN DES ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTEN

Der Tensor des elektrischen Feldgradienten besitzt in einem ausgezeichneten Koordinatensystem, dem Hauptachsensystem, nur diagonale Terme. Die Richtung seiner Achsen liegen in einer festen Beziehung zu den Koordinatenachsen, die in einkristallinen Bereichen durch die Kristallstruktur definiert sind. In hochsymmetrischen Fällen stimmen beide Koordinatensysteme überein. In Pulverproben liegt eine Vielzahl einkristalliner Bereiche vor, die sich statistisch in Bezug auf das Laborsystem verteilen, welches durch die Nachweisapparatur gegeben ist. Daher sind in polykristallinem Material die Richtungen des Hauptachsensystems nicht zugänglich. Für den Ort jedes Sondenkernes kann ein stets neues Koordinatensystem gewählt werden; die Wahl der Achsen orientiert sich an der Länge der Hauptachsen des Tensors :

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (\text{F B.1, siehe F II.2.3}).$$

Da zusätzlich die Spur des Tensors keine Auswirkung auf das Experiment besitzt, wird sie in der Beschreibung der Meßdaten gleich Null gesetzt.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{F B.2})$$

Die Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten wird durch zwei Meßgrößen erfaßt:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= (3\pi/10) \nu_Q \sim V_{zz} \quad (\text{Kap.V.5.3a}) \\ \eta &= (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \end{aligned} \quad (\text{F B.3})$$

Die Längen der Hauptachsen berechnen sich daher wie folgt:

$$\begin{aligned} V_{zz} \quad (10^{17} \text{V/cm}^2) &= 0.017 \omega_0 \quad (\text{MHz}) \\ V_{xx} &= 1/2 V_{zz} (\eta - 1), \quad V_{yy} = -1/2 V_{zz} (\eta + 1) \end{aligned} \quad (\text{F B.3a})$$

Der Feldgradiententensor an symmetrisch äquivalenten Lagen der Sondenkerne variiert in Realkristallen, da die Umgebungen der einzelnen Lagen Abweichungen vom idealen Gitteraufbau erfahren. Besitzen diese Gitterstörungen eine räumlich statistische Verteilung, ist die Variation der Hauptachsenwerte gaußförmig.

$$P(V_{ii}) = (\sqrt{2\pi} \Delta V_{ii})^{-1} \exp(- (V_{ii}^o - V_{ii})^2 / 2 \Delta V_{ii}^2) \quad (\text{F B.4})$$

Die mittleren Werte der Hauptachsen entsprechen dem elektrischen Feldgradienten im Idealkristall: V_{xx}^o , V_{yy}^o , V_{zz}^o . Sie definieren den Asymmetrieparameter, der aus der Lagesymmetrie des Sondenkernes erwartet wird.

$$\eta^o = (V_{xx}^o - V_{yy}^o) / V_{zz}^o$$

Die Parametrisierung der aufgezeichneten $R(t)$ -Spektren erfolgt jedoch nur durch ein Verfahren, das die Verteilung in der Länge der größten Hauptachse berücksichtigt:

$$V_{ZZ}^{\circ} \rightarrow \omega_0 \quad \text{und} \quad \Delta V_{ZZ}^{\circ} \rightarrow \Delta \omega_0$$

Damit wird aber implizit eine korrelierte Änderung der Feldgradienten entlang der kleineren Hauptachsen zugrunde gelegt.

$$dV_{xx} = 1/2 (\eta^{\circ} - 1) dV_{zz}, \quad dV_{yy} = -1/2 (\eta^{\circ} + 1) dV_{zz}$$

Der statistische Ursprung der Verbreiterung erfordert jedoch unkorrelierte Schwankungen. Forker [Fork72] zeigte als erster auf, daß derartige Verteilungen bei der Parametrisierung der Meßdaten dazu führen, daß der extrahierte Wert des Asymmetrieparameters η vom zentralen Wert η° abweicht, der die mittlere Konfiguration charakterisiert. Den Ursprung dieses systematischen Fehlers überblickt man am einfachsten bei einer im Mittel achsialsymmetrischen Umgebung. Dann sind V_{xx}° und V_{yy}° gleich. Unkorrelierte Schwankungen werden bei gleicher Wahrscheinlichkeit Hauptachsenwerte ergeben, für die $V_{xx} > V_{yy}$ beziehungsweise $V_{yy} > V_{xx}$ sind. Diesen kann man formal eine Verteilung in η zuordnen, die um den Mittelwert $\eta^{\circ} = 0$ positive und negative Werte besitzt. Da jedoch die Achsenrichtungen nur über die Länge der Hauptachsen festgelegt werden, werden nach (F B.1) die beiden Fälle nicht unterschieden. Das Experiment erfaßt nur den Betrag von η (F B.3). Der Mittelwert über die Betragsgrößen ist stets eine positive Zahl, die umso stärker von η° abweicht, je höher die Verteilungsbreite ist.

Derartige systematischen Abweichungen zwischen η , das aus der Parametrisierung der $R(t)$ -Spektren ermittelt wird, und η° , das mit der idealen Lagesymmetrie verknüpft ist, müssen möglichst nahe dem Meß- und Auswertevorgang quantifiziert werden. Dies bildet eine Grundlage dafür, daß in der vorliegenden Arbeit die Lagesymmetrie der Sondenkerne anhand von Feldgradientenmessungen diskutiert werden kann.

In [Fork72] findet man eine graphische Darstellung der Abhängigkeit η (η° , V_{zz}/V_{zz}°). Sie ist mit der Zielsetzung ermittelt, möglichst allgemeingültige, vom Experiment unabhängige Ergebnisse für einen Sondenkern mit Kernspin $I=5/2$ zu gewinnen. Aus vorgegebenen η° und ω_0 werden die

Mittelwerte für die Hauptachsenlängen bestimmt. Die Verteilungsbreiten ΔV_{xx} und ΔV_{yy} werden gleich groß gesetzt und mit einem Wert gewählt, daß sich die gewünschte Breite ΔV_{zz} gemäß dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz nach (F B.2) ergibt: $\Delta V_{zz}^2 = \Delta V_{xx}^2 + \Delta V_{yy}^2$.

Mit der Kenntnis der Verteilungsfunktionen kann das Spektrum für die ideale, unverbreiterte Konfiguration numerisch gefaltet werden. Dieses neue Spektrum, das die verbreiterten Feldgradienten beschreibt, wird abschließend mit einem Auswertprogramm für gemessene $R(t)$ -Spektren parametrisiert.

Die Parametrisierung aufgrund dieser glatten Kurve, die numerisch bestimmt wurde, vernachlässigt jedoch einige Effekte, die in den experimentellen Daten auftreten. Folgende Punkte wurden bisher noch nicht berücksichtigt und sollen nun in die Untersuchung einbezogen werden:

- Die Koinzidenzzählraten nehmen als Funktion der Zeit t , die zwischen dem Auftreten der beiden korrelierten γ -Quanten verstreicht, deutlich ab, da das Zwischenniveau zerfällt. Das zu parametrisierende $R(t)$ -Spektrum besitzt daher Meßpunkte, deren statistische Wichtung deutlich mit t abnimmt.
- Der Zerfall des Zwischenniveaus bewirkt, daß in der Praxis eine obere Grenze (t_{lim}) für die Messung von $R(t)$ -Werten existiert. Je nach der Stärke der Grundfrequenz ω_0 beschreibt das $R(t)$ -Spektrum unterschiedlich viele Schwingungsperioden. Damit wird die Charakteristik der Anpassung auch von der Grundfrequenz abhängen.
- Das endliche Zeitaufhebungsvermögen der Nachweisapparatur unterdrückt verstärkt die Einflüsse von hohen Frequenztermen.

Deswegen wird ein Verfahren verwendet, das die Kurve der $R(t)$ -Daten mit Fehlerbalken für jeden Punkt ermittelt. Gleich der Methode von Forker werden zuerst aus n° und ω_0 die Verteilungsfunktionen für die Hauptachsenwerte bestimmt. Mit diesen Werten werden nun Koinzidenzzählraten simuliert, die den Rohdaten einer Messung gleichen. Dies geschieht durch Würfeln:

Werte für V_{xx} und V_{yy} werden von einem Zufallsgenerator gemäß den Verteilungsfunktionen erzeugt. V_{zz} wird über die Normierung (F B.2) berechnet. Die Koordinatenachsen werden nach der Ungleichung (F B.1) neu festgelegt. Diese Hauptachsenwerte definierten ein Wertepaar (n, ω_0) . Für äquidistante Zeitpunkte ($t_m = m dt$) werden mit diesem Algorithmus jeweils $4n$ Wertepaare erzeugt, wobei n dem Abklingen der Koinzidenzzählraten gerecht wird:

$$n = N_0 \exp(-t_m/\tau_n).$$

Mit diesen statistisch erzeugten Feldgradientenparametern können 4 Rohdatenspektren gemäß (F II.5.1) punktweise dargestellt werden, indem man die Korrelationsfunktion $W(\theta, t)$ nach (F II.3.2,3.3) berechnet und zusätzlich den Dämpfungsfaktor aus der Zeitauflösungsbreite t_0 (Kap V.5.3b) einbezieht. Diese simulierten Rohdaten können in allen Auswerteschritten wie Meßdaten behandelt werden, sie werden also völlig äquivalent reduziert und parametrisiert.

Für die Betrachtung der Feldgradientenparameter, die in den Tieftemperaturstrukturen der wasserstofffreien Verbindungen $Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ und HfV_2 gefunden wurden, wurde die Abhängigkeit $\eta(\eta^\circ, \Delta\omega_0/\omega_0)$ für zwei Grenzfälle in der Grundfrequenz bestimmt: a) $\omega_0 = 150\text{MHz}$ (siehe Abb. B1) und b) $\omega_0 = 500\text{MHz}$ (siehe Abb. B2) bestimmt. Feste Größen waren stets: $\tau_n = 15.3\text{nsec}$, $t_0 = 2.5\text{nsec}$, $t_{lim} = 80\text{nsec}$, $dt = 0.2\text{nsec}$, $N_0 = 30000$.

Die systematischen Abweichungen zwischen η und η° folgen der Tendenz, die bereits in dem Modell von Forker ersichtlich war:

Für niedrige η° (≤ 0.4) wächst η mit wachsender Frequenzverbreiterung deutlich an, für hohe η° (≥ 0.7) fällt η ab. Die absoluten Abweichungen liegen bei dem neu entwickelten Untersuchungsverfahren etwas niedriger:

z.B. $\eta^\circ = 0$ und $\Delta\omega_0/\omega_0 = 30\%$ Forker: $\eta = 0.33$, neues Modell $\eta = 0.27(3)$.

Als wesentliche Aussage kann bei beiden Modellen festgehalten werden, daß Werte über $\eta = 0.4$, die bei Frequenzverbreiterungen unter $\Delta\omega_0/\omega_0 = 30\%$ gefunden werden, sich nicht mit einer Lagesymmetrie vereinbaren lassen, die einen achsialsymmetrischen Feldgradienten fordert.

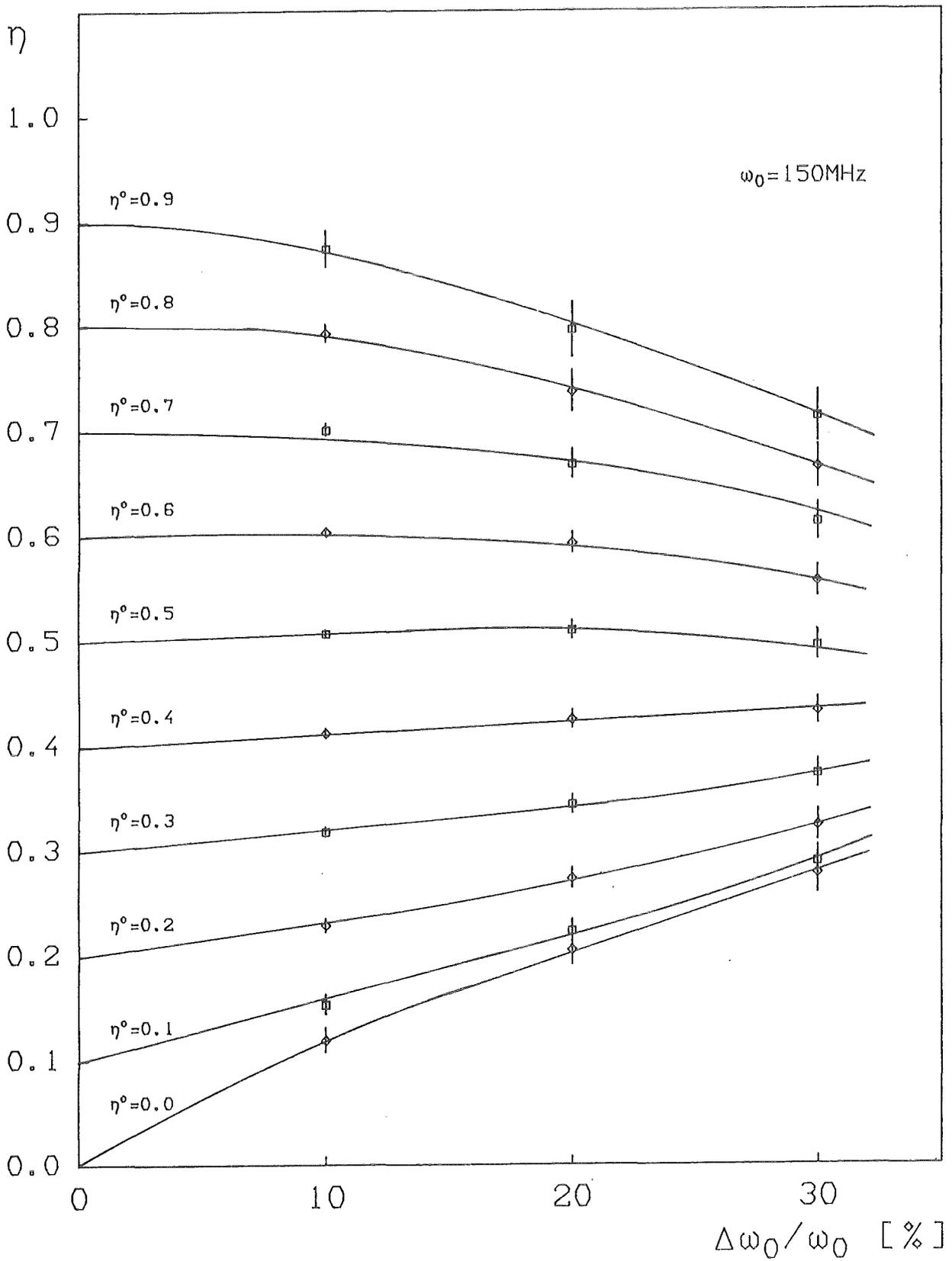


Abb. B1 Die Abweichung des Asymmetrieparameters η , gewonnen aus dem Parametrisierungsverfahren der Meßdaten, vom Asymmetrieparameter η° für die mittlere Sonden- kernumgebung in Abhängigkeit der Feldgradientenverbreiterung $\Delta\omega_0/\omega_0$ bei $\omega_0=150\text{MHz}$

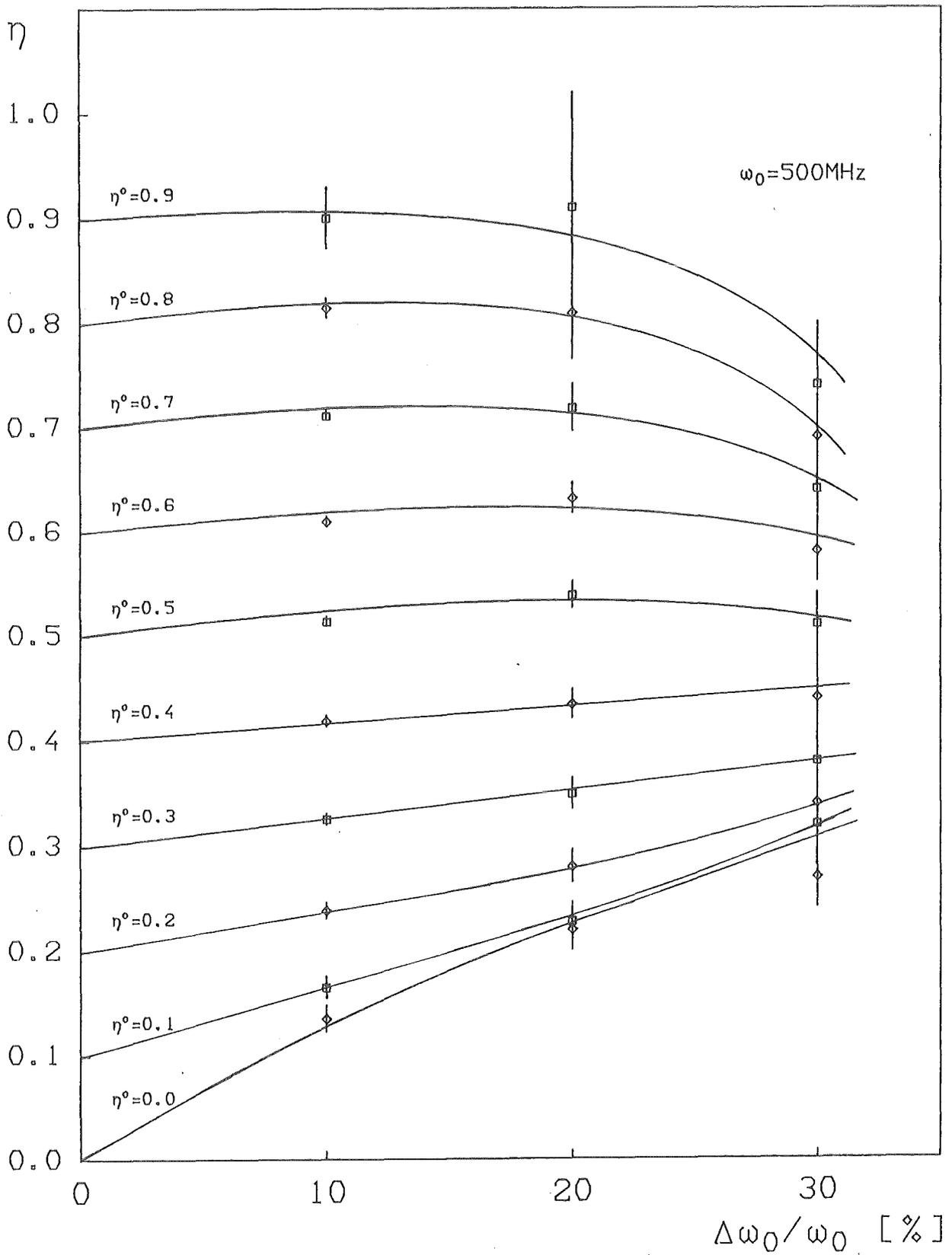


Abb. B2 Die Abweichung des Asymmetrieparameters η , gewonnen aus dem Parametrisierungsverfahren der Meßdaten, vom Asymmetrieparameter η° für die mittlere Sondenkernumgebung in Abhängigkeit der Feldgradientenverbreiterung $\Delta\omega_0/\omega_0$ bei $\omega_0=500\text{MHz}$

ANHANG C DATEN ZUR AKTIVIERUNG UND TEMPERATURBEHANDLUNG
DES UNTERSUCHUNGSGUTS

Tabelle C1

Bestrahlungsdaten der verwendeten Proben

| Probe | Masse [mg] | Bestrahlungsdauer [min] | Fluß [10^{13} thn /sec cm ²] | Dosis [10^{16} thn /cm ²] | ¹⁸¹ Hf/Hf [ppm] | ⁵² V/V [ppm] |
|---|------------|-------------------------|---|--|----------------------------|-------------------------|
| HfV ₂ (INFP) | 80. | 12. | 0.8 | 0.58 | 0.03 | 0.03 |
| HfV ₂ (LIH) | 100. | 12. | 0.8 | 0.58 | 0.03 | 0.03 |
| HfV ₂ (LIH+INFP) | 350. | 7. | 0.8 | 0.34 | 0.015 | 0.015 |
| HfV ₂ H _{0.4} | 210. | 7. | 0.8 | 0.34 | 0.015 | 0.015 |
| HfV ₂ D _{0.4} | 220. | 2. | 8.0 | 0.96 | 0.04 | 0.05 |
| HfV ₂ H _{1.} | 190. | 12. | 1.0 | 0.72 | 0.03 | 0.03 |
| HfV ₂ H _{4.} | 320. | 6. | 0.8 | 0.29 | 0.015 | 0.015 |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ | 530. | 240. | 0.8 | 12. | 0.5 | 0.6 |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ H _{0.4} | 540. | 180. | 0.8 | 8. | 0.4 | 0.4 |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ D _{0.4} | 530. | 30. | 8.0 | 14 | 0.6 | 0.7 |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ H _{1.3} | 600. | 180. | 0.8 | 8. | 0.4 | 0.4 |

Tabelle C2

Temperdaten der verwendeten Proben

| Probe | Temperatur (Dauer) der Temperphase |
|---|---|
| HfV ₂ (INFP) | 600°C (2h) |
| HfV ₂ (LIH) | 550°C (2h) |
| HfV ₂ (LIH+INFP) | 260°C (2h), 350°C (1.5h), 400°C (2h), 450°C (2h), 500°C (2h), 600°C (2h) |
| HfV ₂ H _{0.4} | 450°C (1.5h) |
| HfV ₂ D _{0.4} | 450°C (2h) |
| HfV ₂ H _{1.} | 450°C (2h) |
| HfV ₂ H _{4.} | 300°C (2h), 450°C (2h) |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ | 500°C (1.5h) |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ H _{0.4} | 450°C (1.5h), 575°C (2h) |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ D _{0.4} | 575°C (2h) |
| Zr _{0.99} Hf _{0.01} V ₂ H _{1.3} | 450°C (2h) |

ANHANG D PARAMETER DER ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTEN
AUS DEN TEMPERATURABHÄNGIGEN MESSREIHEN

Die Fehler der Meßgrößen sind in Klammern angegeben. Sie sind als Abweichungen für die letzten gültigen Ziffern zu lesen (Beispiel: $T[K]$ 32.5(30) entspricht $T=(32.5 \pm 3.0)K$). Bei der Parametrisierung festgehaltene Werte sind durch (-) gekennzeichnet. Ausnahme: $T[K]$ 77(-) steht für eine Messung in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. Die für die Parameter verwendeten Symbole sind in Kap.IV im Detail erläutert. Fehlt eine explizite Erwähnung wurde eine Gaußform für die Frequenzverbreiterung verwendet. Daten, die in Überschriften angegeben werden, bleiben auch in den folgenden Tabellen des gleichen Untersuchungsguts, das sind Tabellen mit gleichen Ziffern, bei Nichterwähnung gültig.

Tabelle Dia

HfV₂ (Schwebeschmelze)
Tiefemperaturbereich beschrieben mit zwei Lagen: $f_{g1}:f_{g2}=75:25$
(Apparative Zeitauflösung: $t_0=2.5ns@c$)

| T [K] | ν_0 [MHz] | 1. Lage $\Delta\omega_0$ [MHz] | η | 2. Lage ($\eta=1.$) | | f_0 [%] | $A_{22,eff}$ |
|----------|------------------|--------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| | | | | ν_0 [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | | |
| 9.5(1) | 291(7) | 48(2) | 0.46(2) | 130(90) | 140(60) | 19 | -.156 |
| 30.2(5) | 275(4) | 45(2) | 0.47(2) | 144(12) | 95(20) | 19 | -.155 |
| 49.6(5) | 272(4) | 47(2) | 0.47(1) | 120(14) | 95(20) | 18 | -.160 |
| 77 (-) | 248(2) | 35(2) | 0.41(1) | 147(6) | 60(10) | 3 | -.155 |
| 82.8(5) | 226(2) | 34(2) | 0.45(1) | 103(4) | 55(5) | 17 | -.152 |
| 90.2(5) | 213(2) | 35(2) | 0.44(1) | 84(5) | 55(10) | 12 | -.155 |
| 93.2(5) | 206(1) | 37(2) | 0.44(1) | 64(3) | 45(5) | 11 | -.153 |
| 98.8(5) | 194(2) | 35(2) | 0.46(1) | 72(6) | 55(10) | 12 | -.151 |
| 110.0(5) | 155(5) | 33(3) | 0.52(5) | 43(8) | 36(10) | 11 | -.151 |
| 115.0(5) | 111(1) | 40(1) | 0.44(-) | 65(60) | 60(40) | 15 | -.147 |

Tabelle Dib

HfV₂ (Schwebeschmelze)
Tiefemperaturbereich beschrieben mit zwei Lagen: $f_{g1}:f_{g2}=50:50$

| T [K] | ν_0 [MHz] | 1. Lage $\Delta\omega_0$ [MHz] | η | 2. Lage ($\eta=1.$) | | f_0 [%] | $A_{22,eff}$ |
|----------|------------------|--------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| | | | | ν_0 [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | | |
| 9.5(1) | 306(7) | 40(3) | 0.40(3) | 205(15) | 80(20) | 19 | -.157 |
| 30.2(5) | 286(5) | 40(2) | 0.42(2) | 190(8) | 70(10) | 19 | -.158 |
| 49.6(5) | 283(5) | 41(2) | 0.43(2) | 183(6) | 80(10) | 19 | -.157 |
| 77 (-) | 253(2) | 30(2) | 0.40(4) | 170(5) | 60(5) | 3 | -.150 |
| 82.8(5) | 234(4) | 29(2) | 0.41(1) | 145(4) | 55(5) | 19 | -.147 |
| 90.2(5) | 225(4) | 31(2) | 0.40(1) | 130(5) | 58(5) | 14 | -.151 |
| 93.2(5) | 216(2) | 31(2) | 0.40(1) | 110(10) | 60(5) | 12 | -.150 |
| 98.8(5) | 204(4) | 31(2) | 0.42(2) | 115(10) | 60(5) | 13 | -.149 |
| 110.0(5) | 169(5) | 30(2) | 0.48(2) | 82(10) | 50(5) | 11 | -.151 |
| 115.0(5) | 104(10) | 40(8) | 0.44(-) | 80(10) | 60(40) | 15 | -.148 |

Tabelle D1c

HfV₂ (Schwebeschmelze)
Tieftemperaturbereich beschrieben mit zwei Lagen: f_{g1}:f_{g2}=25:75

| T [K] | ν _g [MHz] | 1. Lage | | 2. Lage (η=1.) | | f _o [%] | Λ _{22,err} |
|----------|-------------------------|--------------------------|---------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | Δω _o [MHz] | η | ν _g [MHz] | Δω _o [MHz] | | |
| 9.5(1) | 318(6) | 18(6) | 0.2 (1) | 228(4) | 55(5) | 29 | -.128 |
| 30.2(5) | 301(5) | 24(3) | 0.27(5) | 211(2) | 60(5) | 26 | -.139 |
| 49.6(5) | 301(5) | 27(2) | 0.27(4) | 206(2) | 65(2) | 24 | -.144 |
| 77 (-) | 266(2) | 13(2) | 0.20(5) | 188(2) | 60(2) | 3 | -.151 |
| 82.8(5) | 245(2) | 17(2) | 0.29(2) | 162(1) | 54(3) | 20 | -.142 |
| 90.2(5) | 237(2) | 20(2) | 0.27(3) | 150(3) | 55(5) | 15 | -.147 |
| 98.8(5) | 217(4) | 24(2) | 0.30(2) | 137(5) | 57(2) | 13 | -.149 |
| 115.0(5) | 110(10) | 20(15) | 0.44(-) | 80(10) | 50(40) | 14 | -.146 |

Tabelle D1d

HfV₂ (Schwebeschmelze)
Hochtemperaturbereich - η=0, Lorentzförmige Frequenzverbreiterung Δω_o

| T[K] | ν _g [MHz] | Δω _o [MHz] | f _o [%] | Λ _{22,err} |
|----------|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|
| 120.0(5) | 68(2) | 20(3) | 16 | -.157 |
| 140.2(2) | 47(2) | 16(2) | 16 | -.159 |
| 220.7(5) | 31(2) | 15(1) | 13 | -.183 |
| 259.7(5) | 22(1) | 14(1) | 14 | -.180 |
| 297 (2) | 16(1) | 11(2) | 16 | -.153 |
| 297 (2) | 17(1) | 13(2) | 15 | -.200 |
| 338 (2) | 15(1) | 10(1) | 17 | -.151 |

Tabelle D2a

HfV₂ (Rinnenschmelze)
Tieftemperaturbereich - Anpassung mit zwei Lagen f_{g1}:f_{g2}=50:50 (η₁=0.4, η₂=1.)
(Apparative Zellauflösung: t_o=2.5nsec)

| T[K] | ν _{g1} [MHz] | Δω _{o,1} [MHz] | ν _{g2} [MHz] | Δω _{o,2} [MHz] | f _o [%] | Λ _{22,err} |
|---------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
| 6.2(3) | 281(5) | 43(5) | 180(10) | 85(10) | 12 | -.144 |
| 34.2(5) | 270(6) | 40(5) | 190(10) | 70(10) | 22 | -.140 |
| 50.8(5) | 260(20) | 45(10) | 170(20) | 65(20) | 19 | -.153 |
| 72 (1) | 235(5) | 35(5) | 150(5) | 65(10) | 17 | -.146 |
| 85.5(5) | 215(5) | 35(5) | 130(5) | 65(10) | 13 | -.147 |
| 90.0(5) | 210(5) | 35(5) | 105(8) | 65(5) | 16 | -.150 |
| 98.0(5) | 166(4) | 35(-) | 84(4) | 65(-) | 8 | -.145 |

Tabelle D2b

HfV₂ (Rinnenschmelze)
Hochtemperaturbereich - $\eta=0$, Lorentzförmige Frequenzverbreiterung $\Delta\omega_0$

| T [K] | ν_G [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | f_0 [%] | $\Lambda_{22, err}$ |
|------------|---------------|------------------------|-----------|---------------------|
| 110.5(5) | 93(1) | 17(4) | 15 | -.148 |
| 140.0(5) ; | 62(1) | 15(2) | 13 | -.146 |
| 140.0(5) ; | 63(1) | 16(2) | 12 | -.148 |
| 170.0(5) | 57(1) | 15(4) | 16 | -.150 |
| 221.0(5) | 44(1) | 15(3) | 17 | -.150 |
| 295 (2) | 34(3) | 15(3) | 15 | -.126 |

Tabelle D3

HfV₂ (Rinnenschmelze und Schwebeschmelze)
Meßreihe bei Raumtemperatur als Funktion des vorherigen Temperns
(Apparative Zeitauflösung: $t_0=0.6nsec$)

| T _{temp} [°C] | Dauer [h] | f_0 [%] | f_g [%] | ν_G [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | $f_{e(1,2)}$ [%] | ν_G [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | η | $\Lambda_{22, err}$ |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------------|----------------|---------------------|
| - (-) | - | 15(3) | 19(3) | 47(7) | 15(4) | 13(5) 53(5) | 350(30) 420(100) | 70(5) 300(50) | 0.30(20) -- | -.249 |
| 260(30) | 2. | 20(1) | 45(3) | 47(3) | 15(4) | 35(4) | 320(20) | 70(5) | 0.36(4) | -.207 |
| 350(30) | 1.5 | 20(1) | 64(3) | 38(1) | 15(2) | 16(3) | 320(20) | 60(10) | 0.42(5) | -.215 |
| 400(30) | 2. | 18(2) | 69(3) | 36(2) | 17(2) | 13(1) | 350(20) | 55(8) | 0.40(4) | -.239 |
| 450(30) | 2. | 18(2) | 74(2) | 36(1) | 17(2) | 8(1) | 360(20) | 50(5) | 0.37(4) | -.235 |
| 500(30) | 2. | 20(1) | 72(2) | 36(1) | 15(3) | 8(2) | 350(30) | 60(10) | 0.38(10) | -.236 |
| 600(30) | 2. | 20(1) | 72(2) | 37(1) | 16(1) | 9(2) | 370(30) | 50(10) | 0.35(5) | -.245 |

Tabelle D4a

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ (Schwebeschmelze)
 Tieftemperaturbereich beschrieben mit zwei Lagen: $f_{g1}:f_{g2}=25:75$
 (Apparative Zeitauflösung: $t_0=2.5nsec$)

| T [K] | ν_a [MHz] | 1. Lage | | 2. Lage ($\eta=1.$) | | f_o [%] | $\Lambda_{22,err}$ |
|----------|------------------|---------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|--------------|--------------------|
| | | $\Delta\omega_o$ [MHz] | η | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_o$ [MHz] | | |
| 6.8(2) | 198(5) | 16(4) | 0.8(1) | 143(4) | 52(2) | 17 | -.188 |
| 9.8(2) | 191(3) | 11(3) | 0.7(1) | 143(3) | 60(3) | 12 | -.195 |
| 28 (1) | 180(10) | 23(5) | 0.9(1) | 140(4) | 55(5) | 14 | -.193 |
| 37 (1) | 185(6) | 12(5) | 0.7(1) | 134(3) | 60(3) | 9 | -.195 |
| 48 (1) | 183(2) | 14(3) | 0.75(5) | 133(3) | 57(3) | 11 | -.188 |
| 59 (1) | 179(4) | 20(4) | 0.8(1) | 126(3) | 53(3) | 12 | -.184 |
| 70 (1) | 169(3) | 13(3) | 0.7(1) | 122(2) | 54(3) | 14 | -.183 |
| 77 (-) | 162(3) | 17(3) | 0.65(5) | 118(3) | 50(5) | 2 | -.154 |
| 80.2(5) | 163(3) | 18(5) | 0.7(1) | 110(2) | 50(5) | 10 | -.184 |
| 86.2(7) | 145(3) | 15(5) | 0.8(1) | 105(2) | 50(3) | 10 | -.177 |
| 95.0(5) | 140(5) | 20(5) | 0.7(1) | 100(1) | 45(5) | 12 | -.171 |
| 100.2(5) | 117(10) | 40(15) | 0.9(1) | 94(5) | 43(5) | 12 | -.174 |
| 107.7(5) | 130(15) | 25(8) | 0.8(1) | 57(2) | 34(4) | 11 | -.169 |
| 109.0(7) | 90(10) | 27(3) | 0.8(-) | 35(2) | 33(3) | 6 | -.165 |
| 112.0(5) | 95(5) | 24(7) | 0.9(-) | 30(2) | 25(5) | 4 | -.166 |

Tabelle D4b

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ (Schwebeschmelze)
 Tieftemperaturbereich beschrieben mit zwei Lagen: $f_{g1}:f_{g2}=50:50$

| T [K] | 1. Lage ($\eta=0.8$) | | 2. Lage ($\eta=1.$) | | f_o [%] | $\Lambda_{22,err}$ |
|----------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|--------------------|
| | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_o$ [MHz] | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_o$ [MHz] | | |
| 6.8(3) | 197(3) | 26(3) | 121(2) | 45(5) | 17 | -.186 |
| 9.8(2) | 194(3) | 28(3) | 119(2) | 50(5) | 13 | -.187 |
| 28 (1) | 194(4) | 27(5) | 114(3) | 42(2) | 15 | -.192 |
| 37 (1) | 187(3) | 30(2) | 110(2) | 53(5) | 10 | -.188 |
| 48 (1) | 182(3) | 30(2) | 112(3) | 50(3) | 12 | -.185 |
| 59 (1) | 179(2) | 28(2) | 105(1) | 43(2) | 13 | -.183 |
| 70 (1) | 165(3) | 30(2) | 103(2) | 50(3) | 15 | -.180 |
| 77 (-) | 163(3) | 30(3) | 98(2) | 38(3) | 4 | -.151 |
| 80.2(5) | 158(2) | 30(2) | 90(2) | 43(3) | 11 | -.183 |
| 86.2(7) | 142(4) | 32(2) | 88(3) | 52(3) | 10 | -.176 |
| 95.0(5) | 136(12) | 33(3) | 87(9) | 40(5) | 13 | -.179 |
| 100.2(5) | 135(3) | 30(4) | 72(1) | 30(5) | 13 | -.175 |
| 107.7(5) | 113(10) | 30(4) | 46(4) | 23(5) | 13 | -.170 |
| 109.0(7) | 100(8) | 38(5) | 38(8) | 20(5) | 11 | -.166 |
| 112.0(5) | 68(5) | 30(5) | 34(5) | 15(5) | 13 | -.165 |

Tabelle D4c

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ (Schwebeschmelze)
Tiefemperaturbereich beschrieben mit zwei Logen $f_{g1}:f_{g2}=75:25$

| T [K] | ν_a [MHz] | 1. Loge | | 2. Loge ($\eta=1.$) | | f_o [%] | $A_{22,err}$ |
|----------|------------------|---------------------------|--------|-----------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| | | $\Delta\omega_o$ [MHz] | η | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_o$ [MHz] | | |
| 6.8(2) | 175(5) | 35(5) | 0.9(1) | 95(5) | 35(5) | 17 | -.187 |
| 9.8(2) | 179(8) | 36(5) | 0.9(1) | 85(5) | 37(3) | 13 | -.188 |
| 28 (1) | 177(10) | 36(5) | 0.9(1) | 88(5) | 20(5) | 16 | -.193 |
| 37 (1) | 168(10) | 38(3) | 0.9(2) | 72(5) | 37(5) | 10 | -.189 |
| 48 (1) | 173(5) | 25(5) | 1. (-) | 133(5) | 54(5) | 12 | -.186 |
| 59 (1) | 161(10) | 35(4) | 0.9(2) | 78(2) | 32(3) | 13 | -.183 |
| 70 (1) | 149(4) | 35(4) | 1. (-) | 73(4) | 39(5) | 15 | -.180 |
| 77 (-) | 161(10) | 27(3) | 0.7(1) | 74(3) | 20(5) | 5 | -.154 |
| 80.2(5) | 154(8) | 31(4) | 0.7(1) | 63(2) | 26(4) | 12 | -.186 |
| 86.2(7) | 142(5) | 33(3) | 0.7(1) | 53(6) | 33(3) | 10 | -.177 |
| 95.0(5) | 122(8) | 37(5) | 0.9(2) | 74(20) | 40(20) | 13 | -.178 |
| 100.2(5) | 110(5) | 38(5) | 1.0(1) | 64(3) | 27(3) | 13 | -.175 |
| 107.7(5) | 95(10) | 37(4) | 0.9(2) | 45(10) | 15(15) | 19 | -.170 |
| 109.0(7) | 75(5) | 45(3) | 1. (-) | 45(10) | 10(10) | 15 | -.166 |
| 112.0(5) | 74(10) | 30(5) | 1. (-) | 20(20) | 25(25) | 21 | -.166 |

Tabelle D4d

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2$ (Schwebeschmelze)
Hochtemperaturbereich - $\eta=0$; Lorentzförmige Frequenzverbreiterung $\Delta\omega_o$

| T [K] | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_o$ [MHz] | f_o [%] | $A_{22,err}$ |
|----------|---------------|------------------------|-----------|--------------|
| 114.7(5) | 42(3) | 28(3) | 11 | -.186 |
| 119.5(5) | 40(1) | 17(3) | 12 | -.172 |
| 160.0(5) | 30(2) | 18(2) | 11 | -.175 |
| 200.5(5) | 24(2) | 18(2) | 12 | -.176 |
| 240.3(5) | 22(1) | 14(2) | 12 | -.170 |
| 295 (2) | 22(1) | 14(2) | 13 | -.154 |
| 295 (2) | 20(1) | 15(5) | 11 | -.173 |

Tabelle D5a

HfV₂H₁ (f_g:f_a = 80(5):20)

Anpassung ohne Berücksichtigung des Relaxationsparameters

Tiefemperaturbereich: η=0.6(1), Δω₀ Gaußform - Hochtemperaturbereich η=0, Δω₀ Lorentzform
(Apparative Zeitauflösung: t₀=0.6nsec)

| T[K] | f ₀ [%] | v _{0,g} [MHz] | Δω _{0,g} [MHz] | v _{0,e} [MHz] | Δω _{0,e} [MHz] | η | A _{22,err} |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------|---------------------|
| Tiefemperaturbereich | | | | | | | |
| 8.9(2) | 12 | 221(2) | 60(5) | 1240(80) | 220(50) | 0.33(5) | -.17 |
| 97.5(5) | 13 | 208(2) | 63(2) | 1240(80) | 220(30) | 0.32(10) | -.17 |
| 119.2(5) | 7 | 197(2) | 66(4) | 850(100) | 200(40) | 0.4 (1) | -.18 |
| 149.5(5) | 5 | 179(2) | 74(4) | 900(100) | 200(30) | 0.4 (1) | -.18 |
| 170.5(5) | -1 | 157(3) | 85(4) | 900(100) | 240(70) | 0.4 (1) | -.19 |
| 198. (2) | -7 | 148(2) | 100(5) | 900(50) | 170(30) | 0.4 (1) | -.19 |
| 220.5(5) | -18 | 90(12) | 125(15) | 900(50) | 170(40) | 0.35(8) | -.21 |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | |
| 238.5(5) | -12 | 111(5) | 92(15) | 920(30) | 150(40) | 0.3 (1) | -.24 |
| 258.5(5) | -10 | 80(5) | 76(10) | 960(40) | 170(30) | 0.25(15) | -.22 |
| 267.5(1) | -5 | 81(4) | 60(10) | 880(20) | 120(20) | 0.25(15) | -.21 |
| 294 (1) | -8 | 46(3) | 50(10) | 920(20) | 100(15) | 0.20(5) | -.23 |
| 346 (2) | 4 | 47(3) | 36(5) | 800(30) | 100(20) | 0.30(10) | -.19 |

Tabelle D5b

HfV₂H₁

Glitterspezifischer Anteil mit Berücksichtigung der Relaxation

| T[K] | f ₀ | v _{0,g} | Δω _{0,g} | λ ₂ | f ₀ | v _{0,g} | Δω _{0,g} | λ ₂ |
|-----------------------|----------------|------------------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------------|-------------------|----------------|
| | [%] | [MHz] Unteres Limit | [MHz] | [MHz] | [%] | [MHz] Oberes Limit | [MHz] | [MHz] |
| Tiefemperaturbereich | | | | | | | | |
| 8.9(2) | 13 | 221(2) | 60(3) | -(-) | 13 | 221(2) | 60(3) | -(-) |
| 97.5(5) | 13 | 208(1) | 63(2) | -(-) | 13 | 208(1) | 63(2) | -(-) |
| 119.2(5) | 9 | 197(2) | 60(-) | 2.5(15) | 12 | 197(2) | 50(-) | 6(2) |
| 149.5(5) | 10 | 180(2) | 60(-) | 6(1) | 13 | 181(2) | 50(-) | 12(1) |
| 170.5(5) | 9 | 165(3) | 60(-) | 17(3) | 12 | 166(3) | 50(-) | 28(4) |
| 198 (2) | 9 | 161(2) | 60(-) | 36(4) | 12 | 160(2) | 40(-) | 64(6) |
| 220.5(5) | 5 | 118(3) | 50(-) | 87(14) | 6 | 106(5) | 30(-) | 130(18) |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | | |
| 238.5(5) | 3 | 40(-) | 25(-) | 204(12) | 3 | 20(-) | 12(-) | 233(11) |
| 258.5(5) | 6 | 40(-) | 25(-) | 128(7) | 5 | 20(-) | 12(-) | 158(7) |
| 267.5(15) | 7 | 40(-) | 25(-) | 114(6) | 7 | 20(-) | 12(-) | 144(6) |
| 294 (1) | 8 | 40(-) | 25(-) | 55(4) | 9 | 20(-) | 12(-) | 82(4) |
| 346 (2) | 14 | 40(-) | 25(-) | 28(4) | 15 | 20(-) | 12(-) | 64(4) |

Tabelle D6a

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{1.3}$ ($f_0 : f_1 = 80(5):20$)
 Anpassung ohne Berücksichtigung des Relaxationsparameters
 Tieftemperaturbereich: $\eta=1$, $\Delta\omega_0$ Gaußform - Hochtemperaturbereich: $\eta=0$, $\Delta\omega_0$ Lorentzform
 (Apparative Zeitauflösung: $t_0=0.6nsec$)

| T [K] | f_0 [%] | $\nu_{a,g}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,g}$ [MHz] | $\nu_{a,e}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,e}$ [MHz] | η | $\lambda_{2,err}$ |
|-----------------------|--------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------|-------------------|
| Tieftemperaturbereich | | | | | | | |
| 7.4(2) | 14 | 172(3) | 50(3) | 1130(50) | 140(30) | 0.30(5) | -.17 |
| 33(3) | 11 | 173(2) | 55(5) | 1100(50) | 150(30) | 0.4(1) | -.18 |
| 99.0(7) | 14 | 165(2) | 55(5) | 1000(100) | 200(60) | 0.4(1) | -.18 |
| 109.3(5) | 14 | 163(3) | 55(5) | 1200(50) | 240(40) | 0.33(-) | -.17 |
| 119.7(5) | 14 | 163(3) | 55(3) | 1020(70) | 200(30) | 0.33(-) | -.17 |
| 140.0(5) | 14 | 157(3) | 53(5) | 1100(70) | 250(40) | 0.33(-) | -.17 |
| 160.0(5) | 10 | 148(2) | 58(4) | 830(40) | 110(20) | 0.40(5) | -.18 |
| 180.0(5) | 6 | 137(2) | 65(5) | 870(60) | 150(30) | 0.3(1) | -.18 |
| 200.0(5) | 1 | 129(3) | 74(4) | 860(50) | 130(30) | 0.40(5) | -.18 |
| 219.5(5) | -4 | 117(2) | 79(4) | 860(80) | 160(30) | 0.4(1) | -.18 |
| 230.0(5) | -10 | 102(2) | 85(4) | 850(80) | 160(30) | 0.35(10) | -.19 |
| 234.5(5) | -13 | 89(5) | 95(8) | 820(40) | 140(30) | 0.30(5) | -.20 |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | |
| 250(1) | -9 | 104(4) | 75(10) | 800(20) | 70(10) | 0.40(5) | -.21 |
| 273(1) | -2 | 74(5) | 52(10) | 800(20) | 70(10) | 0.32(5) | -.20 |
| 294(1) | -10 | 46(3) | 55(5) | 750(10) | 80(10) | 0.22(3) | -.24 |
| 326(2) | -1 | 36(11) | 55(10) | 720(10) | 60(10) | 0.25(5) | -.20 |
| 355(2) | 9 | 50(5) | 40(12) | 730(10) | 45(5) | 0.14(5) | -.19 |
| 385(2) | 6 | 40(10) | 40(10) | 680(10) | 50(10) | 0.25(5) | -.19 |

Tabelle D6b

$Zr_{0.99}Hf_{0.01}V_2H_{1.3}$
 Gitterspezifischer Anteil mit Berücksichtigung der Relaxation

| T [K] | f_0 [%] | $\nu_{a,g}$ [MHz] Unteres Limit | $\Delta\omega_{0,g}$ [MHz] | λ_2 [MHz] | f_0 [%] | $\nu_{a,g}$ [MHz] Oberes Limit | $\Delta\omega_{0,g}$ [MHz] | λ_2 [MHz] |
|-----------------------|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Tieftemperaturbereich | | | | | | | | |
| 7.4(2) | 14 | 172(3) | 50(3) | -(-) | 14 | 172(3) | 50(3) | -(-) |
| 33(3) | 11 | 173(2) | 55(5) | -(-) | 11 | 173(2) | 55(5) | -(-) |
| 99.0(7) | 14 | 165(2) | 55(5) | -(-) | 14 | 165(2) | 55(5) | -(-) |
| 109.3(5) | 14 | 163(3) | 55(5) | -(-) | 14 | 163(3) | 55(5) | -(-) |
| 119.7(5) | 14 | 163(3) | 55(3) | -(-) | 14 | 163(3) | 55(3) | -(-) |
| 140.0(5) | 14 | 157(3) | 53(5) | -(-) | 14 | 157(3) | 53(5) | -(-) |
| 160.0(5) | 13 | 151(2) | 50(-) | 7(2) | 13 | 151(2) | 50(-) | 7(2) |
| 180.0(5) | 14 | 143(2) | 50(-) | 13(2) | 14 | 143(2) | 50(-) | 13(2) |
| 200.0(5) | 13 | 138(2) | 50(-) | 23(3) | 13 | 138(2) | 50(-) | 23(3) |
| 219.5(5) | 11 | 132(2) | 50(-) | 35(4) | 13 | 133(2) | 40(-) | 52(6) |
| 230.0(5) | 11 | 120(2) | 40(-) | 68(7) | 12 | 118(2) | 30(-) | 85(8) |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | | |
| 234.5(5) | 5 | 40(-) | 25(-) | 242(14) | 5 | 20(-) | 12(-) | 271(13) |
| 250(1) | 4 | 40(-) | 25(-) | 175(10) | 4 | 20(-) | 12(-) | 203(10) |
| 273(1) | 10 | 40(-) | 25(-) | 89(7) | 9 | 20(-) | 12(-) | 120(6) |
| 294(1) | 7 | 40(-) | 25(-) | 55(4) | 6 | 20(-) | 12(-) | 88(4) |
| 326(2) | 17 | 40(-) | 25(-) | 47(4) | 17 | 20(-) | 12(-) | 79(4) |
| 355(2) | 19 | 40(-) | 25(-) | 37(5) | 19 | 20(-) | 12(-) | 71(4) |

Tabelle D7a

HfV₂H_{0.4}
 Anpassung ohne Berücksichtigung des Relaxationsparameters
 Tieftemperaturbereich: $\eta=0.6(2)$, $\Delta\omega_0$ Gaußform - Hochtemperaturbereich: $\eta=0$, $\Delta\omega_0$ Lorentzform
 (Apparative Zeitauflösung: $t_0=2.5\text{ns}$)

| T [K] | f ₀ [%] | ν_0 [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | $\lambda_{22, \text{err}}$ |
|-----------------------|--------------------|---------------|------------------------|----------------------------|
| Tieftemperaturbereich | | | | |
| 9.1(5) | 19 | 214(2) | 80(2) | -.15 |
| 36.5(5) | 21 | 211(4) | 79(4) | -.15 |
| 100.0(5) | 14 | 155(2) | 80(4) | -.16 |
| 119.5(5) | 7 | 134(4) | 83(5) | -.15 |
| 150.8(5) | 4 | 112(3) | 74(5) | -.15 |
| 177.0(5) | 2 | 94(1) | 77(3) | -.15 |
| 201.0(5) | -5 | 77(3) | 77(5) | -.16 |
| 220.5(5) | -9 | 50(30) | 94(10) | -.15 |
| Hochtemperaturbereich | | | | |
| 269 (5) | 7 | 43(4) | 20(4) | -.14 |
| 297 (1) | 2 | 33(1) | 18(4) | -.20 |
| 343 (2) | 8 | 29(3) | 17(4) | -.15 |
| 370 (2) | 8 | 27(2) | 12(2) | -.15 |

Tabelle D7b

HfV₂H_{0.4} - Anpassung mit Relaxationsparameter

| T[K] | f ₀ [%] | ν_0 [MHz] Unteres Limit | $\Delta\omega_0$ [MHz] | λ_2 [MHz] | f ₀ [%] | ν_0 [MHz] Oberes Limit | $\Delta\omega_0$ [MHz] | λ_2 [MHz] |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|
| | | | | | | | | |
| 9.1(5) | 19 | 214(2) | 80(2) | -(-) | 19 | 214(2) | 80(2) | -(-) |
| 36.5(5) | 16 | 211(4) | 79(4) | -(-) | 16 | 211(4) | 79(4) | -(-) |
| 100.0(5) | 14 | 155(2) | 80(4) | -(-) | 14 | 155(2) | 80(4) | -(-) |
| 119.5(5) | 7 | 134(4) | 83(5) | -(-) | 14 | 137(4) | 70(-) | 5(1) |
| 150.8(5) | 7 | 114(2) | 70(-) | 3(2) | 13 | 118(2) | 60(-) | 9(2) |
| 177.0(5) | 7 | 100(2) | 70(-) | 5(2) | 12 | 103(2) | 60(-) | 11(2) |
| 201.0(5) | 6 | 88(2) | 60(-) | 10(3) | 12 | 92(2) | 50(-) | 25(4) |
| 220.5(5) | 8 | 64(10) | 60(-) | 32(9) | 12 | 57(10) | 50(-) | 57(11) |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | | |
| 269 (5) | 12 | 25(-) | 15(-) | 34(5) | 12 | 20(-) | 12(-) | 42(5) |
| 297 (1) | 8 | 25(-) | 15(-) | 15(3) | 8 | 20(-) | 12(-) | 24(1) |
| 343 (2) | 13 | 25(-) | 15(-) | 8(4) | 14 | 20(-) | 12(-) | 18(2) |
| 370 (2) | 8 | 25(-) | 15(-) | -(-) | 4 | 20(-) | 12(-) | 6(2) |

- 100 -
Tabelle D8a

HFV₂D_{0.4} - Anpassung ohne Berücksichtigung des Relaxationsparameters
Tiefemperaturbereich: $\eta=0.6(2)$, $\Delta\omega_0$ Gaußform - Hochtemperaturbereich: $\eta=0$, $\Delta\omega_0$ Lorentzform
(Apparative Zeitauflösung: $t_0=0.6\text{nsec}$)

| T [K] | f_0 [%] | ν_a [MHz] | $\Delta\omega_0$ [MHz] | $\lambda_{2, \text{err}}$ |
|-----------------------|-----------|---------------|------------------------|---------------------------|
| Tiefemperaturbereich | | | | |
| 8.7(1) | 18 | 221(3) | 75(4) | -.14 |
| 32.5(30) | 18 | 221(2) | 73(2) | -.15 |
| 75.5(5) | 10 | 201(2) | 66(3) | -.17 |
| 100.3(5) | 5 | 169(2) | 74(4) | -.20 |
| 120.3(5) | -1 | 156(2) | 73(3) | -.20 |
| 153.3(5) | -8 | 133(2) | 80(4) | -.20 |
| 178.5(5) | -5 | 123(1) | 74(3) | -.20 |
| 189.7(5) | -9 | 103(2) | 73(4) | -.16 |
| 202.3(5) | -9 | 105(2) | 76(4) | -.19 |
| 220.5(5) | -13 | 85(2) | 77(4) | -.16 |
| 239.5(5) | -17 | 50(30) | 84(15) | -.18 |
| Hochtemperaturbereich | | | | |
| 259.5(5) | -4 | 67(2) | 37(1) | -.20 |
| 268(2) | -5 | 56(3) | 44(5) | -.17 |
| 278(2) | -2 | 45(3) | 29(3) | -.16 |
| 296(2) | -14 | 32(2) | 29(2) | -.22 |
| 327(3) | -4 | 32(4) | 24(2) | -.19 |
| 354(2) | 6 | 28(5) | 20(2) | -.19 |
| 367(2) | 5 | 24(4) | 16(2) | -.16 |
| 380(2) | 8 | 26(4) | 14(2) | -.18 |

Tabelle D8b

HFV₂D_{0.4} - Anpassung mit Relaxationsparameter

| T [K] | f_0 | ν_a | $\Delta\omega_0$ | λ_2 | f_0 | ν_a | $\Delta\omega_0$ | λ_2 |
|-----------------------|-------|------------------------|------------------------|-------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| | [%] | [MHz] Unteres Limit | [MHz] Unteres Limit | [MHz] | [%] | [MHz] Oberes Limit | [MHz] Oberes Limit | [MHz] |
| Tiefemperaturbereich | | | | | | | | |
| 8.7(1) | 18 | 220(4) | 75(4) | -(-) | 18 | 220(4) | 75(4) | -(-) |
| 32.5(30) | 18 | 221(2) | 73(2) | -(-) | 18 | 221(2) | 73(2) | -(-) |
| 75.5(5) | 10 | 201(2) | 66(3) | -(-) | 10 | 201(2) | 66(3) | -(-) |
| 100.3(5) | 6 | 172(4) | 74(4) | -(-) | 10 | 172(4) | 60(-) | 6(2) |
| 120.3(5) | 5 | 159(2) | 60(-) | 7(2) | 9 | 160(2) | 50(-) | 16(7) |
| 153.2(5) | 4 | 141(2) | 60(-) | 15(3) | 8 | 143(2) | 50(-) | 27(4) |
| 178.5(5) | 3 | 130(2) | 60(-) | 10(2) | 9 | 132(1) | 50(-) | 22(2) |
| 189.7(5) | 6 | 113(2) | 50(-) | 20(4) | 11 | 114(2) | 40(-) | 36(5) |
| 202.3(5) | 8 | 116(2) | 50(-) | 26(4) | 12 | 116(2) | 40(-) | 41(5) |
| 220.5(5) | 6 | 99(1) | 50(-) | 27(4) | 10 | 99(1) | 40(-) | 45(5) |
| 239.5(5) | 8 | 73(2) | 40(-) | 50(10) | 11 | 67(5) | 30(-) | 69(11) |
| Hochtemperaturbereich | | | | | | | | |
| 259.5(5) | 7 | 25(-) | 15(-) | 88(3) | 6 | 20(-) | 12(-) | 97(4) |
| 268(2) | 10 | 25(-) | 15(-) | 79(2) | 10 | 20(-) | 12(-) | 88(3) |
| 278(2) | 9 | 25(-) | 15(-) | 45(3) | 9 | 20(-) | 12(-) | 53(3) |
| 297(3) | 4 | 25(-) | 15(-) | 31(3) | 4 | 20(-) | 12(-) | 38(3) |
| 327(3) | 8 | 25(-) | 15(-) | 21(2) | 8 | 20(-) | 12(-) | 30(3) |
| 354(2) | 15 | 25(-) | 15(-) | 14(3) | 15 | 20(-) | 12(-) | 21(4) |
| 367(2) | 9 | 25(-) | 15(-) | -(-) | 13 | 20(-) | 12(-) | 10(2) |
| 380(2) | 8 | 25(-) | 15(-) | -(-) | 8 | 20(-) | 12(-) | 7(2) |

Tabelle D9a

Zr_{0.99}Hf_{0.01}V₂H_{0.4} - Tieftemperaturbereich der wasserstofffreien Phase
 Anpassung mit drei Lagen (f_{g1}:f_{g2}:f_{g3}=35:35:30)
 (Apparative Zellauflösung: t₀=2.5nsec)

| T [K] | f ₀ [%] | η=0.8 | | η=1. | | η=1. | | Λ _{22,eff} |
|-----------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------|
| | | ν _{0,1} [MHz] | Δω _{0,1} [MHz] | ν _{0,2} [MHz] | Δω _{0,2} [MHz] | ν _{0,e/g} [MHz] | Δω _{0,e/g} [MHz] | |
| 9.5(5) | 2 | 196(-) | 110(20) | 110(8) | 53(5) | 171(5) | 33(5) | -.22 |
| 20.(3) | 8 | 191(-) | 80(20) | 108(10) | 52(7) | 173(5) | 28(4) | -.19 |
| 36.(1) | 7 | 186(-) | 100(20) | 118(8) | 43(5) | 174(4) | 32(4) | -.20 |
| 58.(1) | 8 | 180(-) | 90(20) | 103(5) | 41(5) | 166(5) | 30(4) | -.17 |
| 79.7(5) | 3 | 150(10) | 30(10) | 80(10) | 47(5) | 162(10) | 70(15) | -.21 |
| 91.3(5) | 5 | 145(7) | 35(5) | 85(10) | 35(10) | 155(20) | 70(20) | -.20 |
| 95.3(5) | 9 | 137(5) | 27(5) | 72(5) | 35(5) | 155(12) | 60(15) | -.20 |
| 100.5(10) | 2 | 115(15) | 30(3) | 60(5) | 50(30) | 160(8) | 53(20) | -.19 |
| 109.8(5) | 10 | 95(30) | 40(5) | 40(-) | 50(-) | 156(15) | 55(15) | -.18 |

Tabelle D9b

Zr_{0.99}Hf_{0.01}V₂H_{0.4} - Hochtemperaturbereich der wasserstofffreien Phase
 Zwei Anteile: f_g (η=0., Δω₀ Lorentzform), f_{e/g} (η=1., Δω₀ Gaußform) : f_g:f_{e/g}=70(5):30

| T [K] | f ₀ [%] | ν _{0,g} [MHz] | Δω _{0,g} [MHz] | ν _{0,e/g} [MHz] | Δω _{0,e/g} [MHz] | Λ _{22,eff} |
|----------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------|
| 120.5(5) | 6 | 67(8) | 37(15) | 150(20) | 70(15) | -.22 |
| 140.7(5) | 8 | 53(5) | 29(5) | 156(10) | 75(15) | -.18 |
| 179.0(5) | 8 | 47(5) | 22(6) | 132(10) | 75(15) | -.17 |
| 191.3(8) | 5 | 48(2) | 20(2) | 149(7) | 68(7) | -.19 |
| 197.5(5) | 3 | 47(2) | 18(2) | 150(8) | 67(5) | -.20 |
| 221.5(5) | 14 | 46(3) | 17(2) | 110(20) | 87(10) | -.18 |
| 239.7(5) | 4 | 42(2) | 18(2) | 110(20) | 100(10) | -.20 |
| 250.0(5) | 8 | 40(2) | 15(2) | 110(20) | 95(10) | -.20 |
| 264.(2) | 4 | 46(2) | 15(3) | 120(20) | 110(10) | -.20 |
| 286.(2) | 8 | 41(1) | 15(-) | 145(20) | 120(10) | -.21 |
| 297.(2) | 18 | 46(2) | 14(2) | 240(10) | 110(10) | -.22 |
| 311.(2) | 22 | 43(2) | 15(-) | 190(20) | 105(10) | -.21 |
| 334.(2) | 14 | 41(2) | 15(-) | 190(10) | 95(10) | -.22 |
| 372.(2) | 21 | 39(2) | 15(-) | 180(10) | 120(20) | -.21 |
| 540.(5) | 25 | 35(2) | 14(-) | 175(10) | 70(5) | -.21 |
| 645.(5) | 30 | 35(3) | 15(-) | 160(10) | 70(8) | -.22 |

Tabelle D10a

Zr_{0.99}Hf_{0.01}V₂D_{0.4} - Tieftemperaturbereich der wasserstofffreien Phase
Anpassung mit drei Logen ($f_g: f_{a/g} = 33:33:33$)
(Apparative Zeitauflösung: $t_0 = 0.6 \text{ nsec}$)

| T [K] | f_0 [%] | $\eta=0.8$ | | $\eta=1.$ | | $\eta=1.$ | | $\Lambda_{22, \text{err}}$ |
|----------|--------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | | $\nu_{a,1}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,1}$ [MHz] | $\nu_{a,2}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,2}$ [MHz] | $\nu_{a,e/g}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,e/g}$ [MHz] | |
| 10.1(1) | 0 | 200(8) | 80(10) | 117(3) | 32(5) | 180(5) | 26(5) | -.21 |
| 75.5(5) | 0 | 157(5) | 30(5) | 98(4) | 31(5) | 180(10) | 80(10) | -.18 |
| 90.0(5) | 0 | 151(3) | 30(5) | 86(5) | 33(5) | 172(8) | 70(10) | -.18 |
| 99.8(5) | 3 | 123(10) | 38(5) | 80(7) | 37(10) | 167(5) | 55(15) | -.17 |
| 110.0(5) | 1 | 115(10) | 37(5) | 50(5) | 20(10) | 160(10) | 60(5) | -.17 |

Tabelle D10b

Zr_{0.99}Hf_{0.01}V₂D_{0.4} - Hochtemperaturbereich der wasserstofffreien Phase
Zwei Anteile: f_g ($\eta=0.$, Lorentzform) / $f_{a/g}$ ($\eta=1.$, $\Delta\omega_0$ Gaußform) : $f_g: f_{a/g} = 60(10):40$

| T [K] | f_0 [%] | $\nu_{a,g}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,g}$ [MHz] | $\nu_{a,e/g}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,e/g}$ [MHz] | $\Lambda_{22, \text{err}}$ |
|----------|--------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 120.0(5) | 4 | 55(5) | 24(5) | 165(10) | 65(8) | -.17 |
| 139.7(5) | 6 | 49(4) | 15(2) | 157(7) | 60(3) | -.20 |
| 198.2(5) | 0 | 53(2) | 18(3) | 135(10) | 85(20) | -.20 |
| 255.5(5) | -3 | 39(2) | 15(-) | 77(5) | 70(-) | -.19 |
| 297. (2) | 10 | 41(1) | 15(-) | 160(30) | 120(40) | -.18 |
| 326. (2) | 16 | 40(2) | 14(-) | 180(20) | 100(20) | -.18 |

Tabelle D10c

HfV₂H₂ - Parameter der gitterspezifischen Logen ($f_g = 65\%$)
Tieftemperaturbereich: $\eta=0.8(2)$, $\Delta\omega_0$ Gaußform - Hochtemperaturbereich $\eta=0.$, $\Delta\omega_0$ Lorentzform
(Apparative Zeitauflösung: $t_0 = 0.6 \text{ nsec}$)

| T [K] | f_0 [%] | $\nu_{a,g}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,g}$ [MHz] | λ_2 [MHz] | $\Lambda_{22, \text{err}}$ |
|-----------------------|--------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|
| Tieftemperaturbereich | | | | | |
| 9.1(3) | 16 | 205(5) | 68(5) | -(-) | -.18 |
| 81.3(5) | 16 | 195(5) | 65(5) | -(-) | -.18 |
| 178.3(5) | 22 | 193(5) | 60(-) | 17(5) | -.17 |
| 219.5(7) | 9 | 185(4) | 60(-) | 57(8) | -.21 |
| 242. (4) | 15 | 158(5) | 60(-) | 40(8) | -.19 |
| 268.0(5) | 14 | 133(4) | 60(-) | 53(11) | -.20 |
| 295. (1) | 3 | 96(3) | 60(-) | 35(5) | -.20 |
| 304. (2) | 12 | 100(5) | 60(-) | 15(5) | -.19 |
| Hochtemperaturbereich | | | | | |
| 314. (2) | 12 | 75(10) | 65(20) | -(-) | -.21 |
| 331. (2) | 9 | 75(7) | 70(20) | -(-) | -.24 |
| 375. (2) | 9 | 70(5) | 55(10) | -(-) | -.23 |

Tabelle D11b

HfV₂H₄ - Parameter der bestrahlungsinduzierten Logen (f_g=35%)

| T [K] | $\nu_{0,s}$ [MHz] | $\Delta\omega_{0,s}$ [MHz] | η | λ_2 [MHz] |
|-----------|----------------------|-------------------------------|----------|----------------------|
| 9.1 (3) | 1220 (20) | 80 (20) | 0.40 (5) | - (-) |
| 81.3 (5) | 1200 (20) | 120 (20) | 0.38 (2) | - (-) |
| 178.3 (5) | 890 (30) | 100 (20) | 0.65 (5) | - (-) |
| 219.5 (7) | 880 (40) | 160 (30) | 0.65 (5) | - (-) |
| 242. (4) | 930 (30) | 120 (20) | 0.60 (5) | - (-) |
| 268.0 (5) | 950 (25) | 120 (20) | 0.56 (4) | - (-) |
| 295. (1) | 1060 (4) | 90 (5) | 0.36 (7) | - (-) |
| 304. (2) | 1050 (10) | 25 (-) | 0.39 (3) | 53 (8) |
| 314. (2) | 1110 (10) | 25 (-) | 0.15 (5) | 58 (10) |
| 331. (2) | 1115 (5) | 25 (-) | 0.10 (5) | 35 (7) |
| 375. (2) | 1108 (3) | 25 (5) | 0.12 (2) | - (-) |

LITERATURVERZEICHNIS

- |Abra61| Abragam,A.
Les Principes du Magnétisme Nucléaire
Presses Universitaires de France, Paris (1961), p.172
- |AksK81| Akselrod,Z.Z;Komissarova,B.A.;Kryukova,L.N.;Ryasny,G.K;Sorokin,A.A
Influence Of Radiation Defects on the Hyperfine Magnetic Field at
 ^{181}Ta in $(\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.1})\text{Fe}_2$
Hyperfine Interactions, 11(1981),233
- |AreH80| Arends,A.R.;Hohenemser,C.;Pleiter,F.;de Waard,H.;Chow,L.;Suter,R.M.
Data Reduction Methodology for Perturbed Angular Correlation
Experiments
Hyperfine Interactions, 8(1980),191
- |AshM76| Ashcroft,N.W.;Mermin,N.D.
Solid State Physics
Holt-Saunders International Editions, New York (1976), p.342
- |AviT71| Avignone III,F.T.;Trueblood,J.H.;Grabowski,Z.W.
Directional Correlation and Intensity Studies of Electromagnetic
Transitions in ^{181}Ta
Nuclear Physics, A167(1971),129
- |BalB82| Balankin,A.S;Bychkov,Yu.F.;Yakovlev,Ye.I.
Lattice Instabilities of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{V}_2$ Laves Phases
Phys.Met.Metal.,56(1)(1982),119
- |BarK53| Bartolomew,G.A.;Kinsey,B.B.
Neutron Capture γ -Rays from Scandium, Vanadium, Manganese, Cobalt
and Copper
Physical Review,89(2)(1953),386
- |BauB83| Baudry,A.;Boyer,P;Vulliet,P.
High-Resolution TDPAC Experiments with Fast BaF_2 Scintillators
Hyperfine Interactions,13(1983),263

- [BerB69] Béraud,R.;Berkes,I.;Danière,J.;Marest,G.;Rougny,R.
Effect of Finite Time-Resolution on Perturbed Angular
Correlation Measurements
Nuclear Instruments and Methods,69(1969),41
- [BorR79] Borsa,F.;Rigamonti,A.
NMR and NQR in Fluids, Paramagnets, and Crystals
in Magnetic Resonance of Phase Transitions (ed. Owens,F.J.;
Poole,C.P.,Jr.;Farach,H.A.) Academic Press, New York (1979)
- [Bors71] Borsa,F.
NMR and Relaxation Study of Phase Transitions in Perovskite
Type Crystals
in Structural Phase Transitions and Soft Modes (ed. Samuelsen,J.
Andersen,E.;Feder,J.), Universitetsforlaget, Oslo (1971)
- [Bous76] Boussaha,A.
Correlations Angulaires Perturbées dans Quelques Composés de
Hafnium: Etude des Conséquences Chimiques Associées à la Capture
Neutronique et l'Application à la Chimie Structurale
Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1976)
- [BoyB83] Boyer,P.;Baudry,A.
Perturbed Angular Correlation of Gamma Rays
in: Studies in Physical and Theoretical Chemistry 31:
Hot Atom Chemistry(ed. T. Matsuura), Elsevier,Amsterdam(1984),p.315
- [BroH76] Brown,B.S.;Hafstrom,J.W.;Klippert,T.E.
Changes in the Superconducting Critical Temperature after Fast-
Neutron Irradiation
Journal of Applied Physics,48(4)(1977),1759
- [Cohe54] Cohen,M.H.
Nuclear Quadrupole Spectra in Solids
Physical Review,96(5)(1954),1278
- [ChuG83] Chudinov,V.G.;Gogolin,V.P.;Goshchitski,B.N.;Protasov,V.I.
Simulation of Collision Cascades in Intermetallic V₂Hf Compounds
physica status solidi (a),79(1983),K57

- |DidY80| Didisheim, J.-J.; Yvon, K.; Fischer, P.; Shaltiel, D.
The Deuterium Site Occupation in ZrV_2D_x as a Function of the
Deuterium Concentration
Journal of the Less-Common-Metals, 73(1980), 355
- |DufG76| Duffer, P.; Gualtieri, D.M.; Rao, V.U.S
Superconductivity of the Hydrides and Deuterides of HfV_2
Magnetism and Magnetic Materials (AIP Conference Proceedings
Pittsburgh), 34(1976), 72
- |DufG76a| Duffer, P.; Gualtieri, D.M.; Rao, V.U.S.
Pronounced Isotope Effect in the Superconductivity of HfV_2
Containing Hydrogen(Deuterium)
Physical Review Letters, 37(21)(1976), 1410
- |Ekin83| Ekin, J.W.
J-B-T-e Interaction and Strain Limits in A15, B1, and C15 Crystal
Structure Superconductors
IEEE Transactions on Magnetism, MAG-19(3)(1983), 900
- |FinP80| Finkel, V.A.; Pushkarev, E.A.
Phase Transitions in Superconducting Compounds with Superstructure
C-15
Soviet Physics JETP, 51(2)(1980), 423
- |Fork72| Forker, M.
The Problematic of the Derivation of the Electric Field Gradient
Asymmetry Parameter From TDPAC Measurements or Mössbauer
Spectroscopy in Imperfect Crystal Lattices
Nuclear Instruments and Methods, 106(1973), 121
- |FraS65| Frauenfelder, H.; Steffen, R.M.
Angular Correlations
in Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy, Vol.2 (ed.K.Siegbahn)
North Holland Publishing Company, Amsterdam(1965), p.997

- [Gei84] Geibel, C.; Goldacker, W.; Keiber, H.; Oestreich, V.; Rietschel, H.; Wühl, H.
Phase Transitions, Electronic Properties, and Superconductivity in
the System V_2ZrH_x
Physical Review B, 30(1984), 6363
- [Gold85] Goldacker, W.
private Mitteilung
- [HafK78] Hafstrom, J.W.; Knapp, G.S.; Aldred, A.T.
Electronic and Lattice Properties of $V_2Hf_{1-x}Ta_x$ C-15
Superconductors
Physical Review B, 17(7)(1978), 2892
- [Heid81] Heidinger, R.
Die Messung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung von ^{181}Ta
in Hf und HfO_2
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum und Universität Karlsruhe (1981)
- [HeiP83] Heidinger, R.; Peretto, P.; Choulet, S.
Hyperfine Interactions Measurements on ^{181}Ta Probes in HfV_2H_x
Compounds: ($0 \leq x \leq 4$)
Solid State Communications, 47(4)(1983), 283
- [Ino71] Inoue, K.; Tachikawa, K.; Iwasa, Y.
A New High-Field Superconductor $V_2Hf_xZr_{1-x}$
Applied Physics Letters, 18(6)(1971), 235
- [Int83] International Tables for Crystallography (ed. Th. Hahn)
Volume A: Space-Group Symmetry
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983)
- [IroB83] Irodova, A.V.; Borisov, I.I.; Lavrova, O.A.; Laskova, G.V.; Padurets, L.N.;
Pripadchev, S.A.
Phase Transition in the $ZrV_2-D(H)$ Systems
Soviet Physics Solid State, 25(5)(1983), 747
- [IroG81] Irodova, A.V.; Glazkov, V.P.; Somenkov, V.A.; Shilstein, S.Sh.
Hydrogen Ordering in the Cubic Phase HfV_2
Journal of the Less-Common-Metals, 77(1981), 89

- |JaiS81| Jain,H.C.;Saad,M.A.A.;Malik,S.K.
Electric Field Gradient at the Hf Site and the Phase Transition
in HfV_2
Hyperfine Interactions,11(1981),177
- |JaiS83| Jain,H.C.;Saad,M.A.A.
Lattice Instability and γ -Recoil Effects in HfV_2 Lattice
Physics Letters, 96A(8)(1983),419
- |KeiG84| Keiber,H.;Geibel,C.;Renker,B.;Rietschel,H.;Schmidt,H.;Wühl,H.
Phase Instability, Spin Fluctuations and Superconductivity in the
C15 Compound V_2Zr
Physical Review B,30(5)(1984),2542
- |KleP83| Klein,B.M.;Pickett,W.E.;Papaconstantopoulos,D.A.;Boyer,L.L.
Electronic Structure, Superconductivity, and Magnetism in the
C15 Compounds ZrV_2 , ZrFe_2 , and ZrCo_2
Physical Review B,27(11)(1983),6721
- |KozV77| Kozhanov,V.N.;Verkhovskiy,S.V.;Stepanov,A.P.;Romanov,Ye.P.;
Galoshina,E.V.
Nuclear Magnetic Resonance in Compounds V_2Zr , V_2Hf , V_2Ta
Phys.Met.Metall.,44(5)(1977),99
- |KozR79| Kozhanov,V.N.;Romanov,Ye.P.;Verkovskiy,S.V.;Stepanov,A.P
Low-Temperature Structure Transformation in Intermetallic
Compounds V_2Zr and V_2Hf
Phys.Met.Metall.,48(6)(1979),108
- |Laws71| Lawson,A.C.
More Soft Superconductors: ZrV_2 and HfV_2
Physics Letters, 36A(1)(1971),8
- |LawZ71| Lawson,A.C.;Zachariasen,W.H
Low Temperature Lattice Transformation of HfV_2
Physics Letters,38A(1)(1972),1

- |Leds78| Lederer, C.M.; Shirley, V.S.
Table of Isotops, seventh edition
J. Wiley & Sons, New York (1978)
- |Lodg76| Lodge, K.W.
Theory of Electric Field Gradients in Metals
Journal of Physics F, 6(10)(1976), 1986
- |LowZ73| Lowe, L.M.; Zmora, H.; Prestwich, W.V.
Half-Life of the 482keV Level of ^{181}Ta
Canadian Journal of Physics, 53(1973), 1497
- |MarP80| Marchenko, V.A.; Polovov, V.M.
Properties of the Normal State and Superconductivity in the Laves
Phase $\text{V}_2\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x$
Soviet Physics JETP, 51(3)(1980), 535
- |Monc73| Moncton, D.E.
Lattice Transformations in the Superconductor ZrV_2 by Neutron
Diffraction
Solid State Communications, 13(1973), 1779
- |NamB66| Namenson, A.I.; Bolotin, H.H.
Thermal-Neutron-Capture Gamma Ray Studies of the Excited States
of Odd-A Hafnium Isotopes
Physical Review, 158(4)(1966), 1206
- |NetB73| Netz, G.; Bodenstedt, E.,
Measurement of the Electric Quadrupole Moment of the 482keV State of
 ^{181}Ta by the Time Differential Perturbed Angular Correlation
Technique
Nuclear Physics, A208(1973), 503
- |PebG67| Pebler, A.; Gulbransen, E.A.
Equilibrium Studies of the Systems $\text{ZrCr}_2\text{-H}_2$, $\text{ZrV}_2\text{-H}_2$, and
 $\text{ZrMo}_2\text{-H}_2$ Between 0°C and 900°C
Trans. Metall. Soc. of AIME, 239(1967), 1593

- |Pere85| Peretto,P.
private Mitteilung
- |Pusk80| Pushin,V.G.;Kozhanov,V.N.;Syutkina,N.N.;Romanova,R.R;Romanov,E.P.
Characteristics of Electron and X-Ray Diffraction and Fine Structure
of the Intermetallic Compounds V_2Zr , V_2Hf , and V_2Ta
Soviet Physics Dokladi, 25(9)(1980),727
- |Pytt71| Pytte,E.
Mechanisms of Structural Phase Transitions
in Structural Phase Transitions and Soft Modes (ed. Samuelsen,J.
Andersen,E.;Feder,J.), Universitetsforlaget, Oslo (1971), p.137
- |RagK75| Raghavan,R.S.;Kaufmann,E.N.;Raghavan,P.
Universal Correlation of Electronic and Ionic Field Gradients in
Noncubic Metals
Physical Review Letters, 34(20)(1975),1280
- |RapB79| Rapp,Ö;Benediktsson,G.
Latent Heat of Structural Transformations in ZrV_2 and HfV_2
Physics Letters, 74A(6)(1979),449
- |RotF83| Rotella,F.J.;Flotow,H.E.;Gruen,D.M.;Jorgensen,J.D.
Deuterium Site Occupation in the Oxygen-Stabilized η -Carbides
 $Zr_3V_3O_{D_x}$. I. Preparation and Neutron Powder Diffraction
Journal of Chemical Physics, 79(9)(1983),4522
- |SavY76| Savitskiy,Ye.M.;Yefimov,Yu.V.;Mukhin,G.G.
Rapid Quenching of Laves Phase of Vanadium with Zirconium and Hafnium
Phys.Met.Metall., 41(6)(1976),152
- |SheL84| Shevchenko,A.D.;Linnik,V.P.
Features of the Temperature Dependences of the Magnetic Suscepti-
bility of V_3Si and ZrV_2 at 4.2-1400K
Soviet Physics Solid State, 26(3)(1984),519

- [ShiD84] Shinar, J.; Davidov, D.; Shaltiel, D.
Proton NMR Study of Diffusion in Continuous, Nonstoichiometric Metal-Hydrogen Systems
Physical Review, B30(11)(1984), 6331
- [Tach79] Tachikawa, K.
Recent Developments in High-Field Superconductors
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 11(1979), 169
- [Test75] Testardi, L.R.
Structural Instability and Superconductivity in A-15 Compounds
Reviews of Modern Physics, 47(3)(1975), 637
- [VerK79] Verkhoskiy, S.V.; Kozhanov, V.N.; Stepanov, A.P.; Shevchenko, A.D.; Pan, V.M.; Bulakh, I.Ye.
Nuclear Magnetic Resonance and Susceptibility of $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ Compounds
Density of Electronic States
Phys. Met. Metall., 49(3)(1979), 91
- [Vian83] Vianden, R.
Systematics of Electric Field Gradients in Metals
Hyperfine Interactions, 15/16(1983), 189
- [VuI84] Vulliet, P.; Teisseron, G.; Oddou, J.L.; Jeandey, C.; Yaouanc, A.
Changes in the Crystallographic and Magnetic Properties of Hf_2Fe on Hydrogen Absorption
Journal of the Less-Common-Metals, 104(1984), 13
- [WalD77] Walsted, R.E.; Dupree, R.; Remeika, J.P.; Rodriguez, A.
 ^{23}Na Nuclear Relaxation in Na β -Alumina: Barrier-Height Distributions and the Diffusion Process
Physical Review B, 15(7)(1977), 3442
- [Zell84] Zell, I.
Beobachtung der zeitabhängigen elektrischen Quadrupolwechselwirkung in Hf-NTA-Lösungen
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum und Universität Karlsruhe (1984)