

Gitterdynamik und lokale Struktur von Quasikristallen

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von

Jürgen Voß

aus

Kleve

Referent: Privatdozent Richard A. Brand, PhD
Koreferent : Prof. Dr. Wolfgang Kleemann
Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2003

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der lokalen Struktur und der Gitterdynamik in Quasikristallen. Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. In Teil I wird die lokale Struktur in i-MgZnY mittels EXAFS (Extended Absorption Fine Structure) auf der Zn- und der Y-Absorptionskante untersucht. Teil II beschäftigt sich mit den Phononenzustandsdichten in i-MgZnY und d-AlNiFe. Dabei ist sowohl mit inelastischer kernresonanter Streuung (INRS), inelastischer Streuung von γ Strahlung ($I\gamma S$) mit kernresonanter Energieanalyse, als auch mit inelastischer Neutronen-Streuung (INS) gearbeitet worden.

In Teil I zeigen die Strukturuntersuchungen an MgZn₂, h-MgZnY bzw. i-MgZnY einen hohen Grad an struktureller Verwandtschaft der untersuchten Phasen aus dem MgZnY System. Diese strukturelle Verwandtschaft wird benutzt, um ein Modell der Zn-Umgebung in i-MgZnY auf der Basis der lokalen Zn-Umgebung der kristallinen MgZn₂ Phase zu erstellen. Im Gegensatz zu der als Approximant geltenden h-MgZnY Phase, befindet sich in der das EXAFS-Signal dominierenden Zn-Umgebung des i-MgZnY kein Yttrium. Eine modellfreie Betrachtung der EXAFS-Signale der h-MgZnY und der i-MgZnY Phase an der Y-Kante kann dieses Ergebnis bestätigen.

Der Vergleich der EXAFS-Debye Waller Faktoren zeigt, dass die Zn-Zn bzw. Y-Zn Bindungen aller drei Proben ähnliche Eigenschaften besitzen, während die Ergebnisse für die Y-Mg Bindungen auf eine sehr viel stärkere Bindung hinweisen. In Verbindung mit theoretischen Betrachtungen der elektronischen Zustandsdichte in h-MgZnY durch Krajci et al. [89] weist dies daraufhin, dass diese Bindungen eine besondere Rolle bei der Stabilisierung der h-MgZnY Phase und damit auch bei der i-MgZnY Phase spielen.

In Teil 2 wird die Phononenzustandsdichte (VDOS) in i-MgZnY und d-AlNiFe untersucht. Der Vergleich der Untersuchungen mit $I\gamma S$ und INS in i-MgZnY zeigt bei beiden Meßmethoden übereinstimmend das Auftreten von sog. Bosonenpeaks in der VDOS (Erhöhung der Zustandsdichte gegenüber dem Debye-Modell für kleine Energien). Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit Literaturdaten für die spezifischen Wärme und die Schallgeschwindigkeit bzw. mit Daten aus einer Messung der Phononendispersionskurve i-MgZnY weisen auf die Existenz von lokalisierten Schwingungszuständen hin, die das Auftreten dieser Bosonenpeaks erklären könnten.

Bei der Untersuchung der VDOS in d-AlNiFe mittels INS konnte ein neues Verfahren eingeführt werden, um die partiellen Zustandsdichten der Probenkomponenten zu bestimmen. Diese Ergebnisse für die partielle ⁵⁷Fe Zustandsdichte konnten anhand einer INRS Messung bestätigt werden.

Abstract

The present work deals with the local structure and the lattice dynamics in quasicrystals. The work consists of two parts. The first part shows the investigation of the local structure of i-MgZnY by EXAFS measurements at the Zn and Y absorption edges. Part two describes the results on the phonon density of states (VDOS) in i-MgZnY and d-AlNiFe. The experimental methods used in this work include inelastic nuclear resonant scattering of synchrotron radiation (INRS), inelastic neutron scattering (INS) and inelastic scattering of synchrotron radiation with nuclear resonant energy analysis ($I\gamma S$).

In part I, the structural investigations in MgZn₂, h-MgZnY and i-MgZnY via the EXAFS at the Zn and Y absorption edges reveal strong similarities in the local Zn environment in all three phases. This similarity is used to model the Zn surrounding in i-MgZnY on basis of the local Zn environment in MgZn₂. In contrast to the h-MgZnY phase there is in our model no Y in the first shell of the Zn atoms. These results are confirmed by a comparison of the EXAFS measurements at the Y absorption edge in h-MgZnY and i-MgZnY.

The debye waller factors for the Zn-Zn and Y-Zn bonding in all three phases show almost the same temperature behavior. The same is shown for Zn-Mg bonding, while these are stronger than the Zn-Zn (Y-Zn) bonding. In the case of the Y-Mg bonding in h-MgZnY the findings indicate a much stronger bonding. Together with theoretical investigations of the electronic density of states by Krajci et al. [89] we interpret this result as an indication of the importance of the Y-Mg bonding for the stabilization of the h-MgZnY and the i-MgZnY phases.

In part II we present our studies of the phonon density of states (VDOS) in d-AlNiFe and i-MgZnY using inelastic neutron scattering (INS) and inelastic γ scattering. A comparison of the results for INS and $I\gamma S$ reveal both the existence of a so called boson peak, which can be described as an excess of the density of states compared to the Debye squared frequency law at low energies. Corresponding experimental results for the specific heat, the velocity of sound and phonon dispersion curves found in the literature show together with our experimental results the existence of localized vibrations in i-MgZnY giving rise to such boson peaks.

During the analysis of the INS data in d-AlNiFe a new method for the determination of the partial atomic VDOS was used. The results for the partial ⁵⁷Fe VDOS could be confirmed by a independent INRS measurement on the same sample.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
Teil I Quasikristalle	5
2. Grundlagen Quasikristalle	7
2.1 Quasiperiodizität	7
2.2 Ideale Struktur eines Quasikristalls	10
2.2.1 Konstruktion einer 1 dim quasiperiodischen Struktur	10
2.2.2 Approximanten	14
2.2.3 Strukturdefekte	14
2.3 Alternative Beschreibungen quasiperiodischer Strukturen	16
2.3.1 Penrose-Gitter	16
2.3.2 Zufallsparkettierung (random tiling)	19
2.4 Beugungsbilder	21
2.5 Strukturbestimmung	23
2.6 Struktur realer QC	28
2.7 Eigenschaften	30
2.8 Stabilisierung	31
2.8.1 Zufallsparkettierung (random tiling)	33
2.8.2 Hume Rothery Stabilisierung	34
3. Probensysteme	37
3.1 MgZnY	37
3.1.1 i-MgZnY quasikristalline Phase	37
3.1.2 MgZn ₂	38
3.1.3 h-MgZnY hexagonale Phase	41
3.2 AlNiFe	44
Teil II Experimentelle Methoden	47
4. Synchrotron-Strahlung	49
4.1 EXAFS	51

4.1.1	Grundlagen	51
4.1.2	EXAFS-Messungen	58
4.1.3	Datenanalyse	59
4.2	Inelastische kernresonante Streuung von Synchrotronstrahlung am ^{57}Fe -Isotop (INRS)	68
4.2.1	Theorie	69
4.2.2	Experiment	73
4.2.3	Bestimmung der Phononenzustandsdichte	75
4.3	Kernresonante Energieanalyse Inelastischer γ -Streuung	77
4.3.1	Grundlagen und Unterschiede zu INRS	77
4.3.2	Experiment	78
4.3.3	Bestimmung der Phononenzustandsdichte	78
5.	Inelastische Neutronenstreuung	81
5.1	Theorie: Allgemeine Informationen über Neutronenstreuung	82
5.2	Inelastische inkohärente Neutronenstreuung und Bestimmung der Phononenzustandsdichte	88
5.3	Experiment	90
Teil III	Lokale Struktur von i-MgZnY mittels EXAFS	93
6.	EXAFS-Untersuchungen im System MgZnY	95
6.1	Experimenteller Aufbau und Experimenteller Ablauf	95
6.2	binäre Phase: MgZn_2	96
6.3	ternäre hexagonale Phase: $\text{Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$	102
6.3.1	Messung an der Zn-Absorptionskante	102
6.3.2	Messung an der Y-Absorptionskante	106
6.4	ternäre quasikristalline Phase: $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$	110
6.5	Diskussion	120
6.5.1	MgZn_2	120
6.5.2	hexagonale Phase ($\text{Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$)	122
6.5.3	quasikristalline Phase ($\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$)	123
7.	Zusammenfassung der EXAFS-Untersuchungen im MgZnY System	135
Teil IV	Phononenzustandsdichten in Quasikristallen	139
IV.1	Einleitung	141
IV.2	Gitterschwingungen und thermodynamische Eigenschaften	143

8. Phononenzustandsdichten in i-MgZnY	145
8.1 Nach γ -Streuquerschnitten gewichtete Phononenzustandsdichte durch Inelastische γ -Streuung	146
8.2 Neutronen gewichtete Phononenzustandsdichte aus INS-Messungen	149
8.2.1 Experimentelle Durchführung und Auswertung	149
8.3 Vergleich der Ergebnissen für INS und Inelastische γ -Streuung mit Literaturdaten	151
9. Phononenzustandsdichten in d-AlNiFe	163
9.1 Bestimmung der partiellen Phononenzustandsdichte ^{57}Fe durch INRS163	
9.2 Bestimmung der partiellen Phononenzustandsdichten durch Inela- stische Neutronen Streuung	166
9.2.1 experimentelle Durchführung und Datenanalyse	166
9.2.2 Experimentelle Ergebnisse	168
9.3 Diskussion der Ergebnisse aus INS und INRS	170
10. Zusammenfassung der Ergebnisse über Phononenzustandsdichten in Quasikristallen	173
Anhang	1
A.1 Berechnung des Gitteranteils der spezifischen Wärme in MgZnY aus gemessenen Dispersionskurven	3
A.2 Herleitung der EXAFS-Gleichung	5
A.2.1 Vereinfachte EXAFS-Gleichung	5
A.2.2 Korrekturterme zu der vereinfachten EXAFS-Gleichung . .	11
A.3 δE_0 als EXAFS-Variable	14
A.4 Tabellen	15
A.4.1 MgZn ₂	15
A.4.2 h-Mg ₂₈ Zn ₆₅ Y ₇	16
A.4.3 i-Mg ₆₀ Zn ₃₀ Y ₁₀	16

1. Einleitung

Die Geschichte der Quasikristalle nimmt 1984 ihren Anfang durch die Veröffentlichung eines Papers von Shechtman et al., in welchem eine intermetallische Verbindung aus Al und Mn beschrieben wird, die eine langreichweitige Ordnung ohne Translationssymmetrie besitzt [1]. Die abgeschreckte Legierung zeigte scharfe Beugungsmaxima wie ein periodischer Kristall, aber gleichzeitig auch eine kristallographisch verbotene Symmetrie. Die Legierung besitzt eine ikosaedrische Punktsymmetrie mit 10 3-zähligen, 15 2-zähligen und 6 5-zähligen (nicht-kristallographischen) Rotationsachsen. Das erste Elektronenbeugungsdiagramm eines Quasikristalls entlang einer 5-zähligen Achse ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Die Entdeckung von Shechtman et al. hat die wohlgeordnete, seit langer Zeit nicht angefochtene Ordnung in der Kristallographie, die auf dem Konzept der Periodizität beruhte, empfindlich gestört. Trotz der ikosaedrischen Punktsymmetrie, die kristallographisch nicht erlaubt ist, sind die Beugungsreflexe der quasikristallinen AlMn-Phase ebenso scharf wie bei einem Kristall. Da aber die Existenz der Bragg-Reflexe gerade auf der Periodizität der Kristalle beruht, schien es, als ob die Kristallographie in Frage gestellt worden war. Die Akzeptanz der Arbeit von Shechtman et al. war entsprechend niedrig, bis weitere stabile und metastabile Legierungen mit verbotenen Rotationssymmetrien entdeckt wurden. Bis heute ist eine Vielzahl von quasikristallinen Materialien entdeckt worden. Neben Quasikristallen mit ikosaedrischen Punktsymmetrien sind auch Quasikristalle mit oktagonaler (8-facher), dekadogonaler (10-facher) und dodekadogonaler (12-facher) lokaler Punktsymmetrie gefunden worden. Im Gegensatz zu den ikosaedrischen QC zeigen diese QC nur in zwei Dimensionen ein quasiperiodisches Verhalten, senkrecht zu diesen Ebenen liegt eine periodische Struktur vor. (z.B. d-AlNiFe). Als Folge der Entdeckung der Quasikristalle kam es 1992 zu einer Neuformulierung des Begriffs "Kristall" durch die International Union of Crystallography. (IUC) [3].

...In the following by crystal we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by aperiodic crystal we mean any crystal in which three-dimensional lattice periodicity can be considered to be absent. ...

Für die von Shechtman et al. entdeckten Materialien hat sich die Bezeichnung Quasikristall (QC), als Abkürzung für quasiperiodischer Kristall (siehe nächstes

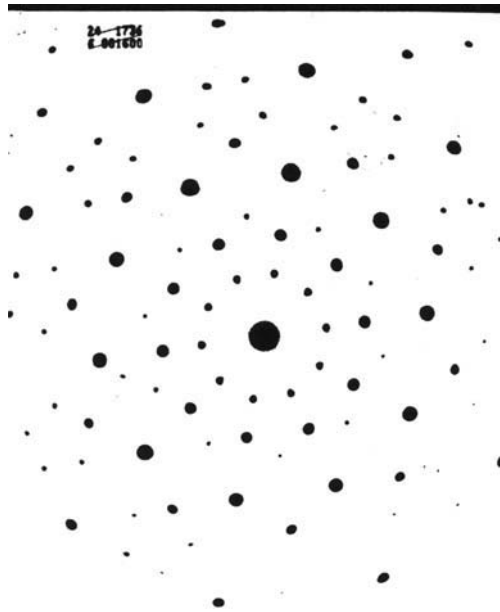


Abb. 1.1: Erstes Elektronenbeugungsdiagramm eines Quasikristalls entlang einer 5-zähligen Rotationsachse.[2]

Kapitel), durchgesetzt [4].

Die ungewöhnliche Struktur und die daraus möglicherweise resultierenden Eigenschaften der neuartigen Materialien sind seit der Entdeckung durch Shechtman et al. das Ziel einer Vielzahl von Untersuchungen in aller Welt geworden. Dazu zählen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften, der Gitterdynamik oder auch der Struktur von Quasikristallen der verschiedensten Zusammensetzungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl statische als auch dynamische lokale Eigenschaften in zwei quasikristallinen Probensystemen mit Hilfe von Synchrotron-Strahlung und Neutronenstreuung untersucht. Es handelt sich dabei um die ikosaedrische Phase im MgZnY-System (und verwandte Phasen) und um das dekadonale AlNiFe. Die Präsentation der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in vier Teile gegliedert.

Die ersten beiden Teile beschreiben Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit unerlässlich sind. So liefert der erste Teil allgemeine Informationen über Quasikristalle, wie z.B. theoretische Ansätze zur Strukturbeschreibung, physikalische Eigenschaften oder mögliche Stabilisierungsmechanismen für quasikristalline Phasen. Zusätzlich werden die untersuchten Probensysteme vorgestellt. Teil II wiederum stellt die Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden vor. Teil III und IV der Arbeit präsentieren dann die experimentellen Ergebnisse und die Schlußfolgerungen aus diesen Messungen.

Eine unbeantwortete Frage von besonderer Bedeutung auf dem Gebiete der Quasikristalle wird in Teil III angegangen. Die Struktur der Quasikristalle ist bis

heute eine unbekannte Größe. Trotz immer komplexerer Modelle, die unter Zuhilfenahme mathematischer Hilfskonstrukte (dreidimensionaler Quasikristall als Projektion aus einem sechsdimensionalen Überraum) teilweise hohe Übereinstimmung mit experimentellen Daten zeigen, ist noch bei keinem Quasikristall die Struktur vollständig bekannt. Wir untersuchen die lokale Umgebung der Zn- und Y-Atome in quasikristallinem MgZnY mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie und stellen für die lokale Zn-Umgebung ein Modell auf Basis der Struktur einer kristallinen Phase vor. Die durch dieses Modell bestimmten Debye-Waller Faktoren geben Aufschluß über die Änderung der Bindungen beim Übergang von kristallinen zu quasikristallinen Materialien. Als Ergänzung zu diesen Messungen wird dann in Teil IV die Phononenzustandsdichte in Quasikristallen untersucht. Seit der Entdeckung der Quasikristalle besteht die Frage nach den Stabilisierungsmechanismen der quasikristallinen Phase. Modellvorschläge beruhen teilweise auf einer elektronischen Stabilisierung nach Hume-Rothery, bei anderen Modellen wird eine Stabilisierung über die strukturelle Entropie vorgeschlagen. Seit kurzem ist die Frage nach dem Anteil der Gitterschwingungen bei der Phasenstabilität von Legierungen aufgekommen. Dies ist ein Ausgangspunkt für die Untersuchung der Phononenzustandsdichte in Quasikristallen, die in Teil IV vorgestellt wird.

Teil I

Quasikristalle

2. Grundlagen Quasikristalle

Vor der Entdeckung der Quasikristalle durch Shechtman et al. [1] beruhte die Definition der Kristalle auf Periodizität und Punktgruppensymmetrien. Die Zahl der erlaubten Punktgruppen für zwei bzw. drei Dimensionen ist dabei für periodische Strukturen auf 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Rotationsachsen beschränkt. 5-zählige Rotationsachsen oder Rotationsachsen mit einer Ordnung $n > 6$ sind nicht erlaubt. Die Begründung kann man sich in zwei Dimensionen schon recht einfach klar machen, wenn man versucht aus einem Pentagon (Fünfeck) eine vollständige Bedeckung einer Ebene zu erzeugen. Dies ist ohne eine Verzerrung der Bausteine nicht möglich.

Das Konzept der Periodizität war ein großer Fortschritt für die Entwicklung der Kristallographie und Ende des 19ten Jahrhunderts waren die mathematischen Aspekte der Kristallographie vollständig ausgearbeitet. Die 14 Bravais-Gitter und die daraus mit Hilfe von Symmetrieoperationen erzeugten 230 Raumgruppen genügten um jeden Kristall zu beschreiben. Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlen 1912 wurde die äußere Form, die bis dahin eine Rolle bei der Klassifizierung gespielt hat, unwichtig. Kristalle wurden als eine periodische Anordnung identischer Einheitszellen definiert und die Arbeit der Kristallographen verlagerte sich nun auf die Strukturbestimmung anhand von Beugungsdiagrammen. Dabei wird von der Periodizität des untersuchten Materials Gebrauch gemacht. Auch in anderen Gebieten der Naturwissenschaften spielt die Periodizität bei der Untersuchung von Kristallen eine grundlegende Rolle, wie z.B. die Brillouinzone, die einen Einfluß auf viele Eigenschaften der Stoffe hat.

Die Herleitung der Bragg Gleichung beruht in allen Lehrbüchern auf den Eigenschaften der Kristalle. Das scheinbare Paradoxon der scharfen Beugungsreflexe in einem Material ohne Translationssymmetrie, wie den Quasikristallen, kann gelöst werden. Periodische Festkörper zeigen scharfe Beugungsmaxima, dies gilt aber ebenso für eine bestimmte Art von aperiodischen Kristallen. Diese Materialien gehorchen dem mathematischen Konzept der Quasiperiodizität, auf das ich im nächsten Kapitel eingehe.

2.1 Quasiperiodizität

Der Begriff der Quasiperiodizität lässt sich nicht ohne ein gewisses Maß an Mathematik erläutern. Im folgenden werde ich mich auf das Mindestmaß an mathe-

matischen Beschreibungen beschränken.

Betrachten wir zunächst eine periodische Funktion im \mathbf{R}^n . Der Einfachheit halber soll die Periodizität für alle Variablen gleich sein:

$$f(x_1, \dots, x_n) = f(x_1 + T, x_2, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n + T). \quad (2.1)$$

Nimmt man jetzt n rational voneinander unabhängige Zahlen $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ dann gilt für die Funktion:

$$g(x) = f(\alpha_1 \cdot x_1, \dots, \alpha_n \cdot x_1). \quad (2.2)$$

$g(x)$ ist eine aperiodische Funktion. Weil für jede positive Zahl ϵ eine Abbildung existiert, für die die Differenz zwischen der originalen Funktion und der Abbildung kleiner als ϵ ist, wird $g(x)$ als quasiperiodisch bezeichnet.

Ein Beispiel für eine quasiperiodische Funktion:

Sei $f(x,y)$ beschrieben durch:

$$f(x, y) = \sin(x) + \sin(y)$$

dann ist:

$$g(x) = \sin(x) + \sin(\sqrt{2} \cdot x) \quad \text{quasiperiodisch.}$$

Die Zahlen $\alpha_1 = 1$ und $\alpha_2 = \sqrt{2}$ sind rational unabhängig und die Funktion $g(x)$ entspricht einer Projektion aus der (x,y) -Ebene auf die Linie $y = \sqrt{2} \cdot x$.

Das wesentliche, was man sich an dieser Stelle merken sollte, ist:

Quasiperiodische Funktionen können als Projektion einer periodischen Funktion im \mathbf{R}^n beschrieben werden.

Der Zusammenhang mit den quasiperiodischen Kristallen kann jetzt über die Beugung hergestellt werden. Die Fouriertransformation ist das mathematische Pendant zur Beugung. Betrachtet man die Fouriertransformierten einer periodischen Funktion und einer quasiperiodischen Funktion, so bestehen diese für beide aus δ -Peaks. Jeder Punkt in der Fouriertransformierten, also jeder Beugungsreflex kann als eine Linearkombination von n unabhängigen Basisvektoren beschrieben werden:

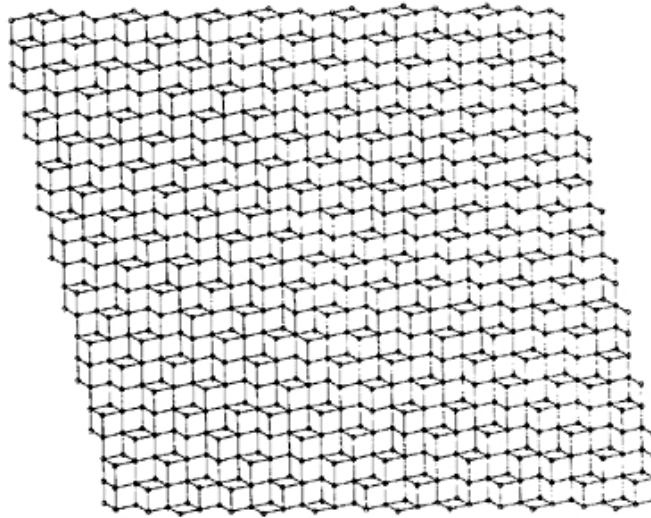


Abb. 2.1: Eine quasiperiodische zweidimensionale Kachelung (Tiling), die durch einen Schnitt entlang einer irrationalen Ebene aus einem kubischen Gitter erzeugt worden ist [5].

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^n z_i \vec{a}_i^* \quad \text{mit } i \in N, z \in Z. \quad (2.3)$$

Für n gleich 3, dann spannen die linear unabhängigen Basisvektoren ein reziprokes Gitter auf und die Struktur ist periodisch. Für $n > 3$ oder ist n größer als die Dimension des Raums, der durch die Basisvektoren aufgespannt wird, gibt es keine Translation mit einer ganzzahligen Multiplikation für alle Vektoren \vec{k} in Gleichung 2.3 und die Struktur ist quasiperiodisch. Etwas einfacher ausgedrückt: Sei d die Dimension des betrachteten Raumes ($d \leq 3$), dann werden für eine quasiperiodische Struktur $n > d$ Basisvektoren (n endlich) zur Indizierung der Beugungsmuster benötigt.

Betrachtet man jetzt die quasiperiodischen Strukturen allgemein als Projektion aus dem n -dimensionalen Raum (s.o.), dann vereinfacht sich die Beschreibung der im 3-dimensionalen Raum aperiodischen Struktur zu der Beschreibung einer n -dimensionalen periodischen Struktur. Da wir in einer 3-dimensionalen Welt leben, ist es schwierig sich dies vorzustellen. Auf der anderen Seite lassen sich 2-dimensionale quasiperiodische Strukturen durch einen irrationalen Schnitt aus einem 3-dimensionalen periodischen Kristall erzeugen (siehe Abb. 2.1). Höher dimensionale periodische Funktionen können Rotationssymmetrien besitzen, die im Dreidimensionalen nicht möglich sind. So sind 5-, 8-, 10- und 12-zählige Achsen in vierdimensionalen periodischen Strukturen möglich, während die Kombination von sechs 5-zähligen, zehn 3-zähligen und fünfzehn 2-zähligen Achsen, die die

ikosaedrische Symmetrie definiert, erst ab 6 Dimensionen möglich ist. Zusätzlich erlauben 6 Dimensionen auch 7-, 9-, 14- und 18-zählige Rotationssymmetrien. Für den Fall einer 3-dimensionalen quasiperiodischen (ikosaedrischen) Struktur werden also 6 Dimensionen benötigt. Die Erzeugung einer primitiv ikosaedrischen (i) quasiperiodischen Struktur erfordert ein 6-dimensionales primitiv kubisches Gitter. Ist das 6-D kubische Gitter flächenzentriert, so wird die zugehörige ikosaedrische Struktur als fci (face centered icosahedral) Quasikristall bezeichnet. Im Falle eines innenzentrierten 6-D Gitters spricht man von einem bci (body centered icosahedral) Quasikristall. Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen findet man für fci und bci Quasikristalle zusätzlich zu den Reflexen der primitiv ikosaedrischen Struktur noch die Reflexe der Überstruktur [6].

Da beim Übergang von zwei Dimensionen zu drei Dimensionen keine neuen Rotationssymmetrien auftreten, ist das einzige Analogon in der 3-dimensionalen Welt der Übergang von einer Dimension (2-zählig) zu zwei Dimensionen (hier kommen 3-, 4- und 6-zählige Rotationsachsen hinzu). Zur Veranschaulichung wird im nächsten Kapitel mit Hilfe der Schnitt-Projektions Methode aus einem zweidimensionalen primitiv kubischen Gitter eine eindimensionale quasiperiodische Sequenz erzeugt.

2.2 Ideale Struktur eines Quasikristalls

2.2.1 Konstruktion einer 1 dim quasiperiodischen Struktur

Für die Konstruktion einer quasiperiodischen Struktur gibt es zwei einander äquivalente Methoden. In beiden Fällen ist der Ausgangspunkt für die Konstruktion ein zweidimensionales primitiv kubisches Gitter. In dieses Gitter wird eine Gerade mit der Steigung s gelegt (im folgenden als R_{\parallel} bezeichnet). Sie entspricht in höherdimensionalen Gittern dem realen Raum. Senkrecht zu dieser Geraden liegt die mit R_{\perp} bezeichnete Gerade. Mathematisch betrachtet stellen R_{\perp} und R_{\parallel} zueinander orthogonale 1-dim Unterräume von R^2 dar.

Bei der Streifen-Projektions-Methode, die im folgenden ausführlicher beschrieben wird, besteht der nächste Schritt darin, die Einheitszelle des zweidimensionalen Gitters auf R_{\perp} zu projizieren. Diese Projektion der Einheitszelle in Richtung von R_{\perp} wird als atomare Oberfläche bezeichnet, weil es sich im ikosaedrischen Fall um ein dreidimensionales Objekt handelt, das in 6 Dimensionen einer Oberfläche entspricht. Die Länge Δ der atomaren Oberfläche ist gegeben durch:

$$\Delta = a(\cos \alpha + \sin \alpha) \quad (2.4)$$

mit a = Gitterkonstante, α = Winkel um den die Gerade R_{\parallel} von der Horizontalen abweicht. Wird jetzt ein Streifen der Breite Δ parallel zu R_{\parallel} in das Gitter gelegt und werden anschließend die Gitterplätze innerhalb des Streifens auf die Gerade R_{\parallel} projiziert, so ergibt sich auf R_{\parallel} je nach gewählter Steigung eine unterschiedliche Abfolge von langen und kurzen Abschnitten. Ohne dieses Auswahlkriterium

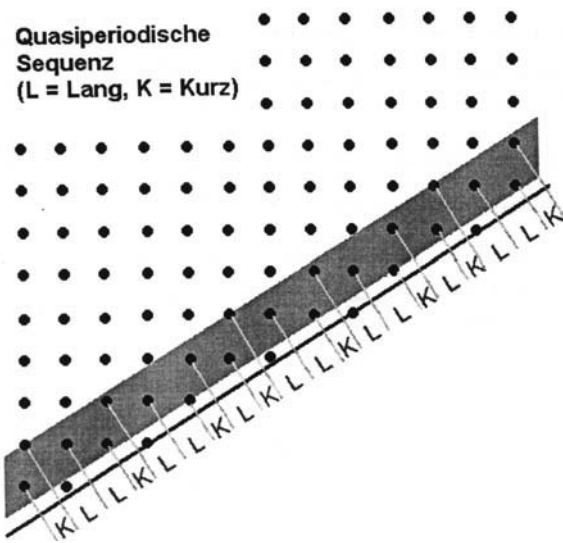


Abb. 2.2: Erzeugung der Fibonacci-Kette mit Hilfe der Schnitt-Projektions-Methode. Die Steigung s des Schnitts entspricht dem Kehrwert des Goldenen Schnitts ($s = 1/\tau$), also etwa 0.618. Nach einer Zeichnung aus [7].

für die Projektion ergäbe sich eine unendlich dichte Folge von Punkten auf R_{\parallel} , was sich mit einer realen Struktur nicht in Verbindung bringen läßt.

Ist die Steigung rational, so ist die sich ergebende eindimensionale Struktur periodisch. Bei einer irrationalen Steigung erhält man eine quasiperiodische Sequenz. Eine besondere Stellung nimmt hier das Goldene Mittel $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ ein. Betrachtet man ein gleichseitiges Fünfeck (Pentagon), so tritt hier die Zahl τ eindrucksvoll in Erscheinung. Die Diagonalen sind gleich lang und teilen sich paarweise im Goldenen Verhältnis. Der längere Abschnitt ist dabei so lang wie die Seite des Fünfecks. Diagonale und Seite stehen im Verhältnis τ . Es gibt noch viele Beispiele für das Auftreten von τ , aber das an dieser Stelle wichtigste ist das goldene Rechteck mit dem Seitenverhältnis $\tau/1$, welches beim regulären Ikosaeder auftritt. Jeweils zwei parallele Kanten im Ikosaeder bilden die kurzen Seiten eines goldenen Rechtecks. Für den Fall, dass als Steigung der Kehrwert des Goldenen Mittels $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ gewählt wird, ergibt sich die sogenannte Fibonacci-Kette als Abfolge von langen (L) und kurzen (K) Abschnitten auf der Geraden R_{\parallel} . Das Verhältnis der beiden Abstände zueinander ist:

$$\frac{\cos(\alpha)}{\sin(\alpha)} = \tau$$

Die Bezeichnung Fibonacci-Kette kommt von der bekannten Zahlenfolge die Leonardo Fibonacci im 13. Jahrhundert gefunden hat. Dabei wird eine Zahlenfolge so aufgebaut, dass jedes Glied gleich der Summe der beiden vorangehenden

ist. Also:

$$F_{n+1} = F_n + F_{n-1} \quad 1, 1, 2, 3, 5, 8, \dots \quad (2.5)$$

Wählt man jetzt anstelle der Zahlen zwei unterschiedlich lange Abschnitte (L, K) und wendet dieses Schema hier auf die Startwerte $F_1 = L$ und $F_2 = LK$ an, so ergeben sich folgende Sequenzen:

L
 LK
 LKL
 LKLLK
 LKLLKLLK
 ...

und so weiter. Für eine unendlich lange Fibonacci-Kette ist das Verhältnis der Anzahl der langen und kurzen Abstände genau gleich τ . Die Folge der L und K Abschnitte ist quasiperiodisch und wiederholt sich nie, d.h. man kann jedes beliebige Stück endlicher Länge in der Kette wiederfinden, ohne dass die Anordnung periodisch ist.

Das gleiche Ergebnis läßt sich durch Dekoration jedes Gitterplatzes mit der atomaren Oberfläche Δ erzeugen (Schnitt-Methode)(siehe Abbildung 2.3). Die Position der Atome (und damit die Abschnitte L und K) ergeben sich dann als Schnittpunkte der atomaren Oberflächen mit R_{\parallel} . Im 2-D ist der Zusammenhang zwischen diesen beiden Methoden offensichtlich. Die Dekoration der Gitterplätze mit der atomaren Oberfläche entspricht direkt dem Auswahlverfahren der Gitterplätze mit Hilfe des Streifens, durch das die Anzahl der betrachteten Gitterpunkte endlich gehalten wird.

Allerdings ist diese Methode wesentlich flexibler. Die Dekoration der Gitterplätze ist nicht auf die Projektion der Einheitszelle des kubischen Übergitters beschränkt. So kann die atomare Oberfläche vergrößert oder verkleinert werden oder einen Anteil besitzen, der parallel verschoben ist, ohne dass dadurch die langreichweitige Ordnung zerstört wird. Allerdings wird sich die lokale Ordnung an einigen Stellen ändern (Einzelheiten lassen sich in [8] nachlesen).

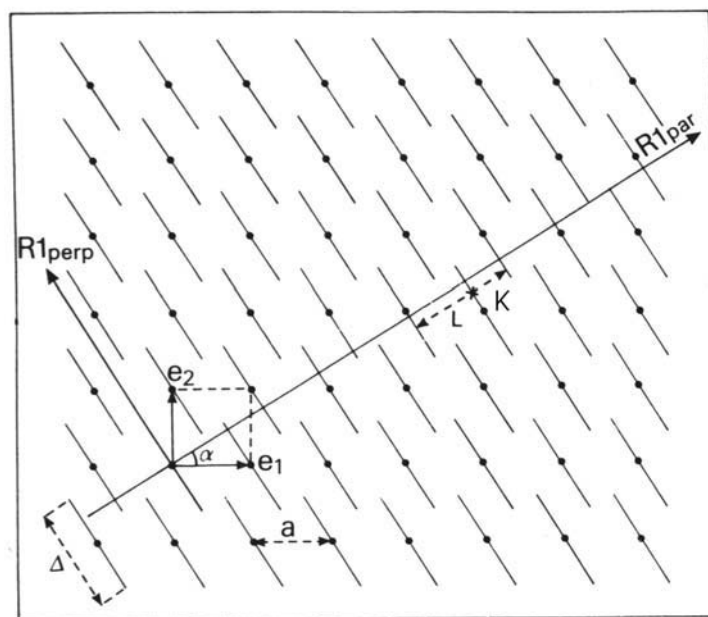


Abb. 2.3: Skizze in der das Schnitt-Verfahren angedeutet wird. Jeder Gitterplatz wird mit einer atomaren Oberfläche Δ dekoriert. Die Schnittpunkte der atomaren Oberflächen mit R_{\parallel} ergeben die Atompositionen im realen Raum.

2.2.2 Approximanten

Eine Besonderheit ist bei der Schnitt-Projektions-Methode noch anzuführen. Ich habe im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, dass bei der Wahl einer rationalen Steigung eine periodische Struktur entsteht. Um etwas präziser zu sein, ist die quasiperiodische Struktur als ein Grenzwert einer Folge von periodischen Strukturen mit immer größeren Einheitszellen zu sehen. Die quasiperiodische Struktur ergibt sich aus einem Schnitt mit der Steigung $1/\tau$. Wählt man jetzt die Steigung als eine Folge von rationalen Näherungen an $1/\tau$, so erzeugt man dadurch eine periodische Sequenz der gleichen Elemente, die auch in der quasiperiodischen Struktur auftreten. Die auftretenden Strukturen mit zunehmender Periode approximieren dabei die quasiperiodische Struktur immer besser.

Die Steigung wird durch einen Bruch aus zwei aufeinanderfolgenden Fibonacci-Zahlen gebildet (siehe Gleichung 2.5)

$$s^{-1} = \frac{q}{p}$$

mit

$$q = F_n \quad \text{und} \quad p = F_{n-1}$$

also

$$1/1, 2/1, 3/2, \dots$$

Die Folge von Brüchen hat als Grenzwert das Goldene Mittel τ . Die Strukturen, die man auf diese Weise beschreiben kann, werden als Approximanten bezeichnet. Für eine Reihe von Materialien sind diese Approximanten tatsächlich in der Natur zu finden. Dabei handelt es sich aber immer um die niedrigsten der möglichen Approximanten. Außerdem stellt sich die Frage, ob man überhaupt in der Lage ist höhere Approximanten von den echten Quasikristallen zu unterscheiden. Approximanten zeigen nicht nur ähnliche Zusammensetzung und Struktur wie Quasikristalle, sondern auch ähnliche physikalische Eigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit oder die spezifische Wärmekapazität.

Aufgrund der Periodizität der Approximanten läßt sich die Struktur mit herkömmlichen Untersuchungsmethoden bestimmen. Am Anfang hoffte man, dass dadurch die Struktur der Quasikristalle eher bestimmt werden könne, aber da die Einheitszellen der Approximanten in der Regel 100 und mehr Atome beinhalten, ist diese Hoffnung i.a. nicht erfüllt worden.

2.2.3 Strukturdefekte

Bis jetzt ist der ideale Fall eines quasiperiodischen Gitters beschrieben worden. Perfekte Kristalle existieren in der Natur nicht, genauso ist es bei Quasikristallen.

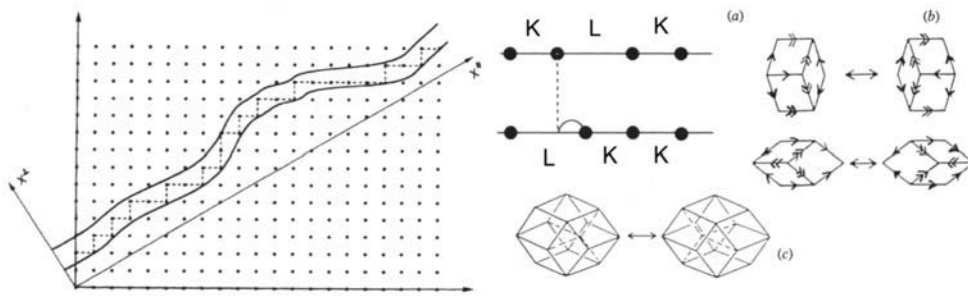


Abb. 2.4: Veranschaulichung von Phasonensprüngen; (a) 1-dim Fibonacci Kette: der Austausch eines L und eines K Abschnitts der ansonsten unveränderten Kette verursacht eine lokale Verletzung der Anschlußregeln (b) 2-dim Penrose Gitter: Phasonensprung innerhalb eines hexagonalen Segments, die äußere Form ändert sich nicht, aber innerhalb des Hexagons sind die Anschlußregeln des Penrose-Gitters verletzt. (c) 3-dim Penrose-Gitter: Phasonensprung (beruht auf einer Abbildung aus [8]).

Setzt man voraus, dass ein realer Quasikristall eine, wie auch immer geartete, atomare Dekoration eines perfekten quasiperiodischen Gitters darstellt, so kann man einige Defekte der normalen Kristalle direkt übernehmen. So wird es Leerstellen ebenso wie atomare Unordnung geben. Zusätzlich existiert bei Quasikristallen eine neue Art von Punktdefekten, die Phasonen. Sie beruhen auf den (im Vergleich zu den Kristallen) zusätzlichen $(N-3)$ Freiheitsgraden die im N -dimensionalen Raum zur Verfügung stehen.

Im N -dim Raum des periodischen Gitters können Phasonen als eine Translation in R_{\perp} beschrieben werden. In der 2-dim periodischen Darstellung der Fibonacci-Kette können Phasonen anhand der Streifenprojektion sehr anschaulich erklärt werden. Wird der Projektionsstreifen einheitlich parallel zur R_{\perp} verschoben, ändern sich die durch den Streifen ausgewählten Gitterplätze und dadurch auch die durch ihre Projektionen erzeugten Abschnitte auf R_{\parallel} . Die Folge von L und K Segmenten ändert sich, aber die Kette bleibt quasiperiodisch. Wenn der Projektionsstreifen zufälligen Fluktuationen unterliegt, wie in Abbildung 2.4, dann werden L und K Segmente ausgetauscht, bzw. Atome springen auf andere Gitterplätze im R^N (Phasonensprünge). In zwei oder drei Dimensionen bedeutet dies, dass in der Regel nicht nur einzelne Atome ihren Platz ändern, sondern dass gemäß der Dekoration der Einheitsbausteine eine kollektive Bewegung der zugehörigen Atome stattfindet. Phasonen treten somit als lokale Neuordnungen des quasiperiodischen Gitters auf. Beispiele für den 1, 2 und 3-dim Fall sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Die Anregung dieser Phasonensprünge erfolgt über die thermische Energie der

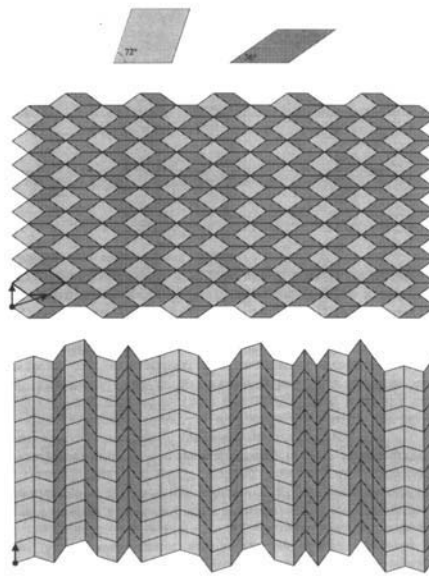


Abb. 2.5: Nicht dekorierte Penrose Kacheln und einige der möglichen Anordnungen. Die Basiskacheln sind zwei Rhomben mit Öffnungswinkeln von 72° bzw. 36° . Die obere Anordnung ist periodisch, wohingegen die unterere Anordnung nur in einer Richtung periodisch ist (aus [10]).

Atome. Aus diesem Grund ist es möglich die Zahl der statischen Phasonenfehlordnungen in abgeschreckten quasikristallinen Legierungen durch Tempern stark zu verringern und dadurch die strukturelle Qualität des Materials zu verbessern.

2.3 Alternative Beschreibungen quasiperiodischer Strukturen

2.3.1 Penrose-Gitter

Der Mathematiker Roger Penrose [9] schuf schon 1974 die Grundlagen für das erste Quasikristallmodell. Er untersuchte die Möglichkeiten mit zwei oder mehr Basisformen eine flächendeckende Kachelung (Parkettierung oder Tiling) zu erzeugen. Eines der bekanntesten Penrose-Muster besteht aus einem dicken und einem dünnen Rhombus (Raute), deren spitzer Winkel 72° bzw. 36° beträgt. Mit Hilfe dieser Rhomben läßt sich eine periodische Flächenabdeckung realisieren, Beispiele sind in Abbildung 2.5 zu sehen.

Andererseits läßt sich mit diesen Rhomben auch eine quasiperiodische Parkettierung, wie die in Abbildung 2.6, erzeugen.

Werden die Kanten der beiden Rhomben mit einem einfachen Pfeil und einem

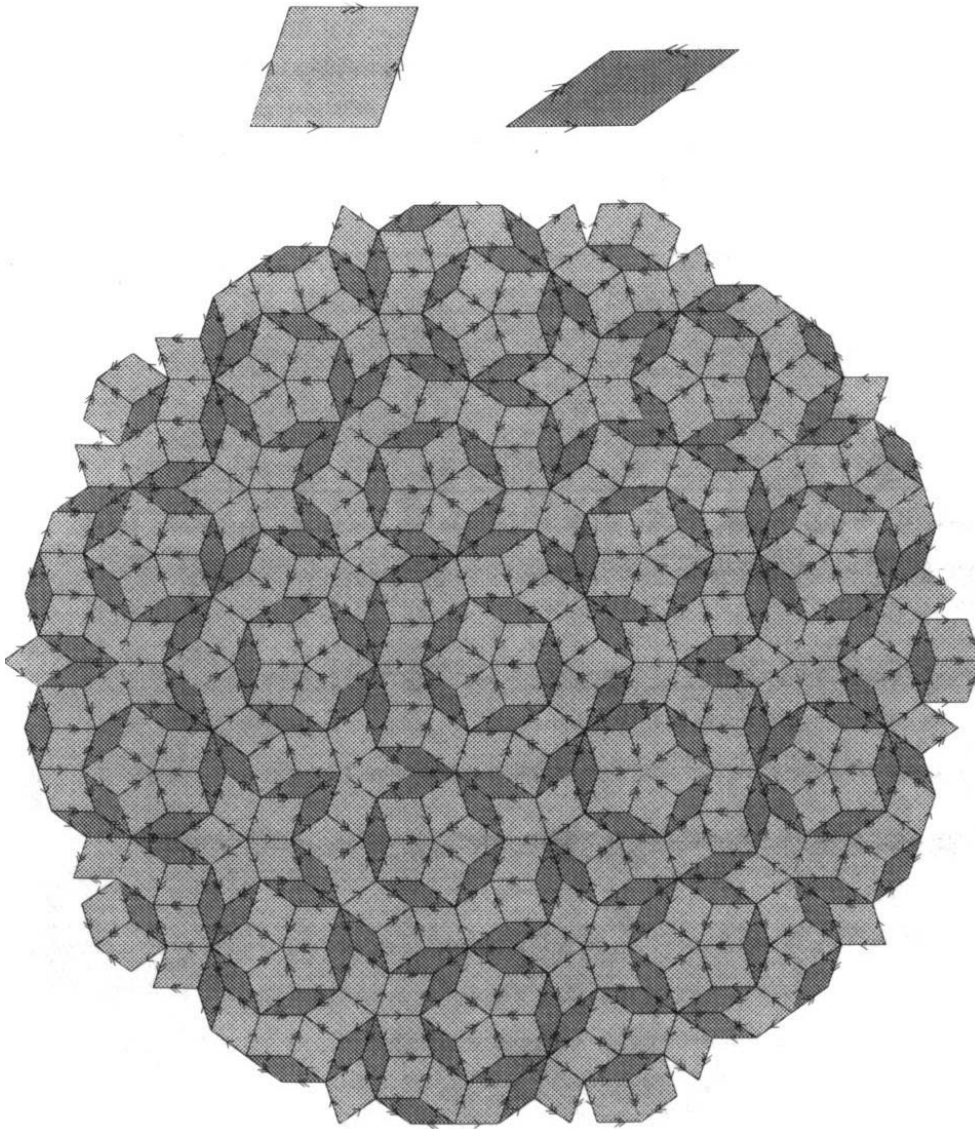


Abb. 2.6: Die zwei Rhomben aus Abb. 2.5 besitzen jetzt eine Dekoration ihrer Kanten mit einem einzelnen Pfeil und einem Doppelpfeil. Anlegeregeln erfordern immer gleichartige Dekorationen an den anzulegenden Kanten. Das sich so ergebende Muster wird ein Penrose-Muster genannt. Eine fünffache Rotationssymmetrie ist klar zu erkennen (aus [10]).

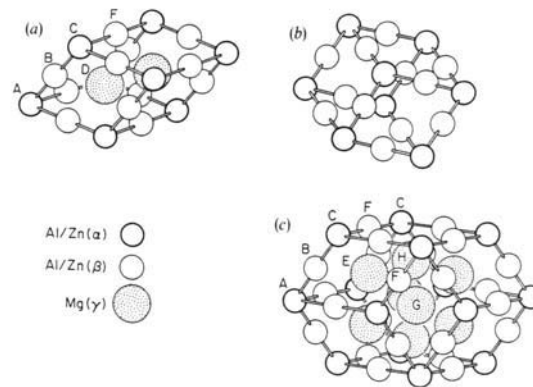


Abb. 2.7: Beispiel für die Bausteine des 3-dimensionalen Penrose-Gitters mit Dekoration: $(Al, Zn)_{49}Mg_{32}$, Positionen der Atome in den beiden rhombischen Bausteinen: α : Al/Zn offene fette Kreise, β : Al/Zn offene Kreise, γ : Mg gepunktete Kreise [12]

Doppelpfeil dekoriert, wie in Abb. 2.6, und wird gefordert, dass nur gleichartig dekorierte Kanten aneinander gelegt werden dürfen, so ergibt sich ein Penrose-Muster. Zu den Eigenschaften eines gut konstruierten Penrose-Musters gehört, dass ein komplettes Penrose-Muster aperiodisch ist, also keinerlei Translations-symmetrie besitzt, was in dem hier gezeigten Beispiel an der deutlich erkennbaren fünffachen Rotations-symmetrie zu sehen ist. Eine weitere Eigenschaft ist, dass wenn die Ecken der Rhomben mit Atomen besetzt sind, die entsprechenden Beugungsmuster scharfe Peaks ergeben.

Schon vor der Entdeckung der Quasikristalle hat Mackay [11] gezeigt, dass die Dekoration eines derartigen zweidimensionalen Gitters ein Beugungsbild mit 10-zähliger Rotations-symmetrie besitzt. Levine und Steinhardt [4] erkannten den möglichen Zusammenhang zwischen dem neuentdeckten Material und den Penrose-Mustern. Sie entwickelten 1984 ein dreidimensionales Penrose-Muster, um die von Shechtman et al. entdeckte Al-Mn-Legierung zu beschreiben. Die auf der Grundlage ihres Modells berechneten Beugungsbilder zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsbildern der Shechtman Gruppe.

Es wurde schnell klar, dass dieser Ansatz tatsächlich zur Beschreibung von anderen existierenden Quasikristallen und deren Approximanten benutzt werden kann. Arbeiten von Henley und Elser ([12], [13]) zeigen die Verwandtschaft bestimmter Legierungen zu schon bekannten Quasikristallen. Sie benutzten zur Beschreibung von $(Al, Zn)_{49}Mg_{32}$, ein Approximant des ikosaedrischen AlMgZn, eine periodische Anordnung der Bausteine des dreidimensionalen Penrose-Gitters (3D-Penrose-Gitter), die gemäß Abbildung 2.7 mit Atomen dekoriert sind. Die Verbindung zwischen Quasikristall und Kristall basiert dabei auf der Tatsache, dass das 3D-Penrose-Gitter als Grenzwert einer Sequenz von periodischen Strukturen mit

immer größeren Einheitszellen zu betrachten ist. Hier wird jetzt die Verbindung zwischen den beiden Konstruktionsmethoden quasiperiodischer Strukturen klar, denn das 3D-Penrose-Gitter kann als Projektion aus einem sechsdimensionalen kubischen Gitters konstruiert werden [14].

2.3.2 Zufallsparkettierung (random tiling)

Einer der großen Nachteile des 3D-Penrose-Gitters war, dass die exakten Bildungsvorschriften keine Fehlordnung zuläßt. In der Anfangszeit der Quasikristall-Untersuchungen hat man hauptsächlich metastabile Quasikristalle mit einem hohen Grad an Unordnung gefunden. Diese Quasikristalle sind Hochtemperaturphasen, die durch Abschrecken (also durch sehr hohe Abkühlraten) regelrecht eingefroren werden. Sie gehen durch Tempern in eine kristalline Phase über, bzw. würden bei normalen Abkühlbedingungen als kristalline Phase erstarren.

Die Frage warum Quasikristalle anstelle von kristallinem Material gebildet werden kann mit einem perfekten quasiperiodischen Gitter nicht geklärt werden. Energetische Betrachtungen der Stabilität einer Phase gehen von der freien Gibbschen Energie aus, die für eine stabile Phase ein Minimum aufweist. Für die Freie Gibbsche Energie gilt:

$$G = H - TS \quad (2.6)$$

G: Freie Gibbsche Energie, H: Enthalpie, T: Temperatur, S: Entropie

Das legte für Quasikristalle einen hohen Beitrag der Entropie an der Stabilisierung nahe. Eine Möglichkeit diese Annahme zu untersuchen, ist die sogenannte Zufallsparkettierung (random tiling). Dabei interessiert nur der Anteil der Entropie an der Gibbschen Freien Energie, der sich aus den verschiedenen Möglichkeiten, den Raum mit Hilfe eines gegebenen Satzes von Basisbausteinen abzudecken, ergibt. Um eine Unordnung im Gitter zu erlauben, müssen die Anlegeregeln des Penrose-Gitters gelockert werden. Es besteht nur noch die Forderung, dass die Eckpunkte der einzelnen Bausteine immer aneinander gelegt werden und dass eine lückenlose Abdeckung erreicht wird. Auf diese Weise ergibt sich eine statistische Verteilung der Bausteine der Parkettierung.

Eine andere Methode zur Erzeugung einer Zufallsparkettierung beruht wieder auf der Schnittprojektions-Methode. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann eine perfekte Penrose-Parkettierung durch die Projektion aus einem höherdimensionalen periodischen Gitter erzeugt werden. Wählt man anstelle des dabei verwendeten Streifen einen Zufallsweg, produziert man eine strukturelle Unordnung in der Parkettierung, die mit einer Vielzahl von Phasonen beschrieben werden kann (siehe Abschnitt 2.2.3). Auf diese Weise wird die Zufallsparkettierung aus einer idealen quasiperiodischen Struktur durch lokale Strukturfehler (Phasonen) erzeugt.

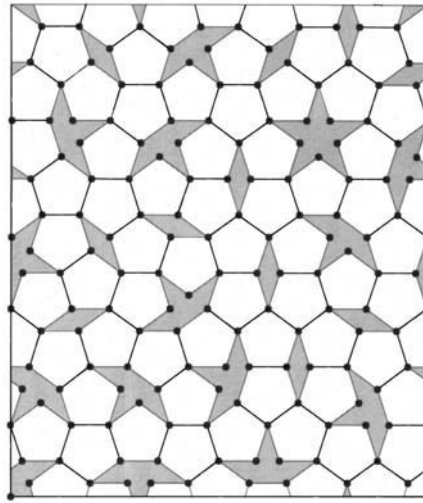


Abb. 2.8: Beispiel für eine Zufallsparkettierung (random tiling).

Der quasikristalline Zustand stellt das Maximum der Entropie dar. Die Folge ist, dass die Anzahl fast quasikristalliner Parkettierungen sehr groß ist, während die Anzahl der nicht-quasikristallinen Parkettierungen sehr klein ist. Ein zufälliges Parkettierungsmuster ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit fast quasikristallin. Die Schwierigkeit besteht darin die Entropie passender Parkettierungen zu berechnen. Da eine analytische Lösung sehr schwierig, meistens sogar unmöglich ist, wird teilweise u.a. mit Monte Carlo Simulationen gearbeitet.

Qualitativ läßt sich die Entropie-Zunahme folgendermaßen begründen:

Betrachtet man ein Teilstück aus dem 2-dimensionalen Penrose-Gitter, das aus zwei dünnen und einer dicken Raute besteht (siehe Abbildung 2.9), so kann durch einen Pasonensprung eine lokale Fehlordnung eingeführt werden. Die Anlegeregeln des Penrose-Gitters werden an dieser Stelle verletzt, ohne dass die globale Ordnung gestört wird, da die äußere Form des betrachteten Teilstücks sich nicht ändert. Aufgrund dieser Fehlordnung kann man die Struktur in Abbildung 2.9 aus zwei verschiedenen Anordnungen zusammensetzen. Gemäß der Definition der Entropie als:

$$s = k_B \ln(w(E)) \quad (2.7)$$

mit $w(E)$ als Zahl der Mikrozustände eines Systems, erhöht sich die Entropie infolge der größeren Zahl der möglichen Zustände. Dies gilt insbesondere für hohe Temperaturen.

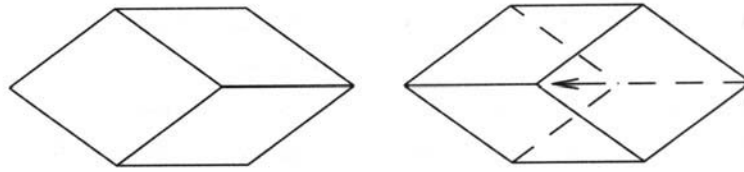


Abb. 2.9: Phasonensprung im 2-dim Penrose-Gitter, als Erklärung für die Entropiezunahme bei der Zufallsparkettierung.

2.4 Beugungsbilder

Wie sieht die Fouriertransformierte (also das Beugungsbild) einer quasiperiodischen Struktur aus?

Die Fouriertransformierte eines zweidimensionalen kubischen Gitters ist ein kubisches Gitter mit der Basis (e_1^*, e_2^*) und dem Gitterparameter $a^* = 2\pi/a$. Die Position jedes Punktes im reziproken Raum kann entweder in dieser Basis oder in der $(e_{\parallel}^*, e_{\perp}^*)$ Basis angegeben werden. Wenn ein Punkt in der (e_1^*, e_2^*) Basis mit n_1, n_2 indiziert werden kann, gilt:

$$Q_{\parallel} = \frac{2\pi}{a}(n_1 \cdot \cos(\alpha) + n_2 \cdot \sin(\alpha))$$

$$Q_{\perp} = \frac{2\pi}{a}(-n_1 \cdot \sin(\alpha) + n_2 \cdot \cos(\alpha))$$

$$\text{mit } \tan(\alpha) = \frac{1}{\tau}$$

Die Selektierung der Punkte innerhalb des Streifens kann mathematisch durch die Faltung des quadratischen Gitters mit einer Fensterfunktion $W(X_{\perp})$ beschrieben werden, die nur von der Ortskomponente im senkrechten Raum abhängt und innerhalb des Streifens 1 und ausserhalb Null ist. Gemäß dem Faltungssatz [15] kann diese Faltung bei der Fouriertransformation bis auf den Faktor $\sqrt{2\pi}$ als Produkt der jeweiligen Fouriertransformierten geschrieben werden. Jeder Punkt des reziproken Gitters ist daher mit einer oszillierenden Funktion $G(Q_{\perp})$ dekoriert. $G(Q_{\perp})$ entspricht einer Spaltbeugungsfunktion und hat die Form [8]:

$$G(Q_{\perp}) = \frac{\Delta \cdot \sin\left(\frac{Q_{\perp} \cdot \Delta}{2}\right)}{\frac{Q_{\perp} \cdot \Delta}{2}} \quad (2.8)$$

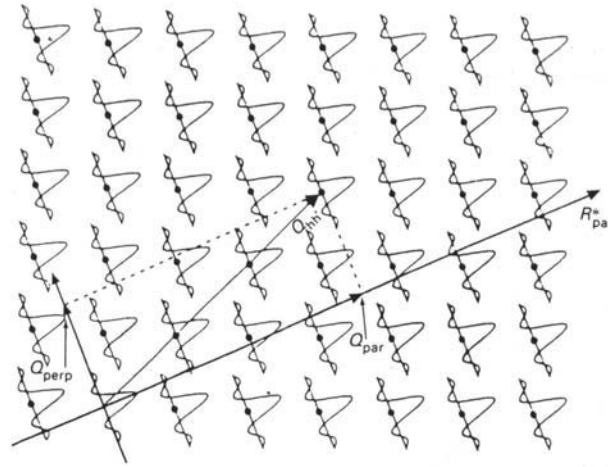


Abb. 2.10: Fouriertransformierte des Streifens aus Abb. 2.2 [8].

Die Fourier-Amplitude kann geschrieben werden als:

$$F(Q) = \frac{1}{a^2} \sum_{n_1, n_2} \delta(Q - Q_{n_1, n_2}) G(Q_{\perp}) \quad (2.9)$$

wobei Q_{n_1, n_2} Vektoren des periodischen reziproken Gitters sind, die auch in der $(e_{\parallel}^*, e_{\perp}^*)$ Basis angegeben werden können. Die Intensität der Bragg Reflexe wird durch $G(Q_{\perp})$ beeinflusst, während die Lage durch Q_{\parallel} bestimmt wird. Das reale Beugungsbild ergibt sich dann als Schnitt von $G(Q_{\perp})$ mit Q_{\parallel} . Aufgrund der irrationalen Steigung ergibt sich eine dichte Besetzung des Q_{\parallel} mit Schnittpunkten, aber da die Amplitude mit $\frac{1}{Q_{\perp}}$ abfällt, werden nur Punkte im reziproken Gitter mit kleinen Q_{\perp} Werten eine messbare Intensität liefern. Das resultierende Beugungsbild kann als diskret angesehen werden. Für die Indizierung des Beugungsbildes einer eindimensionalen quasiperiodischen Struktur sind 2 Indices nötig (in der Abbildung 2.10 als h und h' gekennzeichnet). Zusammen mit den Überlegungen aus Kapitel 2.1 führt diese Argumentation dazu, dass für zweidimensionale Quasikristalle 5 Indices (jeweils zwei für die quasiperiodischen Richtungen und einen für die periodische Richtung) und für dreidimensionale Quasikristalle 6 Indices zur Indizierung der Beugungsbilder erforderlich sind.

Betrachtet man die Schnitt-Methode (siehe Abschnitt 2.2.1), so muß bei Verwendung verschiedener atomarer Oberflächen eine Verallgemeinerung von Gleichung 2.9 vorgenommen werden:

$$F(Q_{n_1, n_2}) = \frac{1}{a^2} \sum_i \exp(iQ \cdot R_i) G_i(Q_{\perp}) \quad (2.10)$$

Dabei erfolgt die Summe über alle atomaren Oberflächen innerhalb der Einheitszelle. R_i ist die Position der atomaren Oberfläche i in der Einheitszelle und $G_i(Q_\perp)$ ist die Fouriertransformierte der entsprechenden atomaren Oberfläche. Bei der Rechnung existieren jetzt ein Phasenfaktor und Interferenzen zwischen den verschiedenen Fouriertransformierten $G_i(Q_\perp)$. Für eine weiterführende Diskussion sei auf [8] verwiesen.

Wie sieht der Einfluß struktureller Unordnung auf die Beugungsbilder aus?

Der Einfluß von Phasonen läßt sich relativ leicht simulieren, indem bei der Schnittprojektions-Methode ein zufällig verlaufender Streifen verwendet wird. (siehe Abbildung 2.11). Je größer die Zahl der Phasonen, also je größer die strukturelle Unordnung, desto breiter sind die Beugungsmaxima.

Die Betrachtung der beiden in Kapitel 2.3 vorgestellten Parkettierungen zeigt auch hier den Einfluß der strukturellen Unordnung in den Beugungsbildern. Die Beugungsbilder beider Parkettierungen (siehe Abbildung 2.8) sind einander ähnlicher als erwartet, stellt doch die Zufallsparkettierung eine mehr oder weniger statistische Verteilung der Bausteine der Struktur dar. Sowohl das Penrose-Modell als auch die Zufallsparkettierung erzeugen scharfe Beugungsmaxima, wobei allerdings um die Beugungsmaxima der Zufallsparkettierung schwache Halos auftreten (Abbildung 2.12). Allgemein macht sich der Einfluß von struktureller Unordnung also in Form einer Verbreiterung der Beugungsmaxima bemerkbar. Dieser direkte Zusammenhang der Breite von Beugungsmaxima und Phasonen ist 1989 von Bancel [16] experimentell am Beispiel von ikosaedrischen AlCuFe-Quasikristallen nachgewiesen worden.

2.5 Strukturbestimmung

Beim Aufbau von Strukturmodellen im periodischen Übergitter ist die Lage und Form der atomaren Oberflächen zu bestimmen. Es muß darauf geachtet werden, dass schon die chemische Zusammensetzung und die Dichte des Quasikristalls die Eigenschaften der atomaren Oberfläche beeinflussen. Es ist nicht erforderlich, dass unterschiedliche Elemente sich auch an unterschiedlichen Orten in der Einheitszelle aufhalten. So kann z.B. der zentrale Teil der atomaren Oberfläche Atom A entsprechen, während die Grenzen dem Atom B entsprechen.

Der 6-D Überraum kann, analog zum 2-D Fall, in zwei, hier allerdings dreidimensionale, Unterräume zerlegt werden. R_\parallel entspricht dabei dem realen Raum, während R_\perp eine mathematische Hilfsgröße ist. Die atomaren Oberflächen, die das 6-D Gitter dekorieren, sind jetzt dreidimensionale Gebilde, deren Form die lokale Ordnung des Quasikristalls im realen Raum bestimmen wird. Für den Fall des 3-D Penrose Gitters sind die Ecken des sechsdimensionalen Würfels mit einem Triakontaeder besetzt, der vollständig in R_\perp liegt (siehe Abbildung 2.13).

Die eigentliche Arbeit bei der Strukturbestimmung besteht aus der Extraktion von Strukturinformationen aus experimentell aufgenommenen Beugungsbildern.

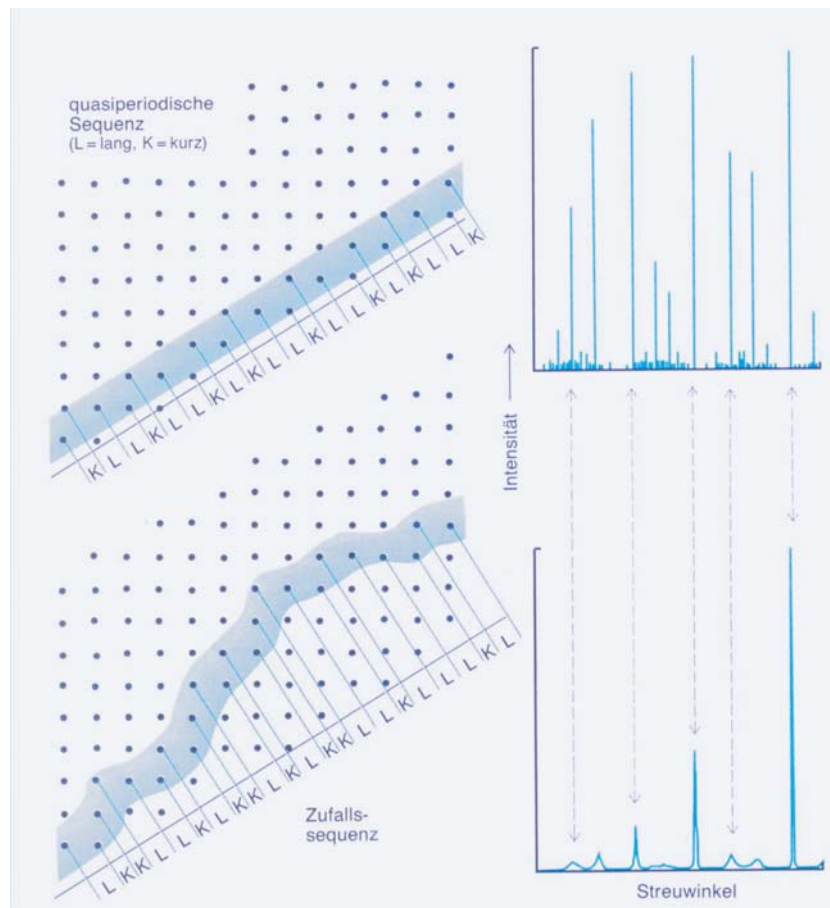


Abb. 2.11: Beugungsmuster einer 1-dim quasiperiodischen Struktur und der Einfluß von starker Unordnung auf das Beugungsmuster. Hier durch einen zufällig verlaufenden Streifen im Hyperraum simuliert. Der zweite Teil der Abbildung ist die entsprechende Fouriertransformierte [7].

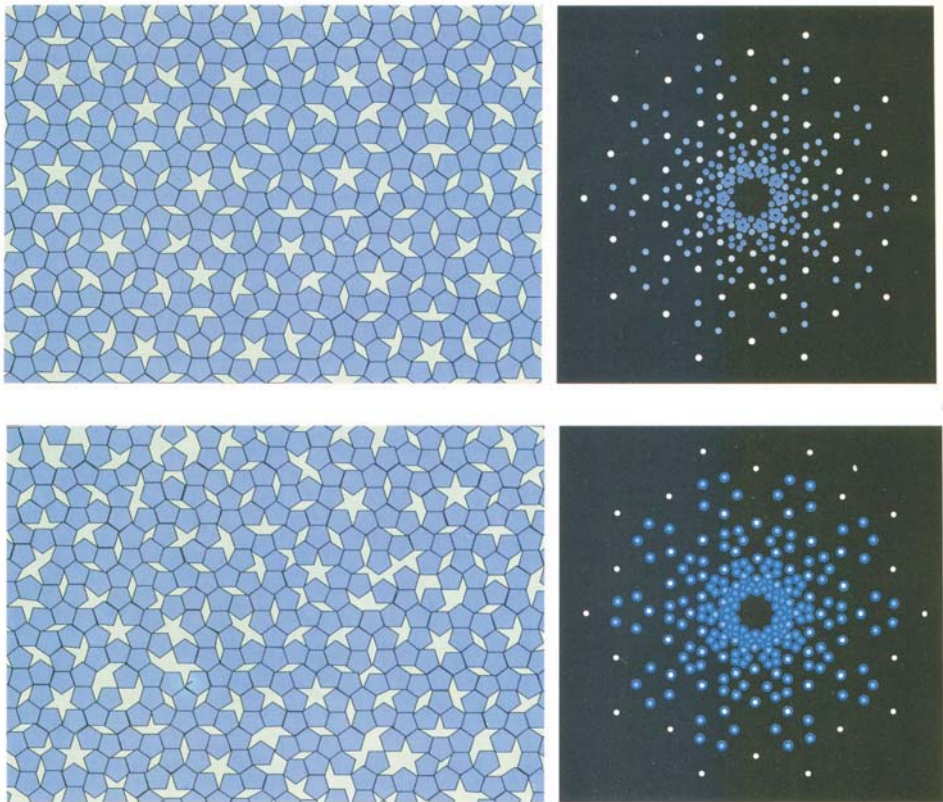


Abb. 2.12: Die obere Reihe zeigt links ein Penrose-Gitter links und rechts das zugehörige Beugungsbild. Als Vergleich ist in der unteren Reihe eine aus identischen Bausteinen bestehende Zufallsparkettierung dargestellt. Obwohl die Zufallsparkettierung Bereiche enthält, die nach den Regeln des perfekten Penrose-Gitters verboten sind, ähneln sich die jeweiligen Beugungsbilder stark. Beide Parkettierungen erzeugen scharfe Beugungsmaxima, wobei allerdings die der Zufallsparkettierung von schwachen Halos umgeben sind. [7].

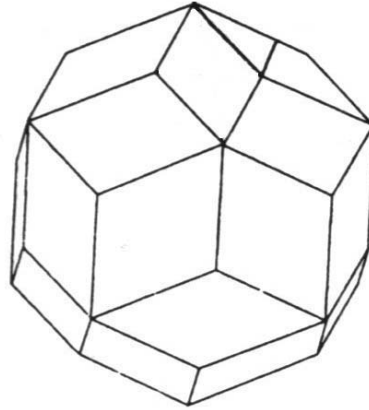


Abb. 2.13: Für das Penrose-Gitter besitzt die atomare Oberfläche die Form eines Triakontaeders.

Wie schon in Abschnitt 2.2.1 angedeutet ergeben verschiedene Dekorationen des Übergitters unterschiedliche Intensitätsverteilungen. Der erste Schritt besteht aus der Indizierung der Reflexe und einer Bestimmung der Raumgruppe. Eine Vereinfachung bei der Indizierung besteht darin, dass gemäß Gleichung 2.8 starke Reflexe eine kleine Q_{\perp} -Komponente besitzen. Andererseits gilt der Umkehrschluß, dass schwache Reflexe große Q_{\perp} -Komponenten besitzen, nicht (Auftreten destruktiver Interferenzen ist möglich).

Nach der Indizierung kann der periodische reziproke Raum betrachtet werden. Die Intensität der Bragg-Reflexe ist proportional zu $|F(Q)|^2$. Die Bestimmung der Struktur ist also gleichbedeutend mit der Suche nach der Phase des Strukturfaktors. Mit Hilfe der rekonstruierten Struktur faktoren (einschließlich der Phasen) kann dann durch eine Fouriertransformation die Dichteverteilung $\rho(r)$ bestimmt werden, aus der wiederum ein Modell für die Struktur bestimmt wird. Bei periodischen Kristallen wird bei der Phasenrekonstruktion u.a. von den direkten Methoden Gebrauch gemacht [17]. Es gibt zwar keine allgemeine Lösung für das Phasenproblem, aber es wurden eine Reihe von Relationen entdeckt, die es ermöglichen unbekannte Phasen aus experimentellen Beugungsgrößen herzuleiten. Allerdings ist die Anzahl der Atome in der Einheitszelle ein wichtiger Faktor. Je höher die Anzahl der Atome pro Einheitszelle, desto schwieriger wird die Phasenbestimmung.

Für Quasikristalle sind derartige Ansätze nicht möglich. Deshalb wird mit Hilfe der Pattersonfunktion versucht, zumindest Informationen über die Lage der

atomaren Oberflächen zu erhalten. Die Pattersonfunktion $P(r)$ ist die Fouriertransformierte der gemessenen Intensität $I(Q)$. Sie entspricht der Faltung der Elektronendichte mit sich selber:

$$P(r) = \rho(r) \star \rho(r). \quad (2.11)$$

Sie liefert eine Verteilung der interatomaren Abstände. Dadurch, dass nur mit dem Quadrat der Beträge der Strukturfaktoren ($|F(Q)|^2$) gearbeitet wird, bekommt man nur Informationen über die geometrischen Beziehungen zwischen den Atompaaren in der Struktur. Eine anschauliche Analogie für den Informationsgehalt der Pattersonfunktion ist in [17] zu finden. Dabei entspricht die Fouriertransformation der Strukturfaktoren (einschließlich der Phasenfaktoren) einer genauen Werkszeichnung, der die genaue Lage aller Einzelteile zu entnehmen ist (also das Bild der Anordnung der Atome im Kristall). Die Pattersonfunktion dagegen entspricht einer Zeichnung bei der die einzelnen Bauteile z.B. nach steigender Länge mit ihrer endgültigen Richtung aufgeführt ist. Dabei sind Angaben, in welcher Weise die Bauteile zusammengesetzt sind, nicht vorhanden.

Um nicht mit aperiodischen Pattersonfunktionen arbeiten zu müssen, wird bei Quasikristallen die Pattersonanalyse im periodischen 6-D Übergitter durchgeführt. Die Pattersonfunktion gibt damit Informationen über die Form der atomaren Oberflächen in der betrachteten Struktur. Erste Arbeiten in dieser Richtung sind von Gratias et al. vorgestellt worden [18]. Die Pattersonanalyse eines Neutronenstreuexperimentes an *i*-AlCuFe [19] lieferte eine Abschätzung der Größe der atomaren Oberflächen, die zu berücksichtigen sind. Zusätzliche Bedingungen, wie u.a. die Vermeidung unphysikalisch kurzer Abstände weisen dann auf drei verschiedene atomare Oberflächen, die im wesentlichen die Form eines Triakontaeders besitzen. Für eine weiterführende Diskussion sei der interessierte Leser auf die im Text erwähnten Referenzen und [20] verwiesen.

2.6 Struktur realer QC

Die bekannten ikosaedrischen Quasikristalle können nach ihrer Struktur in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Al-Übergangsmetall Typ (auch Mackay-Typ)
- Bergman- oder Frank-Kasper-Typ

Die Einteilung der ikosaedrischen QC erfolgt ursprünglich nach atomaren Clustern, die in entsprechenden Approximanten zu finden sind. α -Mn₁₂(Al,Si)₅₇ [21] und Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ [22], sind zwei schon lange bekannte Legierungen, die relativ schnell nach der Entdeckung der Quasikristalle als Approximanten der ikosaedrischen Quasikristalle erkannt wurden ([12, 13]. In der Struktur dieser Legierungen sind unterschiedliche dreischalige ikosaedrische Cluster auf ein kubisch raumzentriertes Gitter verteilt. Diese Cluster bestehen aus den jeweils ersten drei Koordinationsschalen des Mackay-Clusters (=> 54 Atome) bzw. des Bergman-Clusters (=> 44 Atome). Die ersten 3 Schalen des Mackay-Clusters bestehen bei zunehmendem Durchmesser aus einem Ikosaeder, einem Ikosidodekaeder und wieder einem Ikosaeder. Beim Bergman-Cluster besteht die zweite Schale anstelle des Ikosidodekaeders aus einem Dodekaeder (siehe Abbildung 2.14). Anhand der unterschiedlichen Cluster kann eine Einteilung der ikosaedrischen Quasikristalle in zwei Gruppen vorgenommen werden ([13] [12]). Die Mackay-artigen Cluster werden der Al-TM-Klasse zugeordnet (TM = Übergangsmetall), während die Mg-Zn-Al-Klasse durch Bergman-artige Cluster charakterisiert werden. Die Bergman-Cluster können durch dichte Packung von Tetraedern realisiert werden, was eine Verbindung zu den Frank-Kasper Phasen darstellt.

Frank und Kasper [23] haben bei der Untersuchung von komplexen Zn-Legierungen ikosaederartige Koordinationspolyeder gefunden, und bei der Beschreibung dieser Strukturen zu einem Modell einer dichten Packung aus leicht verzerrten Tetraedern gegriffen. Die sich daraus ergebenden Koordinationspolyeder bestehen nur aus Dreiecken und an den Ecken stoßen entweder 5 oder 6 Dreiecke zusammen. Sie werden als Frank-Kasper-Polyeder bezeichnet und sind charakteristisch für die Frank-Kasper Phasen. Die ikosaedrischen Quasikristalle der Mg-Zn-Al Klasse gehören ebenfalls zu den Frank-Kasper Phasen und werden deshalb auch als Frank-Kasper-Quasikristalle bezeichnet. Direkte Kriterien für die Einteilung in die beiden Hauptgruppen sind z.B. die Quasigitterkonstanten (a_R) [24], die aus den Diffraktionsspektren bestimmt werden kann, das Verhältnis aus Quasigitterkonstante und mittlerem Atomdurchmesser (a_R/d) [6] oder auch die Valenzelektronenkonzentration pro Atom (e/a) [25]. Die verschiedenen Kriterien für die Al-Tm bzw. die Frank-Kasper Quasikristalle werden als Übersicht in der Tabelle

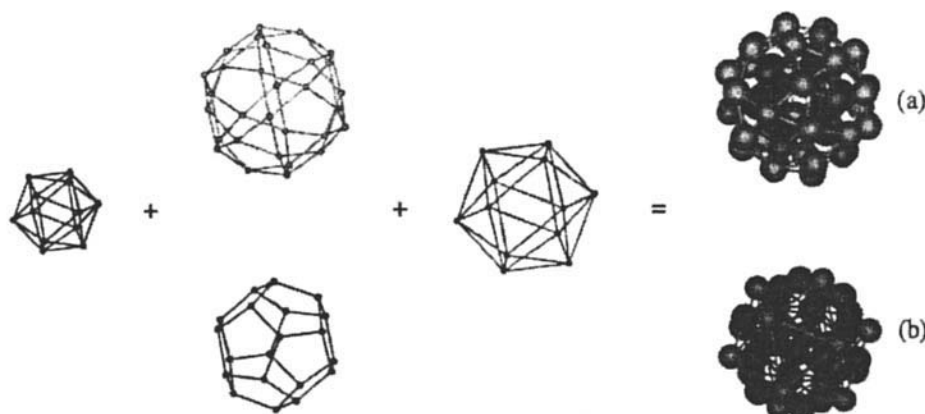


Abb. 2.14: Aufbau der atomaren Cluster, anhand derer eine Einteilung der ikosaedrischen QC vorgenommen wird. Es handelt sich dabei um die jeweils ersten drei Koordinationspolyeder des (a) Mackay-Clusters (Ikosaeder, Ikosidodekaeder (besteht aus Dreiecken und Fünfecken als Seitenflächen), Ikosaeder) des (b) Bergman-Clusters (Ikosaeder, Dodekaeder, Ikosaeder)[8].

2.1 gegenübergestellt.

Trägt man die e/a Verhältnisse in einem Diagramm gegen a_R/d für eine Anzahl verschiedener stabiler i-Quasikristalle auf, kann man deutlich eine Aufteilung der Quasikristalle in 2 verschiedene Klassen mit unterschiedlichen e/a Werten und a_R/d Verhältnissen erkennen (siehe Abbildung 2.15). Ersteres läßt sich als Hinweis auf eine elektronische Stabilisierung der Quasikristalle gemäß eines Hume-Rothery Mechanismus werten (siehe Kapitel 2.8), während letzteres als ein Hinweis auf die unterschiedliche lokale Struktur zu sehen ist. Beispiele für Quasikristalle der Al-TM-Quasikristalle sind z.B. i -(Al-Mn-Si), i -(AlCuFe) und i -(AlPdMn), während zur Gruppe der Frank-Kasper Quasikristalle z.B. i -(AlCuLi), i -(GaZnMg) und das in dieser Arbeit untersuchte i -(MgZnY) gehören.

Tab. 2.1: Verschiedene Kriterien anhand derer eine Einteilung in die Al-TM oder Frank-Kasper Gruppe vorgenommen werden kann. e/a : Verhältnis Valenzelektronen pro Atom, a_R : Quasigitterkonstante, d : mittlerer Atomdurchmesser.

Kriterium	Al-TM-Typ	Frank-Kasper-Typ
e/a	1.75	2.1
a_R	0.46	0.52
a_R/d	1.65	1.75

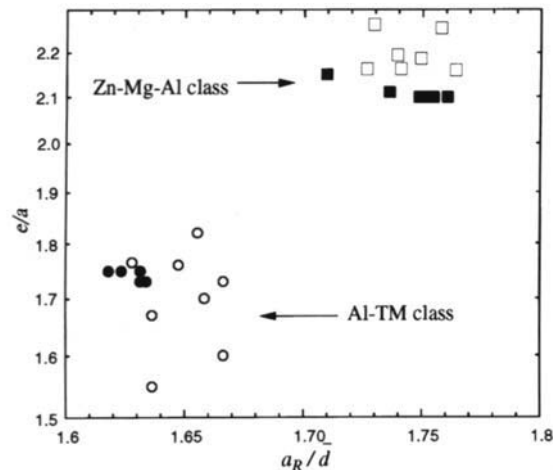


Abb. 2.15: Zusammenhang zwischen e/a und a_R/d für eine Reihe verschiedener Quasikristalle [26]. Anhand dieser Kriterien lassen sich die Quasikristalle in 2 Gruppen einteilen.

2.7 Eigenschaften

Von großem Interesse ist natürlich, ob die quasiperiodische Struktur der Quasikristalle zu physikalischen Eigenschaften führt, die sich von denen der periodischen Kristalle unterscheiden. In der Anfangszeit der Quasikristall-Forschung bestand das Hauptproblem darin, dass die zur Verfügung stehenden Proben in der Regel metastabil waren und zusätzlich einen hohen Anteil an Fremdphasen aufwiesen. Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften konnten daher nur in eingeschränktem Maße sinnvoll durchgeführt werden. Als Ende 1980 die ersten thermodynamisch stabilen Quasikristalle durch Tsai et al. [27] entdeckt wurden, bestand zum ersten Mal die Möglichkeit die besonderen Eigenschaften der Quasikristalle zu erforschen. Bis zu diesem Zeitpunkt war man der Meinung, dass die physikalischen Eigenschaften zwischen denen der kristallinen und der amorphen Metalle der entsprechenden Zusammensetzungen lagen. Die experimentellen Ergebnisse der ersten Quasikristall-Proben z.B. für den spezifischen Widerstand lagen i.a. niedriger als für das gleiche Material im amorphen Zustand ([28, 29]). Diese Situation änderte sich dramatisch mit der Verfügbarkeit der stabilen ikosaedrischen Quasikristalle. Die strukturelle Ordnung dieser Quasikristalle ist vergleichbar mit der von hochqualitativen periodischen Kristallen. Dadurch konnte der Einfluß der quasiperiodischen Struktur auf die physikalischen Eigenschaften ohne die oben erwähnten störenden Faktoren untersucht werden. Es zeigte sich, dass die elektronischen Eigenschaften der Quasikristalle definitiv nicht als eine Art Mittelding zwischen amorphen und kristallinen Metallen zu sehen sind.

- So ist der spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen extrem hoch, z.B. ca. $1.0 \Omega cm$ für AlPdRe bei 4.2 K.
- Der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab, $\rho(4K)/\rho(300K) \simeq 190$ für AlPdRe
- Je höher die strukturelle Ordnung in der Probe, desto kleiner ist die Leitfähigkeit (in der Abbildung 2.16 ist der spezifische Widerstand für den perfekten ikosaedrischen Zustand (nach Tempern) und für den ungetemperten Zustand der gleichen Probe dargestellt). Die zunehmende Leitfähigkeit bei steigender Temperatur steht ganz im Gegensatz zu dem üblichen Verhalten. Messungen an i-AlCuFe und Approximanten zeigen, dass diese Zunahme von σ in diesem System mindestens bis 1000K zu beobachten ist. Die Unterschiede zwischen der quasikristallinen Phase und den Approximanten zeigt nur geringfügige Unterschiede (siehe Abbildung 2.17). Da die Leitfähigkeit im wesentlichen durch Eigenschaften auf der Skala der mittleren freien Weglänge beeinflusst wird, und die lokale Umgebung dieser Materialien ähnlich ist, sollte dieses Ergebnis nicht überraschen.
- Die mechanischen Eigenschaften der Quasikristalle sind ebenfalls nicht mit denen von Metallen zu vergleichen. So sind Quasikristalle bei Raumtemperatur sehr hart (vergleichbar mit einkristallinem Silizium), während sie gleichzeitig eine hohe Brüchigkeit aufweisen. Bei Temperaturen von etwa 70 % der Schmelztemperatur ändern sich die mechanischen Eigenschaften quasikristalliner Materialien vollständig. Es tritt dann ein Übergang von brüchigem zu duktilem Verhalten auf. Oberhalb dieser Temperatur weisen Quasikristalle eine hohe Verformbarkeit auf [30]. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass im duktilen Temperaturbereich thermisch aktivierte Versetzungsbewegungen auftreten. Die Bewegung der Versetzungen durch den Quasikristall erfolgt entlang einer wohldefinierten Ebene und hinterlässt eine Phasonenschicht (siehe Abschnitt 2.2.3) in der Bewegungsebene. Simulationen in zwei Dimensionen zeigen, dass die Versetzungen an atomaren Clustern gestoppt werden. Durch die hohe Konzentration an Phasonen wird also die Bewegung weiterer Versetzungen unterstützt.

Für weiterführende Informationen bezüglich der physikalischen Eigenschaften von Quasikristallen wird auf die Referenzen [26] [28] oder [31] verwiesen.

2.8 Stabilisierung

Warum wird dieser sonderbare Zustand fester Materie unter bestimmten Umständen der kristallinen Struktur vorgezogen? Eine klare Antwort gibt es heute nach fast 30 Jahren Forschung auf dem Gebiet der Quasikristalle immer noch nicht.

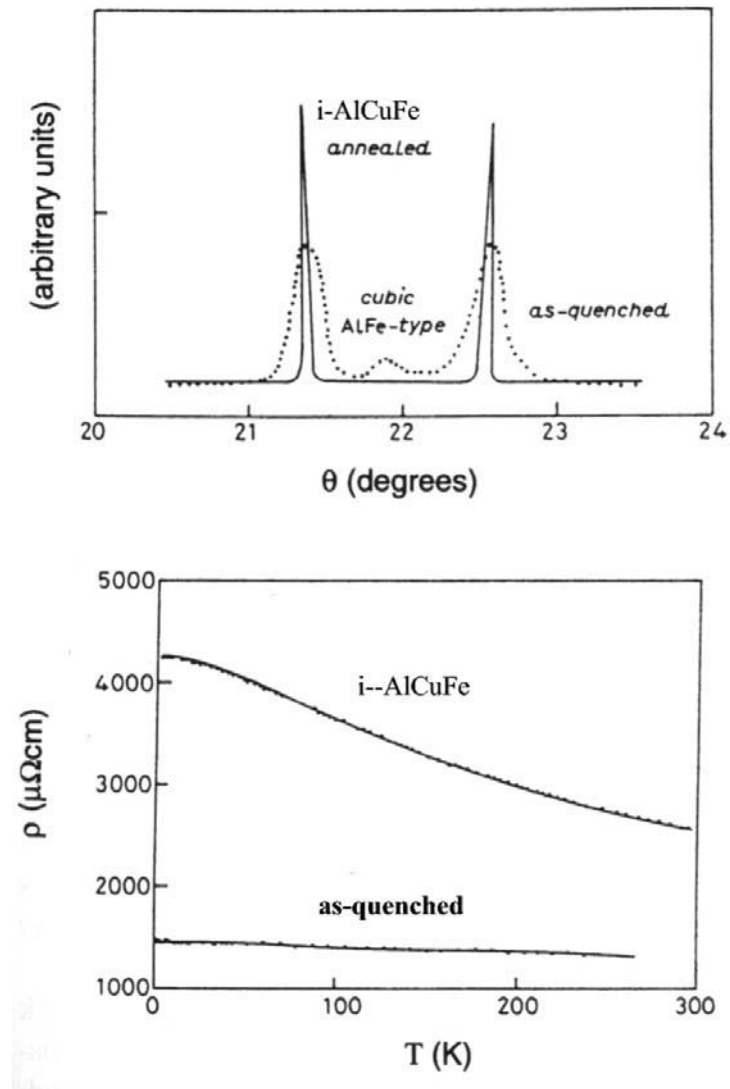


Abb. 2.16: Beugungsmuster und spezifischer Widerstand als Funktion von T für ungetemperte und getemperte $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ([26]). Je höher die strukturelle Qualität ist, desto höher ist der spezifische Widerstand.

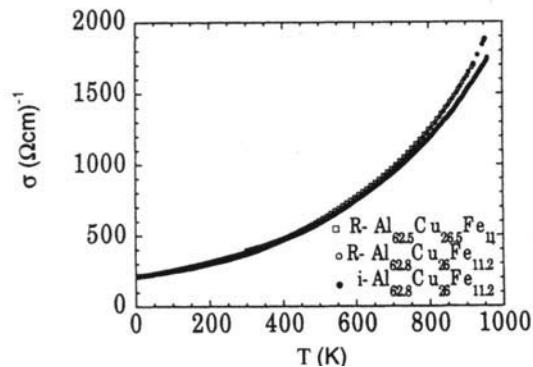


Abb. 2.17: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ für $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ und Approximanten [26].

Die Mechanismen die zur Bildung stabiler Quasikristalle führen sind nicht bekannt. Es gibt im wesentlichen zwei Ansätze. Wenn die freie Gibbsche Energie

$$G = H - T \cdot S$$

ein Minimum aufweisen soll, dann läßt sich das entweder über den Anteil der Entropie oder den Anteil der inneren Energie erreichen. Der übliche Ansatz für die Stabilisierung durch die Entropie bezieht sich allein auf den Anteil der strukturellen Entropie (siehe Abschnitt Zufallsparkettierung). In der Regel werden andere Anteile an der Entropie, wie z.B. die durch chemische Unordnung oder statistische Besetzung von Gitterplätzen hervorgerufenen Anteile, nicht berücksichtigt.

Der zweite Stabilisierungsmechanismus, der zur Debatte steht, beruht auf einer Energieminimierung des elektronischen Systems und wird im Abschnitt Hume-Rothery Stabilisierung besprochen.

2.8.1 Zufallsparkettierung (random tiling)

Eine ausführliche Beschreibung der Zufallsparkettierung ist im Abschnitt 2.3.2 (Zufallsparkettierung) zu finden. Ich werde mich daher auf das Wesentliche beschränken.

Die exakten Bildungsvorschriften des Penrose-Gitters erlauben keine Fehlordnung. Werden diese exakten Vorschriften gelockert und lokale Fehlordnungen erlaubt, kann mit dem Modell der Zufallsparkettierung der Anteil der strukturellen Entropie an der Stabilisierung der Quasikristalle betrachtet werden. Der Entropie-Term in der Freien Enthalpie kann insbesondere bei hohen Temperaturen zu einer Stabilisierung der Quasikristalle führen.

Tab. 2.2: Kritische Elektronendichten nach Hume Rothery.

Struktur	e/a
fcc	1.36
bcc	1.5
γ (kubische Zelle mit 52 Atomen)	1.62
ϵ (hcp)	1.75

2.8.2 Hume Rothery Stabilisierung

Der Ansatz die Stabilisierung der Quasikristalle einzig auf den Anteil der strukturellen Entropie an der Gibbschen Freien Energie G zu erklären liefert keine zufriedenstellende Erklärung für die Existenz stabiler Quasikristalle bei tiefen Temperaturen. Ein anderer Mechanismus der Phasenstabilisierung beruht auf dem Hume-Rothery Effekt [32].

Hume-Rothery erkannte, dass bei intermetallischen Legierungen eine Reihe von Phasen begünstigt bei bestimmten Valenzelektronenkonzentrationen auftreten. Dieses Verhalten kann durch die Wechselwirkung zwischen Fermi-Fläche und Brillouin-Zonen Grenze erklärt werden [33]. Die Zustandsdichte des freien Elektronengases hat einen glatten Verlauf, während sie für kristalline Festkörper an den Grenzen der Brillouinzone stark ansteigt und hat direkt an der Grenze eine Unstetigkeit (Abbildung 2.19). Als Vereinfachung nehme man an, dass sich die Bandstruktur bei Zulegierung nicht verändert, sondern nur aufgefüllt wird, also eine Verschiebung der Fermi-Energie auftritt. Liegt nun die Fermi-Energie genau auf der Brillouin-Zone, können mehr Elektronen mit geringerer Energie unterhalb der Brillouin-Zone untergebracht werden, als wenn die Fermi-Energie unterhalb der Brillouin-Zone liegen würde. Für die elektronische Zustandsdichte bedeutet dies eine Erhöhung unterhalb der Fermienergie bzw. eine Absenkung oberhalb der Fermienergie gegenüber dem freien Elektronen Modell. Um die gleiche Menge an Elektronen unterzubringen, würde in diesem Fall wesentlich mehr Energie nötig sein. Aus diesem Grund kann es günstiger sein, wenn der Kristall eine andere Struktur mit anderer Brillouin-Zone annimmt. Bei Hume-Rothery-Phasen bestimmt also die Zahl der Valenzelektronen pro Atom die Struktur der Legierung. Kritische Elektronendichten sind in Tabelle 2.2 zu finden.

Die Energie des Systems nimmt ein Minimum an, wenn gerade bei der Fermi-Energie eine durch die Brillouin-Zonengrenze induzierte Bandlücke entsteht. Die Stabilität von Quasikristallen kann durch einen ähnlichen Mechanismus erklärt werden. Allerdings besitzen Quasikristalle aufgrund der fehlenden Periodizität keine Brillouin-Zone. In den Beugungsspektren quasikristalliner Materialien findet man allerdings eine geringe Anzahl von starken Reflexen. Mit Hilfe dieser starken Beugungsreflexe ist es möglich eine sogenannte Pseudo-Brillouin-Zone

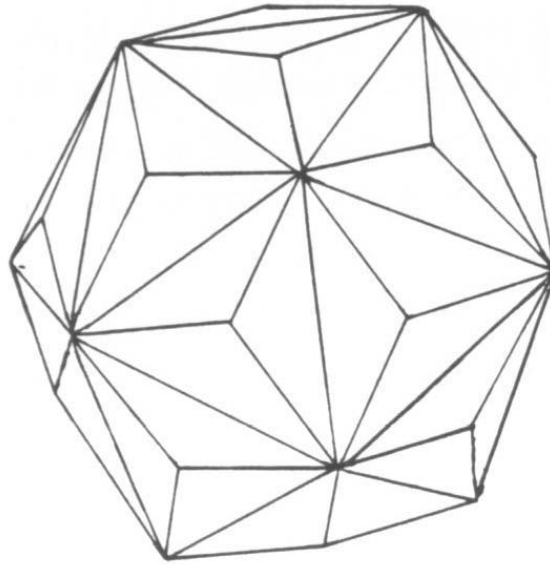


Abb. 2.18: Die Pseudo-Brillouin-Zone (PBZ) für das ikosaedrische AlLiCu . Die PBZ ist nahezu kugelsymmetrisch (aus [8]).

(auch Pseudo-Jones-Zone) zu definieren [34][26]. Die Pseudo-Brillouin-Zone ikosaedrischer Quasikristalle ist nahezu kugelsymmetrisch. Als Beispiel ist die Pseudo-Brillouin-Zone von AlLiCu in Abbildung 2.18 dargestellt. Wenn der Durchmesser der Pseudo-Brillouin-Zone $|K_p| \simeq 2|k_F|$ entspricht (k_F : Fermi-Wellenvektor), kann durch diese Kugelsymmetrie eine Vielzahl an Kontaktstellen mit der Fermikugel auftreten, die dazu führen, dass die Zustandsdichte ein pseudo-gap aufweist. Modellrechnungen für die Approximanten verschiedenster quasikristalliner Systeme [26] zeigen eine Absenkung der Zustandsdichte an der Fermi-Energie, dazu gehören Al-Mn , AlCuFe oder auch das dekadonale AlCuCo . Auch die von uns untersuchte hexagonale Phase im MgZnY -System zeigt dieses Verhalten der Zustandsdichte [35]. Der Hume-Rothery Mechanismus spielt bei vielen Quasikristallen eine große Rolle.

Berechnungen zeigen, dass die Stabilität der ikosaedrischen Phase für Zusammensetzungen, für die die größte Bandlücke nahe der Fermi-Energie liegt, drastisch erhöht wird [36]. Betrachtet man zusätzlich die e/a Verhältnisse der bekannten stabilen Quasikristalle, so stellt man fest, dass 2 deutlich unterschiedliche Bereiche für die e/a Werte zu finden sind (siehe Abbildung 2.8). Zusammen mit den Modellrechnungen legt dies die Folgerung nahe, dass die Hume-Rothery Regel auch auf Quasikristalle angewendet werden kann.

Bei Quasikristallen des Al-TM Typs liegt der Wert für e/a etwa bei 1.75, während für die Frank-Kasper Quasikristalle $e/a \sim 2.1$ beträgt. Anscheinend spielt aber z.B. bei den Frank-Kasper Quasikristallen des Mg-Zn-RE Systems (RE = Seltene

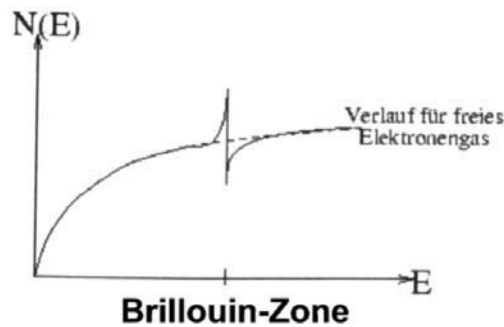


Abb. 2.19: Zustandsdichte für das quasifreie Elektronengas und das freie Elektronengas. An der Brillouinzonengrenze weist die elektronische Zustandsdichte eine Singularität auf.

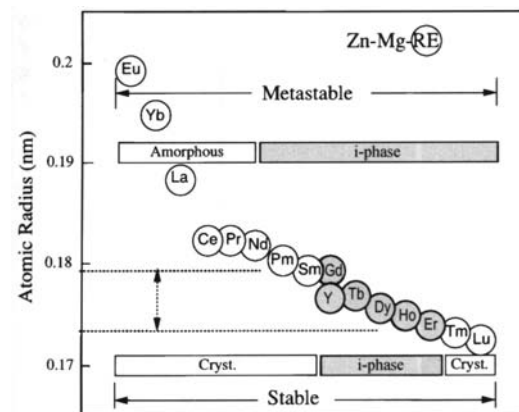


Abb. 2.20: Phasenbildung im MgZn-RE System für verschiedene RE-Elemente und die entsprechenden Atomradien [26].

Erden) zusätzlich auch die Größe der RE-Elemente eine wichtige Rolle. Trotz des relativ geringen Anteils von ca. 10% an der Zusammensetzung scheinen die Atome der RE-Elemente eine spezielle Rolle in der Struktur der i-Quasikristalle einzunehmen. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Abbildung 2.20 betrachtet. Hier wird die Phasenbildung des MgZn-RE Systems in Abhängigkeit vom atomaren Radius der Seltenen Erden dargestellt. Die ikosaedrische Phase wird nur innerhalb eines bestimmten Bereichs des Atomradius der Seltenen Erden gebildet. Im wesentlichen wird aber auch hier der Hume-Rothery Mechanismus wirksam sein.

3. Probensysteme

Während dieser Arbeit wurden zwei Probensysteme untersucht, die im folgenden näher vorgestellt werden.

3.1 MgZnY

3.1.1 i-MgZnY quasikristalline Phase

Nach der Entdeckung der ersten Quasikristalle 1984 durch Shechtman et al. [1] sind hauptsächlich auf Al basierende Quasikristallsysteme des Al-TM Typ aus Kapitel 2.6 entdeckt worden. Der erste stabile Quasikristall des Mg-Zn-Al-Typs oder auch Frank-Kasper Typs ist dann 1985 im AlLiCu-System gefunden worden. Die strukturelle Verwandtschaft zu $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ [12] bestätigte sich relativ schnell. Es folgten die Entdeckung weiterer Quasikristalle des Frank-Kasper Typs z.B. im ZnMgGa-System oder MgAlPd. Die strukturelle Qualität dieses Typs von Quasikristallen war allerdings nicht gut. Die Korrelationslänge ζ (definiert als $\zeta = 2\pi / \text{FWHM}$, mit FWHM: Full Width Half Maximum der Beugungsmaxima) lag i.d.R. bei weniger als 50 nm. Diese Situation änderte sich 1993 mit der Entdeckung von stabilen i-Quasikristallen in MgZn-RE (RE (Seltene Erden): Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) durch Luo et al. [37]. Anhand der e/a (Valenzelektronen pro Atom) und der Quasigitterkonstante a_R werden diese Legierungen als Frank-Kasper Quasikristalle eingeordnet [38]. Als erstes System von Quasikristallen des Frank-Kasper Typs überhaupt wird die Struktur als ein fci Gitter bestimmt. Die Korrelationslänge ζ liegt hier in einem Bereich von etwa 200 nm. Die Korrelationslänge, und damit die Schärfe der Braggpeaks bei Beugungsexperimenten, läßt auf einen hohen Grad an struktureller Ordnung schließen. Dadurch bietet sich dieses System geradezu als Modellschubstanz für die Bestimmung der Struktur von ikosaedrischen Quasikristallen an.

Eine weitere Eigenschaft der MgZn-RE Quasikristalle ist, dass der spezifische Widerstand wesentlich niedriger (ca 150-200 $\mu\Omega cm$) als bei anderen Quasikristallen (ca. 1 Ωcm). Bis zur Entdeckung der MgZn-RE Quasikristalle war man davon ausgegangen, dass ein hoher Grad der strukturellen Ordnung mit einem hohen spezifischen Widerstand einhergeht (siehe Abschnitt 2.7).

Aus dieser Gruppe haben wir die fci-Quasikristalle des MgZnY Systems mit der Zusammensetzung $Mg_{30}Zn_{60}Y_{10}$ als Proben ausgesucht. Ein Vorteil gegenüber

den anderen Quasikristallen aus dieser Gruppe liegt darin, dass Y kein magnetisches Moment aufweist. Bei Interpretationen z.B. der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen muß so nicht der magnetische Anteil abgeschätzt und abgezogen werden.

Die ersten Schritte zur Untersuchung des Phasendiagramms im MgZnY-System sind schon 1979 unternommen worden [39]. Im Rahmen dieser Untersuchung konnte die Struktur einer Phase mit der Zusammensetzung $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ nicht bestimmt werden. Diese Phase ist dann später als ikosaedrische Phase im MgZnY-System identifiziert worden und wird 1997 von Tsai et al. [38] als Zusammensetzung der stabilen ikosaedrischen Phase bestätigt.

Das Bildungsverhalten der i-quasikristallinen Phase ist von Langsdorf et al. [40] untersucht worden (siehe Abb. 3.1), wobei die ideale Startkomposition für die Einkristallzüchtung bestimmt werden konnte. Im Laufe der Dissertation von A. Langsdorf (Universität Frankfurt, Gruppe Assmus) [40] sind bei der Einkristallzüchtung von i-MgZnY erhebliche Fortschritte gemacht worden, so dass nun die Züchtung von Einkristallen in der Größenordnung von 1 cm möglich war. Dadurch stehen jetzt auch einphasige Quasikristalle in einer Größe zur Verfügung, die z.B. Messungen der Schallgeschwindigkeit [6] in i-MgZnY zulassen. Weitere Untersuchungen des Phasendiagramms für MgZnY, sind dann 1999 von Tsai et al. [41] durchgeführt worden, um die Bereiche des Phasendiagramms, in denen sich die stabile ikosaedrische Phase und andere wichtige Phasen bilden, zu bestimmen.

Alle von uns verwendeten Proben aus dem MgZnY-System sind in Frankfurt an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in der Gruppe Assmus durch Roland Sterzel hergestellt und charakterisiert worden. Bei der Auswahl der Verbindungen aus dem MgZnY-System, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, sind wir vom binären kristallinen MgZn_2 über das ternäre kristalline MgZnY (hexagonale Phase) zum ternären ikosaedrischen MgZnY-Quasikristall gegangen.

3.1.2 MgZn_2

MgZn_2 besitzt das gleiche Verhältnis von Mg zu Zn wie die quasikristalline ternäre Phase $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$, ist dabei aber kristallin. Die Struktur ist hexagonal (Raumgruppe $P6_3/mmc$) mit den Gitterparametern $a = 5.221\text{Å}$ und $c = 8.567\text{Å}$. Die Atom-Positionen innerhalb der Einheitszelle sind in Tabelle 3.1 [43] angegeben. MgZn_2 zählt zu den Haupt Laves-Phasen, und seine Struktur ist schon seit den Untersuchungen von Friauf (1927) [44] und Laves und Witte (1935) [45] bekannt. Die Struktur von MgZn_2 kann durch 2 Koordinationspolyeder beschrieben werden.

Die Umgebung von Mg-Atomen kann als sogenannter Friauf-Polyeder beschrieben werden (siehe Abbildung 3.2). Er besteht aus einem abgeschnittenen Tetraeder gebildet aus 12 Zn-Atomen und 4 Mg-Atomen, welche sich außerhalb der hexagonalen Seitenflächen befinden. Die Umgebung der Zn-Atome dagegen wird aus

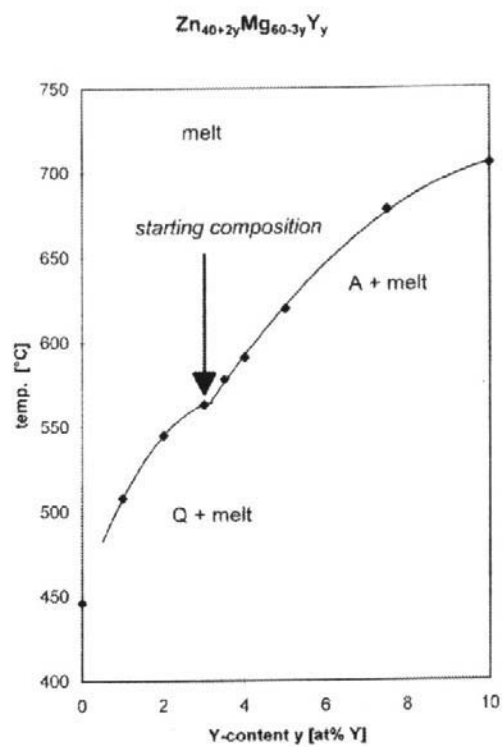


Abb. 3.1: Quasibinäres Phasendiagramm für das Wachstum von *i*-MgZnY [42]. *Q* bezieht sich auf die quasikristalline Phase, während *A* für eine kristalline Phase steht.

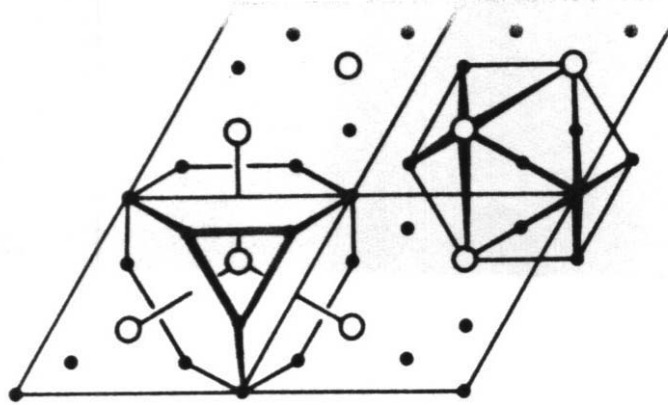


Abb. 3.2: Projektion der Struktur von $MgZn_2$ auf die (001) Ebene. Offene Kreise stellen Mg-Atome dar, gefüllte Kreise Zn-Atome. Die Koordinationspolyeder (Ikosaeder und Friauf-Polyeder) sind schematisch eingezeichnet.

Tab. 3.1: Atompositionen in $MgZn_2$. In Wykoff-Notation und als relative Positionen in der Einheitszelle. [47]

Atom	Wykoff	x	y	z
Mg	4(f)	1/3	2/3	0.06286
Zn1	2(a)	0	0	0
Zn2	6(h)	0.83	0.660	1/4

regelmäßigen Ikosaedern mit 6 Mg und 6 Zn-Atomen gebildet (Abbildung 3.2). In $MgZn_2$ bilden sich Ketten aus Friauf-Polyedern, wobei jeder zweite Polyeder ein Spiegelbild des vorhergehenden ist. Die Struktur kann also als eine Kette von verschmolzenen Friauf-Polyedern betrachtet werden, die in [001] Richtung der hexagonalen Achse läuft (Abbildung 3.3).

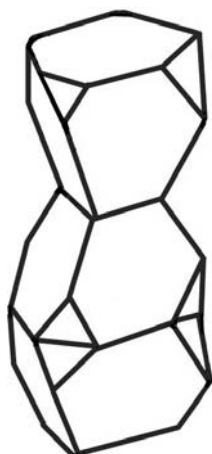


Abb. 3.3: Kette aus Koordinationspolyedern für $MgZn_2$ entlang $[001]$. Nach einer Zeichnung aus [46].

3.1.3 h-MgZnY hexagonale Phase

Der nächste Schritt in Richtung Quasikristall ist die hexagonale Phase mit der Zusammensetzung $Zn_{65.22}Mg_{27.92}Y_{6.86}$. In dem Quasikristall-System MgZnY ist es bis jetzt noch nicht gelungen kubische zu finden [41]. Approximanten für ein flächenzentriert ikosaedrisches System sollten nach der Projektions-Methode kubisch sein [48]. Nach Abe et al. [49] ist allerdings die in dieser Arbeit untersuchte hexagonale Phase als Approximant zu betrachten. In ihrem Artikel zeigen Abe et al. die enge Verwandtschaft von Quasikristall und hexagonaler Phase durch eine reversible Transformation von Quasikristall zu hexagonaler Phase, ohne große Änderung in der Komposition ($i\text{-}Mg_{27}Zn_{64}Y_9(873K) \rightarrow h\text{-}Mg_{27}Zn_{66}Y_7(773K)$). Daraus wird die Schlußfolgerung gezogen, dass sich auch die lokale Konfiguration nicht stark ändern kann. Aus diesem Grund ist die hexagonale Phase $h\text{-}Zn_{65.22}Mg_{27.92}Y_{6.86}$ als eine Modellsubstanz bei der Strukturbestimmung der quasikristallinen Phase im MgZnY-System .

Die Struktur der hexagonalen Phase ist durch Röntgenbeugung an Einkristallen von Takakura et al. [50] bestimmt worden. Sie besitzt eine Einheitszelle der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit 92 Atomen und den Gitterkonstanten $a = 14.579\text{\AA}$ und $c = 8.678\text{\AA}$ (die atomaren Positionen innerhalb der Einheitszelle sind in Tabelle 3.2 angegeben). Die Struktur kann entweder als eine Schichtstruktur entlang der c -Achse gesehen werden, wobei eine Periode aus 2 planaren und 2 unebenen Ebenen besteht (siehe Abbildung 3.4); oder als eine kettenartige Struktur bestehend aus Friauf-Polyedern (siehe Abbildung 3.4 bzw. Abbildung 3.5). Laut Takakura et al. gehören alle Mg-Atome zu dieser aus Friauf-Polyedern bestehenden Struktur und die Friauf-Polyeder selbst sind als hochsymmetrisch zu betrachten. Die Y-Atome bilden zusammen mit einigen Zn-Atomen die Verbindungen zwischen

Tab. 3.2: Atompositionen in der hexagonalen Phase $Zn_{65.22}Mg_{27.92}Y_{6.86}$. In Wykoff-Notation und als relative Positionen in der Einheitszelle angegeben [50].

Atom	Site	x	y	z
Zn1	12(j)	0.40967	0.2912	1/4
Zn2	12(i)	0.3598	0	0
Zn3	12(j)	0.24063	0.30509	1/4
Zn4	12(k)	-0.43289	-0.8658	0.41554
Zn5	6(h)	0.06153	0.1231	1/4
Zn6	4(f)	1/3	2/3	0.1019
Zn7	2(a)	0	0	0
Mg1/Y2	2(d)	1/3	2/3	3/4
Mg2	12(k)	-0.2287	-0.4574	0.5528
Mg3	12(k)	0.1166	0.2332	0.5645
Y1	6(h)	0.45884	0.91768	1/4

den Ketten aus Friauf-Polyedern.

Die Verwandtschaft zur Struktur von $MgZn_2$ ist offensichtlich. Besonders deutlich kann dies anhand der $z=1/4$ Schicht gezeigt werden. In Abbildung 3.6 ist im oberen Teil die $z=1/4$ Schicht für h-MgZnY dargestellt. Die Farbkodierung ist wie folgt:

- grün: Zn Atome
- blau: Y-Atome
- gelb: Gitterplatz in einer statistischen Verteilung zu 85% mit Mg und zu 16% mit Y Atomen besetzt.

Der untere Teil der Abbildung zeigt die gleiche Schicht für $MgZn_2$. Die hervorgehobenen Strukturen vereinfachen den Vergleich zwischen den beiden Strukturen. Die Kreise deuten an, dass jeweils drei Zn Atome im $MgZn_2$ im h-MgZnY durch ein Y Atom bzw. durch den gemischt besetzten Gitterplatz ersetzt werden.

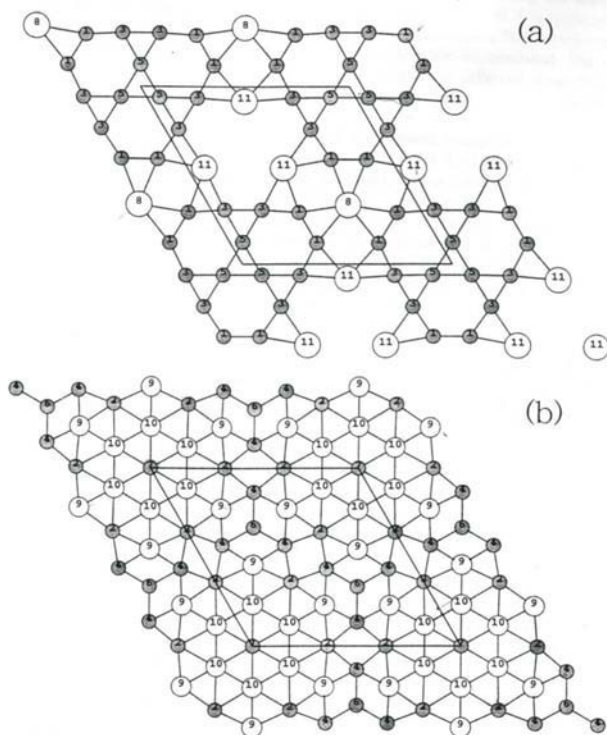


Abb. 3.4: Atomare Schichten in der hexagonalen MgZnY-Phase senkrecht zur c -Achse. Obere Abbildung: planare Schicht mit $z=1/4$ bestehend aus Zn (gefüllte Kreise) und Y (große offene Kreise). Untere Abbildung: unebene Schicht mit $z= 0.39 - 0.61$ (nur Mg (kleine offene Kreise) und Zn)[50].

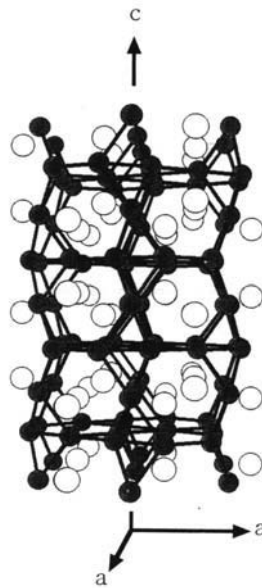


Abb. 3.5: Kette aus Friauf-Polyedern in der hexagonalen MgZnY-Phase (nur die Zn-Atome sind verbunden) [50].

3.2 AlNiFe

Die Erklärung für die Auswahl dieses Probensystems steht in Verbindung mit einer Studie an Quasikristallen, die zum größten Teil nicht direkt mit meiner Dissertation zusammenhängt. Im Rahmen einer Studie über die dynamischen Eigenschaften von ikosaedrischen und dekadagonalen Quasikristallen wurden Neutronenstreu-Experimente und inelastische kernresonante Streuung (an ^{57}Fe -Atomen) an i-AlCuFe und d-AlNiCo vorgenommen. Die Wahl für d-Al₇₁Ni₁₆Co₁₃ ist darauf zurückzuführen, dass sich der größte Teil der Untersuchungen in dekadagonalen Quasikristallen auf d-AlNiCo konzentrieren. Eine Reihe von Literaturdaten steht hier als Vergleichswert zur Verfügung. Soll mit Hilfe von Isotopensubstitution durch Neutronenstreu-Experimenten die partielle Phononenzustandsdichte nach dem in Kapitel 9.2 beschriebenen Verfahren bestimmt werden, so ist eine Substitution von zwei Isotopen erforderlich. Für dieses Probensystem war dies leider nicht möglich. Als Alternative wurde das dekadagonale Al_{71.3}Ni₂₄Fe_{4.7} gewählt. Dieser Quasikristall wird als isostrukturell zu d-Al₇₁Ni₁₆Co₁₃ angesehen [51, 52]. Zu berücksichtigen bleibt aber, dass die Komponentenverhältnisse der beiden Quasikristalle nicht identisch sind. Der Anteil der Co-Atome im d-Al₇₁Ni₁₆Co₁₃ ist fast dreimal so hoch wie der Anteil der Fe-Atome in d-AlNiFe. Ein Teil der Gitterplätze, die im d-AlNiCo mit Co-Atomen besetzt werden, müssen im d-AlNiFe mit Ni-Atomen besetzt sein. Die Entdeckung der Phase ist auf Tsai et al. [53] zurückzuführen, der 1989 einen metastabilen dekadagonalen Quasikristall guter Qualität

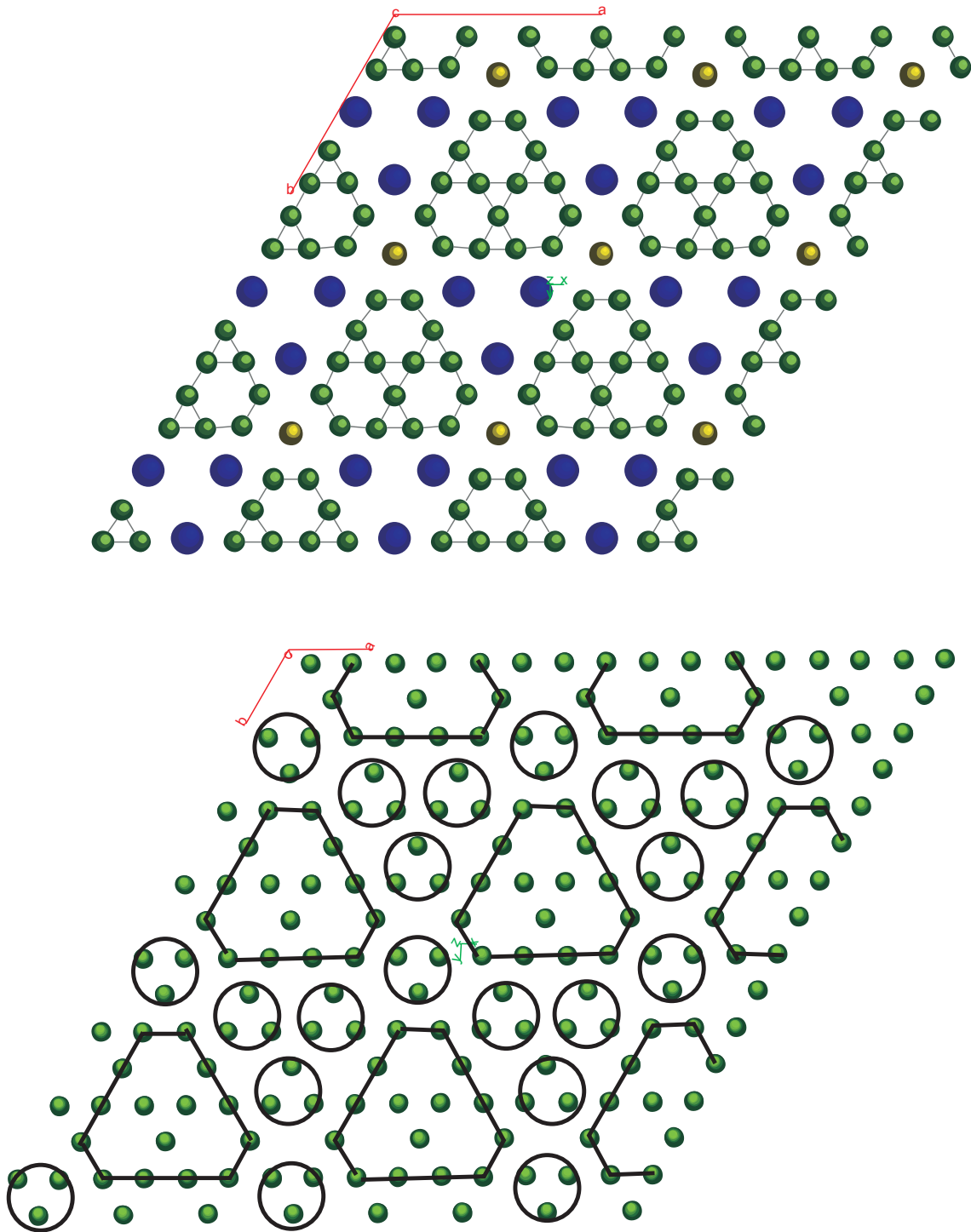


Abb. 3.6: oben: $z=1/4$ Schicht in der h-MgZnY Phase . Grüne Vollkreise entsprechen Zn Atompositionen, blaue Y Atompositionen und gelbe den gemischt bestzten Atompositionen (siehe Tabelle 3.2) Unten: entsprechende Schicht für MgZn₂. Die eingezeichneten Linien sollen einen Vergleich der beiden Strukturen erleichtern.

in diesem System vorgestellt hat. Über die genaue Struktur der Phase gibt es bis jetzt keine näheren Informationen. Im Falle des isostrukturellen d-AlNiCo gibt es jedoch einige Modellbeschreibungen der Struktur (z.B. [54] und [55]).

Teil II

Experimentelle Methoden

4. Synchrotron-Strahlung

4.1 EXAFS

4.1.1 Grundlagen

Die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung spielt traditionell eine große Rolle in der Festkörperphysik. Dazu kann als Beispiel sowohl die Strukturbestimmung in der Kristallographie mittels Röntgenbeugung, als auch die Untersuchung der elektronischen Zustandsdichten durch Photoelektronen-Emissions-Spektroskopie (PES) angeführt werden. In den letzten 3 Jahrzehnten hat sich die X-ray Absorption Fine Structure Spektroskopie (XAFS) als eine sehr vielseitige Methode entwickelt, um die lokale Struktur in der Umgebung ausgesuchter Atome zu bestimmen. Dadurch, dass bei dieser Methode die Absorptionskanten der Probe untersucht werden, kann man sich gezielt die auf Umgebung bestimmter Elemente konzentrieren.

Der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlung nimmt mit der Photonenenergie ab (näherungsweise mit $\frac{1}{E^3}$). Bei bestimmten Energien, die charakteristisch für das entsprechende Material sind, tritt dann ein abrupter Anstieg des Absorptionskoeffizienten, die Absorptionskante, auf. Bei diesen Energien können Elektronen aus besetzten Zuständen des Atoms in das Kontinuum angeregt werden. Für Energien oberhalb der Absorptionskante zeigt der Absorptionskoeffizient kein monotonen Verhalten, sondern es werden Oszillationen beobachtet, die sich bis zu 1 keV oberhalb der Absorptionskante erstrecken. Dieser Bereich wird unterteilt in den XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure), der sich auf das Gebiet nahe der Absorptionskante bezieht, und den EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Diese Oszillationen treten nur dann auf, wenn die Proben in flüssiger oder fester Form untersucht werden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

Dieses Phänomen war schon seit den 30iger Jahren bekannt [56], aber erst in den 70igern kam es zu bemerkenswerten Fortschritten auf dem Gebiet des EXAFS. Dafür gab es im wesentlichen 2 Gründe.

- Anfang der 70er hat D. Sayers [58] gezeigt, dass eine Fouriertransformation der EXAFS-Oszillationen eine Pseudo-Radialverteilung liefert. Die Fouriertransformation des mit k^n gewichteten EXAFS-Signals ergibt eine Radialverteilung bei der jeder Peak gegenüber der realen Distanz um $\alpha = r - r'$ verschoben ist. Dabei ist diese Verschiebung von den beteiligten Elementen, der Gewichtung und von E_0 abhängig. In der Regel liegt diese Verschiebung zwischen 0.2 und 0.5 Å [59]. Auf Grundlage der Arbeit von D. Sayers wurde durch Stern, Sayers und Lytle [60, 61] die heutige Standard EXAFS-Formel entwickelt (Gleichung 4.6).
- Der zweite Grund bestand in der Entwicklung einer geeigneten Quelle für

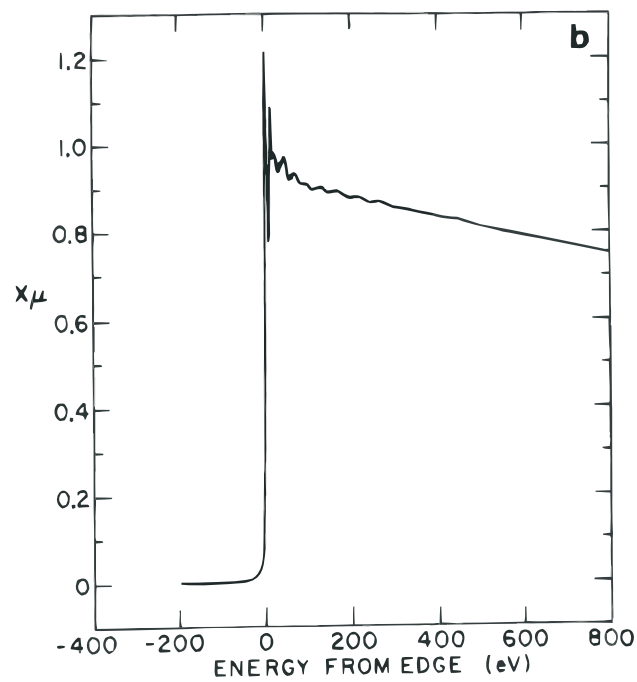
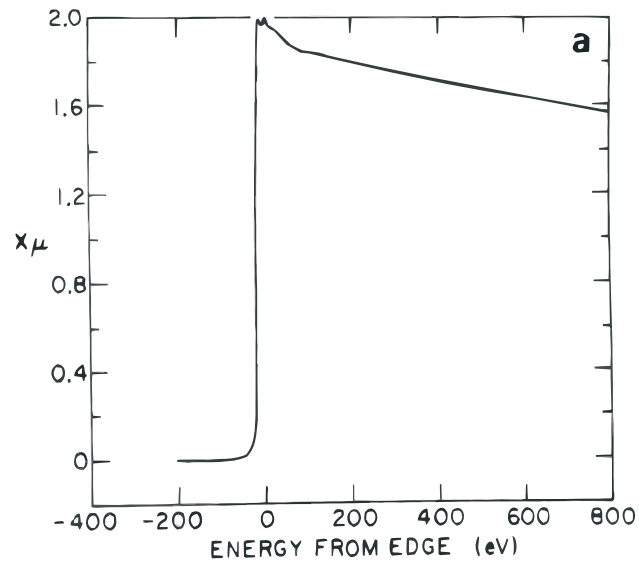


Abb. 4.1: a) Der Absorptionskoeffizient μ für isolierte Kr-Atome in Kr-Dampf
b) μ für eine Monolage Kr adsorbiert auf Grafoil (eine Art von Graphit). Die sichtbare Struktur in μ wird durch die Nachbaratome hervorgerufen [57].

weiße Röntgenstrahlung, die bisher nicht mit genügend hoher Intensität zur Verfügung stand. Bei den ersten EXAFS-Experimenten an einem Synchrotron [62] wurden innerhalb eines Experiments mehr und bessere Spektren aufgenommen als in 10 Jahren davor. Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung war es nun möglich EXAFS zu einem wirksamen Mittel der Material-Untersuchung zu entwickeln.

Die größten Vorteile der EXAFS-Untersuchungen sind:

- Die lokale atomare Umgebung um jedes Atom in der Probe wird durch EXAFS bestimmt, indem die Synchrotronstrahlung auf Energien der entsprechenden Absorptionskanten eingestellt wird. Dabei eignet sich EXAFS sowohl für kristalline, als auch für flüssige oder amorphe Proben. Im Gegensatz zu konventioneller Röntgenstreuung kann die Umgebung einzelner Elemente der Verbindung untersucht werden, indem die entsprechende Absorptionskante gewählt wird.
- Prinzipiell kann die Art der umgebenden Atome nach der Energieabhängigkeit ihrer Anteile zum EXAFS bestimmt werden.
- Die Anzahl der Atome in einer bestimmten Durchschnitts-Entfernung und ihre Unordnung bezogen auf den Durchschnitt kann bestimmt werden
- In nicht-orientierten Proben kann nur die radiale Entfernung zwischen dem Zentralatom und dem Nachbaratomen bestimmt werden, während in orientierten Proben mit weniger als 3-zähliger Symmetrie Winkelpositionen bestimmt werden können.

Eine qualitative Beschreibung der EXAFS Theorie beinhaltet die Betrachtung des Ausgangszustands (initial state) und des Endzustands (final state) des emittierten Photoelektrons, wobei Streuung des emittierten Photoelektrons an benachbarten Atomen berücksichtigt werden muss.

Die Intensität von transmittiertem Licht der Frequenz ω beim Durchgang von Materie ist gegeben durch:

$$I(x, \omega) = I(o, \omega) \exp(-\mu(\omega) \cdot x). \quad (4.1)$$

Dabei ist x die Distanz, die das Licht in der Materie zurückgelegt hat und μ der Absorptionskoeffizient. μ ist sowohl von der Energie des einfallenden Lichtes, als auch von der Zusammensetzung der bestrahlten Materie abhängig.

Die Wechselwirkung von elektro-magnetischer Strahlung mit Materie kann im

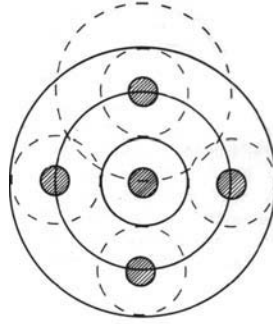


Abb. 4.2: Skizze des Radialanteils des Photoelektron. Die durchgezogenen Linien zeigen den emittierten Anteil und die gestrichelten Linien die von den Nachbaratomen gestreuten Anteile.

wesentlichen mit drei Mechanismen beschrieben werden: Streuung, Photoelektrischer Effekt und Paarbildung. Für Strahlung mit $\hbar\omega \approx 10^4 \text{ eV}$ wird die Wechselwirkung mit Materie dominiert durch die Anregung von Elektronen aus gebundenen Zuständen, also durch den Photoeffekt. Beim Photoeffekt wird ein Elektron durch vollständige Absorption eines Photons aus dem Grundzustand $|i\rangle$ in einen Kontinuumszustand $|f\rangle$ angeregt. Grob gesagt, betrachtet man hier einen Übergang von einem Zustand mit einem Photon und einem Atom, dessen Schalen besetzt sind, zu einem Zustand ohne Photon und einem Atom, bei dem ein Elektron in einen freien Zustand angeregt ist.

Der Endzustand $|f\rangle$ des emittierten Elektrons kann als ausgehende sphärische Welle betrachtet werden, deren Ursprung das absorbierende Atom ist und deren Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ (mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$) ist. Sind jetzt Nachbaratome vorhanden, z.B. weil das Atom in einen Festkörper eingebaut ist, dann wird das emittierte Elektron gestreut, wodurch wiederum einlaufende Elektronwellen entstehen. Der Endzustand kann in diesem Fall also als Summe aus emittierter und einlaufenden Wellen beschrieben werden (siehe Abb. 4.1.1):

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\delta f\rangle, \quad (4.2)$$

wobei $|f_0\rangle$ einer ausgehenden Welle entspricht und $|\delta f\rangle$ einer reflektierten Welle (wenn zunächst nur zwei benachbarte Atome betrachtet werden).

Die Interferenz der emittierten und einlaufenden Wellen am Ort des absorbierenden Atoms verursacht dann die Modulation von $\mu(E)$. Das eigentliche EXAFS-Signal $\chi(k)$ wird definiert als:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu} \propto |\delta f\rangle. \quad (4.3)$$

μ ist der gemessene Absorptionskoeffizient, μ_0 der theoretische (glatte) Verlauf für ein freies Absorberatom. Um das Signal auf einen Absorptionsvorgang zu normieren, wird die Differenz der beiden Absorptionskoeffizienten durch $\Delta\mu$ (dem Sprung des Absorptionskoeffizienten an der Kante) geteilt.

Wie sieht nun $|\delta f\rangle$ für ein einzelnes Nachbaratom am Ort R für $r = 0$ aus? ($r = 0$ entspricht dem Ort des Absorberatoms)

$$|\delta f\rangle \propto \frac{\exp(ikR)}{kR} [2kf(k) \exp(i\delta(k))] \frac{\exp(ikR)}{kR} + CC. \quad (4.4)$$

$|\delta f\rangle$ ist eine Kugelwelle, die von R ausgeht. Die Amplitude ergibt sich aus der Streuung der ursprünglichen Wellenfunktion am Nachbaratom, was durch die Streuamplitude $f(k)$ und die Streuphase $\delta(k)$ beschrieben wird. Für ein einzelnes Nachbaratom kann also geschrieben werden:

$$\chi(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin(2kr + \delta(k)). \quad (4.5)$$

Die Amplitude und die Frequenz der Oszillationen sind sowohl von der Art als auch vom Abstand des Nachbaratoms zum Absorber abhängig. In der Realität sind natürlich viele, möglicherweise verschiedene Nachbaratome in unterschiedlichen Abständen vorhanden, was durch eine Summe über die unterschiedlichen Atome berücksichtigt wird. Diese einfache qualitative Beschreibung des EXAFS-Phänomens ist nur deswegen anwendbar, weil das Photoelektron für Energien oberhalb der Absorptionskante mit kleinen Korrekturen als freies Elektron behandelt werden kann. Die Effekte nahe der Absorptionskante sind wesentlich schwieriger zu berechnen, da die Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Probe zu stark ist und keine einfachen Näherungen möglich sind. Die oben schon erwähnte Einteilung in EXAFS (Bereich $> 40\text{eV}$ oberhalb der Absorptionskante) und XANES (alles unterhalb des EXAFS-Bereichs) ergibt sich damit als direkte Folge dieser Näherung.

Für eine realistischere Beschreibung des EXAFS-Signals müssen noch zusätzliche Korrekturterme eingeführt werden:

- Um die endliche Lebensdauer des angeregten Zustandes (bestehend aus Photoelektron und ionisiertem Atom) zu berücksichtigen, wird eine mittlere freie Weglänge eingeführt. Dadurch werden gleichzeitig auch inelastische Effekte berücksichtigt. Aus diesem Grund wird der Faktor $\exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}\right)$ eingeführt.
- Zusätzlich ist es notwendig, thermische Bewegung und statische Unordnung in Betracht zu ziehen. Qualitativ läßt sich der Effekt auf das EXAFS-Signal

folgendermaßen beschreiben: Die Absorption eines Photons erzeugt ein Photoelektron, welches eine Reihe von Streuvorgängen erlebt, bevor es zu Absorberatom zurückkehrt. Thermische Schwingungen der Streuatome und des Absorberatoms bewirken eine Verschmierung der Lage um die Gleichgewichtsposition. Die Reduzierung der EXAFS-Amplitude kann quantitativ durch die Einführung eines Debye-Waller Faktors $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ berücksichtigt werden. Dabei entspricht σ^2 der mittleren relativen quadratischen Abstandsänderung zwischen Absorberatom und Streuatom entlang der Bindungsrichtung. Dies ist ein Unterschied zu dem Debye-Waller Faktor bei Röntgenstrahlung, bei dem nur die absolute Auslenkung des Atoms eine Rolle spielt.

- s_0^2 ist dann noch der Amplituden-Reduktions-Faktor, der sich auf Vielkörper-Effekte z.B. inelastische Verluste des Photons (shake up/off Prozesse) am Zentral-Atom zurückführen läßt (Erklärung im Anhang siehe A.2.2).

Die endgültige Gleichung für das EXAFS-Signal lautet damit:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{k r_j^2} \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp(-2r_j/\lambda(k)) \sin(2kr_j + \delta_j(k)) \quad (4.6)$$

Diese Gleichung ist auch als EXAFS-Standardgleichung bekannt und wird i.a. für die Auswertung von EXAFS-Spektren verwendet. Aus dieser Gleichung lassen sich einige physikalische Schlußfolgerungen über EXAFS ziehen.

Betrachtet man die r_j^{-2} -Abhängigkeit und den Dämpfungsfaktor λ , so scheint EXAFS auf einen Radius von nicht mehr als 5\AA beschränkt zu sein, und ist damit eine Methode zur Untersuchung der lokalen Umgebung von Atomen. Die zweite Aussage, die man machen kann, ist, dass die EXAFS-Oszillationen aus unterschiedlichen Frequenzen bestehen, die verschiedenen atomaren Abständen r_j entsprechen. Daher bietet sich an bei der Datenanalyse Fouriertransformationen zu verwenden. Die EXAFS-Oszillationen bestehen aus einer Summe von einzelnen Wellen, die durch Streuung an verschiedenen Typen von Nachbaratomen entstehen. Jede EXAFS-Welle kann jetzt mit 2 Sätzen von Variablen beschrieben werden,

A: $F(k), \sigma, \lambda, N, S_0^2$

und

B: $\delta_j(k), E_0, r_j$

die untereinander starke Korrelationen aufweisen. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Variablen der Gruppe A eher die Amplitude beeinflussen, während die Variablen der Gruppe B eher die Frequenz der EXAFS-Oszillationen beeinflussen. Für r gilt z.B. beides, da sowohl die Frequenz (über $\sin(2kr)$), als auch die Amplitude von r (über $1/r^2$) abhängen.

Gleichung 4.6 zeigt, dass um die Koordinationszahlen und die Abstände zu bestimmen, die Streuamplituden $f(k)$ und die Phasenverschiebungen $\delta(k)$ bekannt

sein müssen. Es gibt zwei Möglichkeiten bei der Auswertung des EXAFS-Spektren vorzugehen. Die ältere Methode besteht darin, mit experimentellen Standards zu arbeiten. Dabei wird zusätzlich eine Substanz mit bekannter Struktur untersucht, die eine (hoffentlich) ausreichende Ähnlichkeit der Phasen und Streuamplituden aufweist. Die so experimentell bestimmten Phasen und Amplituden werden dann verwendet um die unbekannte Struktur der eigentlichen Probe zu untersuchen. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass auf diese Weise maximal noch die zweite Koordinationsschale untersucht werden kann (i.d.R. nur die erste). Bei der Verwendung experimenteller Standards kann man nur Einfachstreuung berücksichtigen, da aber schon ab der zweiten Schale Mehrfachstreuung eine wichtige Rolle spielt, ist hier eine Auswertung der höheren Schalen nicht möglich.

Die andere Methode besteht aus der Verwendung theoretischer Standards. Aufgrund der gestiegenen Rechenleistung heutiger Computersysteme ist es möglich geworden, die Streuphasen und Streuamplituden mit hinreichend großer Genauigkeit zu berechnen. Ein Beispiel für solche Programme ist das in dieser Arbeit verwendete FEFF Paket [63]. Unter Verwendung physikalisch sinnvoller Modelle kann durch die Verwendung theoretischer Standards eine Genauigkeit von 0.02 \AA bei atomaren Abständen erreicht werden, während die Phasen bis auf 0.2 rad bestimmt werden können [64]. Durch Berücksichtigung von Mehrfachstreuung des Photoelektrons (multiple scattering), ist es möglich auch die höheren Koordinationsschalen auszuwerten, was eine erhebliche Verbesserung gegenüber der älteren Methode darstellt. In der Regel wird man eine Kombination aus beiden Methoden für die Auswertung verwenden. Zusätzlich zu den eigentlichen Proben werden verwandte, aber einfachere Phasen untersucht, um so Vergleiche mit den Ergebnissen zu bekommen.

Eine ausführliche Beschreibung der Entwicklung von EXAFS im Lauf der Geschichte, kann man in einer von F. Lytle (einem der Wegbereiter der modernen EXAFS-Spektroskopie) geschriebenen Arbeit nachlesen (siehe [62]). Dabei beschränkt er sich nicht nur auf die Sicht eines Beteiligten, sondern schildert auch die Anfänge der modernen Physik, die für die Entwicklung dieser Untersuchungsmethode von Bedeutung waren.

4.1.2 EXAFS-Messungen

Der schematische Aufbau eines EXAFS-Experiments ist in Abb. 4.3 zu sehen. Die EXAFS-Oszillationen sind nur ein kleiner Teil des gemessenen Absorptionsspektrums, die Anforderungen an die Genauigkeit der Messung sind daher hoch $1/\sqrt{N}$ sollte in der Größenordnung von 10^{-3} liegen. Man benötigt eine Strahlungsquelle mit variierbarer Energie und qualitativ hochwertige Detektoren.

Synchrotrons liefern Strahlung mit hoher Intensität und decken einen großen Energiebereich ab. Mit Hilfe von Monochromatoren (siehe Abb. 4.3), die aus hochwertigen Si-Kristallen bestehen, ist über die Ausnutzung des Bragg-Gesetzes eine Energieauflösung von bis zu ~ 1 eV bei einer Energie von 10keV möglich. Die Messung der Intensitäten wird in der Regel mit Ionisationskammern vorgenommen (in der Abb. mit I_0 und I gekennzeichnet).

Für die Durchführung eines EXAFS-Experimentes gibt es zwei mögliche Konfigurationen. Die Absorption kann direkt in Transmission gemessen werden, in diesem Fall gilt für den Absorptionskoeffizienten:

$$\mu(E) = \ln(I_0/I) \quad \text{wegen} \quad I = I_0 \cdot \exp(-\mu(E))$$

wobei I die Intensität der transmittierten Strahlung ist und I_0 die Intensität vor der Probe.

Als Alternative dazu gibt es die Möglichkeit in Fluoreszenz zu messen. Dabei werden die sekundären Effekte des Photoeffekts ausgenutzt. Nach der Absorption befindet sich das absorbierende Atom in einem angeregten Zustand, der aus einem unbesetzten gebundenen Zustand, z.B. in der K-Schale, und einem Photoelektron besteht. Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes liegt in der Größenordnung von einigen Femtosekunden.

Es gibt zwei Hauptmechanismen für den Übergang in den Grundzustand. Zum einen gibt es die Fluoreszenz, wobei ein Elektron auf energetisch höherem Niveau in den unbesetzten Zustand (in unserem Beispiel in der K-Schale) übergeht. Dabei wird ein Röntgenquant mit wohldefinierter, für das Atom charakteristischer Energie emittiert.

Der zweite Prozess ist der Auger-Effekt. In diesem Fall wird beim Übergang des Elektrons vom höheren Energieniveau ein zweites Elektron emittiert. Für Energien von mehr als 2 keV ist die Fluoreszenz wahrscheinlicher, während für Energien unter 2 keV der Auger-Prozess dominiert. Beide Prozesse können zur Messung des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ verwendet werden, aber im allgemeinen wird die Fluoreszenz bevorzugt. Für $\mu(E)$ gilt hier näherungsweise:

$$\mu(E) = \ln(I_f/I_0).$$

Hier ist I_f die Intensität der Fluoreszenzlinie.

Wann in welcher Konfiguration gemessen wird, ist in der Regel von den Proben abhängig. Als Proben können Einkristalle, polykristallines Pulver oder auch

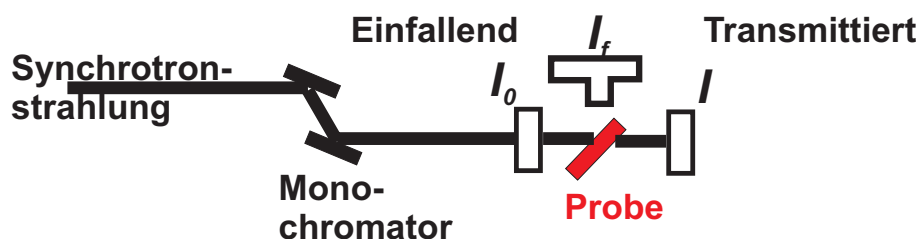


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau eines EXAFS-Experiments. Sowohl Transmissionsmessung als auch Fluoreszenzmessung sind angedeutet

Flüssigkeiten verwendet werden. Bei dicken Proben oder Proben mit einem geringen Anteil der Atome, deren lokale Umgebung untersucht werden soll, wird die Fluoreszenzgeometrie verwendet. Proben mit einer Konzentration von mehr als 10⁰/₀ werden in der Regel in der Transmissionsgeometrie gemessen. Die Probe sollte so homogen wie möglich sein und keine Löcher besitzen, durch die die Strahlung ungehindert zum Detektor gelangen kann (sonst ist die Messung nicht mehr auswertbar). Ebenso spielt die Dicke der Probe eine wichtige Rolle. Das Signal hinter der Probe darf nicht zu stark abgeschwächt werden, was für Pulverproben z.B. bedeutet, dass die Korngröße nicht größer als die Absorptionslänge sein darf. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, kann eine Transmissionsmessung sehr einfach durchgeführt werden und liefert ausgezeichnete Daten.

4.1.3 Datenanalyse

Die Datenanalyse kann grob in zwei Abschnitte geteilt werden. Im ersten Teil wird aus den Meßdaten $\chi(k)$ ermittelt, während im zweiten Teil ein theoretisches Modell über verschiedene Parameter an die experimentellen Daten angepasst wird.

Bestimmung von $\chi(k)$

Die Meßdaten müssen, bevor die Auswertung beginnen kann, in das EXAFS-Signal $\chi(k)$ umgewandelt werden. Das geschieht in sechs Schritten:

1. Berechnung von μ :

Aus den Meßgrößen I_0 und I_1 (den Intensitäten vor und hinter der Probe) wird μ bestimmt. Dazu wird der Logarithmus aus dem Quotienten von I_1 und I_0 gebildet:

$$I_1 = I_0 \cdot \exp(-\mu x) \Rightarrow x\mu = \ln(I_0/I_1)$$

2. **Glatte Hintergrundfunktion unterhalb der Kante abziehen:**

Mögliche Hintergrundanteile aufgrund anderer Absorptionskanten oder aufgrund technischer Eigenheiten des Systems, mit dem man gemessen hat, werden entfernt. Dazu wird der Bereich unterhalb der Absorptionskante mit einer glatten Funktion, in der Regel ein Polynom 1. Grades, gefittet. Diese Funktion wird dann von $\mu(E)$ abgezogen, wobei die Funktion bis in den EXAFS-Bereich extrapoliert wird.

3. **E_0 bestimmen:**

Die Energie der Absorptionskante wird i.a. in einer ersten Näherung als Maximum der Ableitung von $\mu(E)$ festgelegt. Im Rahmen der Datenanalyse wird E_0 als Variable betrachtet.

4. **Näherung für μ_0 oberhalb der Kante abziehen (glatte Funktion):**

Um aus der Funktion $\mu(E)$ die Feinstruktur-Oszillationen zu bestimmen, muß $\mu_0(E)$ bekannt sein und von $\mu(E)$ abgezogen werden. Das Problem, das sich hier stellt, ist, dass diese Funktion nicht bekannt ist und auch nicht unabhängig gemessen werden kann. Eine Lösung besteht darin, den Energiebereich oberhalb der Kante mit einer annähernd monotonen Funktion anzunähern. Dazu wird eine Splinefunktion mit einer genügend hohen Anzahl von Stützpunkten durch die Meßkurve $\mu(E)$ gelegt. Eine genauere Beschreibung für das Verfahren kann in dem Handbuch für AUTOBK [[65]] gefunden werden. Mit dieser Näherung für μ_0 kann dann $\chi(E)$ gemäß Gleichung 4.3 bestimmt werden.

5. **$\chi(k)$ bestimmen und mit k^n gewichten:**

Die Umrechnung in $\chi(k)$ erfolgt gemäß der Gleichung

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0^{exp})} \quad (4.7)$$

wobei E_0^{exp} der experimentell bestimmte Wert ist. Um die Dämpfung der EXAFS Amplitude bei hohen k-Werten auszugleichen, wird $\chi(k)$ oft mit k^n multipliziert. Auf diese Weise wird verhindert, dass die Oszillationen mit großen Amplituden solche mit kleinen überdecken. Somit werden auch Frequenzanteile mit kleinen Amplituden verstärkt, was bei der Bestimmung von Abständen wichtig ist, da hier die Frequenz und nicht die Amplitude von Bedeutung ist [59]. Gewichtungen mit n=1, 2 oder 3 sind durchaus üblich. Der Gewichtungsfaktor hat einen großen Einfluß auf die Gestalt der Fouriertransformation, sowohl die Höhe als auch die Positionen der Peaks ändern sich in Abhängigkeit vom Gewichtungsfaktor. Es ist daher wichtig darauf zu achten, dass nur solche Parameter verglichen werden, bei denen die Datenanalyse auf die gleiche Weise vorgenommen wurde.

6. Fouriertransformation in r-Raum:

Der letzte Schritt bei der Datenbearbeitung ist eine Fouriertransformation des EXAFS-Signals $\chi(k)$ in den Ortsraum. Die eigentliche Auswertung, durch Anpassen eines Modells an das experimentelle Spektrum über die schon genannten Parameter findet dann im Ortsraum statt. Die für die Fouriertransformation verwendeten Ausdrücke sind:

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} k^w \tilde{\chi}(k) W(k) \exp(i2kr) dk \quad (4.8)$$

und für die Rücktransformation:

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \chi(r) W(r) \exp(-i2kr) dr \quad (4.9)$$

$W(k)$ bzw. $W(r)$ sind dabei die jeweils verwendeten Fenster-Funktionen. Mit diesen Fenstern wird der k -Bereich ausgewählt, der transformiert wird. Ohne diese Fensterfunktion würden die Daten sich über einen endlichen Bereich erstrecken und dann abrupt auf Null abfallen. Diese plötzliche Änderung der Amplitude bewirkt bei der Fouriertransformation, dass zu jedem Peak eine Reihe von Satellitenpeaks auftreten. Diese wiederum interferieren mit Peaks von anderen Koordinationsschalen und verhindern eine Auswertung der Daten. Werden andererseits die Daten im k -Raum an den Grenzen in einem glatten Übergang auf Null gebracht, wird der Peak etwas breiter, aber die Satelliten werden unterdrückt. Typische Fensterfunktionen sind über den größten Teil des Datenbereichs konstant, während die Kanten mit einem \cos^2 (Hanning-Funktion) oder einer gaußartigen Funktion auf Null gebracht werden.

Weitere Informationen über die grundsätzlichen Verfahren bei der Auswertung der EXAFS-Spektren können u.a. in [59] nachgelesen werden.

In der Regel wird diese Arbeit nicht mehr stückweise (per Hand) ausgeführt, sondern mit Hilfe von Softwarepaketen durchgeführt, die speziell für die Auswertung von EXAFS-Spektren geschrieben worden sind. In dieser Arbeit ist IFEFFIT [66] von Matt Newville in Kombination mit ATHENA [67], eine graphische Oberfläche zur EXAFS-Datenbearbeitung für IFEFFIT, verwendet worden. Eine explizite Beschreibung der Auswertung ist im nächsten Kapitel zu finden.

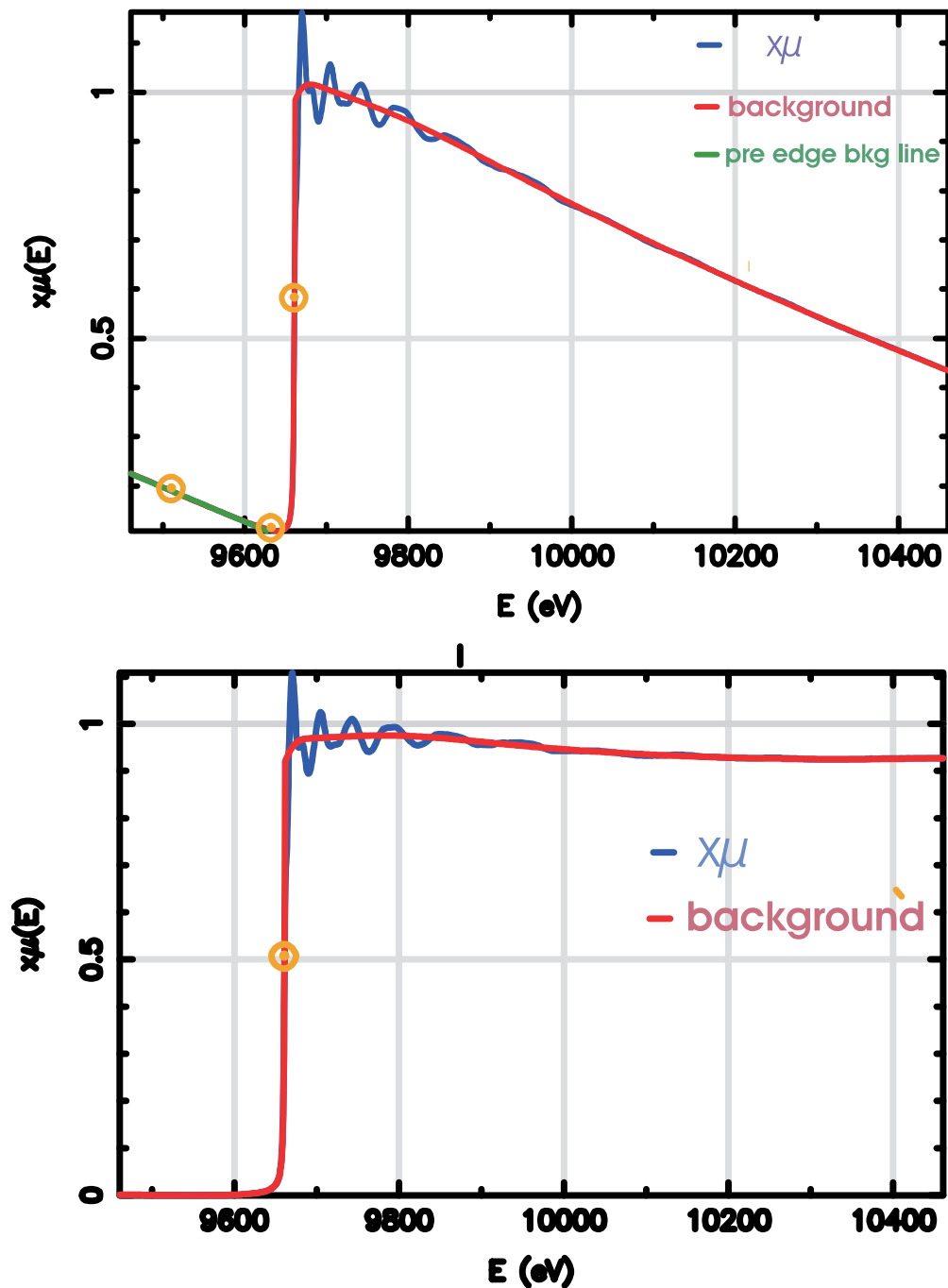


Abb. 4.4: $\mu(E)$ vor und nach Abzug der Absorptionsanteile anderer Kanten, Als erstes wird eine Linie in das Spektrum unterhalb der Kante gelegt, dann wird der Sprung im Absorbtionskoeffizienten abgeschätzt und das Spektrum auf diesen Wert normiert. Das Ergebnis ist in der unteren Grafik zu sehen. Die Hintergrundfunktion $\mu_{-}(E)$ wird durch eine Splinefunktion approximiert. Dabei darf der Spline nicht zu flexibel werden, damit das eigentliche EXAFS-Signal nach einer Subtraktion von $\mu_0(E)$ nicht verschwindet.

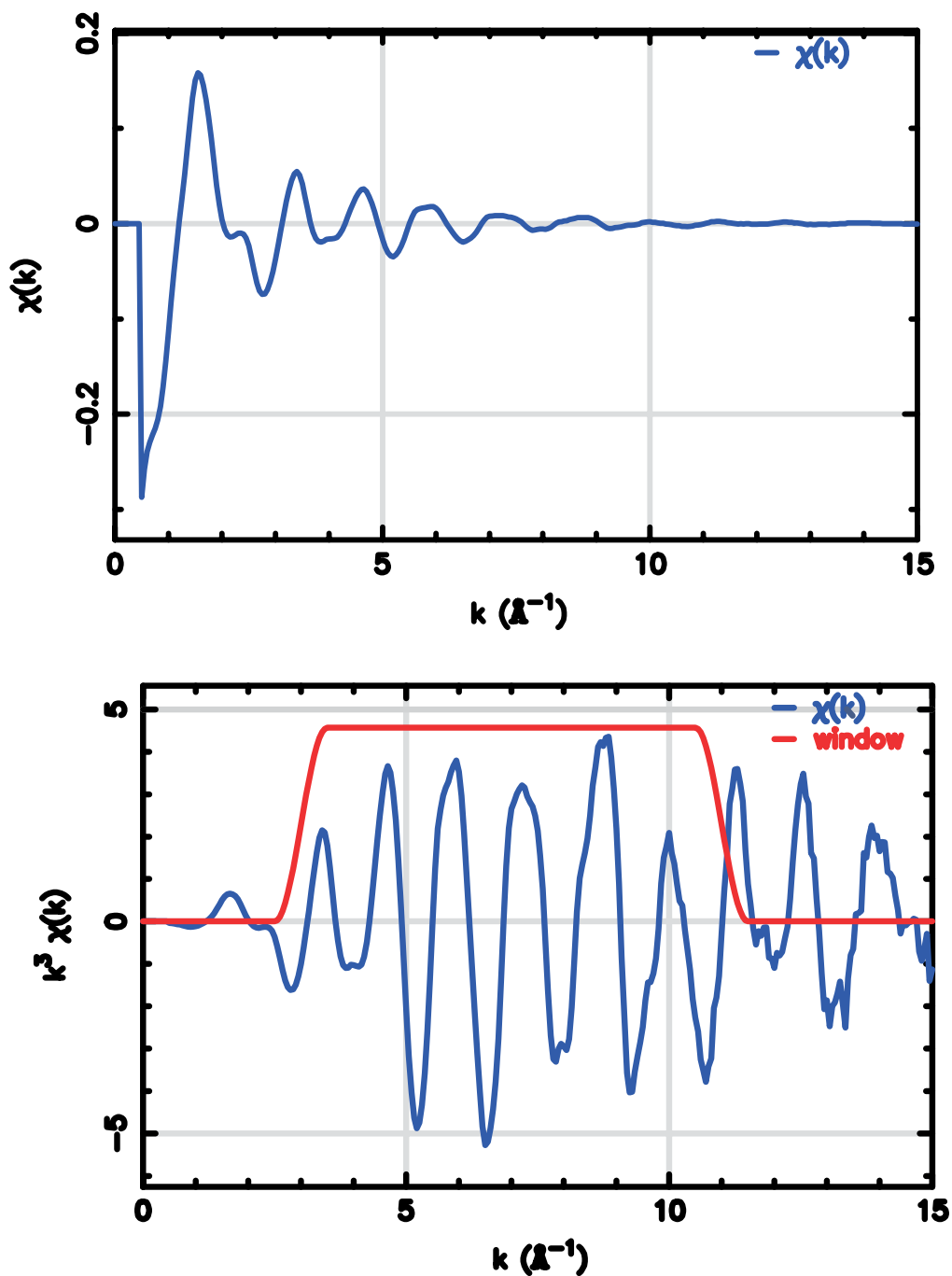


Abb. 4.5: Das EXAFS-Signal $\chi(k)$ (obere Grafik) fällt sehr schnell mit k ab. Durch eine Gewichtung mit k^3 werden die Oszillationen für hohe k -Werte verstärkt (siehe unten). Zusätzlich ist die Fensterfunktion, die bei der Fouriertransformation verwendet wird, zu sehen.

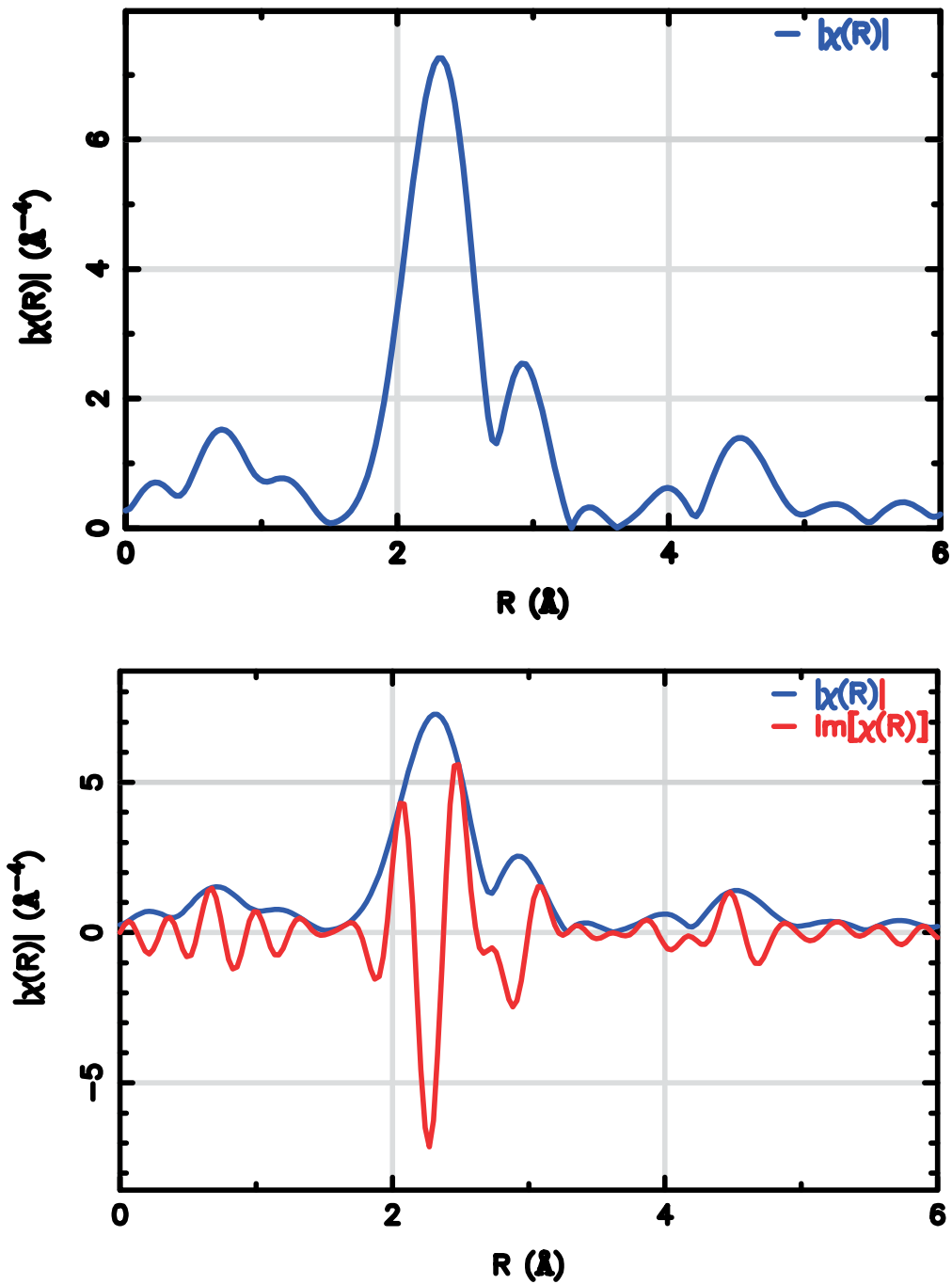


Abb. 4.6: Die Fouriertransformierte (FT) von $\chi(k)$. Oben ist der Betrag $|\chi(r)|$ gezeigt, während in der unteren Abbildung zusätzlich auch der Imaginäranteil der FT zu sehen ist; um daran zu erinnern, dass die FT eine komplexe Funktion ist.

Anpassen theoretischer Standards

Nachdem $\chi(k)$ bestimmt worden ist, wird mit Hilfe der Programme ATOMS [68] und FEFF [63] ein theoretisches Modell des zu untersuchenden Materials erstellt. ATOMS berechnet aus kristallographischen Angaben, wie Raumgruppe und Atompositionen in der Einheitszelle, die Atompositionen für einen Cluster mit gegebenem Radius um ein bestimmtes Atom. Diese Daten können von FEFF zur Berechnung von EXAFS, XANES und lokaler elektronischer Zustandsdichte (LDOS) verwendet werden.

Wie berechnet FEFF die EXAFS-Spektren?

Die Gleichung 4.6 kann auf zwei Arten gelöst werden. Entweder man berechnet die Grund- und Endzustände exakt und berechnet dann das Integral oder man benutzt die Multiple Scattering (MS)-Theorie. Dieser Ansatz ist für FEFF gewählt worden. Laut der MS-Theorie kann $\chi(k)$ als Summe der Anteile der verschiedenen Streupfade beschrieben werden:

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi(k, \Gamma). \quad (4.10)$$

Γ ist der Index für die Pfade.

Was ist ein Streupfad?: Jede Strecke, die das Photoelektron während des Streuvorgangs mit einem oder mehr Nachbaratomen zurücklegt. Eine schematische Darstellung verschiedener möglicher Streupfade ist in Abbildung 4.7 zu finden. Schon bei einer Beschränkung der Reichweite auf einige Angström ist die Anzahl der möglichen Streupfade nahezu unendlich. Da aber der größte Teil der Mehrfachstreupfade nur einen verschwindend geringen Anteil an χ liefert, genügt es, sich auf die dominanten Einfach-Streupfade, die Zweifach-Streupfade und kollineare Mehrfach-Streupfade zu beschränken. Letztere können nicht vernachlässigt werden, da die Streuamplitude winkelabhängig ist und in Vorwärtsrichtung ein Maximum aufweist.

Der erste Schritt besteht aus der Berechnung der Potentiale und der Ladungsdichten durch die Lösung der Dirac-Gleichung für alle besetzten Elektronenzustände in einem sphärischen Potenzial. Die gesamte Rechnung läuft unter der Annahme, dass sich das Absorberatom in einem vollständig relaxierten Zustand befindet. Diese Annahme wird in der Literatur als *final state rule* bezeichnet [69]. Mit einigen einfachen Rechnungen kann man sich von der Plausibilität dieser Annahme überzeugen.

Bei der Absorption eines Gammaquants wird ein Loch in einer der unteren Schalen erzeugt, worauf dann die anderen Elektronen mit einem Relaxationsprozess reagieren. Das auf das Photoelektron wirkende Potenzial ist zeitabhängig und geht in einen relaxierten Zustand über. Die Relaxationsrate wird annähernd durch die Bindungsenergie beschrieben. Wird nun die Zeit, die ein Elektron benötigt um

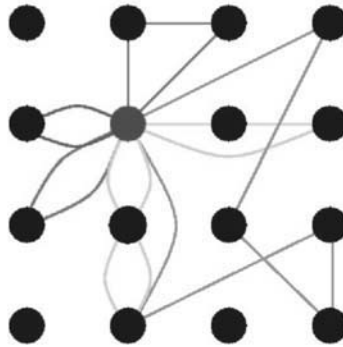


Abb. 4.7: Schematische Darstellung möglicher Streupfade

vom Absorberatom zum Nachbaratom und zurück zu kommen, mit der Bindungsenergie (unter Verwendung der Energieunschärfe-Relation) verglichen, dann kann eine Aussage über den Einfluß des zeitabhängigen Potenzials gemacht werden. Andererseits kann auch die Bindungsenergie, die dieser Zeit entspricht, berechnet werden.

Die Entfernung, die das Photoelektron zurücklegt beträgt $2r$, die Relaxationsrate ist τ :

$$\tau = \frac{2r}{v} = \frac{2mr}{\hbar k} \quad (4.11)$$

$$E \approx \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar^2 k}{2mr} \quad \text{mit } k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2} \quad (4.12)$$

Werden folgende Zahlenwerte eingesetzt: $r \sim 4\text{\AA}$, $k \sim 16\text{\AA}^{-1}$, dann ergibt sich eine Bindungsenergie von $E \sim 30\text{eV}$. Das bedeutet, dass alle Energieniveaus mit einer Bindungsenergie mit mehr als 30 eV (praktisch alle unteren Energieniveaus) genug Zeit zur Relaxation haben [59].

Schritt zwei ist die Konstruktion eines Muffin-Tin Potenzials, worauf dann die komplexen partiellen Streuamplituden der Atome berechnet werden. Im letzten Schritt werden die Streuamplituden und Streuphasen unter der Annahme berechnet, dass die Wellen nicht mehr als eben zu betrachten sind (siehe Herleitung EXAFS-Gleichung), sondern eine Krümmung aufweisen (curved wave theory) [70].

Die mit FEFF erzeugten theoretischen Streuamplituden und die Streuphasen werden dann als Ausgangspunkt für die Arbeit mit FEFFIT [71], einem von Matt Newville geschriebenen Programm zur Anpassung theoretischer Standards, verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich sowohl mit FEFFIT als auch mit

dem Nachfolger IFEFFIT [66], unter Verwendung der graphischen Oberfläche ARTEMIS [72] von Bruce Ravel, gearbeitet.

Die Anpassung des theoretischen Datensatzes findet im r -Raum statt, um dadurch eine Beschränkung der zu berücksichtigenden MS-Pfade durch r zu erreichen. Das EXAFS-Signal $\chi(k)$ hängt aber von k ab, daher wird zuerst eine Fouriertransformation der Daten vom k -Raum in den r -Raum vorgenommen. Die entsprechenden Parameter (Grenzen des transformierten Bereichs, Gewichtungparameter usw.) werden in der Eingabedatei feffit.inp festgelegt. Zusätzlich werden in dieser Datei die Einzelheiten des Modells festgelegt: Welche der von FEFF berechneten Pfade für die Anpassung verwendet wird oder ob für die Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller Faktoren der einzelnen Atomarten z.B. das Einstein- oder das Debye-Modell angenommen wird.

4.2 Inelastische kernresonante Streuung von Synchrotronstrahlung am ^{57}Fe -Isotop (INRS)

Die Gitterdynamik spielt eine wichtige Rolle für thermodynamische Eigenschaften und Transporteigenschaften in Festkörpern (z.B. spezifische Wärmekapazität oder elektrische Leitfähigkeit). Informationen über die Gitterdynamik lassen sich mit Hilfe der Phononen, quantisierte Gitterschwingungen, erlangen. Dazu werden Phononenzustandsdichte oder Phononendispersionskurven im Experiment bestimmt. INRS (Inelastic Nuclear Resonant Scattering) ist eine relativ junge Meßmethode zur Bestimmung der Gitterdynamik. Erste Arbeiten zu dieser Meßmethode sind Mitte der 90iger Jahre veröffentlicht worden [73, 74].

Klassische Methoden wie kohärente inelastische Neutronenstreuung erlauben keine direkte Bestimmung der Phononenzustandsdichte. Mit diesen Experimenten, die i.d.R. Einkristalle erfordern, werden Phononendispersionskurven bestimmt, die dann wieder in die Phononenzustandsdichte umgerechnet werden. Stehen keine Einkristalle zur Verfügung oder ist nur die Phononenzustandsdichte von Interesse, dann kann auch mit inkohärenter Neutronenstreuung gearbeitet werden. Nachteil ist aber, dass zweimal eine Monochromatisierung vorgenommen werden muss. Zunächst um die Neutronen mit der gewünschten Energie zu selektieren und dann um die Energie der gestreuten Strahlung zu bestimmen.

INRS gibt im Gegensatz zu den angesprochenen Methoden einen direkten Zugriff auf die Phononenzustandsdichte. Hinzu kommt, dass diese Meßmethode keine besonderen Anforderungen an die Probe stellt. Es können Proben in praktisch jedem Aggregatzustand verwendet werden. Ob Einkristall, polykristallines oder amorphes Material untersucht werden soll, spielt keine Rolle.

Die Streuintensität bei resonanten Vorgängen ist hoch, deshalb ist die Zählrate bei INRS hoch genug, um eine vollständige Messung innerhalb weniger Stunden durchzuführen. Zusätzlich lassen die großen Streuquerschnitte die Untersuchung von sehr dünnen Proben (bis etwa $10\mu\text{m}$) zu. Zusammen mit der Ausdehnung der Synchrotronstrahlen, die etwa im mm^2 Bereich liegt, führt das dazu, dass sehr kleine Proben (mg) verwendet werden können. INRS ist auf Mössbaueraktive Atome beschränkt. Einerseits ergibt sich daraus eine Einschränkung der zu untersuchenden Materialien, andererseits eröffnet sich damit die Möglichkeit selektiv die Informationen über die Gitterdynamik bestimmter Gitterplätze zu bestimmen. Man erhält auf diese Weise die partielle Phononenzustandsdichte des Mössbauer-Isotops. Die Kombination mit anderen Meßmethoden, wie Neutronenstreuung oder der im nächsten Kapitel beschriebenen inelastischen Streuung von γ -Strahlen mit kernresonanter Energieanalyse, kann Informationen über die partiellen Phononenzustandsdichten liefern. Der Vergleich zwischen der nach Neutronen-Streuquerschnitten und der nach γ -Streuquerschnitten gewichteten Zustandsdichte kann Rückschlüsse über die partiellen Zustandsdichten zulassen.

4.2.1 Theorie

INRS beruht auf der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung und ist damit auf Mössbaueraktive Isotope beschränkt. Bei der konventionellen Mössbauerspektroskopie sind unter Verwendung von radioaktiven Quellen Energiebereiche von maximal einigen μeV über den Dopplereffekt zugänglich. Phononenenergien liegen jedoch in der Größenordnung von einigen meV . Über die konventionelle Mössbauerspektroskopie ist eine Untersuchung von Phononen also nicht möglich. Erst die Entwicklung der Synchrotronstrahlung mit einem Fluß von $10^4 - 10^5$ Photonen pro Sekunde und moderne hochauflösende Monochromatoren mit einem Bandpass von einigen meV ermöglichen solche Untersuchungen. Das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung erlaubt eine Variation der γ -Strahlung bis in den Bereich der Phononenenergien hinein.

Die Grundidee der inelastischen kernresonanten Absorption ist recht einfach. Die elektronische Streuung von γ -Strahlung erfolgt sehr schnell, auf dieser Zeitskala ohne Verzögerung, während die resonante Streuung durch den Kern vergleichsweise langsam ist. Die Lebensdauer des angeregten ^{57}Fe Zustandes liegt bei 140ns . Ein gepulster Synchrotronstrahl mit einer Periode von ca. 180ns , dessen Strahldauer mit etwa 100ps deutlich unter dieser Lebensdauer liegt, soll durch Absorption den Kern aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand bringen. Die Verwendung einer schnellen Elektronik, die mit dem Synchrotronpuls gekoppelt ist, ermöglicht es, zwischen den Pulsen der Synchrotron-Strahlung die (verspätete) Fluoreszenzstrahlung aufgrund der Resonanzabsorption zu messen. Da die Messung nur zwischen den Pulsen erfolgt, wird die Streuung an den Elektronen des Festkörpers von den resonanten Streuvorgängen getrennt. Die Anforderungen an die Detektoren sind dabei sehr hoch, da der Detektor direkt nach den sehr intensiven Pulsen der prompten Strahlung (10^9 Photonen/sec) die wesentlich geringere Zählrate der Fluoreszenzstrahlung ($\sim 10^4$ Photonen/sec) detektieren muß. Die Auftragung der verzögerten Streueignisse gegen die Energie des Synchrotronstrahls ist direkt proportional zur Streuwahrscheinlichkeit $W(E)$ (siehe unten).

Der angeregte Kern kann durch 2 Mechanismen in den Grundzustand übergehen: entweder durch Emission von Kern-Fluoreszenzstrahlung oder durch Emission von Konversionselektronen, gefolgt von atomarer Fluoreszenzstrahlung oder Auger-Elektronen. Die relative Wahrscheinlichkeit für den Mechanismus der Fluoreszenzstrahlung ist gegeben durch: $1/(1 + \alpha)$, wobei α der Konversionskoeffizient ist. Der entsprechende Ausdruck für den zweiten Mechanismus lautet: $\alpha/(1 + \alpha)$. Für die meisten Mössbauer-Isotope ist $\alpha > 1$, womit der Weg über die Konversionselektronen der dominierende ist (speziell für ^{57}Fe : $\alpha \approx 9$ bei γ). Aus diesem Grund und weil die Effizienz der Detektoren für die weichere atomare Fluoreszenzstrahlung höher ist, wird in der Regel inelastische Kern Absorption (inelastic nuclear absorption) gemessen.

Bei der Emission und bei der Absorption von γ -Strahlung muß ein Rückstoßef-

fekt berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass bei einem freien Atom eine Energieverschiebung von $+E_R$ bzw. $-E_R$ bei Absorption bzw. Emission gegenüber der Übergangsenergie stattfindet. Dadurch wird eine kernresonante Absorption verhindert, da die Rückstoßenergie im Falle von Kernübergängen um Größenordnungen höher ist, als die natürliche Linienbreite der emittierten Strahlung. Bei Einbau in ein Kristallgitter ändert sich die Situation: die Rückstoßenergie wird an den Kristall in Form von Gitterschwingungen (Phononen) weitergegeben. Ist die Rückstoßenergie nicht hoch genug um Phononen anzuregen, dann wird die emittierte Strahlung die ursprüngliche Energie E_0 besitzen. Für die Messung mit INRS bedeutet das, dass die gemessenen Spektren aus einem elastischen Peak und einem inelastischen Anteil, der durch Phononenerzeugung bzw. Phononenvernichtung entsteht, bestehen. Für diese inelastischen Vorgänge wird abhängig davon, ob Phononen erzeugt oder vernichtet werden, entweder zusätzliche Energie für die resonante Absorption benötigt ($E_0 + E_p$) oder weniger Energie benötigt ($E_0 - E_p$).

Der elastische Peak ist auf den Mössbauer-Effekt zurückzuführen, bei dem die Rückstoßenergie des emittierten Photons nicht in Form von Phononen an das Kristallgitter weitergegeben werden kann. Der Anteil der Null-Phonon Vorgänge wird durch den Lamb-Mössbauer-Faktor angegeben. Der Anteil der nichtresonanten inelastischen Vorgänge kann durch den Faktor $(1 - f_{LM})$ beschrieben werden. Die Anteile der Phononenerzeugung und -vernichtung am Energiespektrum der inelastischen Kernabsorption ist für jede beliebige Energieverschiebung ($E_0 - E$) durch eine Boltzmann-Verteilung geregelt. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit für Phononenerzeugung und Phononenvernichtung ist durch $\exp(\beta|E|)$ gegeben. Der Anteil der Phononenvernichtung wird mit abnehmender Temperatur immer geringer. Das führt dazu, dass die Spektren eine Asymmetrie aufweisen, die mit abnehmender Temperatur immer stärker wird. Je tiefer die Temperatur ist, desto weniger Phononen sind im Gitter angeregt, entsprechend wenig Phononen können mit der eintreffenden Strahlung wechselwirken. Als Beispiel ist hier auf die Abbildung 4.8 verwiesen, in der die Absorptionsspektren von α - ^{57}Fe für verschiedene Temperaturen dargestellt sind. Trägt man die Intensität der inelastischen Kernabsorption gegen die Energie auf, so erhält man ein Spektrum, das proportional zur normierten Wahrscheinlichkeit für die inelastische kernresonante Absorption $W(E)$ wäre, wenn die Ausbeute an Fluoreszenz eine lineare Funktion des Streuwirkungsquerschnitts wäre. Für den elastischen Teil des Spektrums gilt dies nicht. Für den Resonanzfall ist das bestrahlte Volumen kleiner, da der Wirkungsquerschnitt für die elastische Absorption sehr groß wird. Die relative Fläche des elastischen Peaks verringert sich aufgrund der Sättigungseffekte. Eine Normierung auf Eins ist nicht mehr möglich. Mit Hilfe der Lipkin'schen Summenregel läßt sich dieses Problem umgehen. Diese Summenregel besagt, dass das erste Moment von $W(E)$ der Rückstoßenergie E_R eines freien Atoms entspricht:

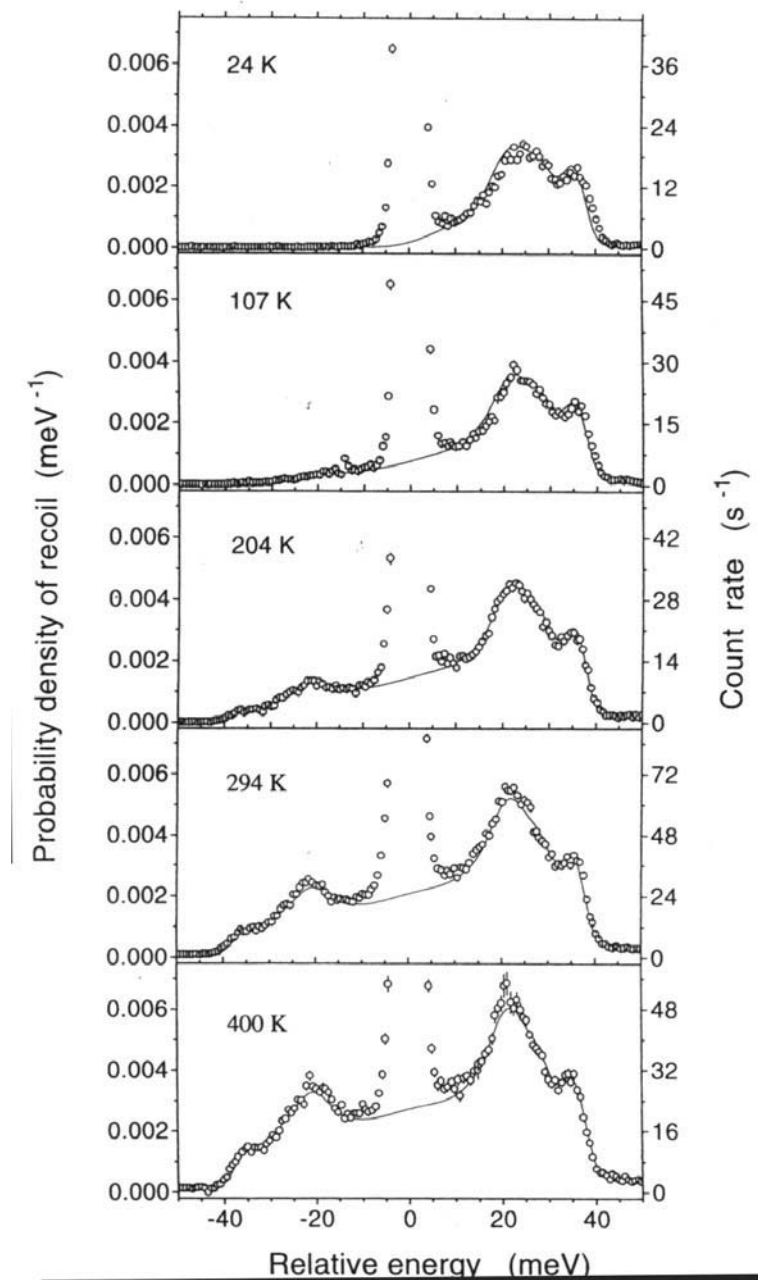


Abb. 4.8: Inelastische Absorption von Synchrotronstrahlung durch α -Fe bei verschiedenen Temperaturen. Der inelastische Anteil aufgrund von Phononenvernichtung nimmt mit der Temperatur ab. Die Auftragung der Energie ist so gewählt, dass negative Energie (bezogen auf E_0) den Energieübertrag auf das Photon wiedergibt.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(E)E dE = E_R \quad (4.13)$$

Auf diese Weise kann das Spektrum normiert werden und $W(E)$ bestimmt werden.

Eine weitere Folge des Sättigungseffektes ist, dass der Lamb-Mössbauer Faktor jetzt über den inelastischen Anteil des Spektrums bestimmt werden muß. Dazu wird der elastische Peak (siehe Abschnitt 4.2.3) aus dem Spektrum entfernt und für den verbleibenden Teil des Spektrums gilt:

$$\int_{-\infty}^0 S(E)dE + \int_0^{+\infty} S(E)dE = 1 - f_{LM}. \quad (4.14)$$

Dabei ist $S(E)$ als der Anteil der inelastischen Absorption zu sehen, der durch die Erzeugung bzw. Vernichtung von Phononen begleitet wird (im Falle der Wechselwirkung mit mehr als einem Phonon besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl ein Phonon erzeugt als auch vernichtet wird). Aufgrund dieser möglichen Wechselwirkungen mit Phononen kann $W(E)$ daher in Form einer Multi-Phononen Entwicklung geschrieben werden [75][76]:

$$W(E) = f_{LM} \left(\delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \right) \quad (4.15)$$

Die Dirac'sche δ -Funktion beschreibt den elastischen Anteil an der Absorption und $S_n(e)$ entspricht der inelastischen Absorption durch Erzeugung oder Vernichtung von n Phononen. f_{LM} ist der Lamb-Mössbauer-Faktor, der den Anteil der elastischen Vorgänge beschreibt.

Der Ein-Phononen Term kann geschrieben werden als:

$$S_1(E) = \frac{E_R g(|E|)}{E(1 - \exp(-\beta E))}. \quad (4.16)$$

$\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B Boltzmann Konstante, T Temperatur, $g(E)$ normierte Phononenzustandsdichte. Die Rückstoßenergie E_R des freien Atoms kann geschrieben werden als:

$$E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}.$$

Hier ist k der Wellenvektor des γ -Quants und M die Masse des Atoms. Die Funktion $g(E)$ ist die normierte Phononenzustandsdichte

$$g(E) = V_0 \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \int d\vec{q} \delta[E - \hbar\omega_j(\vec{q})] \quad (4.17)$$

V_0 Volumen der Einheitszelle, die Summe geht über alle Zweige der Dispersionsrelation $\hbar\omega_j(\vec{q})$, wobei \vec{q} der Impuls der Phononen ist. Das Integral wird über die erste Brillouin Zone geführt.

Alle weiteren Terme können durch die folgende rekursive Beziehung bestimmt werden [75]:

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(E') S_{n-1}(E - E') dE' \quad (4.18)$$

Der relative Anteil der n -Phononen Vorgänge am Absorptionsspektrum $\int S_n(E) dE$ ist durch:

$$\frac{(-\ln(f_{LM}))^n}{n!}$$

gegeben. Das bedeutet, dass wenn der f -Faktor nahe eins ist, also für niedrige Temperaturen, sind nur die ersten Terme in der Entwicklung wichtig. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4.9 zu sehen (aus [75]).

4.2.2 Experiment

Der experimentelle Aufbau eines INRS Experiments ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die einfallende Synchrotronstrahlung wird in zwei Schritten monochromatisiert. Zuerst wird durch einen Vormonochromator die Bandbreite auf einige eV gebracht. Dieser Monochromator besteht in Grenoble an der Beamline ID18 aus zwei unabhängigen Si(111)-Kristallen. Da dieser Monochromator die volle Intensität der Synchrotronstrahlung aufnehmen muß, und dabei die Strahlung mit maximaler Intensität auf die Energie des Mössbauerübergangs bringen soll, ist eine effiziente Kühlung unabdinglich. Anschließend wird mit Hilfe eines hochauflösenden Monochromators die Auflösung bis auf einige meV heruntergebracht. Dazu ist der Monochromator gemäß Abbildung 4.10 aus zwei Kristallpaare [Si(422) und Si(12/2/2)], die ineinander verschachtelt worden sind (nested geometry), aufgebaut. Hinter den Monochromatoren läuft der Strahl durch eine Ionisationskammer, die den Fluß der einfallenden Strahlung mißt, bevor die Probe getroffen

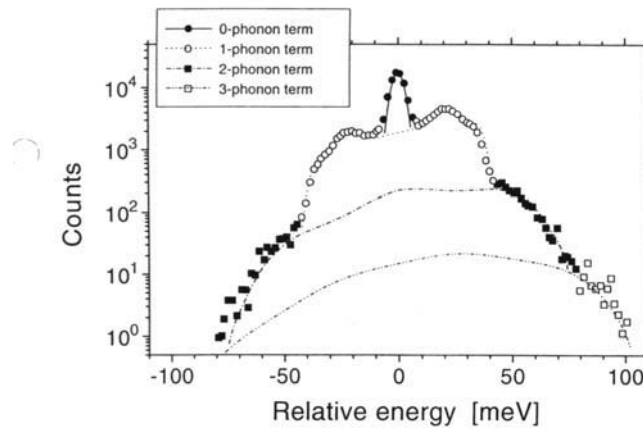


Abb. 4.9: Anteile der 0-,1-,2-,3-Phononen Terme am Beispiel eines Absorptionsspektrums für α -Fe. Die Linien sind mit den im Text angegebenen Ausdrücken aus der Phononenzustandsdichte berechnet worden. Die dabei verwendete Phononenzustandsdichte ist durch Neutronenstreuung bestimmt worden. Entnommen aus: [75].

wird. Die gestreute Strahlung wird durch 2 Avalanche Photodioden (APD) detektiert. Einer der beiden Detektoren wird nahe der Probe positioniert und soll die gestreute Strahlung in einem großen Raumwinkel messen. Die zweite APD wird in großer Entfernung von der Probe in Höhe des transmittierten Strahls angebracht, um die vorwärtsgestreute Strahlung zu messen.

Die in den beiden Detektoren gemessene Strahlung läßt sich auf unterschiedliche Streumechanismen zurückführen. Im ersten Detektor, nahe der Probe, wird die Intensität der inkohärenten elastischen und inelastischen Strahlung gemessen, die in einen Raumwinkel von 4π , also als Kugelwelle, abgestrahlt wird. Die im zweiten Detektor gemessene Intensität ist auf die kohärente in Vorwärtsrichtung gestreute Strahlung zurückzuführen. Elastische resonante Kernstreuung wird ohne Wechselwirkung mit dem Gitter wieder abgestrahlt. Der quantenmechanische Zustand vor und nach dem Streuvorgang ist unverändert. Daher kann sie als Resultat eines kollektiven Streuvorganges des Kristalls betrachtet werden und hat ein Maximum in Vorwärtsrichtung.

Als Folge wird in Detektor eins die Intensität der inelastischen Streuung als Funktion der einfallenden Photonenenergie gemessen, während in Detektor zwei die Instrumentenfunktion des hochauflösenden Monochromators gemessen wird. Abbildung 4.10 zeigt typische Datensätze für die jeweiligen Detektoren. Die gleichzeitige Messung der Instrumentenfunktion ist wichtig für die Datenverarbeitung, da nur der inelastische Teil des Spektrums für die Bestimmung von $g(E)$ von Interesse ist (s.u.).

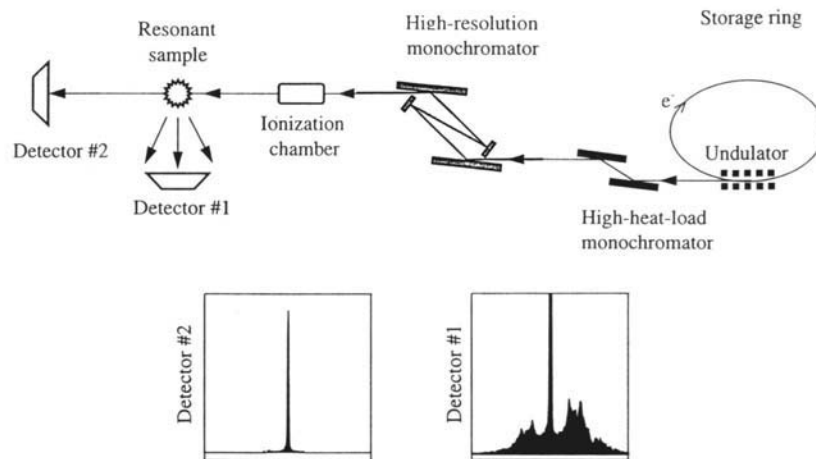


Abb. 4.10: Experimenteller Aufbau für INRS bestehend aus wassergekühltem Vormonochromator ($\text{Si}(111)$), hochauflösendem Monochromator unter Verwendung von $\text{Si}(422)$ und $\text{Si}(12\ 2\ 2)$ Kristallen, Probe und Avalanche Photodioden als Detektoren (Zeichnung beruht auf einer Abbildung in [75]).

4.2.3 Bestimmung der Phononenzustandsdichte

Um die Phononenzustandsdichte aus den Messdaten zu bestimmen, sind weder ein theoretisches Modell noch sonstige zusätzliche Informationen, die das Resultat verfälschen könnten, nötig. Die partielle Phononenzustandsdichte wird aus dem Ein-Phononen Term der inelastischen Absorption bestimmt (gemäß Gleichung 4.16).

Der erste Schritt besteht darin, das gemessene Spektrum vom elastischen Peak bei E_0 bzw. $E=0$ (i.a. wird das Spektrum gegen $E - E_0$ aufgetragen) zu bereinigen. Dazu werden das erste Minimum des experimentellen Spektrums auf der rechten wie auf der linken Seite als Grenzen E_1 und E_2 für den elastischen Peak gewählt. In diesem Bereich besteht das Spektrum aus einer Überlagerung des elastischen Peaks mit den inelastischen Anteilen des Spektrums. Der inelastische Part wird jetzt in diesem Teil des Spektrums linear approximiert. Der nächste Schritt besteht nun darin, die Instrumentenfunktion so zu skalieren, dass für $E=0$ der inelastische Anteil des experimentellen Spektrums und die Instrumentenfunktion den gleichen Wert haben. Danach erfolgt der Abzug der Instrumentenfunktion. Durch dieses Vorgehen kommt es im zentralen Bereich des Spektrums häufig zu starken Sprüngen der Datenpunkte, die auf die unterschiedliche Form der Instrumentenfunktion und des elastischen Peaks zurückzuführen sind. Um diese Effekte zu minimieren wird jetzt im zentralen Bereich der inelastische Anteil durch ein Polynom 3. Grades angenähert, das für die Grenzen E_1 und E_2 die gleichen Werte und Steigungen aufweist wie das gemessene Spektrum.

Das resultierende Spektrum besteht aus einer Faltung des inelastischen Spektrums und der Instrumentenfunktion. Mit dem von Kohn et al. [77] geschriebenen Programm DOS wird über Fouriertransformation eine Entfaltung der Daten mit der Instrumentenfunktion durchgeführt und der Mehrphononenanteil des Spektrums entfernt.

Das experimentell gemessene Spektrum besteht aus einer Faltung der Wahrscheinlichkeit für inelastische resonante Absorption W mit der Instrumentenfunktion R :

$$I(E) = R \star W = f_{LM} \cdot R \star \delta + f_{LM} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} R \star S_n \quad (4.19)$$

Die Mehrphononen Terme S_n werden durch Gleichung 4.18 rekursiv in Abhängigkeit von S_1 beschrieben. Die Gleichung kann aber auch als eine Faltung $W_n \star W_1$ aufgefaßt werden. Mit dem Faltungssatz kann man die Fouriertransformierte einer Faltung als Produkt der jeweiligen Fouriertransformierten schreiben. Daher kann die Fouriertransformierte von Gleichung 4.18 geschrieben werden als:

$$\tilde{W}_n = \frac{1}{n!} \tilde{W}_1^n \quad (4.20)$$

Wenn wir jetzt wieder zum experimentellen Spektrum zurückkehren, kann man die Fouriertransformierte jetzt schreiben als:

$$\tilde{I} = f_{LM} \cdot \tilde{R} + f_{LM} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \tilde{W}_1^n \cdot \tilde{R} \quad (4.21)$$

Das läßt sich sofort umformen zu:

$$1 + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \tilde{W}_1^n}_{\exp(\tilde{W}_1)} = 1 + \frac{\tilde{I} - f_{LM} \cdot \tilde{R}}{f_{LM} \cdot \tilde{R}} \quad (4.22)$$

$$\tilde{W}_1 = \ln \left(1 + \frac{\tilde{I} - f_{LM} \cdot \tilde{R}}{f_{LM} \cdot \tilde{R}} \right) \quad (4.23)$$

Aus dem Ein-Phononen Anteil des Spektrums wird dann gemäß Gleichung 4.16 die Phononenzustandsdichte $g(E)$ bestimmt.

4.3 Kernresonante Energieanalyse Inelastischer γ -Streuung

4.3.1 Grundlagen und Unterschiede zu INRS

Ein Nachteil der INRS liegt in der Beschränkung auf Proben, die mössbaueraktive Isotope enthalten. INRS ist durch das Funktionsprinzip auf die Partielle Phononenzustandsdichte der Mössbauer-Isotope in der zu untersuchenden Probe beschränkt. Dabei wird die Energieanalyse durch das Atom selber infolge der Resonanzabsorption durchgeführt.

Ein möglicher Ansatz auch nichtresonante Proben untersuchen zu können, besteht darin die Energieanalyse ausserhalb der Probe stattfinden zu lassen. Dabei findet die Resonanzabsorption z.B. in einer ^{57}Fe -Folie vor dem eigentlichen Detektor statt. Wie bei INRS benötigt man nur geringe Probenmengen und keinerlei theoretische Modelle zur Auswertung der Daten. Allerdings wird hier nicht die partielle Phononenzustandsdichte gemessen, sondern die nach den Wirkungsquerschnitten der γ -Strahlung gewichtete Gesamtphononenzustandsdichte.

Die erste Vorstellung dieser Methode erfolgte 1996 durch Chumakov et al. [78]. Diese Messungen wurden am ESRF in Grenoble durchgeführt. Das Grundprinzip unterscheidet sich dabei nicht von dem bei INRS:

Die Synchrotron-Strahlung wird an der Probe gestreut, wobei ein Teil der Strahlung inelastisch gestreut wird. Die Energie der gestreuten Strahlung wird dann mit Hilfe eines resonanten Detektors (Auflösung von $0.5\mu\text{eV}$) analysiert. Der Detektor besteht aus einer Avalanche Photodiode (APD), die mit einer $10\mu\text{m}$ dicken, zu 95 % mit ^{57}Fe angereicherten α -Fe Folie bedeckt wird. Die eingestrahelte Energie liegt bei der Übergangsenergie des angeregten ^{57}Fe -Zustands und wird um etwa $\pm 150\text{ meV}$ variiert, um die typischen Phononenenergien abzudecken.

Die inelastisch gestreute Strahlung kann durch Phononenerzeugung bzw. -vernichtung Energie verlieren oder gewinnen, so dass es bei Auftreffen auf die ^{57}Fe -Folie trotz einer Verstimmung der Energie gegenüber der Übergangsenergie zu resonanter Absorption kommen kann. Ab hier entspricht das Funktionsprinzip exakt dem der INRS, d.h. die Lebensdauer des angeregten Zustandes führt zu einer gegenüber dem elektronisch gestreuten Anteil der Streustrahlung verzögerten Emission der Fluoreszenzstrahlung, was durch eine entsprechende Elektronik ausgenutzt wird [siehe Beschreibung zu INRS). Im Gegensatz zu INRS wird bei dieser Methode nur die Kernfluoreszenzstrahlung gemessen. Zwischen der resonanten Folie und dem Detektor wird ein Filter plaziert, der die nieder-energetische atomare Fluoreszenzstrahlung absorbiert. Auf diese Weise wird nur dann ein Signal geliefert, wenn die Energie genau der Resonanzenergie entspricht. Jeder Beitrag durch inelastische kernresonante Streuung wird vermieden [75].

Der experimentelle Aufbau für INRS läßt sich relativ einfach auf diese Messmethode anpassen. Wie Abbildung 4.11 zeigt, ist der Aufbau bis auf die Detektoren mit dem für INRS identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Avalanche Photodioden, wie schon erwähnt, mit einer ^{57}Fe -Folie abgedeckt wer-

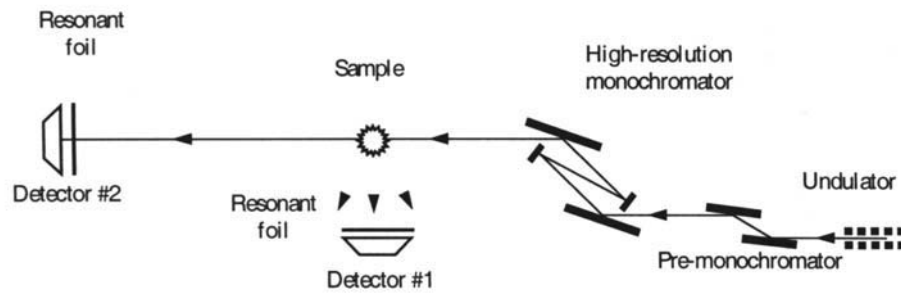


Abb. 4.11: Experimenteller Aufbau für Resonante Energie Analyse Inelastischer γ -Streuung (aus[78]).

den.

In Detektor 1 wird die Intensität der gestreuten Strahlung als Funktion des Energietransfers gemessen. Dadurch wird direkt die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung als Funktion des Energietransfers bestimmt. Die im Detektor 2 gemessene Strahlung wird nur zu einem sehr geringen Anteil aus der in einen Raumwinkel von 4π emittierten inelastisch gestreuten Strahlung bestehen, der in einem großen Abstand zur Probe positioniert ist (30-50cm). Im wesentlichen wird hier die durch die Probe dringende einfallende Strahlung detektiert. Die Position dieser Instrumentenfunktion wird u.a. benutzt um den Nullpunkt des Energietransfers zu bestimmen.

4.3.2 Experiment

Für die Beschreibung des experimentellen Aufbaus verweise ich auf den vorhergehenden Abschnitt über INRS, da der Aufbau bis auf die Detektoren identisch ist.

4.3.3 Bestimmung der Phononenzustandsdichte

Die Bestimmung der Phononenzustandsdichte folgt einem ähnlichen Schema wie bei der INRS. Die Auftragung der Intensität der gestreuten Strahlung im Detektor eins gegen den Energietransfer ($E - E_0$) entspricht bis auf einen unbekanntem Faktor direkt der Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung. Aus diesem Grund wird die Fläche unter der Kurve auf eins normiert. Der Sättigungseffekt in der Resonanz tritt hier nicht auf, da die Resonanzabsorption erst im Detektor stattfindet.

Analog zur INRS wird jetzt der elastische Peak aus dem Spektrum entfernt. In einer ersten Näherung wird das Differenzspektrum mit dem Ein-Phononen-Term

aus Gleichung 4.16 gleichgesetzt. Dadurch wird jetzt $g(E)$ direkt aus dem experimentellen Spektrum bestimmt, indem Gleichung 4.16 nach $g(E)$ umgestellt wird:

$$g(E) \cdot const. = S_1(E) E \cdot (1 - e^{-\beta E}) \quad (4.24)$$

mit $\beta = (k_B \cdot T)^{-1}$ und T: Temperatur bei der die Messung durchgeführt wurde. Der letzte Schritt besteht darin, dass die resultierende Kurve ($const. \cdot g(E)$) auf eins normiert wird. Dabei wird außer acht gelassen, dass das experimentelle Spektrum eigentlich aus einer Faltung der Wahrscheinlichkeit für die inelastische Streuung mit der Instrumentenfunktion besteht. Der hier beschriebene Ansatz zur Auswertung der Spektren beruht auf einer mündlichen Information von A.Chumakov.

5. Inelastische Neutronenstreuung

5.1 Theorie: Allgemeine Informationen über Neutronenstreuung

Die Untersuchung von fester Materie mit Hilfe thermischer Neutronen hat heutzutage einen festen Platz in der Wissenschaft, seien es Untersuchungen der Struktur, magnetischer Eigenschaften oder elementarer Anregungen wie Phononen. Im Gegensatz zu Röntgenstrahlung (Eindringtiefe $\propto 10^{-6}\text{m}$) besitzen Neutronen eine Eindringtiefe in der Größenordnung von cm (siehe Abbildung 5.1). Neutronen sind elektrisch neutral (zumindest ist die Ladung kleiner als $10^{-21} \cdot e_0$) und sie besitzen ein magnetisches Moment von etwa $1.9 \cdot \mu_N$ (μ_N Kernmagneton) und einen Spin von $1/2$. Aufgrund der Eigenschaften der Neutronen kann die Wechselwirkung mit Materie als Summe von zwei Anteilen beschrieben werden. Zum einen wären das die sehr kurzreichweitigen Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung ($10^{-14} - 10^{-15}\text{m}$), und zum anderen die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Neutronen und dem magnetischen Moment der Elektronen der Probe, deren Reichweite vergleichbar ist. Im folgenden werde ich auf die magnetische Wechselwirkung nicht eingehen. Als elektrisch neutrales Teilchen wird das Neutron beim Durchgang durch den Festkörper von den Elektronen der Atome nicht beeinflusst werden. Der eigentliche Streuprozess findet zwischen Kern und Neutron statt.

Um atomare Strukturen untersuchen zu können, muß die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der gleichen Größenordnung wie die Abstände zwischen den Teilchen des streuenden Systems sein. Für Neutronen lassen sich diese Wellenlängen mit relativ niedrigen Energien erreichen. Typische interatomare Abstände betragen einige Å . Die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_0 = h/mv$ von Neutronen in einem Energiebereich von $E = 10 - 100\text{meV}$ entspricht damit genau dieser Bedingung. Neutronen in diesem Energiebereich werden als thermische Neutronen bezeichnet, da ihre Energie vergleichbar mit $k_B \cdot T_R = 25\text{meV}$ ist. Da die Energie der thermischen Neutronen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Energien der Gitterschwingungen, besteht damit die Möglichkeit elementare Gitteranregungen zu untersuchen.

Einerseits ist die Reichweite der Nukleon-Nukleon Wechselwirkung (10^{-15}m) vernachlässigbar gegenüber der Wellenlänge thermischer Neutronen (10^{-10}m) und andererseits klein gegenüber dem durchschnittlichen Kernradius (10^{-14}m). Unter diesen Umständen kann die Streuung als isotrop beschrieben werden und ein einzelner Parameter, der unabhängig von der Energie des Neutrons ist, genügt um den Streuvorgang zu charakterisieren. Dieser Parameter, die Streulänge b , ist eine komplexe Größe mit der Dimension einer Länge. Der reale Anteil kann entweder positiv oder negativ sein, jenachdem ob die Wechselwirkung anziehend oder abstoßend ist. Der imaginäre Anteil gibt die Wahrscheinlichkeit, dass das Neutron vom Atom absorbiert wird. Dieses Streuverhalten läßt sich mit Hilfe des Fermi-Pseudopotenzials beschreiben.

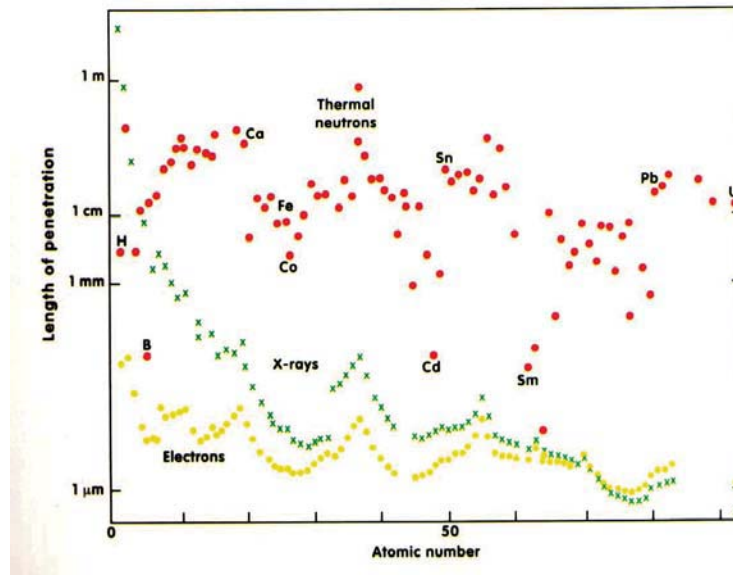


Abb. 5.1: Eindringtiefe für thermische Neutronen (0.18nm), für Röntgenstrahlung (0.1 nm) und für Elektronen (0.004nm) als Funktion der Ordnungszahl [79].

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (5.1)$$

Dabei ist \vec{R}_i der Ort des jeweiligen Kerns und das Neutron befindet sich am Ort \vec{r} .

Betrachten wir jetzt einen perfekten Kristall, der mit langsamen Neutronen ($\lambda_0 > 10^{-2}\text{nm}$) wechselwirkt. Aufgrund der Wellenlänge, die in der Größenordnung der interatomaren Abstände liegt, wird das Neutron nicht mit einem einzelnen Atom wechselwirken, sondern mit allen Streuzentren in der Probe. Die Wellenlänge ist groß gegenüber der Dimensionen der Atomkerne, daher kann jeder Atomkern als punktförmig angesehen werden, während das Neutron als ebene Welle betrachtet wird. Jeder der Atomkerne wird eine neue Kugelwelle emittieren, die zu der ursprünglichen Welle phasenverschoben ist um einen Betrag, der proportional zu b_i ist. b_i ist dabei die Streulänge des i -ten Atomkerns.

Sind alle Atome des perfekten Gitters absolut identisch, d.h. gleiche Isotope des gleichen Elements (zusätzlich soll der Kern keinen Spin besitzen), dann ist $b_i = b$ und die emittierten Wellen haben eine feste Phasenbeziehung untereinander. Die Superposition der emittierten Streuwellen ist nur dann ungleich Null, wenn für zwei interferierende Streuwellen die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Die Amplitude

der resultierenden Welle ergibt sich dann als:

$$A = \sum_{l=1}^N b_l = N \cdot b \quad (5.2)$$

Alle Streuzentren tragen zu dem Endergebnis bei. Die Streulänge wird kohärent genannt. (b_{coh})

In einer realen Probe ist aber i.a. eine Verteilung von verschiedenen Streulängen vorhanden. Bei einer zufälligen Verteilung der Streulängen um einen mittleren Wert kann man schreiben:

$$b_l = \bar{b} + \delta b_l \quad \text{mit} \quad \sum_{l=1}^N \delta b_l = 0 \quad (5.3)$$

Jetzt nimmt man für den Ort jedes Streuzentrums an, dass jeweils zwei Streuzentren vorhanden sind mit den Streulängen \bar{b} , die für alle Gitterplätze gleich ist, und δb_l , die zufällige Werte annimmt.

Das Streuzentrum mit der Streulänge \bar{b} verhält sich in der schon bekannten Weise und erlaubt Interferenzen zwischen den Teilwellen. Für das zweite Streuzentrum mit der Streulänge δb_l sieht die Situation anders aus. Da δb_l sich von Gitterplatz zu Gitterplatz auf zufällige Weise verändert, gibt es keine feste Phasenbeziehung zwischen den emittierten Streuwellen. Die resultierende Intensität ergibt sich als Summe der Intensitäten, also als Summe der Quadrate der Amplituden. Da jedes der Streuzentren isotrop ausstrahlt, gilt dies auch für die Gesamtintensität der inkohärenten Strahlung. Man definiert eine inkohärente Streulänge:

$$b_{inc} = \sqrt{\overline{b_l^2} - |\bar{b}|^2}. \quad (5.4)$$

Die entsprechenden Streuquerschnitte für gebundene Atome lassen sich folgendermaßen schreiben: der kohärente Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{coh} = 4\pi b_{coh}^2 = 4\pi \bar{b}^2 \quad (5.5)$$

der inkohärente Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2 = 4\pi (\overline{b^2} - \bar{b}^2) \quad (5.6)$$

und der totale Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{inc} + \sigma_{coh} = 4\pi \overline{b^2} \quad (5.7)$$

Die Einheit für den Wirkungsquerschnitt ist barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). Die Werte für den kohärenten und den inkohärenten Streuquerschnitt zeigen schon bei Isotopen des selben Elements oft sehr unterschiedliche Werte. Das Standardbeispiel

dafür ist das Wasserstoffatom[80]:

$$\sigma_{coh}(^1H) = 1.8 \text{ barn} \quad \sigma_{inc}(^1H) = 79.9 \text{ barn} \quad \sigma_{tot}(^1H) = 81.7 \text{ barn}$$

Die Wirkungsquerschnitte für Deuterium sehen wie folgt aus:

$$\sigma_{coh}(^2H) = 5.6 \text{ barn} \quad \sigma_{inc}(^2H) = 2.0 \text{ barn} \quad \sigma_{tot}(^2H) = 7.6 \text{ barn}$$

Bei Neutronenstreuung können schwere und leichte Elemente die gleichen Streulängen besitzen. Im Gegensatz dazu sind die Streufaktoren für Röntgenstrahlen proportional zur Ordnungszahl, was bewirkt, dass leichte Elemente in Messungen nahezu unsichtbar sind. Da für Neutronen im Prinzip keine Einschränkungen bezüglich Untersuchung der Elemente existieren, abgesehen von einer ausreichend großen Streulänge, können Röntgenstrahlung und Neutronen ergänzend in der Strukturbestimmung eingesetzt werden.

Was geschieht bei einem Streuvorgang?

Entweder das Neutron wird absorbiert oder es wird gestreut. Der erste Fall wird hier nur im Rahmen der Detektierung von Neutronen weiter besprochen. Im folgenden soll der Streuvorgang kurz besprochen werden. Ein einfallendes Neutron mit dem Wellenvektor k_i wird von der Probe gestreut und besitzt danach einen Wellenvektor k_f (siehe Abbildung 5.2). Das Neutron ändert seinen Impuls $\hbar k$ um $\hbar Q = \hbar(k_i - k_f)$. Die Energie thermischer Neutronen ist zu klein um Anregungen des Kerns oder der Elektronen zu bewirken. Allerdings sind die Bewegungen der Atome im Kristall klein genug um Energieänderungen der Neutronen zu verursachen. Eine Betrachtung der k -Vektoren vor und nach dem Streuvorgang zeigt 3 Möglichkeiten für die Energiebilanz, die beim Streuvorgang auftreten können. Im elastischen Fall wird der Betrag des k -Vektors nicht geändert, es findet kein Energieübertrag statt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer inelastischen Wechselwirkung, das Neutron kann Energie aufnehmen oder abgeben. Die Energieänderung kann beschrieben werden durch: $\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2)$.

Der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt gibt an, wieviel Neutronen pro Sekunde in einen Raumwinkel $d\Omega$ um k_f gestreut werden, und dabei in einem Intervall dE_f um eine Energie E_f liegen (siehe Abbildung 5.3).

Er kann in einen kohärenten und inkohärenten Anteil zerlegt werden [82]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \quad (5.8)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{4\pi N} \frac{k_f}{k_i} [\sigma_{coh} \cdot S_{coh}(Q, \omega) + \sigma_{inc} \cdot S_{inc}(Q, \omega)]. \quad (5.9)$$

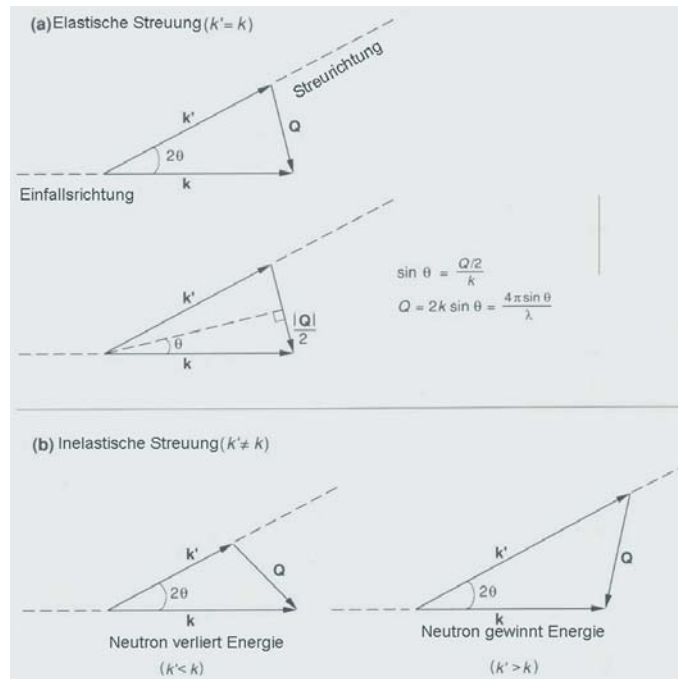


Abb. 5.2: Verhalten der k -Vektoren für a) elastischen und b) inelastischen Fall [81].

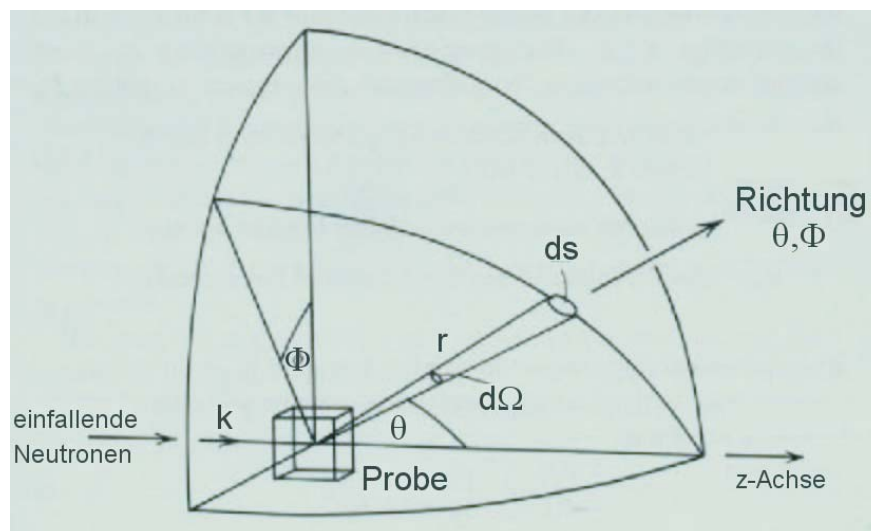


Abb. 5.3: Definition der Streuwinkel und anderer relevanter Größen (beruht auf einer Zeichnung aus [81]).

Dabei sind σ_{coh} und σ_{inc} der kohärente bzw. der inkohärente Streuquerschnitt des Isotops.

$S_{coh}(Q, \omega)$ und $S_{inc}(Q, \omega)$ sind die kohärente und die inkohärente Streufunktion. Sie beinhalten die gesamte Physik der Probe. Der im folgenden vorgestellte Zusammenhang zwischen Streufunktion und Paarkorrelations- bzw. Selbstkorrelationsfunktion ist 1954 durch van Hove [83] formuliert worden. Die Streufunktionen können geschrieben werden als [80]:

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\hbar\pi} \exp(-i\omega t) \sum_{j,j'}^N \langle \exp(-iQR_j(0)) \exp(iQR_{j'}(t)) \rangle_T \quad (5.10)$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\hbar\pi} \exp(-i\omega t) \sum_j^N \langle \exp(-iQR_j(0)) \exp(iQR_j(t)) \rangle_T \quad (5.11)$$

Die eckigen Klammern stellen eine Mittelung über alle möglichen Startzeiten für die Beobachtung des Systems, was einer Mittelung über alle thermodynamischen Zustände des Systems entspricht. Man führt hier gerne noch die intermediäre Streufunktion $I(Q, t)$ ein, die als zeitliche Fouriertransformierte die Streufunktion $S(Q, \omega)$ ergibt:

$$I_{coh} = \frac{1}{N} \sum_{j,j'}^N \langle \exp(-iQR_j(0)) \exp(iQR_{j'}(t)) \rangle_T \quad (5.12)$$

$$I_{inc} = \frac{1}{N} \sum_j^N \langle \exp(-iQR_j(0)) \exp(iQR_j(t)) \rangle_T. \quad (5.13)$$

Damit läßt sich die Streufunktion jetzt schreiben als:

$$S_{coh}(Q, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} \exp(-i\omega t) I_{coh}(Q, t) \quad (5.14)$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} \exp(-i\omega t) I_{inc}(Q, t) \quad (5.15)$$

Wird nun räumliche Fouriertransformation der intermediären Streufunktion $G(r, t)$ (die van Hove Paar-Korrelationsfunktion) betrachtet:

$$G(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(Q, t) \exp(-iQr) dQ \quad (5.16)$$

dann kann $S_{coh}(Q, \omega)$ mit Gleichung 5.14 als zweifache Fouriertransformierte (Raum und Zeit) der Paar-Korrelationsfunktion geschrieben werden.

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(r, t) \exp(i(Qr - \omega t)) dr dt \quad (5.17)$$

In vereinfachter Form läßt sich sagen, dass die Paarkorrelationsfunktion die Wahrscheinlichkeit gibt, dass sich zur Zeit $t = 0$ ein Teilchen in einem Volumenelement d^3r am Ort r_1 befindet und dass ein Teilchen zur Zeit $t = t'$ am Ort r_2 im Volumenelement d^3r zu finden ist.

Für den inkohärenten Ausdruck $S_{inc}(Q, \omega)$ läßt sich ähnlich verfahren, allerdings muß hier die Selbst-Korrelationsfunktion $G_s(r, t)$ verwendet werden. Hier sind also keine Interferenzanteile enthalten.

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_s(r, t) \exp(i(Qr - \omega t)) \, dr \, dt \quad (5.18)$$

$G_s(r, t)$ kann anschaulich als die Wahrscheinlichkeit beschrieben werden, dass sich ein Teilchen zur Zeit $t = 0$ im Volumenelement d^3r am Ort r_1 befindet und dasselbe Teilchen zur Zeit $t_2 = t$ am Ort r_2 im Volumenelement d^3r zu finden ist.

Die Stärke der Neutronenstreuung als Methode zur Untersuchung von Festkörpern ist dadurch begründet, dass $S(Q, \omega)$ die Fouriertransformierte einer Funktion ist, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, zwei Atome in einem bestimmten Abstand zu finden. Durch Gleichung 5.17 und 5.18 sollte es möglich sein, Informationen sowohl über die Struktur als auch über die Dynamik von Festkörpern zu erhalten. Die kohärente Komponente läßt sich auf einen kollektiven Prozess zurückführen, bei dem alle Streuzentren der Probe beteiligt sind. Bei kohärenter Streuung treten also Interferenzen zwischen den Wellen, die durch Streuung eines Neutrons mit allen Kernen der Probe erzeugt werden. Die Intensität ist stark vom Streuwinkel abhängig. $S_{coh}(Q, \omega)$ gibt also Informationen über die räumlichen Beziehungen und die kollektive Dynamik der Streuzentren.

Inkohärente Streuung dagegen beruht auf der Selbstkorrelationsfunktion der Atome, daher treten hier keine Interferenzeffekte auf. $S_{inc}(Q, \omega)$ enthält nur Informationen über die individuelle Dynamik der einzelnen Streuzentren.

5.2 Inelastische inkohärente Neutronenstreuung und Bestimmung der Phononenzustandsdichte

Wir haben inelastische Neutronenstreuexperimente (INS) an Quasikristallen im Institut Laue Langevin (ILL) am Instrument IN6 durchgeführt. Ein reales Neutronenstreuexperiment liefert Informationen über den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt (siehe Gleichung 5.8). Eine weitere Möglichkeit $(d^2\sigma/d\Omega d\omega)_{inc}$ auszudrücken ist:

$$\left(\frac{d\sigma^2}{d\Omega \, d\omega} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} b_{inc}^2 \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{2kT}\right) \tilde{S}_{\pm 1}^{inc}(Q, \omega) \quad (5.19)$$

Dabei ist $\tilde{S}_{\pm 1}(Q, \omega)$ die symmetrisierte Ein-Phononen-Streufunktion, für die gilt: $\tilde{S}_{\pm 1}(Q, \omega) = \exp(\hbar\omega/(2kT)) \cdot S_{\pm 1}(Q, \omega)$. Der Index ± 1 bezieht sich auf die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons.

Diese Beziehung läßt sich auf das “detailed balance“ zurückführen. Die Wahrscheinlichkeit ein System im energetisch niedrigeren Zustand zu finden, ist größer als die Wahrscheinlichkeit das System im energetisch höheren Zustand zu finden. Die Wahrscheinlichkeit dass das Neutron durch Phononenvernichtung Energie gewinnt, ist um den Faktor $\exp(\hbar\omega/(kT))$ kleiner als die Wahrscheinlichkeit durch Phononerzeugung Energie zu verlieren. Die Streufunktion ist nicht symmetrisch und es gilt $S(Q, \omega) = \exp[\hbar\omega/(kT)]S(-Q, -\omega)$.

In der Regel wird die Probe sowohl kohärent als auch inkohärent streuen (aber meistens dominant kohärent). Speziell für den inkohärenten inelastischen Fall gibt der doppelt differentielle Streuquerschnitt für 1-Phonon-Vorgänge Informationen über die Phononenzustandsdichte. Um aus den Daten einer Pulverprobe Informationen über die Phononenzustandsdichte zu gewinnen, wird die sogenannte inkohärente Näherung eingeführt. In dieser Näherung wird nur der inkohärente Anteil betrachtet und 5.19 wird laut [84] für einen kubischen monoatomaren Kristall geschrieben als:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{inc}^{\pm 1Phonon} = b_{inc}^2 \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{4M\omega} Q^2 \exp(-2W) g(\omega) (\coth(\hbar\omega\beta/2) \pm 1) \quad (5.20)$$

wobei alle bisherigen Definitionen gelten und $\exp(-2W)$ der Debye-Waller Faktor ist, mit $\exp(-2W) \sim \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$ ($\langle u^2 \rangle$ ist die mittlere quadratische Auslenkung der Schwingung). Eine Herleitung für diesen Ausdruck ist in [85] oder [86] zu finden.

Zusätzlich wird über möglichst viele Q -Werte gemittelt. Wenn die Probe polykristallin oder pulverartig ist, dann ist die Intensität der gestreuten Neutronen eine nur leicht mit Q veränderliche Funktion. Bei einer Mittelung über möglichst viele Q -Werte löscht sich der größte Teil der auf die Paarkorrelationsfunktion zurückzuführenden Intensität aus, und $d^2\sigma/d\Phi d\omega$ kann durch $(d^2\sigma/d\Phi d\omega)_{inc}$ ersetzt werden [85]. Je größer Q gewählt wird, desto größer ist die Chance eine gute Mittelung über die Orientierungen und die Brillouin-Zone zu erhalten [84], die die inkohärente Näherung ermöglicht. Q sollte so groß sein, dass die erste Brillouinzone, bzw. bei Quasikristallen die Pseudobrillouinzone, abgedeckt wird. Betrachtet man den allgemeineren Fall einer Probe, die aus verschiedenen Elementen besteht, dann kann man eine verallgemeinerte Zustandsdichte definieren, die man aus den experimentellen Daten ermitteln kann:

$$G(E) = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i} g_i(E) \exp(W_i) \quad (5.21)$$

c_i ist die Konzentration des Elements i , σ_i der Neutronen Streuquerschnitt, M_i die Masse des Atoms, $g_i(E)$ die partielle Zustandsdichte und W_i der thermische Debye-Waller Faktor.

5.3 Experiment

Um ein Neutronenstreuexperiment durchzuführen, muß man in der Lage sein, Neutronen zu messen. Die Eigenschaft der schwachen Wechselwirkung mit Materie die hohe Eindringtiefe ermöglicht, führt zu Schwierigkeiten bei der Detektion der Neutronen. Im Gegensatz zu geladenen Teilchen gibt es keine Möglichkeit ein Neutron zu messen, ohne es zu beeinflussen. Detektion von Neutronen ist nur durch eine Reaktion möglich, bei der das Neutron absorbiert wird. Die dabei erzeugten geladenen Teilchen können dann nachgewiesen werden. Dies kann über Szintillationszähler oder Proportionalzähler (i.d.R. mit ^3He -Gas gefüllt) erfolgen. Ein Vorteil der Proportionalzähler ist die höhere Effizienz für den Nachweis thermischer Neutronen. Die dabei ablaufende Reaktion lautet: $n + ^3\text{He} \rightarrow p + ^3\text{T}$ (Wirkungsquerschnitt für 25meV n : 5333b). Der Nachteil gegenüber dem Szintillationszählern liegt allerdings in der geringen maximalen Zählrate von etwa 50kHz gegen 1MHz.

Neben den Schwierigkeiten mit der Detektion der Neutronen ist auch zu berücksichtigen, dass die Zahl der Neutronen die für das Experiment zur Verfügung stehen verhältnismäßig klein ist. Man sollte also den größt möglichen Nutzen aus den vorhandenen Neutronen ziehen. Als Beispiel: Der Reaktor am ILL hat einen Fluß von $1.5 \cdot 10^{21} n \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Dichte dieser thermischen Neutronen ($v = 2200 \text{ m/s}$) ergibt sich dann als $n = 6.8 \cdot 10^{17} n \text{ m}^{-3}$. Als Vergleich: das entspricht der Teilchendichte Luft bei etwa 10^{-7} mbar .

Spektrometer für inelastische Streuung müssen in der Lage sein die Zahl der Neutronen, deren Energie sich während des Streuprozesses geändert hat, zu bestimmen. Um die Energie von Neutronen zu messen, kann man zwei verschiedene Vorgehensweisen wählen. Entweder man bestimmt die Energie über die Wellenlänge des Neutrons (Welleneigenschaften des Neutrons) oder über die Geschwindigkeit (Teilcheneigenschaften des Neutrons). Diese Ansätze bilden die Grundlage für zwei Spektrometer, die zur Messung inelastischer Neutronenstreuung verwendet werden: Drei-Achsen-Spektrometer und Time-Of-Flight Spektrometer (TOFS). Die IINS-Messungen am ILL sind, wie schon oben erwähnt, am Instrument IN6 durchgeführt worden. IN6 ist ein TOFS mit zeitfokussierender Geometrie. Da ich im Kapitel 8.2 noch speziell auf den Aufbau von IN6 eingehe, beschränke ich mich hier auf den schematischen Aufbau eines TOFS (siehe Abb. 5.5). Durch den Monochromator werden Neutronen mit der Energie E_i aus dem eintreffenden Neutronenstrahl ausgewählt. Der Chopper zerhackt den anfangs kontinuierlichen Strahl in kurze Neutronenpulse, um so einen Zeitpunkt $t = 0$ für die Messung der Flugzeit zu bestimmen. Die Neutronen legen dann die Strecke L_1 vom Chopper zur Probe mit der Energie E_i zurück. Hinter der Probe im Abstand L_2 sind eine Reihe von Detektoren in der Streuebene angeordnet, um simultan die Zählrate in Abhängigkeit von der Flugzeit für verschiedene Q -Vektoren bestimmen zu können. Auf der Strecke L_2 besitzen die Neutronen die Energie E_f . Für die

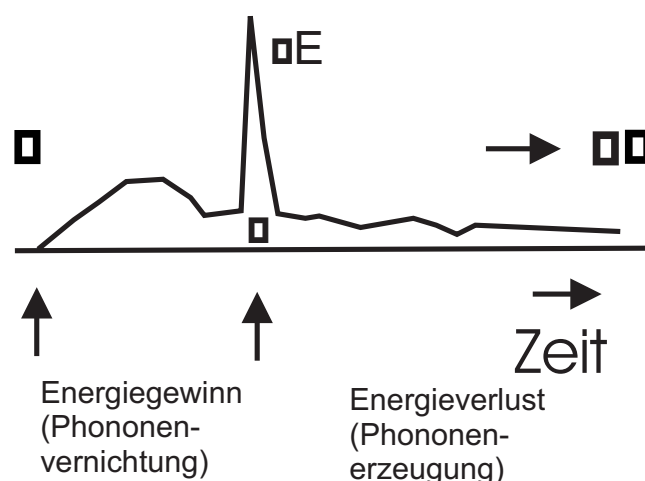


Abb. 5.4: Skizze zur Erläuterung des frame overlap (siehe Text), Die Skizze macht gleichzeitig die Unterschiede zwischen der Zeit- und der Energie-Darstellung des Spektrums klar.

gesamte Flugzeit gilt:

$$t_0 = \sqrt{\frac{m}{2}} \left(\frac{L_1}{\sqrt{E_i}} + \frac{L_2}{\sqrt{E_f}} \right) \quad (5.22)$$

Dabei ist m die Neutronenmasse, L_1 die Strecke zwischen Chopper und Probe und L_2 die Strecke zwischen Probe und Detektor. Ist die gesamte Flugzeit größer oder kleiner als $t_0 = (m/(2E_0))^{1/2}(L_1 + L_2)$, dann werden die Neutronen inelastisch gestreut. Ist t_0 größer als der obige Ausdruck, verlieren die Neutronen Energie, während sie im umgekehrten Fall Energie gewinnen. Das Zeitintervall zwischen den Neutronenpulsen bestimmt die Grenze für den maximalen Energieverlust, der gemessen werden kann. Ist die Flugzeit größer als das Zeitintervall, überlappen sich die Beiträge der verschiedenen Neutronenpulse in den Spektren (frame overlap). Dieser Effekt läßt sich nie vermeiden, da für den maximalen Energieübertrag (Phononenvernichtung) eine obere Grenze existiert, während für den Energieverlust (Phononenenerzeugung) keine untere Schranke existiert. Besonders anschaulich kann dies in einem schematischen Impuls-Zeit Diagramm (siehe Abbildung 5.4) dargestellt werden.

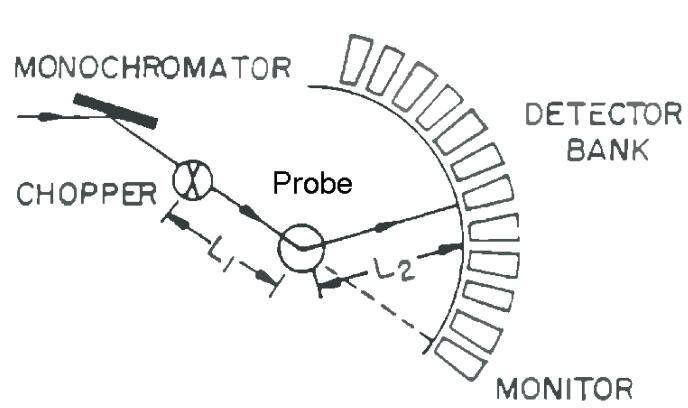


Abb. 5.5: Schematischer Aufbau eines Time-Of-Flight-Spektrometers [84].

Teil III

Lokale Struktur von i-MgZnY mittels EXAFS

6. EXAFS-Untersuchungen im System MgZnY

6.1 Experimenteller Aufbau und Experimenteller Ablauf

Die EXAFS-Messungen sind am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich) an der Beamline BM29 durchgeführt worden. Diese Beamline deckt alle Experimente ab, die nicht an Synchrotrons der zweiten Generation durchgeführt werden können und bei denen keine speziellen Anforderungen, wie extrem geringe Konzentration von Absorberatomen oder zeitaufgelöste Messungen, erfüllt sein müssen. Für die Messungen steht ein Energiebereich von 4.5keV bis 74keV zur Verfügung. Für gut präparierte Proben liegt das Signal/Rauschen Verhältnis in der Größenordnung von $2 \cdot 10^4$. Hinzu kommt eine hohe Strahlstabilität, die es erlaubt auch Proben mit kleinsten Abmessungen zu verwenden.

Es stehen verschiedene Probenumgebungen zur Verfügung: ein Kryostat, Hochdruckzellen oder ein Ofen für Hochtemperaturmessungen. In unserem Fall ist ein Kryostat verwendet worden, um einen Temperaturbereich von 30K bis 300K abzudecken.

Unsere Messungen sind in Transmissionsgeometrie durchgeführt worden, bei der an der Beamline BM29 Ionisationskammern verwendet werden, um die Intensität der einfallenden und transmittierten Strahlung zu messen. Um die Leistung dieser Ionisationskammern für die jeweilige Energie der Absorptionskante zu optimieren, wird die Gasmischung und der Druck in Abhängigkeit von der Energie verändert.

Jede unserer Proben ist in einem Temperaturbereich von 30 bis 300K untersucht worden. Einige der EXAFS Parameter, z.B. s_0^2 , sind temperaturunabhängig, während andere Parameter mit analogen Auswirkungen auf das Spektrum, sich mit der Temperatur verändern. Um eine Entkopplung dieser Parameter zu erreichen, kann eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden. Für jede Temperatur werden zwei Messungen durchgeführt, wobei zwischen den Durchläufen die Position der Probe verändert wird um probenbedingte Effekte zu vermeiden.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um das binäre MgZn₂, eine ternäre hexagonale Phase im MgZnY-System, h-Mg₂₈Zn₆₅Y₇, und die ternäre quasikri-

stalline Phase, $i\text{-Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$. Ziel der Untersuchung ist, Informationen über die lokale Struktur der quasikristallinen Phase zu gewinnen. Die hexagonale Phase und MgZn_2 sind eng verwandt mit dem Quasikristall (siehe Kapitel 3) und können Hinweise auf die Struktur des Quasikristalls liefern. Zusätzlich können durch die Debye-Waller Faktoren Informationen über das dynamische Verhalten der Atome gewonnen werden.

Alle Proben sind in Form von polykristallinem Pulver, das zusammen mit BN-Pulver zu Scheiben gepresst wurde, untersucht worden. Dazu ist jede der Proben im Bereich der Zn K-Absorptionskante (d.h. im Bereich von ca. 9.45keV bis ca. 10.45keV) in Transmissionsgeometrie (siehe Kapitel 4.1.2) untersucht worden. Dazu sind alle drei Proben in einem Probenhalter im Kryostaten montiert worden. Bei Erreichen der Solltemperatur wurden dann die Proben nacheinander in den Strahl gebracht. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass auch bei einem Fehler in der Temperatursteuerung die Messdaten der Proben bei gleicher Temperatur aufgenommen werden.

Zusätzlich sind die beiden ternären Phasen noch an der Y K-Kante in einem Bereich von ca. 16.8keV - 17.8keV gemessen worden. Die Datenextraktion folgte für alle Proben dem gleichen Muster. Die Reduktion des Absorptionsspektrums auf das EXAFS-Signal wurde, gemäß der Beschreibung in Kapitel 4.1.3 durchgeführt. Die Anpassung der theoretischen Standards erfolgte stets mit einer Gewichtung von $k=3$, d.h. die Ausgangsfunktion für die Fouriertransformation in den r -Raum war stets $k^3 \cdot \chi(k)$. Der dabei verwendete k -Bereich hing dabei stets von der Qualität der Absorptionsspektren ab und ist für jede Probe über den gesamten untersuchten Temperaturbereich festgehalten worden.

6.2 binäre Phase: MgZn_2

Die Struktur von MgZn_2 ist seit 1927 bestens bekannt [44], dadurch bietet sich u.a. die Möglichkeit die durch FEFF [63] bestimmten Streuphasen und -amplituden zu testen. Es gibt in diesem Material nur zwei verschiedene Zn-Umgebungen, die in einer Gewichtung von 25% zu 75% auftreten (siehe Kapitel 3). Das EXAFS-Signal der Zn-Kante besteht daher aus einer Überlagerung von 2 verschiedenen Zn-Umgebungen mit den entsprechenden Gewichtungen. Beide Umgebungen setzen sich aus je 6 Mg Atomen und 6 Zn Atomen, in einem Abstand von etwa 2.5 Å bis ca 3.1 Å, zusammen

Die Extraktion des EXAFS-Signals erfolgte gemäß dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Vorgehen. Anschließend wurde ein Strukturmodell konstruiert, das auf den bekannten Strukturdaten für MgZn_2 beruht [44, 43]. Der nächste Schritt bestand dann aus der Berechnung der theoretischen Streuphasen und -amplituden durch das Programm FEFF810 [63]. Für die Anpassung dieses theoretischen Standards an die experimentellen Messdaten stand dann FEFFIT [71] bzw. dessen Nachfolger IFEFFIT [66] zur Verfügung.

Zur Erinnerung: die Hauptgleichung in der EXAFS-Spektroskopie lautet:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{k r_j^2} \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp(-2r_j/\lambda(k)) \sin(2kr_j + \delta_j(k))$$

Für die Anpassung stehen u.a. zur Verfügung:

- δE_0 : Verschiebung des Energie-Nullpunkts. Die Phasenfunktionen sind nur dann eindeutig, wenn E_0 fest vorgegeben ist. Eine Änderung von E_0 bewirkt eine Änderung des k Vektors gemäß: $k(\delta E_0) = \sqrt{k_0^2 - \delta E_0(2m_e/\hbar^2)}$. k_0 ist der ursprüngliche k-Vektor und m_e die Elektronmasse. Dadurch ändert sich auch die Phasenfunktion $\phi(k)$. Werden experimentelle Daten mit theoretischen Phasenfunktionen ausgewertet, muß δE_0 als Variable gewählt werden. Zusätzlich besteht auch ein Einfluß der elektronischen Konfiguration und der atomaren Ladung auf die Phasenfunktion, der ebenfalls über E_0 kompensiert wird.
- S_0^2 : Amplitudenreduktionsfaktor (siehe Anhang A.2.2)
- δr : Änderung des Abstands zum Absorberatom
- σ^2 : das mittlere relative Auslenkungsquadrat im EXAFS Debye-Waller Faktor $\exp(-2k^2\sigma^2)$, beinhaltet sowohl einen statischen als auch einen dynamischen Anteil (siehe Anhang A.2.2).

Die Anpassung der theoretischen Standards erfolgt für die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Datensätze simultan, um auf diese Weise die Kopplung zwischen den temperaturabhängigen Größen, wie σ^2 und δr , von den temperaturunabhängigen Größen E_0 und s_0^2 aufzuheben. Die eigentliche Anpassung erfolgt im r-Raum, weil dadurch die Auswahl der Streupfade vereinfacht wird. Die FEFF-Rechnung liefert für alle Pfade einen theoretischen $\chi(k)$ -Verlauf. Deren Fouriertransformation wiederum ermöglicht es die Streupfade auszuwählen, die in dem gewählten Anpassungsbereich eine Rolle spielen. Für die Fouriertransformation des k-abhängigen EXAFS-Signals ist der Bereich von 2 \AA^{-1} bis 14 \AA gewählt worden. Bei der Anpassung der theoretischen Kurve wurde nur die erste Schale bis von 1.5 \AA bis ca. 3 \AA berücksichtigt.

Für σ^2 besteht die Möglichkeit einen Temperaturverlauf gemäß dem Debye Modell oder dem Einstein Modell vorzugeben (Beschreibung siehe Anhang). In diesem Fall dient die Debye- bzw. die Einsteintemperatur als Variable. Für MgZn₂ zeigt aber eine Anpassung mit freiem σ^2 eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Mögliche Unterschiede in den Zn-Zn Bindungen zu den Zn-Mg Bindungen sind durch den Ansatz eines getrennten σ^2 für Zn und Mg Nachbarame berücksichtigt worden. Die so gefundenen Werte für σ^2 sind in Abbildung

6.2 als Funktion der Temperatur dargestellt und in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Werte für Zn liegen etwa um den Faktor 2 unter den Ergebnissen für Mg.

Die Änderung der Zn-Zn Abstände bzw. der Zn-Mg Abstände sind ebenso wie die Verschiebung des Energieursprungs δE_0 als zusätzliche Parameter gewählt worden. Ein Ansatz mit einer getrennten E_0 Verschiebung für Zn und Mg liefert nahezu gleiche Werte für δE_0 , daher wird nur ein einzelnes δE_0 als Variable angesetzt.

Die Variation der Abstände erfolgt über $\delta r = r_0 \cdot \alpha$, wobei r_0 der durch ATOMS berechnete ursprüngliche Abstand zwischen Absorberatom und Streuatom ist. α kann als eine Art Aufbläh-Parameter gesehen werden: $\alpha \cdot 100$ gibt die prozentuale Änderung aller Abstände an. Es wird ein Ansatz mit zwei verschiedenen α Parametern gewählt, jeweils einer für Zn-Zn bzw. Zn-Mg Abstände.

Ein Vergleich des theoretischen Modells und den experimentellen Daten zeigt über den gesamten gemessenen Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung innerhalb der Anpassungsgrenzen. Abbildung 6.1 zeigt den Imaginärteil und den Betrag der Fouriertransformierten des EXAFS-Signals $\chi(r)$ als Funktion von r für verschiedene Temperaturen. Die rote durchgezogene Linie entspricht den angepassten theoretischen Standard, während die schwarzen Punkte den experimentell bestimmten Daten entsprechen. Abbildung 6.2 zeigt speziell für 30K die gleiche Darstellung in Vergrößerung.

Die ermittelten Parameter für E_0 , s_0^2 oder die Abstandsänderung der Zn bzw. Mg Atome, sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Für die Abstände zwischen Absorberatom und Streuatom finden wir eine Änderung um -0.66 % für Zn bzw. um -0.39 % für Mg bezogen auf die Literaturdaten aus [44] und [43] (siehe Anhang Tabelle A.1). Bemerkenswert ist an dieser Stelle, dass eine temperaturabhängige Ausdehnung zwischen 30K und 300K nicht beobachtet werden konnte.

Der s_0^2 -Parameter ist nur vom Absorber abhängig und sollte damit für unter gleichen Bedingungen gemessene Proben identisch sein. Aus diesem Grund wird für die beiden anderen Proben der hier ermittelte Wert bei der Anpassung der theoretischen Standards für die Zn-Kante übernommen.

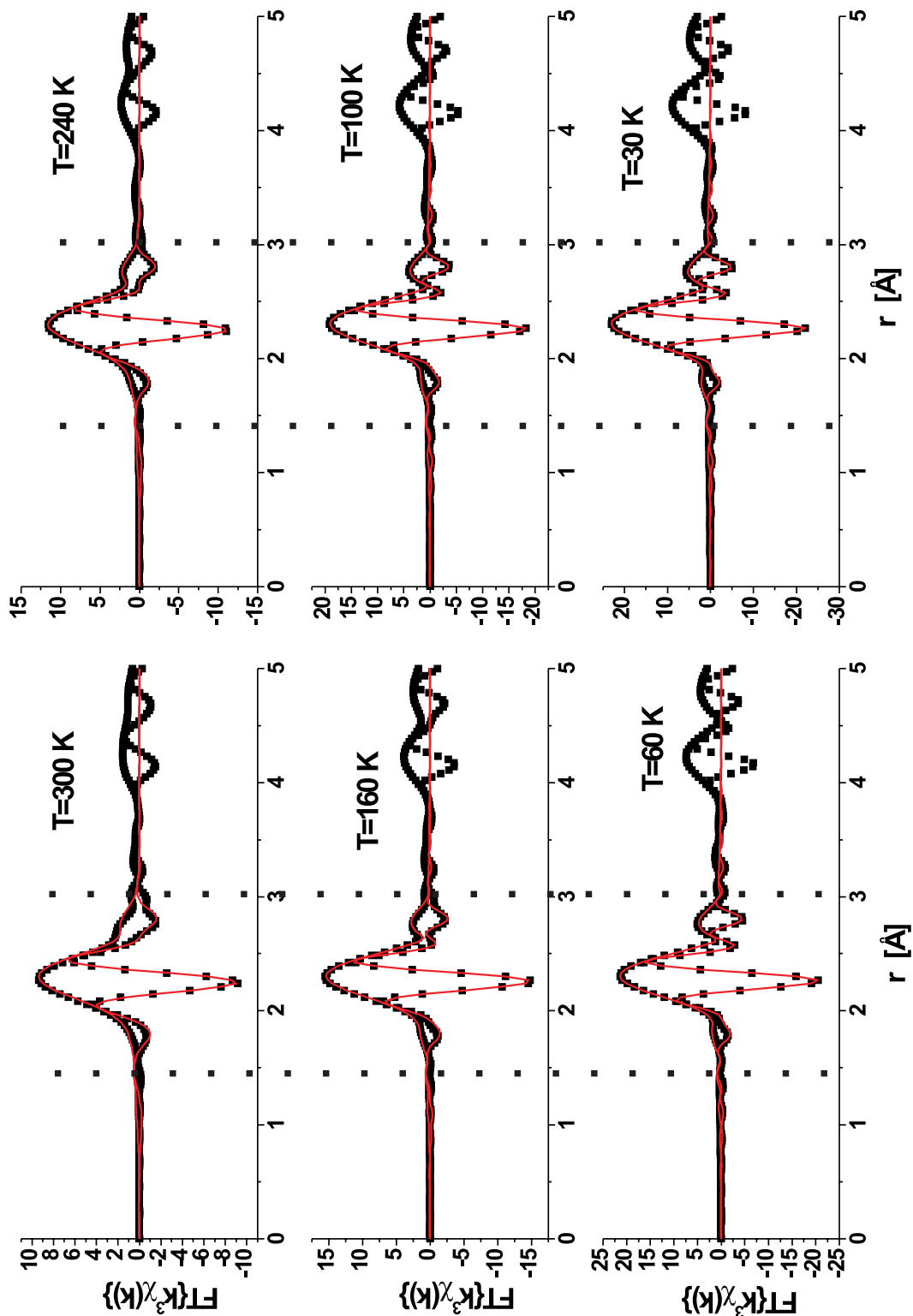


Abb. 6.1: Vergleich zwischen Experiment und Theorie für MgZn₂ zwischen 30K und 300K (Zn-Kante). Die durchgezogene rote Linie zeigt die Theorie und die schwarzen Quadrate die experimentellen Daten. Es sind sowohl der Betrag als auch der Imaginäranteil der Fouriertransformierten von $\chi(k)$ dargestellt. Der Anpassungsbereich wird durch die gestrichelten Linien angedeutet. Das EXAFS-Signal setzt sich aus einer Überlagerung von 2 verschiedenen Zn Umgebungen zusammen. Nähere Beschreibung siehe Text bzw. Anhang(Abschnitt A.4).

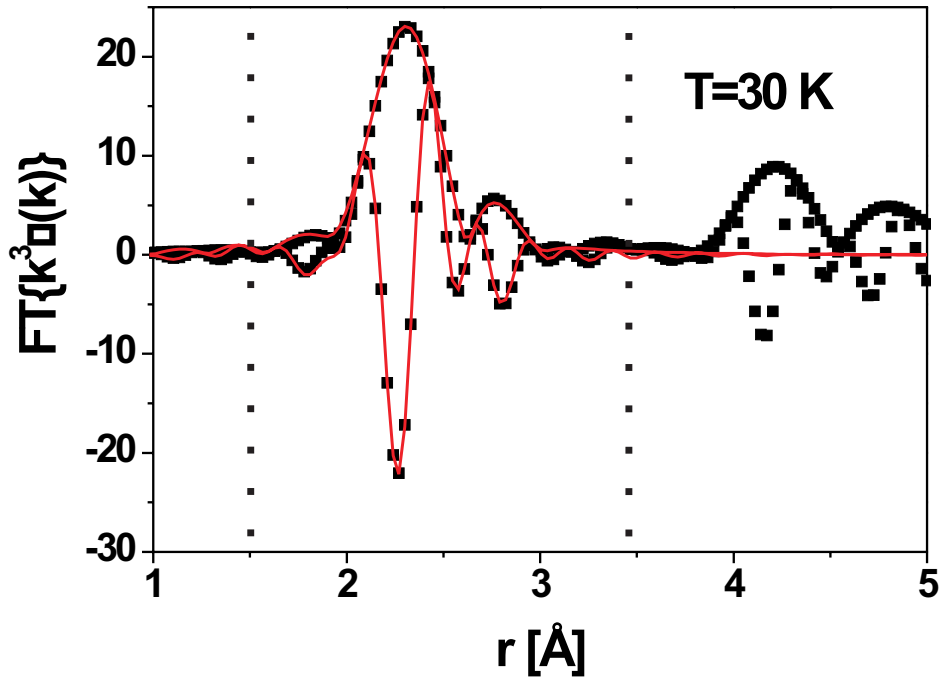


Abb. 6.2: $MgZn_2$: Gegenüberstellung Theorie und experimentelle Daten für $T=30K$ (Zn-Kante).

Tab. 6.1: Gegenüberstellung σ^2 für Mg und Zn resultierend aus der Anpassung des theoretischen Standards für die $MgZn_2$ Probe. (Zn-Kante)

T [K]	σ_{Mg}^2 [\AA^2]	σ_{Zn}^2 [\AA^2]
30	0.0067(7)	0.0038(1)
60	0.0071(5)	0.0042(1)
100	0.0086(6)	0.0049(1)
160	0.0104(7)	0.0064(2)
240	0.0122(9)	0.0085(2)
300	0.0144(12)	0.0103(3)

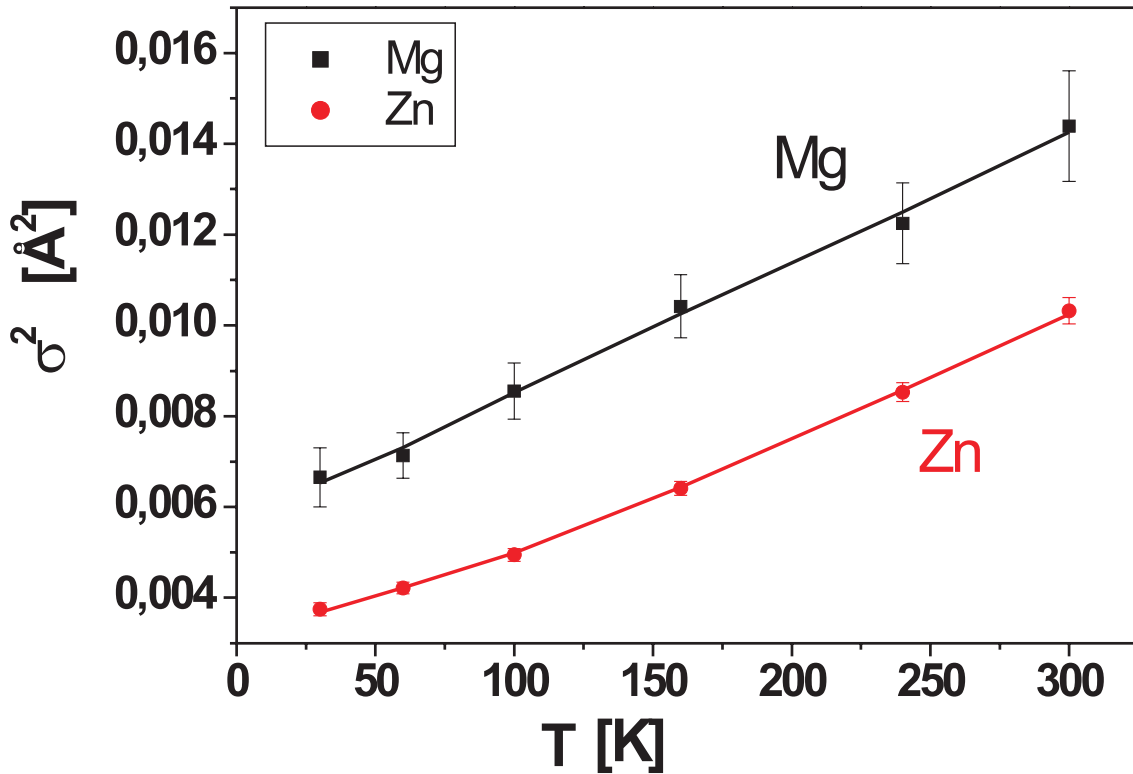


Abb. 6.3: Die für Zn-Zn und Zn-Mg Bindungen ermittelten σ^2 Werte (entspricht u.a. dem mittleren Auslenkungsquadrat der Atome) für MgZn₂ (Zn-Kante) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte für Zn-Zn Abstände liegen deutlich unter den Werten für Zn-Mg Abstände (siehe Diskussion). Die eingezeichneten Linien entsprechen keinem theoretischen Verlauf, sondern dienen nur der Anschaulichkeit.

Tab. 6.2: Ergebnisse für die Variablen bei der Auswertung der MgZn₂ Probe.

Variable	Wert
α_{Zn}	-0.0066(4)
α_{Mg}	-0.0039(11)
α_Y	-0.0168(46)
s_0^2	0.765(14)
E_0 [eV]	1.9(2)

6.3 ternäre hexagonale Phase: Mg₂₈Zn₆₅Y₇

6.3.1 Messung an der Zn-Absorptionskante

Ebenso wie bei der vorhergehenden Probe (MgZn₂) wird nur die erste Schale ausgewertet, d.h. in diesem Fall von ca. 1.5 Å bis etwa 3.3 Å. Für die Fouriertransformation wird ein Bereich von 3 bis 12 Å⁻¹ gewählt. Analog zu dem Vorgehen bei MgZn₂ werden die Strukturdaten von Takakura et al. [50] verwendet, um ein Modell der Zn-Umgebungen zu konstruieren. Diese Daten werden dann mit FEFF in die entsprechenden Streuphasen und Streuamplituden umgerechnet. Das EXAFS-Signal für h-MgZnY an der Zn-Kante besteht aus einer Überlagerung von 7 verschiedenen EXAFS-Signalen, da in dieser Phase 7 unabhängige Zn-Gitterplätze existieren (siehe Kapitel 3). Die Auswertung gestaltet sich daher um einiges schwieriger als beim MgZn₂.

Eine Anpassung des theoretischen Modells mit Hilfe freier σ^2 -Parameter ist in diesem Fall nicht möglich. Die im vorherigen Abschnitt erwähnte Funktion des korrelierten Einstein Modells (nähere Informationen siehe Anhang) muß hier verwendet werden, um sinnvolle Ergebnisse zu ermöglichen. Der Ausdruck für das mittlere relative Auslenkungsquadrat im Einstein-Modell lautet für Einfach-Streuung [87]:

$$\sigma^2 = \frac{\hbar^2 \cdot \coth(\theta/2T)}{2k_B \cdot M_R \cdot \theta} \quad (6.1)$$

dabei ist M_R die reduzierte Masse, θ die Einsteintemperatur und T die Temperatur. M_R ist definiert über $1/M_R = 1/M_0 + 1/M_r$. M_r entspricht der Masse des Atoms am Ort r und M_0 entspricht der Masse des Absorberatoms am Ort $r = 0$. In der Regel ist diese Funktion nur für monoatomare einfache Strukturen zu verwenden, was hier bei einer Einheitszelle mit 92 Atomen eindeutig nicht der Fall ist. Es ist zu erwarten, dass die Übereinstimmung des theoretischen Modells mit den experimentellen Daten schlechter ist, als bei der binären Phase. Simulationen für MgZn₂ haben dort gezeigt, dass die durch das Einstein Modell vorhergesagten Werte für den Debye-Waller Faktor nicht zutreffen. Für die Hexagonale Phase kann eine Verbesserung der Anpassung erreicht werden, wenn ein zusätzlicher additiver Term beim Debye-Waller Faktor eingeführt wird, der den strukturellen Anteil des Debye-Waller Faktors widerspiegeln soll. Dieser Faktor sollte keine Temperaturabhängigkeit besitzen. σ^2 wird dann beschrieben als $\sigma_{Einstein}^2 + const.$ Für die Einsteintemperatur ergibt sich ein Wert von 246 K. In Abbildung 6.5 sind die entsprechenden σ^2 Werte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Die ermittelten Strukturparameter bestätigen die von Takakura et al. vorgestellten Daten (siehe Tabelle 6.3). Die Verringerung der Abstände zum Zentralatom um etwa 1% kann durch die Vielzahl der zu berücksichtigenden Zn-Umgebungen erklärt werden. Die Zusammensetzung der verschiedenen Zn-Umgebungen wird

Tab. 6.3: Auflistung der mittleren relativen Auslenkungsquadrate für Mg, Zn und Y, die sich aus dem für h-Mg₂₈Zn₆₅Y₇ (Zn-Kante) verwendeten Einstein Modell ergeben. Die ermittelte Einstein-Temperatur liegt bei 246 K.

T [K]	$\sigma_{Mg}^2 [\text{Å}^2]$	$\sigma_{Zn}^2 [\text{Å}^2]$	$\sigma_Y^2 [\text{Å}^2]$
30	0.0067	0.0041	0.0037
60	0.0069	0.0042	0.0038
100	0.0077	0.0047	0.0042
160	0.0097	0.0058	0.0052
240	0.0129	0.0075	0.0067
300	0.0154	0.0089	0.0079

in den Tabellen A.2 - A.5 (siehe Anhang) aufgelistet. In diesen Tabellen sind auch die Abstandsänderungen gegenüber den Startwerten zu finden. Gegenüber MgZn₂ besteht die erste Schale in h-MgZnY (hexagonale ternäre Phase) i.d.R. aus 12 Atomen der Elemente Mg, Zn und Y. Die Zahl der Y-Atome liegt dabei zwischen 1 bis 3, während sich die restliche Zn-Umgebung zu annähernd gleichen Teilen aus Mg und Zn Atomen zusammensetzt.

Der Vergleich der theoretischen Kurven mit den experimentellen Kurven zeigt auch hier über den gesamten Temperaturbereich gute Übereinstimmung. Abbildung 6.4 zeigt den Betrag und die Imaginärkomponente der Fouriertransformierten des EXAFS-Signals (schwarze Quadrate) und die entsprechenden theoretischen Verläufe (rote Linie), die sich aus der Anpassung ergeben hat. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Amplituden teilweise nicht gut angepasst sind, aber die Erklärung dafür ist in der Verwendung des Einstein-Modells zu suchen. Die ermittelten Parameter, wie α_i (mit $i=\text{Mg, Zn, Y}$), E_0 und θ_E sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

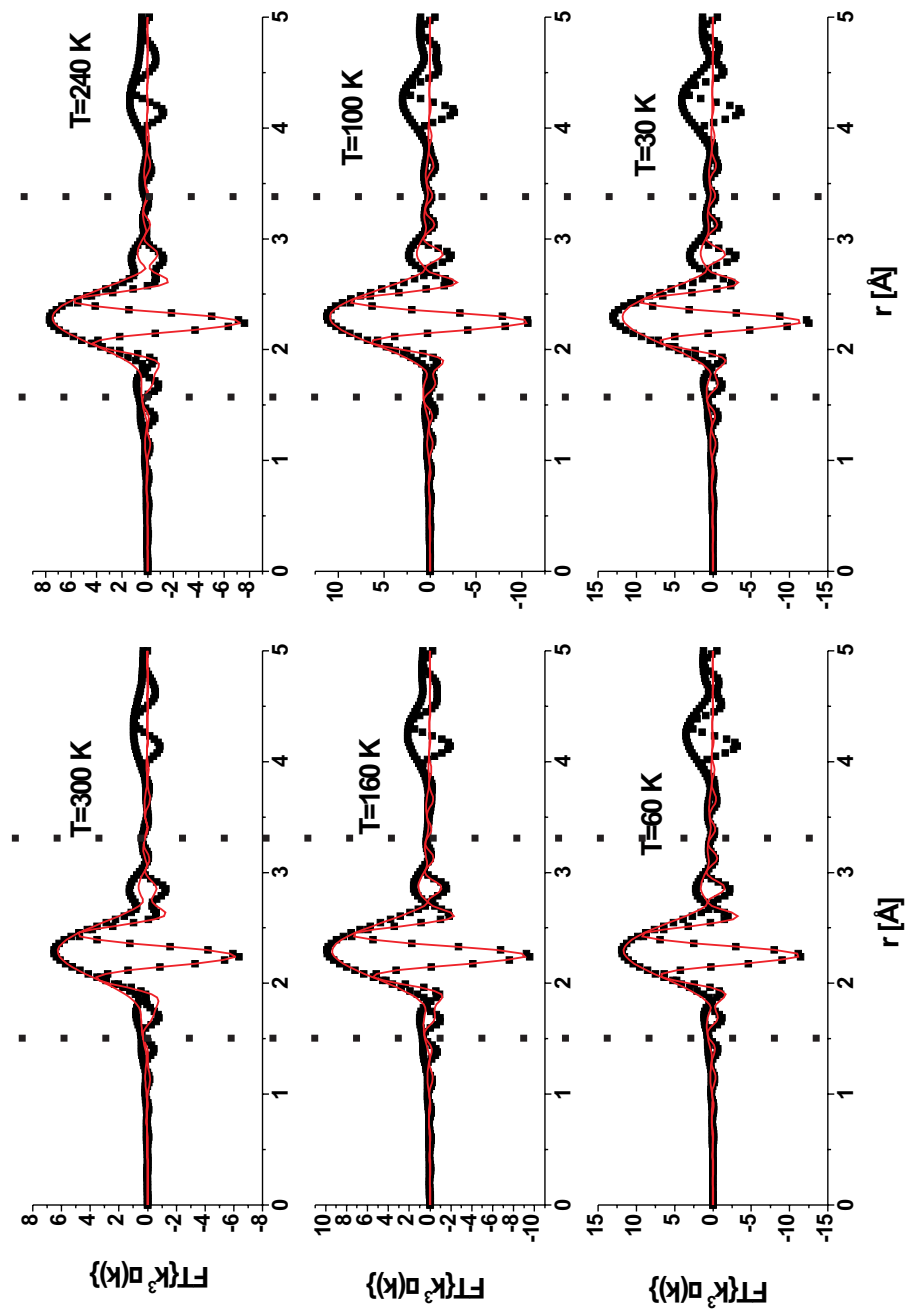


Abb. 6.4: Fouriertransformierte der EXAFS-Spektren für die hexagonale Phase im MgZnY-System (Zn-Kante). Die rote durchgezogene Linie entspricht der Theorie, die schwarzen Quadrate den experimentellen Daten. Die Anpassungsgrenzen sind durch die gestrichelten Linien angedeutet. Das EXAFS-Signal setzt sich aus einer Überlagerung von 7 verschiedenen lokalen Zn-Umgebungen zusammen. Die Zusammensetzung dieser Umgebungen oder (ersten) Schalen ist im Anhang (Tabellen A.2 - A.5 aufgelistet.)

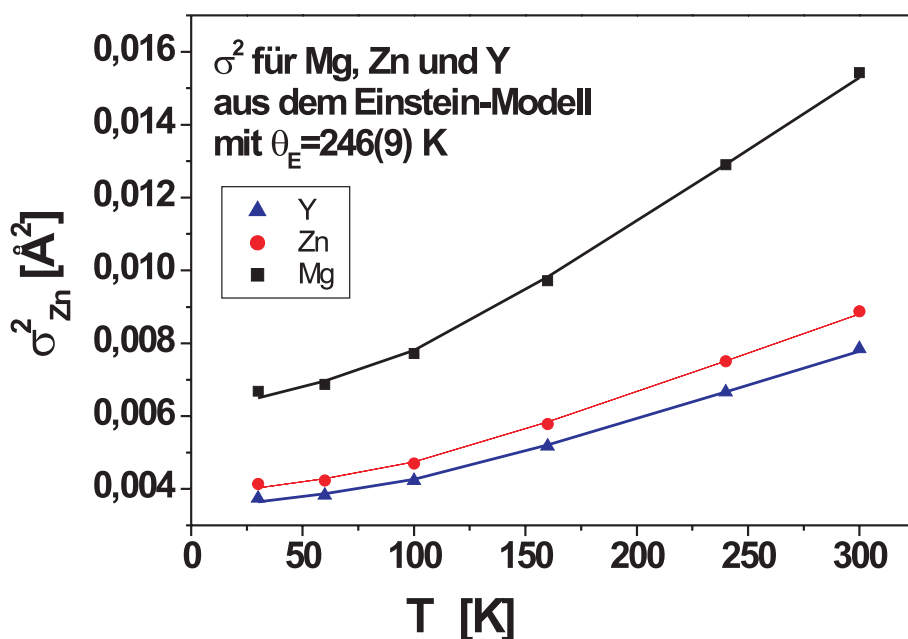


Abb. 6.5: Darstellung des Temperaturverlaufs mittleren relativen Auslenkungsquadrate für Mg, Zn und Y, die sich aus der für h-Mg₂₈Zn₆₅Y₇ (Zn-Kante) ermittelten Einstein-Temperatur von 246 K ergeben.

Tab. 6.4: Ergebnisse für die hexagonale Phase Mg₂₈Zn₆₅Y₇ (Zn-Kante). Die Erläuterung zu den einzelnen Variablen ist im Text zu finden.

Variable	Wert
α_{Zn}	-0.0137(14)
α_{Mg}	-0.009(10)
θ [K]	246(9)
E_0 [eV]	2.2(9)
const ($=\sigma_{stat}^2$) [Å ²]	0.0011(3)

6.3.2 Messung an der Y-Absorptionskante

Die Auswertung der Daten für die Y-Absorptionskante vereinfacht sich gegenüber der Messung der Zn-Kante, da hier nur eine einzige Y-Umgebung für das EXAFS-Signal verantwortlich ist. Das Y-Atom ist von 18 nächsten Nachbarn in einem Abstandsbereich von 2.97 - 3.42 Å umgeben. In dieser ersten Schale sind 4 Mg-Atome und 14 Zn-Atome zu finden. Der kleinste Y-Y Abstand liegt mit 4.82 Å deutlich außerhalb dieses Bereichs. Um das EXAFS-Signal in dem Bereich von 2 bis 3.4 Å durch theoretische Standards zu reproduzieren, die auf dem Strukturmodell von Takura et al. [50] beruhen, genügt es, sich auf Einfach-Streupfade zu beschränken. Wird die Auswahl des Anpassungsbereichs erweitert, so muß allerdings auch Vielfach-Streuung berücksichtigt werden.

Für die hier vorgestellte Anpassung wurden sowohl Einfach- als auch Mehrfach-Streupfade bis zu einem Abstand von ca 4.5 Å verwendet, der Anpassungsbereich läuft von 2 bis 4.2 Å. Der Überblick in Abbildung 6.6 zeigt für den gesamten dargestellten Temperaturbereich von 30K bis 240K, wie schon für die Zn-Kante, eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. In Abbildung 6.7 ist zusätzlich die Fouriertransformierte des EXAFS-Signal vergrößert dargestellt. Die sich aus dieser Anpassung ergebenden Parameter sind in den Tabellen 6.5 und 6.6 angegeben. Die Änderung der atomaren Abstände liegt bei 0.39% (also annähernd 0) für Y-Zn Abstände und bei 1.9% für die Y-Mg Abstände. Die entsprechenden maximalen Abstandsänderungen (ergeben sich analog zur MgZn₂ Messung jeweils gemäß $r_{eff} \cdot \alpha_i$) liegen für die Y-Zn Abstände mit 0.01Å unterhalb der Messgenauigkeit, während bei den Y-Mg Abständen eine maximale Abstandsänderung gegenüber den Daten von Takura et al. von 0.06Å zu verzeichnen ist (siehe Anhang: Tabelle A.6).

Die Debye-Waller Faktoren (hier σ^2) sind im Gegensatz zur Auswertung der Zn-Kante wieder modellfrei bestimmt worden. Der Temperaturverlauf der mittleren Auslenkungsquadrate zeigt Unterschiede zwischen den Y-Zn Bindungen und den Y-Mg Bindungen. Die Tieftemperaturwerte liegen relativ nahe zusammen, während die Werte mit zunehmender Temperatur immer weiter auseinander liegen. Die σ_{Zn}^2 -Werte nehmen mit der Temperatur stärker zu als die entsprechenden Werte für die Y-Mg Bindungen (siehe Abbildung 6.8).

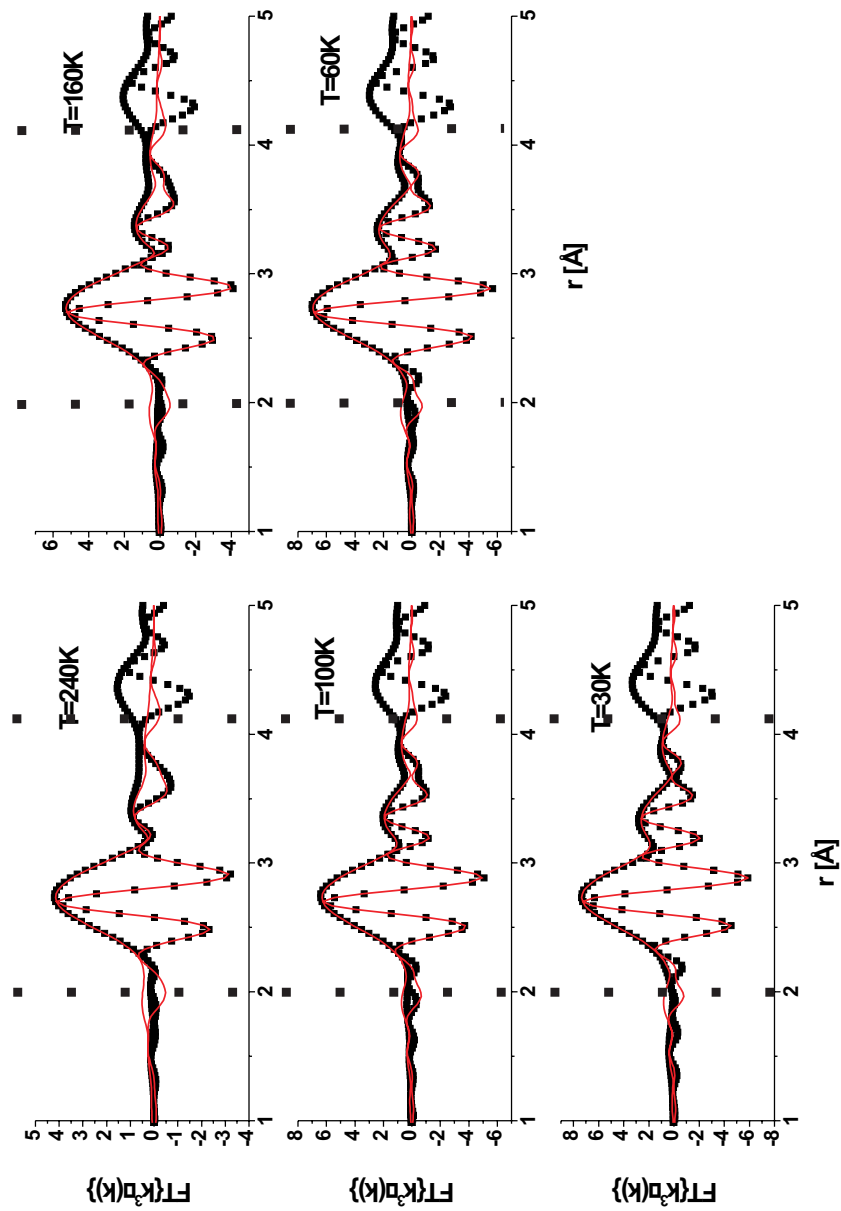


Abb. 6.6: Fouriertransformierte des EXAFS-Signals, $\text{FT}\{k^3\chi(k)\}$, für die hexagonale Phase (Y-Kante). Neben der ersten Schale (Einfach-Streuung) ist auch Mehrfach-Streuung berücksichtigt worden. Die erste Schale der Y-Atome setzt sich aus 14 Zn und 4 Mg Atomen zusammen (siehe Liste im Anhang A.4).

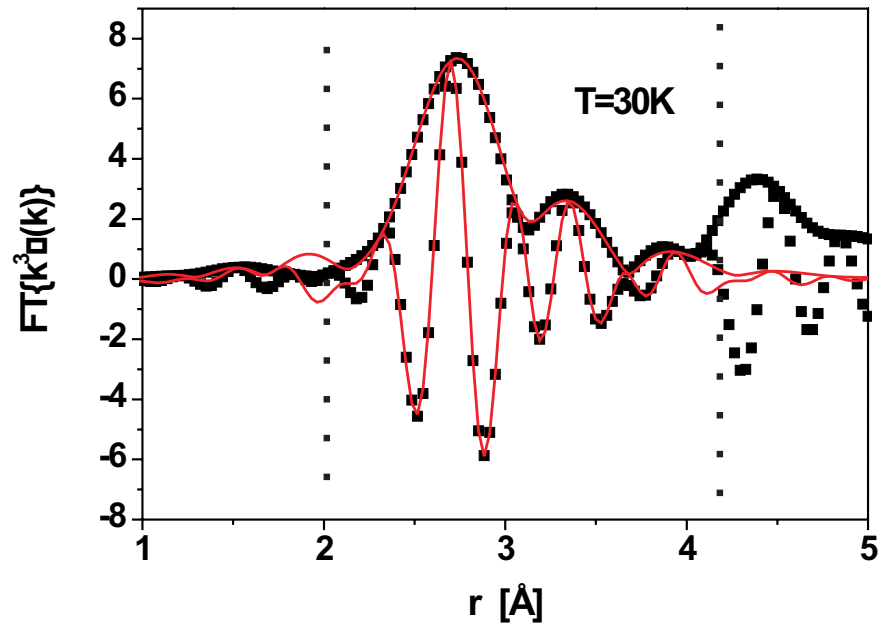


Abb. 6.7: Fouriertransformierte des EXAFS-Signals $FT(k^3\chi(k))$ von h -MgZnY bei $T=30\text{K}$ in vergrößerter Darstellung (Y-Kante).

Tab. 6.5: Ergebnisse für die hexagonale Phase bei der Auswertung der Y-Kante.

Variable	Wert
α_{Zn}	-0.0039(6)
α_{Mg}	0.0185(9)
s_0^2	0.994(73)
E_0 Zn [eV]	-0.68(17)
E_0 Mg [eV]	4.44(20)

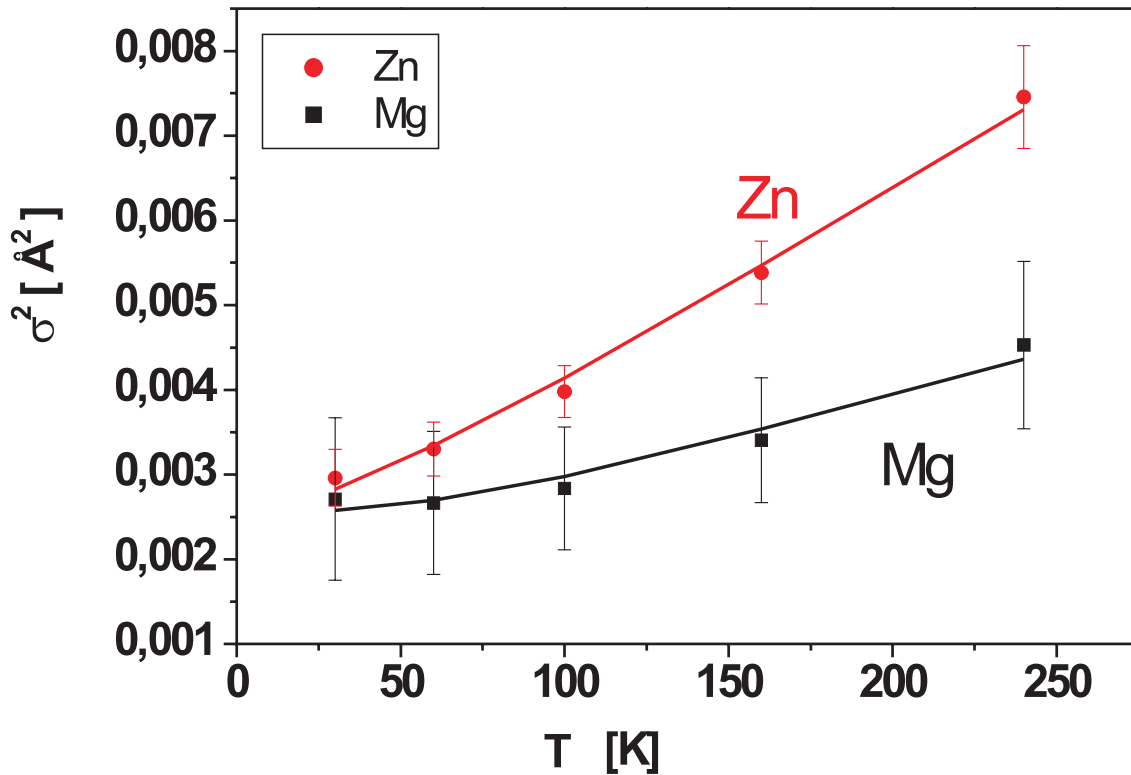


Abb. 6.8: Auftragung der Debye-Waller Faktoren bzw. σ^2 aus der hexagonalen Phase h-MgZnY (Y-Kante) für Zn und Mg. Die Linien stellen keinen theoretischen Verlauf dar, sondern dienen nur der Anschaulichkeit. Die Kurven zeigen deutliche Unterschiede in der Steigung, was im Einstein Modell auf unterschiedliche Einstein Temperaturen hinweist. Die Hochtemperatursteigung der Daten ergeben eine Einstein Temperatur von 227 K für die Y-Zn Bindungen bzw. 456 K für die Y-Mg Bindungen.

Tab. 6.6: σ^2 für Mg und Zn für h-MgZnY aus der Messung der Y-Kante

T [K]	σ^2_{Mg} [\AA^2]	σ^2_{Zn} [\AA^2]
30	0.0028(14)	0.0031(7)
60	0.0027(13)	0.0035(7)
100	0.0030(12)	0.0042(7)
160	0.0035(12)	0.0056(7)
240	0.0047(13)	0.0078(9)

6.4 ternäre quasikristalline Phase: Mg₃₀Zn₆₀Y₁₀

Im Falle der quasikristallinen Phase ist die Situation nicht einfach. Es liegen keine Strukturbeschreibungen vor, die eine direkte Auswertung der Messungen ermöglichen würden. Ein Vergleich der Fouriertransformierten aller untersuchten Phasen unter Verwendung gleicher Parameter zeigt eine qualitative Übereinstimmung der Kurven. In Abbildung 6.9 ist eine Gegenüberstellung der Fouriertransformierten (Betrag) des MgZn₂, der hexagonalen Phase und der quasikristallinen Phase im MgZnY-System zu sehen. Um möglichst gute Strukturinformationen zu erhalten werden die Daten für 30K verglichen. Die geringere Amplitudendämpfung durch den Debye-Waller Faktor erhöht das Signal/Rauschen Verhältnis, dadurch kann ein größerer k Bereich für die Fouriertransformation gewählt werden. Die Pseudo-Radialverteilung zeigt dann mehr Einzelheiten. Der obere Teil der Grafik zeigt den Betrag der Fouriertransformierten des EXAFS-Signals, während im unteren Teil die entsprechenden Imaginäranteile der komplexen Funktion dargestellt sind. Der Anschaulichkeit halber sind die Kurven in der Betragsdarstellung vertikal gegeneinander verschoben.

Zur Wiederholung: die Fouriertransformierte des EXAFS-Signals $\chi(k)$ gibt Informationen über die Radialverteilung bezogen auf das Absorberatom. Weil die Fouriertransformierte eine komplexe Größe ist, kann auch destruktive Interferenz auftreten, so dass man nur von einer Pseudo-Radialverteilung sprechen kann.

Für alle untersuchten Proben gilt, dass bei etwa 2.2 Å das erste Maximum liegt und bei ca. 3.2 Å ein kleineres Maximum aus der Schulter des Hauptpeaks erscheint. Die erste Schale der Zn-Atome in allen drei Proben scheint sehr ähnlich zu sein. Für MgZn₂ und die hexagonale Phase besteht die erste Umgebung der Zn-Atome zum größten Teil aus ikosaedrisch angeordneten Mg und Zn-Atomen, wobei die Mg-Atome etwas weiter nach außen verlagert sind (ca. 0.3Å). Die in der hexagonalen Phase teilweise vorhandenen Y-Plätze in der ersten Schale sind zusätzlich noch um weitere 0.3Å nach außen geschoben.

Ein Vergleich mit den entsprechenden FEFF-Rechnungen zeigt, dass der erste Peak ein Signal aufgrund der nächsten Zn-Atome ist, während der kleinere Peak bei 3.2 Å auf die weiter außen liegenden Magnesium Atome zurückgeht. Beide Phasen sind eng mit der quasikristallinen Phase verwandt. Da Fouriertransformierte des Quasikristalls einen qualitativ ähnlichen Verlauf zeigt, läßt dies den Schluß zu, dass die Umgebung der Zn-Atome im Quasikristall analog aufgebaut ist. Die Unterschiede in den Amplituden-Verhältnissen (siehe Abb. 6.9) zwischen den beiden Peaks lassen sich möglicherweise auf unterschiedliche Debye-Waller Faktoren für die Zn-Zn Bindungen bzw. die Zn-Mg Bindungen gegenüber den kristallinen Phasen zurückführen. Eine andere Erklärung könnte auch in einem geänderten Verhältnis von Zn-Atomen zu Mg-Atomen in der ersten Schale des Quasikristalls zu finden sein.

Die Betrachtung der Fouriertransformierten des EXAFS-Signal für größere Abstände (4 Å und größer) zeigt, dass die ausgeprägte Struktur der binären Phase (MgZn₂)

für die hexagonale Phase weniger stark ausgeprägt (aber noch vorhanden) ist, während bei der quasikristallinen Phase die Struktur nicht mehr vergleichbar ist. Eine Auswertung der EXAFS-Daten über die erste Schale hinaus ist ohne nähere Kenntnis der Struktur des Quasikristalls nicht möglich, da in diesem Bereich keine Ähnlichkeiten mehr mit den kristallinen Phasen existieren. An diesem Punkt der Untersuchung stellt sich die Frage, welche der beiden kristallinen Phasen die besser geeignete Modellschubstanz für die Struktur des Quasikristalls ist. Diese Entscheidung wurde von mir aufgrund der durch FEFF berechneten theoretischen Verläufe von $\chi(r)$ für die verschiedenen Zn-Umgebungen in MgZn₂ und der hexagonalen Phase getroffen. In den Abbildungen 6.10, 6.11 und 6.12 wird experimentelle Pseudo-Radialverteilung des Quasikristalls den einzelnen Zn-Umgebungen für die hexagonale Phase bzw. für MgZn₂ gegenübergestellt. Die FEFF-Rechnung liefert ein theoretisches $\chi(r)$, bei dem alle die Amplitude beeinflussenden Parameter (s_0^2 und σ^2) auf 1 gesetzt sind. Daher ist die Amplitude der experimentell bestimmten Quasikristalldaten bei diesem Vergleich so skaliert worden, dass das erste Maximum bei beiden Kurven gleich ist. Um eine gewisse Übersichtlichkeit zu wahren, wird nur der Betrag von $\chi(r)$ dargestellt.

Geeignete Kandidaten wären die Zn1-Umgebung der hexagonalen Phase und die beiden Zn-Umgebungen der binären Phase MgZn₂. In allen drei Fällen ist die Zn-Umgebung ikosaedrisch orientiert.

- Die hexagonale Phase stellt laut Takakura et al. [50] nur eine Variation der MgZn₂-Struktur unter Einbau der Y-Atome dar (siehe Kapitel 3). Speziell für die Zn1-Umgebung befinden sich 6 Zn-, 5 Mg- und 1 Y-Atom in der nächsten Nachbarschaft. Mit Hilfe von Simulationen kann gezeigt werden, dass sich beim Quasikristall in der ersten Schale kein Y-Atom befindet. Der entsprechende Streupfad liefert einen Imaginärteil von $\chi(r)$, der genau gegenphasig zu den entsprechenden Anteilen der Zn- und Mg-Atome im Bereich des zweiten Maximums ist. Ein Ansatz der die Existenz von Y in der ersten Schale annimmt, liefert bei zufrieden stellenden Ergebnissen stets einen verschwindenden Y-Anteil. Hinzu kommt, dass die Parameter für die hexagonale Phase aufgrund der Überlagerung der verschiedenen lokalen Zn-Umgebungen nur durch Annahme eines (unrealistischen) Einstein-Modells bestimmt werden konnten.
- Die Zn-Umgebung der binären Phase ist in beiden Fällen mit 6 Zn- und 6 Mg-Atomen besetzt. Die Zn1-Umgebung ist regelmäßiger aufgebaut, da hier nur jeweils ein Abstand für die Zn- und Mg-Atome auftritt, während die Zn2-Umgebung 3 unterschiedliche Zn-Zn Abstände und 2 unterschiedliche Zn-Mg Abstände aufweist.

Es zeigt sich, dass die theoretische, durch FEFF berechnete Zn1-Umgebung aus dem MgZn₂ die besten Ergebnisse liefert. Gegenüber der binären Phase ist beim

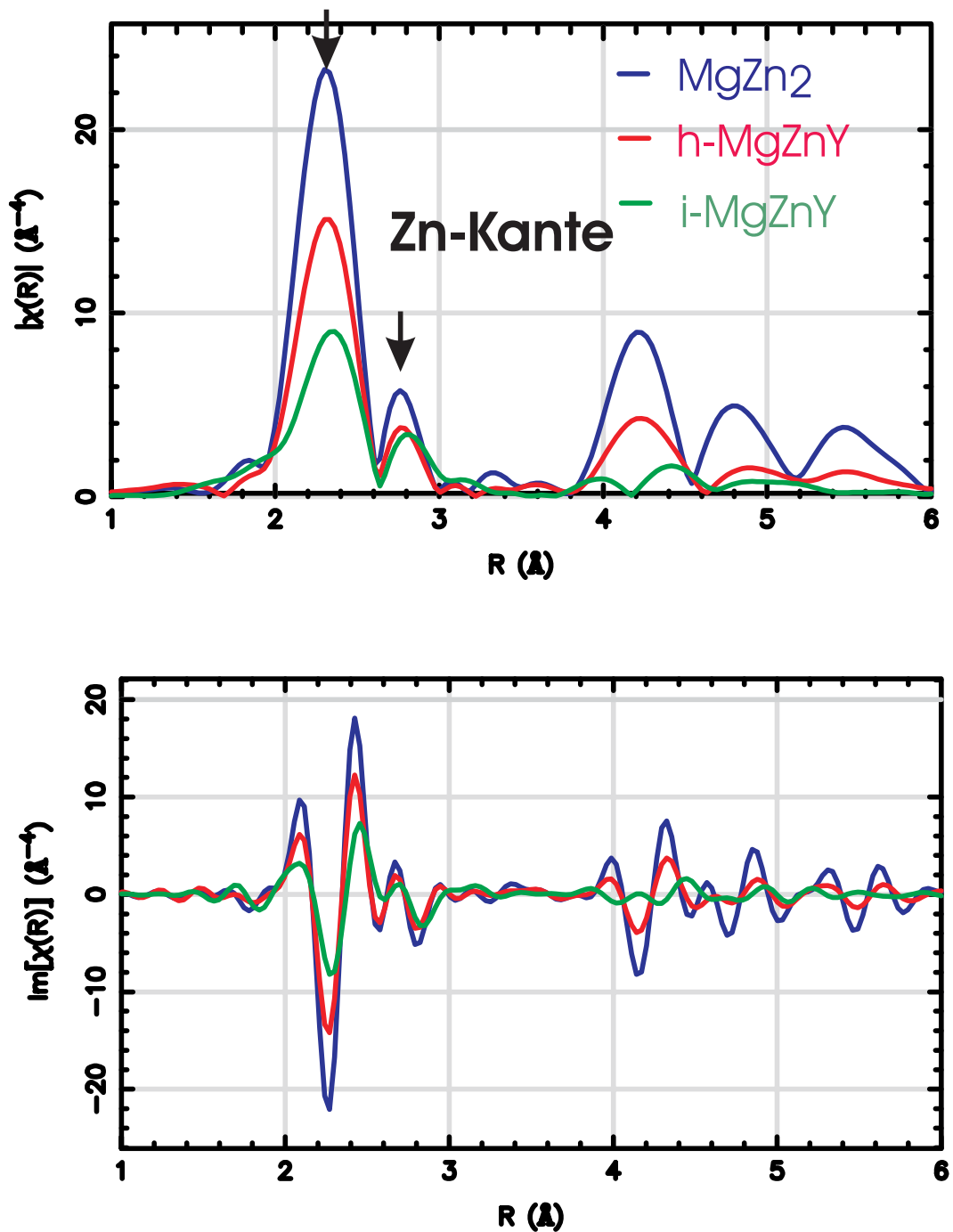


Abb. 6.9: Gegenüberstellung der Fouriertransformierten von $\chi(k)$ für MgZn_2 , die hexagonale Phase und die quasikristalline Phase im MgZnY -System bei 30k (Zn-Kante). Für einen besseren Vergleich sind nur die Beträge der Fouriertransformierten dargestellt. Die Pfeile markieren die beiden Maxima die im Text beschrieben werden. Der Gewichtungparameter der Fouriertransformation ist auf 3 gesetzt worden, die dargestellte Funktion ist also der Betrag von $FT\{k^3\chi(k)\}$. Im unteren Teil der Abbildung sind die Imaginäranteile der komplexen Fouriertransformierten $\chi(r)$ dargestellt.

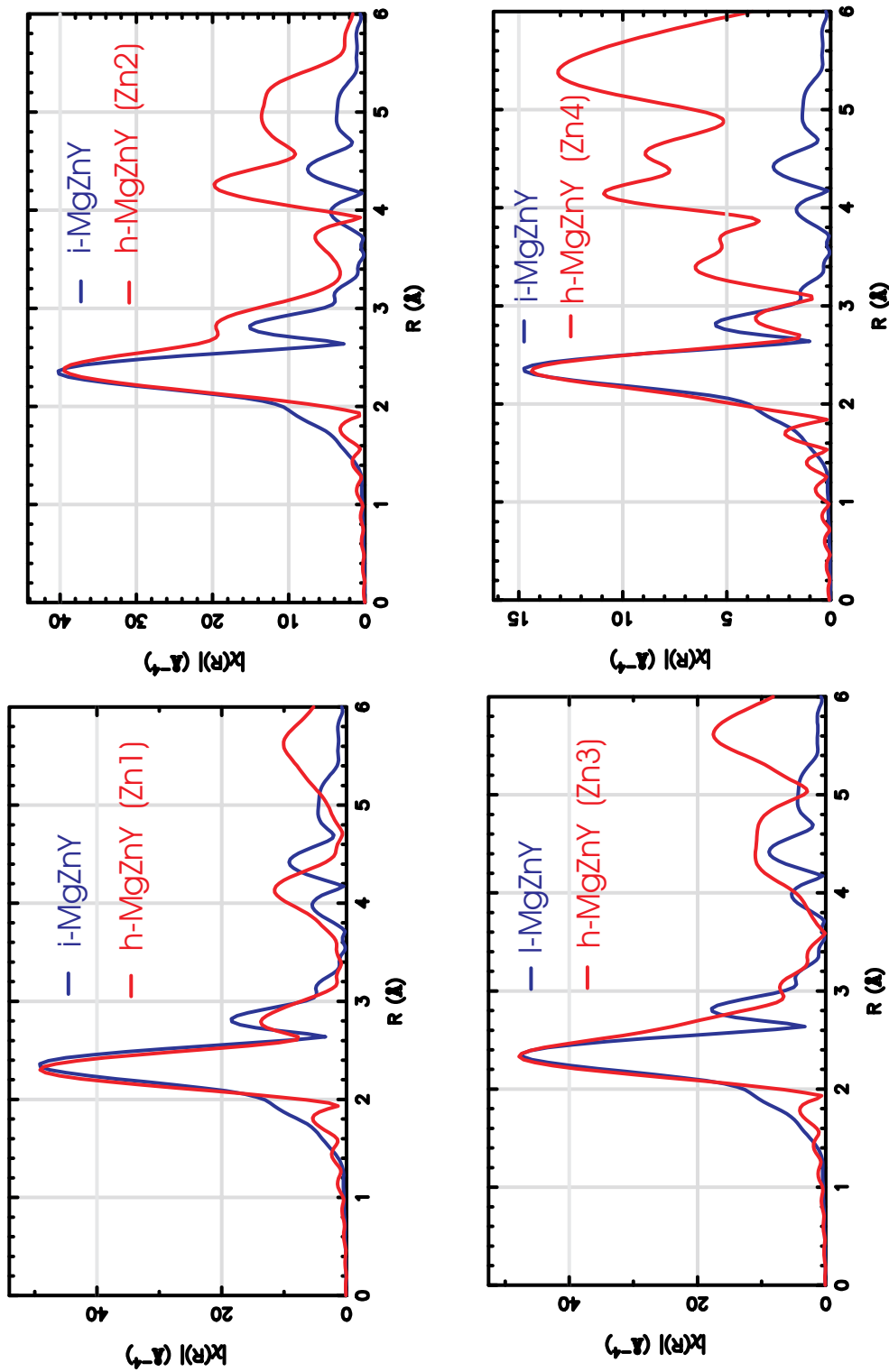


Abb. 6.10: Vergleich der theoretischen nach FEFF berechneten $\chi(r)$ -Verläufe für die Zn-Umgebungen Zn1-Zn4 in der hexagonalen Phase mit der experimentell bestimmten $\chi(r)$ Funktion für die quasikristalline Probe. Nähere Informationen siehe Text.

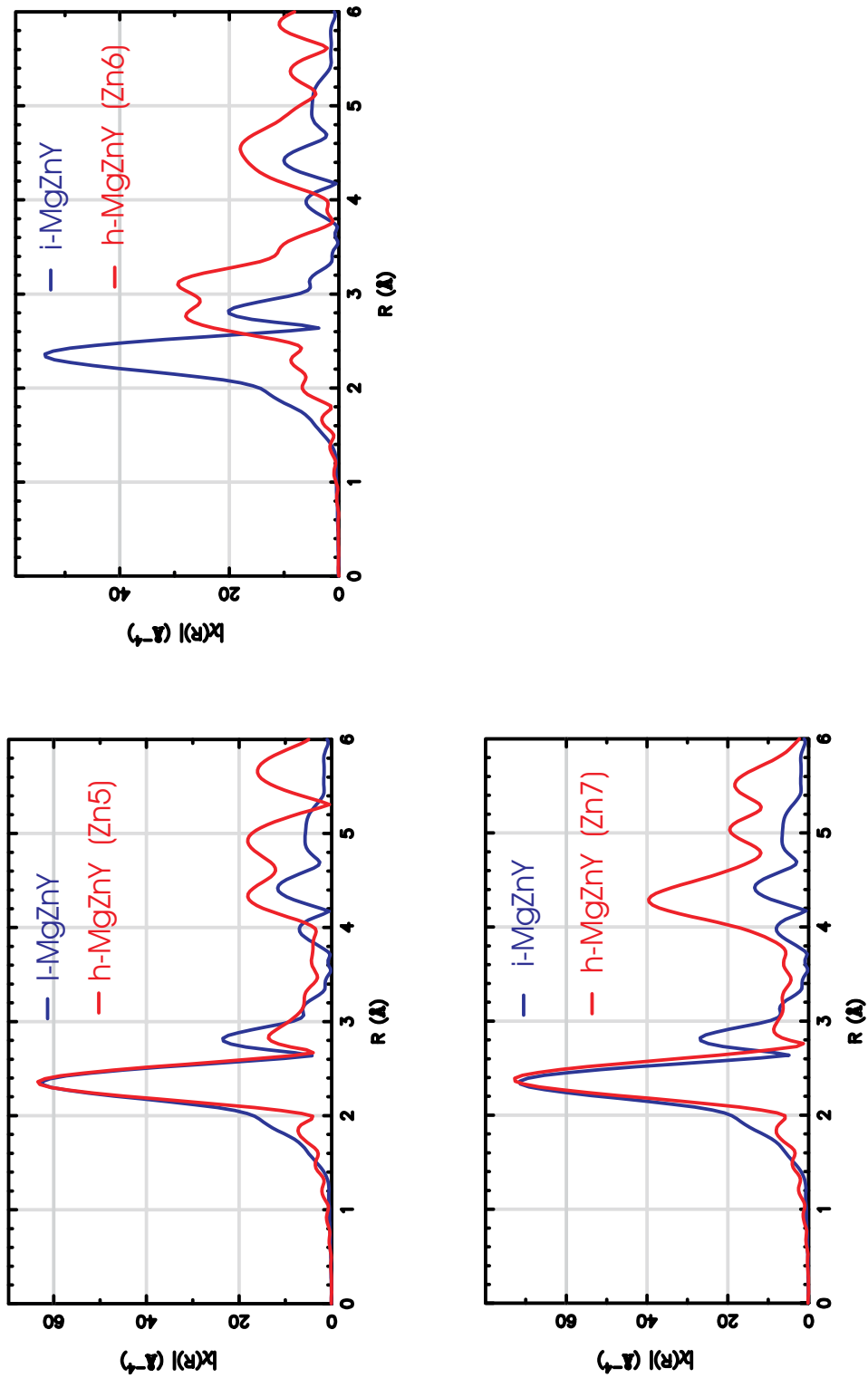


Abb. 6.11: Vergleich der theoretischen nach FEFF berechneten $\chi(r)$ -Verläufe für die Zn-Umgebungen Zn5-Zn7 in der hexagonalen Phase mit der experimentell bestimmten $\chi(r)$ Funktion für die quasikristalline Probe. Nähere Informationen siehe Text.

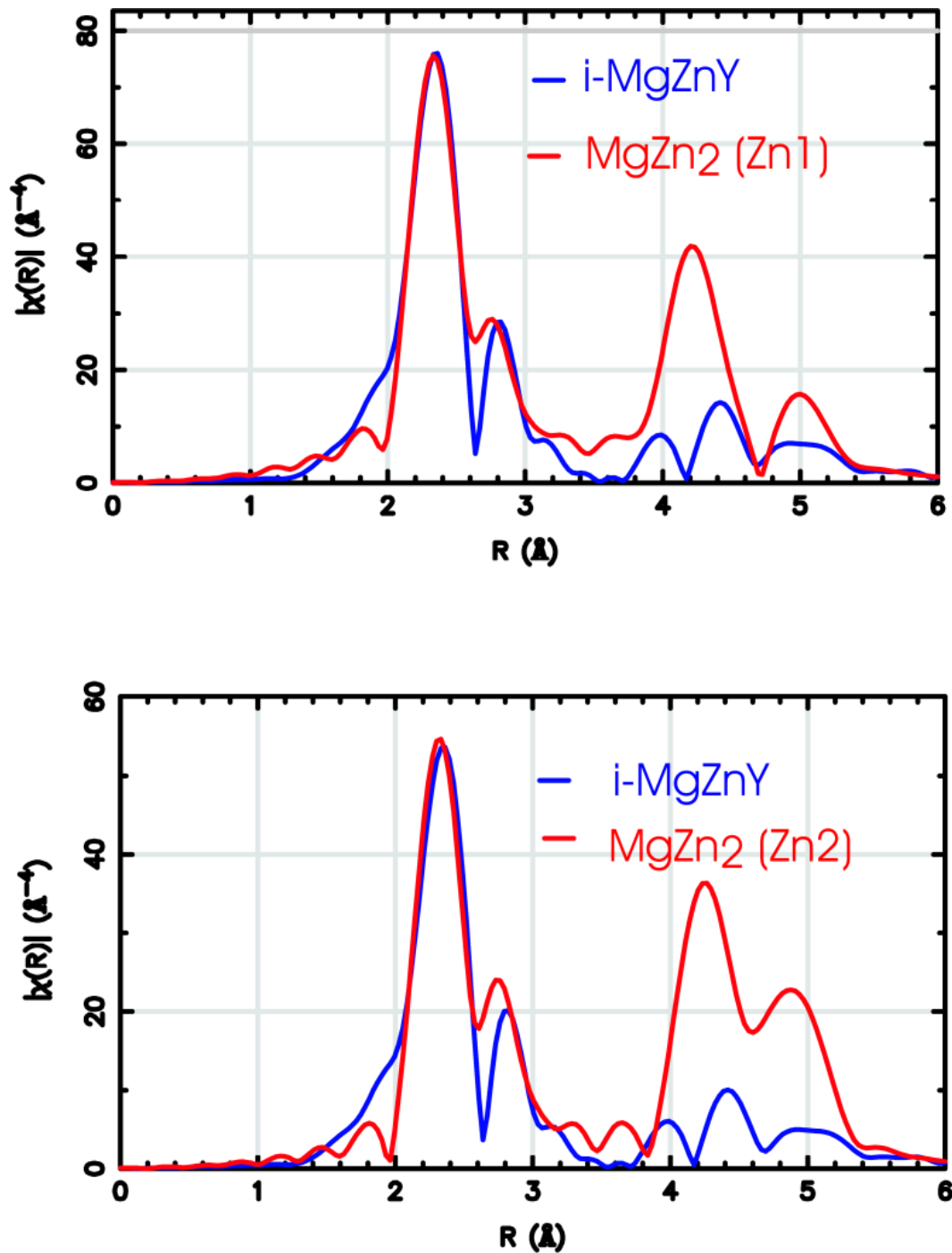


Abb. 6.12: Vergleich der theoretischen nach FEFF berechneten $\chi(r)$ -Verläufe für die Zn-Umgebungen Zn1 und Zn2 in der binären MgZn_2 Phase mit der experimentell bestimmten $\chi(r)$ Funktion für die quasikristalline Probe. Nähere Informationen siehe Text.

Quasikristall eine Verschiebung der Maxima der Fouriertransformierten $\chi(r)$ zu geringfügig höheren r -Werten zu verzeichnen, während gleichzeitig die Amplitude gleichzeitig gegenüber den experimentellen MgZn₂-Daten reduziert ist. Das Ergebnis für den Amplitudenreduktionsfaktor im MgZn₂ wird an dieser Stelle ebenso wie bei der Auswertung der hexagonalen Phase übernommen. Als Ansatz für die Auswertung werden (analog zur Auswertung beim MgZn₂) unterschiedliche Debye-Waller Faktoren für Zn-Zn und Zn-Mg Bindungen angenommen. Die Position der Mg- bzw. Zn-Atome wird über einen Aufbläh-Parameter α_i (mit $i = \text{Mg, Zn}$) variiert. Als letzte Variable wird E_0 verwendet. Der Vergleich der experimentellen Daten mit diesem Modell zeigt eine gute Übereinstimmung über den gesamten Temperaturbereich von 30K bis 300K, wie man als Übersicht in Abbildung 6.13 sehen kann. Ebenso wie im Abschnitt über die Auswertung der MgZn₂ Daten, wird die Pseudo-Radialverteilung bei einer Temperatur von 30K genauer gezeigt (siehe Abbildung 6.14). Auch bei diesen Abbildungen gilt, dass die experimentellen Daten als schwarze Punkte und das theoretische Modell als rote Linie dargestellt werden. Betrag und Imaginäranteil des theoretischen $\chi(r)$ -Verläufe zeigen nur geringe Abweichungen gegenüber den experimentellen Daten. Die aus dem vorgestellten Modell ermittelten Debye-Wallerfaktoren bzw. die entsprechenden σ^2 -Werte sind in Tabelle 6.7 aufgeführt. Eine graphische Auftragung dieser Werte gegen die Temperatur ist in Abbildung 6.15 zu finden. Bei der Betrachtung der Werte für σ^2 fällt gegenüber den Daten für MgZn₂ auf, dass bei der Lösung für den Quasikristall die Ergebnisse für Zn deutlich über denen für Mg liegen. Auf dieses scheinbar unphysikalische Verhalten werde ich bei der Diskussion näher eingehen. Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 6.8 angegeben. Die Änderung des Abstandes zum Absorberatom beträgt bei Zn-Zn Bindungen 0.0499 Å bzw. bei Zn-Mg Bindungen 0.0515 Å gegenüber den ursprünglichen Werten aus der MgZn₂ Umgebung auf 2.684 Å bzw. 3.114 Å. Gegenüber einer gemeinsamen Variation von E_0 für Mg und Zn, zeigt ein Ansatz mit zwei Variablen für E_0 eine wesentliche Verbesserung in der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten.

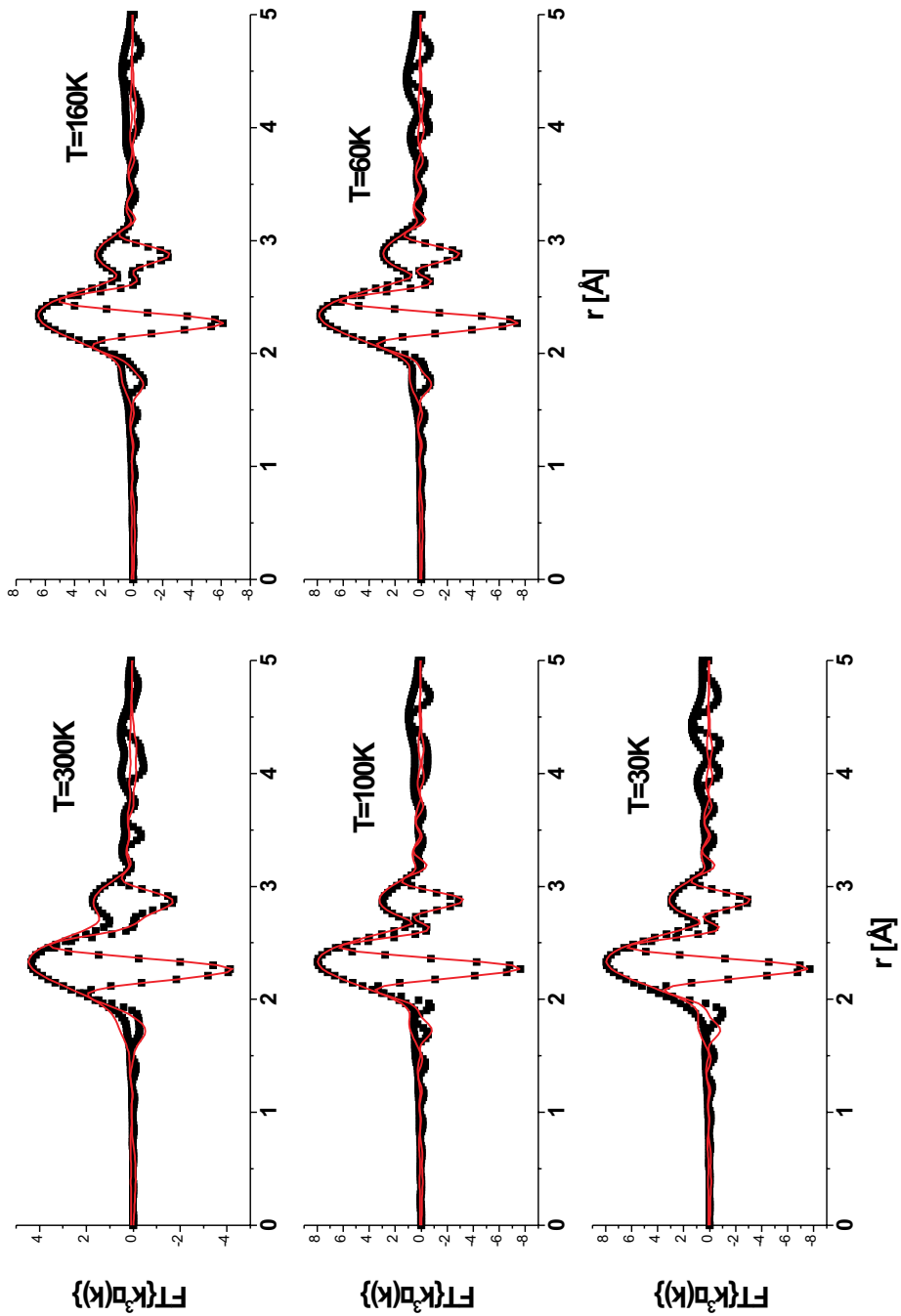


Abb. 6.13: Vergleich der experimentellen Daten für den Quasikristall mit dem theoretischen Modell auf der Basis der Zn1-Umgebung im MgZn_2 (Zn-Kante). Für die lokale Umgebung des Zn Atoms sind 6 Mg und 6 Zn Atome angesetzt worden. Eine genaue Auflistung der Atome mit den jeweiligen Abständen kann im Anhang gefunden werden (A.7).

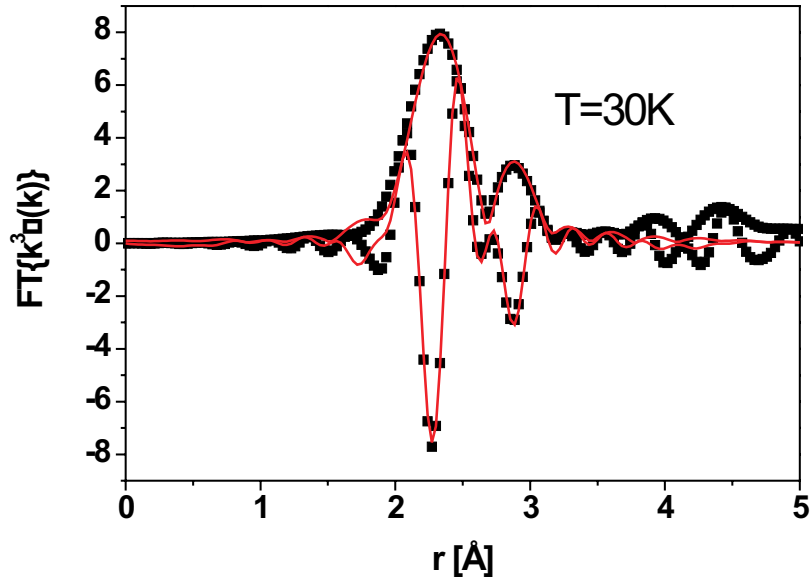


Abb. 6.14: Vergleich Experiment und Theorie für die quasikristalline Phase $Mg_{30}Zn_{60}Y_{10}$ bei einer Temperatur von 30K (Vergrößerung aus Abbildung 6.13).

Tab. 6.7: Gegenüberstellung σ^2 für Mg und Zn resultierend aus der Anpassung des theoretischen Standards für den Quasikristall $Mg_{30}Zn_{60}Y_{10}$ (Zn-Kante).

Temperatur [K]	σ_{Mg}^2 [\AA^2]	Fehler	σ_{Zn}^2 [\AA^2]	Fehler
30	0.0064	0.0009	0.0107	0.0004
60	0.0068	0.0007	0.0108	0.0003
100	0.0061	0.0006	0.0106	0.0003
160	0.0082	0.0008	0.0124	0.0004
300	0.0120	0.0015	0.0161	0.0008

Tab. 6.8: Ergebnisse für die Variablen bei der Auswertung der *i*-MgZnY Phase (Zn-Kante).

Variable	Wert
α_{Zn}	0.0189(14)
α_{Mg}	0.0168(16)
$E_0 \text{ Zn [eV]}$	12.6(6)
$E_0 \text{ Mg [eV]}$	2.5(5)

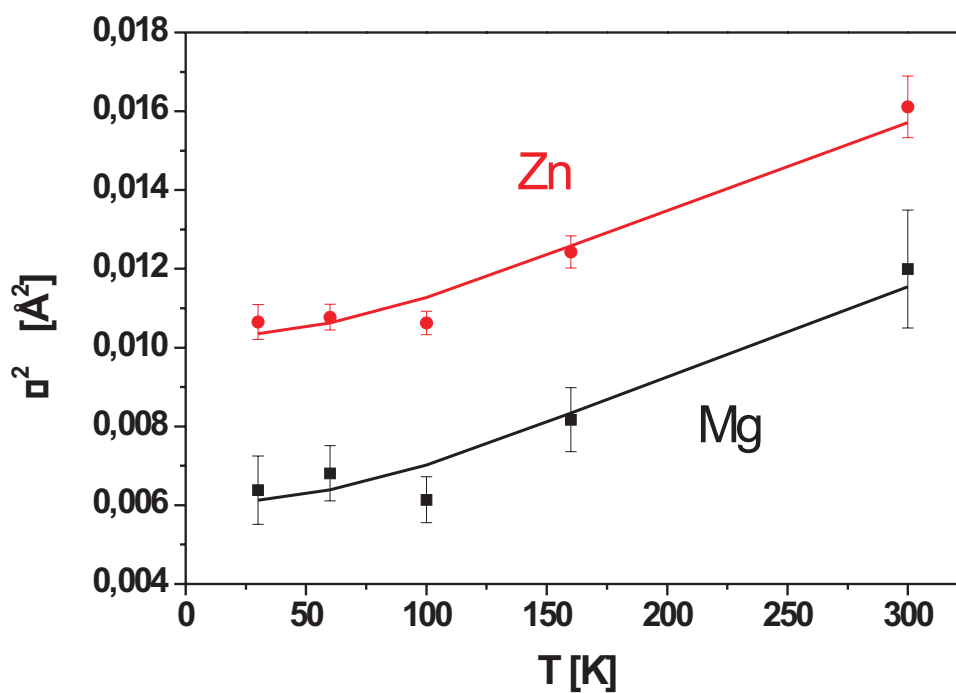


Abb. 6.15: Auftragung des Debye-Waller Faktors in Form der mittleren quadratischen Auslenkung in der *i*-MgZnY Phase für Mg und Zn (Zn-Kante). Man beachte den Unterschied zu den Ergebnissen für MgZn_2 (Erläuterung in der Diskussion). Siehe auch Abbildung 6.17 und 6.20

6.5 Diskussion

6.5.1 MgZn₂

Die ermittelten Strukturparameter zeigen mit Abweichungen von 0.66 % (Zn-Zn Abstände) und 0.39% (Zn-Mg-Abstände) eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten ([44, 43]). Die sich daraus ergebenden Abstandsänderungen liegen mit -0.012 bis -0.018 Å unterhalb der Meßgenauigkeit bei EXAFS. Die Daten von [44] und [43] werden voll bestätigt.

Bei der Betrachtung der relativen Auslenkungsquadrate σ^2 spielt zum einen die Masse der Atome eine Rolle, und zum anderen auch die Zahl nächsten Nachbarn der Streuatome. Betrachtet man die Massen der beiden Atomen, so erscheint das Verhalten unter der Voraussetzung sinnvoll, dass die Zn-Zn und Zn-Mg Bindungen vergleichbar sind. Zn besitzt eine Massenzahl von etwa 65, während Mg bei etwa 24 liegt. Das schwerere Zn-Atom führt Schwingungen mit einer geringeren Amplitude aus, als das leichtere Mg-Atom.

Ein weiterer Faktor bei der Betrachtung der relativen Auslenkungsquadrate ist die Umgebung der Streuatome. Die Koordinationszahl (also die Zahl der nächsten Nachbarn) wird ebenfalls einen Einfluß auf das Schwingungsverhalten und damit auf die relativen Auslenkungsquadrate σ^2 besitzen. Die Betrachtung der nächsten Nachbarn der Streuatome zeigt, dass die beiden unabhängigen Zn-Gitterplätze jeweils von 6 Mg und 6 Zn Atomen umgeben sind. Für das Verhalten der Zn-Mg Bindungen ist die Umgebung der Mg-Atome von Interesse: In MgZn₂ gibt es nur einen unabhängigen Mg Gitterplatz. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben sind die Mg-Atome von 12 Zn-Atomen auf den Ecken eines gekappten Tetraeders (Friauf-Polyeder) umgeben. Die Koordinationszahl ist für die Mg-Streuatome als auch die Zn-Streuatome identisch. In einer ersten Näherung können die Kraftkonstanten für die beiden Bindungen als von gleicher Größenordnung betrachtet werden, wodurch die Unterschiede zwischen dem Schwingungsverhalten der Zn-Zn und Zn-Mg Bindungen hauptsächlich durch die Massenverhältnisse bestimmt werden, wie das auch im Einstein Modell der Fall ist (siehe Anhang A.2.2). Eine Liste der nächsten Nachbarn für die einzelnen Gitterplätze ist im Anhang in A.4 zu finden. Die Zahlenwerte für σ^2 sind als Übersicht in Tabelle 6.1 zu finden.

Ein Vergleich mit den durch das Einstein Modell bestimmten Daten der hexagonalen Phase in Abbildung 6.16 zeigt deutlich, dass die jeweiligen Werte für die Zn-Mg bzw. Zn-Zn Bindungen in der gleichen Größenordnung liegen. Die Steigung der Kurven liefert eine Einstein Temperatur θ_E von 230 K für die Zn-Zn Bindungen bzw. ein θ_E von 313 K für die Mg-Zn Bindungen. Für die Bestimmung von θ_E ist der Ausdruck A.2.37 aus dem Anhang verwendet worden. In Tabelle 6.9 werden für alle Proben alle auf diese Weise ermittelten Einstein Temperaturen aufgelistet. Zusätzlich sind Ergebnisse für die Anpassung des vollständigen Ausdrucks (Gleichung(6.1 bzw. siehe Anhang: Abschnitt A.2.2) angegeben.

Interessanterweise ist keine temperaturabhängige Ausdehnung für die hier unter-

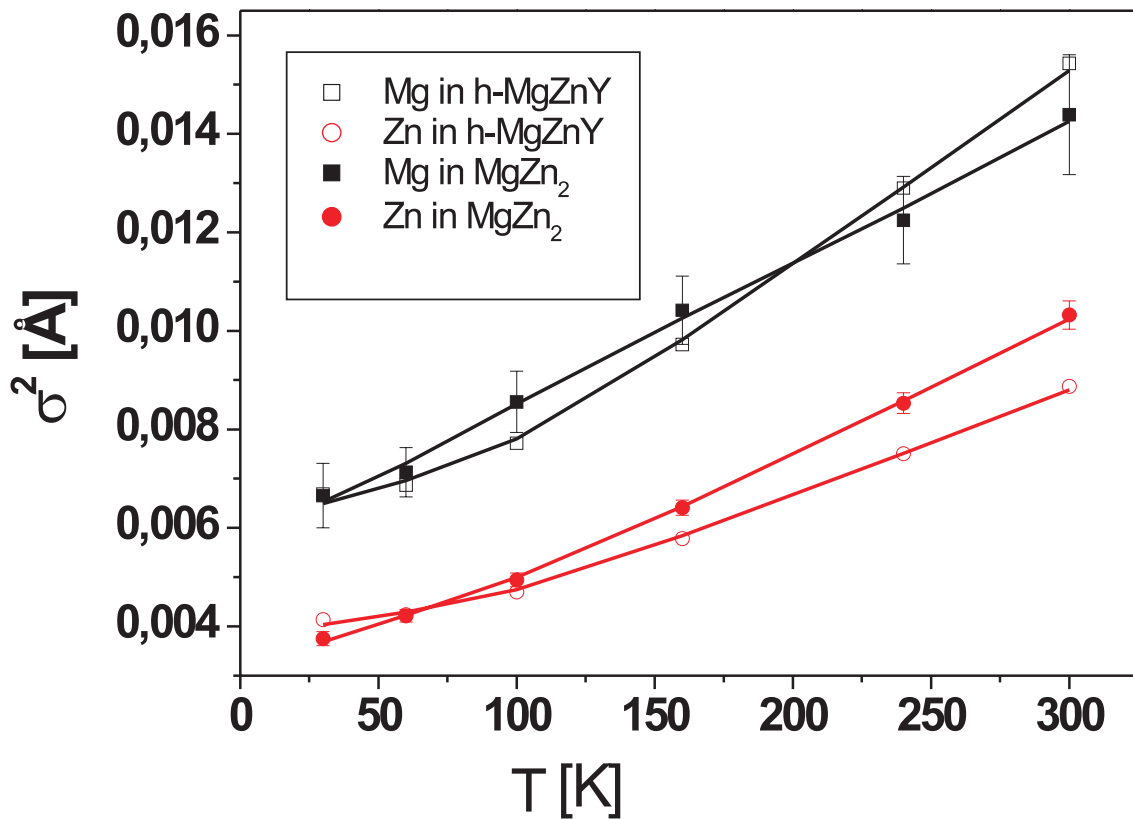


Abb. 6.16: Direkter Vergleich der σ^2 Werte für MgZn_2 und $h\text{-MgZnY}$. Die Linien dienen nur der besseren Anschaulichkeit und stellen keinen theoretischen Verlauf dar. Die ausgefüllten Symbole entsprechen den σ^2 Werten der Zn-Zn Bindungen, während die nicht ausgefüllten Symbole für die Zn-Mg Daten stehen. Deutlich zu erkennen, dass die Daten annähernd die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen.

suchte erste Schale festzustellen. Zum Vergleich soll die Ausdehnung in reinem Zn für den entsprechenden Temperaturbereich abgeschätzt werden. Der Ausdehnungskoeffizient von reinem Zn beträgt nach [88] für -100°C $26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{inch}/\text{inch}}{^\circ\text{C}}$. Eine Abschätzung mit diesem Wert ergibt für einen Abstand von 3 \AA bei einer Temperaturdifferenz von 270K (maximale Temperaturdifferenz!) eine Abstandsänderung von 0.02 \AA . Dieser Wert liegt genau an der Grenze der Meßgenauigkeit bei EXAFS-Untersuchungen. Zwischen den einzelnen Untersuchungstemperaturen liegt die Ausdehnung also unterhalb der Meßgenauigkeit bei EXAFS, was erklärt, weshalb wir keine Temperaturabhängigkeit der Abstandsänderung feststellen konnten.

6.5.2 hexagonale Phase ($\text{Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$)

Die hexagonale Phase $\text{Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$ ist leider aufgrund der großen Anzahl verschiedener lokaler Zn-Umgebungen nicht einfach auszuwerten. Die Überlagerung von 7 verschiedenen Zn-Umgebungen verhindert eine modellfreie Bestimmung der mittleren Auslenkungsquadrate (σ^2). Selbst wenn das Einstein Modell verwendet wird um sinnvolle Ergebnisse für die σ^2 Beträge zu bekommen, besteht keine Möglichkeit Unterschiede der Zn-Zn bzw. Zn-Mg Bindungen über einen Ansatz mit 2 verschiedenen Einsteintemperaturen zu bestimmen. Der Vergleich mit den modellfrei bestimmten σ^2 Werten für MgZn_2 ist schon gemacht worden, daher verweise ich hier auf den vorherigen Abschnitt.

Die aus den Strukturdaten von Takura et al. [50] vorgegebenen Abstände mußten um 1.36% für Zn-Zn bzw. 0.93% nach unten korrigiert werden. Diese im Vergleich zur binären Phase relativ großen Abweichung kann ebenfalls durch die erschwerte Auswertung aufgrund der 7 verschiedenen Zn-Umgebungen erklärt werden.

Die Auswertung der Y-Kante dagegen liefert ein interessantes Ergebnis. Während die Y-Zn Bindungen mit 227 K ein vergleichbares θ_E besitzen wie die Zn-Zn Bindungen, scheinen die Y-Mg Bindungen ein völlig anderes Verhalten aufzuweisen (vergleiche Abbildung 6.18 und Abbildung 6.18). Die Hochtemperatursteigung liefert $\theta_E = 456\text{K}$. Der Vergleich der verschiedenen ermittelten Einstein Temperaturen in Tabelle 6.9 zeigt, dass die Bindungen mit Mg stets ein höheres θ_E aufweisen, allerdings scheint der Sprung von knapp 300 K auf über 400 K recht groß. Die bei dieser Auswertung berücksichtigten Mg Nachbarn in der ersten Schale gehören alle zu den Mg Atome auf dem unabhängigen Mg Gitterplatz Mg3 in Tabelle 3.2.

Eine Betrachtung der nächsten Nachbarn der Mg Atome in h-MgZnY und MgZn_2 kann vielleicht Aufschluß über dieses Verhalten der Debye Waller Faktoren geben. In der h-MgZnY Phase existieren 3 unabhängige Mg Plätze mit einer unterschiedlichen Zahl nächster Nachbarn (siehe Kapitel 3). Der gemischt besetzte Gitterplatz stellt nur etwa 8% aller Mg Plätze dar und wird im folgenden vernachlässigt. Die beiden anderen Mg-Gitterplätze (in der Tabelle mit Mg2 und

Mg3 bezeichnet) besitzen jeweils einen Anteil von 46% an der Gesamtzahl aller Mg Plätze. Die Umgebung der Mg2 Atome besteht aus 9 Zn Atomen und 1 Mg Atom in einem Abstand von 2.6 Å bis etwa 3.0 Å, während die Mg3 Nachbarn sich aus 12 Zn und 4 Mg Atomen in einem Abstand zwischen 3 und 3.1 Å zusammensetzen.

Die Koordinationszahl für die Mg2 Gitterplätze ist also 10. Wenn in einer ersten Näherung alle Mg Bindungen gleiche Eigenschaften haben, kann allen Bindungen eine fiktive Federkonstante c zugeordnet werden, und die Auslenkungsquadrate hängen nur noch von der Masse der beteiligten Atome ab, wenn die Koordinationszahl gleich ist.

Die Umgebung des einzigen unabhängigen Mg Gitterplatzes in MgZn_2 besteht im Gegensatz zu dem Mg3 Gitterplatz der h-MgZnY Phase aus 12 Zn Atomen und 4 Mg Atomen in einem Abstandsbereich von 3 bis 3.2 Å. Die Koordinationszahl, und damit die Zahl der Bindungen, ist hier also höher. Unter der oben gemachten Annahme sollte das Auslenkungsquadrat der Zn-Mg Bindung kleiner sein.

Dies wird von uns nicht beobachtet. Im Gegensatz zu dieser simplen Abschätzung ist genau das Gegenteil der Fall. θ_E für die Y-Zn Bindungen in h-MgZnY ist deutlich größer als die entsprechenden Werte in MgZn_2 . Die Y-Mg Bindungen scheinen eine besondere Rolle bei der Stabilisierung der hexagonalen Phase (h-MgZnY) zu spielen. Eine Arbeit von Krajci und Hafner [89], in der die elektronische Struktur der hexagonalen Phase untersucht wird, scheint dies zu bestätigen. Die Autoren postulieren dort eine Umlagerung der s,p Elektronen auf die d-Schale für die Y-Plätze und eine starke Mg-Zn s,p Y-d Hybridisierung bei den Bindungen, die erst durch den Einbau der Seltenen Erde (Yttrium) in die MgZn_2 Struktur möglich ist. Zwischen den Yttrium Atomen und den nächsten Nachbarn sollten daher die Bindungen stärker sein als in MgZn_2 . Weiterhin wird h-MgZnY als eine Hume-Rothery stabilisierte Phase beschrieben, deren Pseudogap an der Fermienergie durch diese Hybridisierung verstärkt wird. Die Yttrium Bindungen haben anscheinend einen großen Einfluß auf die Stabilität der Phase.

6.5.3 quasikristalline Phase ($\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$)

Auf der Basis der Zn1-Umgebung des MgZn_2 kann das EXAFS-Signal der quasikristallinen $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ Phase an der Zn-Kante beschrieben werden durch 6 Zn-Atome in einem Abstand von 2.684 Å und 6 Mg-Atome in einem Abstand von 3.114 Å zum Zn-Absorberatom. Gegenüber der MgZn_2 Umgebung, die als Ausgang dieses Modells diente, sind die Atome um etwa 0.05 Å nach außen verlagert. Die relativ große E_0 -Verschiebung, die sich aus dem Modell ergibt, kann verschiedene Ursachen haben. Einige davon sind im Anhang unter dem Kapitel E_0 als EXAFS-Variable aufgeführt. Unter anderem wäre eine Änderung in der elektronischen Konfiguration des Absorberatoms beim Übergang zum quasikristallinen Zustand denkbar. In einer Untersuchung der elektronischen Struktur der hexagonalen Phase [35] wird in einer Modellrechnung der elektronischen Zustandsdichte

eine Lokalisierung der Valenzelektronendichte zwischen Zn-Atomen an bestimmten Gitterplätzen festgestellt. Im weiteren spekulieren die Autoren dahingehend, dass diese bindenden Zustände zwischen Zn Atomen eine besondere Rolle bei der Stabilisierung der quasikristallinen Phase spielen. Bei der Auswertung der hexagonalen Phase für die Zn-Kante ist eine so große E_0 Verschiebung nicht gefunden worden, allerdings ist dort aber auch nicht die modellfreie Auswertung der Daten möglich gewesen. Die Verwendung des Einstein-Modells bei der Bestimmung der Debye-Waller Faktoren (bzw. σ^2) kann die E_0 Bestimmung beeinflusst haben, indem nur ein Bereich des Lösungsraumes abgetastet wurde. Ohne weitere Untersuchungen in dieser Richtung läßt sich aber keine Aussage über diesen Punkt machen. Allerdings liegt diese E_0 Verschiebung im Rahmen dessen, was in anderen quasikristallinen Systemen gefunden wurde [90]. Aufgrund technischer Probleme ist eine Erweiterung der Untersuchungsmethoden um die Zn-Mössbauerspektroskopie, die in dieser Hinsicht Informationen geliefert hätte, nicht möglich gewesen.

Die mittleren Auslenkungsquadrate σ^2 für Mg zeigen ein annähernd gleiches Verhalten wie im MgZn₂ (siehe Abbildung 6.17). Betrachtet man den Datenpunkt bei 100K als Abweichung, so kann der Unterschied in der Steigung als ein geringfügiger Unterschied in der Zn-Mg Bindung der quasikristallinen Phase interpretiert werden. Bei einer Beschreibung durch das Einstein Modell entspricht dies einer geringfügig höheren Einstein Temperatur θ_E . Die Hochtemperatursteigung liefert ein θ_E von 316 K gegenüber einem θ_E von 313 bei den Zn-Mg Bindungen im MgZn₂. Ein Vergleich der σ^2 -Werte aller Proben ist in den Abbildungen 6.18 und 6.19 möglich.

Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der σ^2 Werte für die Zn-Zn Bindungen zeigt sich auf den ersten Blick ein deutlicher Unterschied zu MgZn₂. Beim Quasikristall liegen die σ^2 Werte für die Zn-Zn Bindungen über denen der Zn-Mg Bindungen (Abb. 6.15). Diese Tatsache könnte fälschlicherweise dahingehend interpretiert werden, dass die Bewegungen der Zn- Nachbaratome wesentlich größer sind, als die der wesentlich leichteren Mg-Atome. Möglicherweise würde so argumentiert werden, dass die Zn-Zn Bindungen im Quasikristall gegenüber den entsprechenden Bindungen im MgZn₂ wesentlich schwächer wären. Aus welchem physikalischen Grund sollte dies aber geschehen? Diese scheinbare Schlußfolgerung aus unserem Modell läßt sich durch eine genauere Betrachtung des Debye-Waller Faktors in der EXAFS-Spektroskopie widerlegen.

Der Debye-Waller spielt eine große Rolle bei EXAFS-Untersuchungen. Er beinhaltet wichtige strukturelle und chemische Informationen (z.B. interatomare Bindungen). Ganz allgemein kann der Debye-Waller Faktor als aus zwei Komponenten bestehend beschrieben werden. Dies ist einmal ein statischer Anteil σ_{stat} beruhend auf statischer Unordnung und einem dynamischen Anteil σ_{dyn} aufgrund thermischer Schwingungen (siehe Anhang A.2.2). Der Debye-Waller Faktor kann also

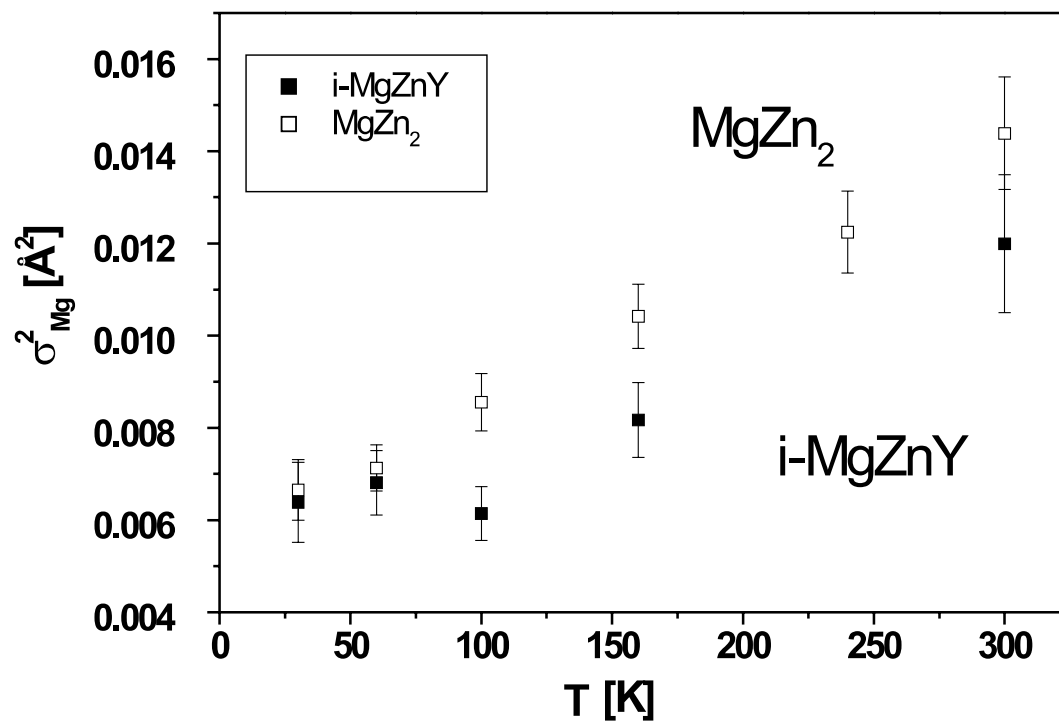


Abb. 6.17: Auftragung von σ_{Mg}^2 für MgZn₂ und den Quasikristall. Der Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt große Ähnlichkeiten für beide Proben

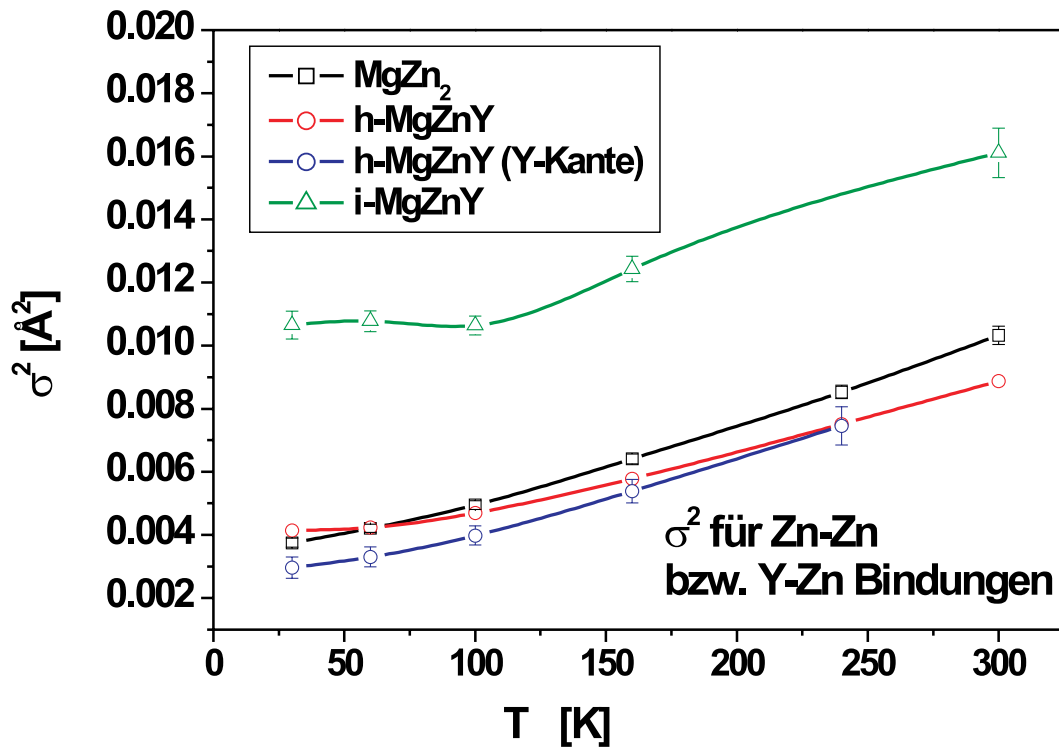


Abb. 6.18: Gegenüberstellung der mittleren relativen Auslenkungsquadrate aller Proben für die Zn-Zn bzw. die Y-Zn Bindungen. Die Daten zeigen bis auf eine Ausnahme vergleichbare Werte. Die Temperaturabhängigkeiten dagegen zeigen für alle Proben große Ähnlichkeiten (siehe Abb. 6.17). Die eingezeichneten Linien dienen nur der Anschaulichkeit und stellen keinen theoretischen Verlauf dar.

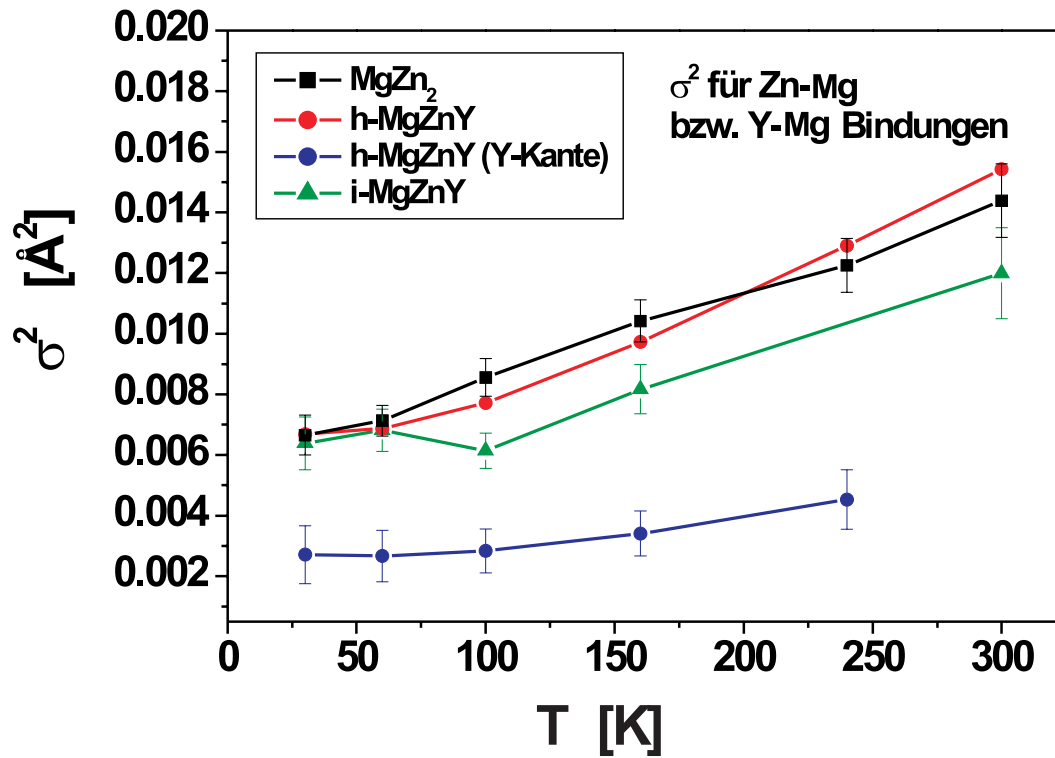


Abb. 6.19: Gegenüberstellung der mittleren relativen Auslenkungsquadrate aller Proben für die Zn-Mg bzw. die Y-Mg Bindungen. Die Daten zeigen bis auf eine Ausnahme vergleichbare Werte. Die aus der Steigung ermittelte Einstein Temperatur für die Y-Mg Bindungen liegt mit 440 bis 480 K deutlich über den für die Zn-Zn bzw. Y-Zn Bindungen. Die eingezeichneten Linien dienen nur der Anschaulichkeit und stellen keinen theoretischen Verlauf dar.

geschrieben werden als:

$$\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{dyn}^2 \quad (6.2)$$

In Abbildung 6.20 ist sowohl der Verlauf der Zn-Zn σ^2 Daten für MgZn₂ als auch für den Quasikristall in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Steigung der beiden Kurven ist annähernd gleich, allerdings ist die Kurve für den Quasikristall zu höheren Werten verschoben. Eine Parallelverschiebung der σ_{Zn}^2 Kurve aus der Quasikristallmessung liefert für den Beitrag von σ_{stat}^2 einen Wert von 0.006 \AA^2 .

Der untere Teil der Abbildung 6.20 zeigt die parallelverschobene Kurve zusammen mit den Ergebnissen σ_{Zn}^2 für MgZn₂. Mit Ausnahme der ersten zwei Datenpunkte zeigen die beiden Datensätze eine identische Steigung. Der dynamische Anteil des Debye-Waller Faktors für die Zn-Zn Bindungen scheint fast identisch zu sein. Die aus der Hochtemperatursteigung ermittelte Einstein Temperatur für die Zn-Zn Bindungen liegt bei 237 K gegenüber 235 K bei MgZn₂ bzw. 246 K bei h-MgZnY. Die dynamischen Anteile des Debye-Waller Faktors in MgZn₂, in h-MgZnY und i-MgZnY sind für die Zn-Zn und Zn-Mg Bindungen vergleichbar. Es bestehen keine großen Änderungen des dynamischen Verhaltens in diesen Phasen beim Übergang von Kristall zu Quasikristall. Besonders im Bereich der Zn-Zn Bindungen tritt eine statistische Unordnung in bezug auf die Bindungslängen auf, was sich im statischen Anteil des Debye-Waller Faktors widerspiegelt. In Anbetracht der Einfachheit unseres Modells ist es eher erstaunlich, dass für die Zn-Mg Bindungen nicht ähnliche Abweichungen auftreten. Schließlich besteht das EXAFS-Signal aus einer großen Zahl verschiedener lokaler Zn-Umgebungen, was sich aus der Bedingung der Quasiperiodizität zwingend ergibt. In der Literatur sind über die Messung der spezifischen Wärme Debye Temperaturen von 348 K [91] und 350 K [92] in i-MgZnY bestimmt worden. Zwischen der Debye Temperatur θ_D und der Einstein Temperatur θ_E besteht näherungsweise die Beziehung: $\theta_E = 3/4 \cdot \theta_D$. Werden die Werte für die beiden Bindungen (aus der Hochtemperatur Näherung) gemittelt, so beträgt das mittlere θ_E ca. 275 K . Daraus ergibt sich mit dem obigen Ausdruck ein θ_D von 367 K , was nahe bei den zitierten Literaturwerten liegt.

Es soll an dieser Stelle noch einmal daran erinnert werden, dass zwischen der hexagonalen Phase und der quasikristallinen Phase im MgZnY-System ein reversibler Phasenübergang möglich ist [49]. Aufgrund dieses Phasenübergangs wird vermutet, dass ein hoher Grad an struktureller Verwandtschaft zwischen den beiden Phasen besteht. Wir vermuten daher, dass die Y-Mg Bindungen im Quasikristall eine ähnliche Rolle spielen, wie in der h-MgZnY Phase. Die Auswertung der Y-Kante für die i-MgZnY Phase kann möglicherweise weitere Informationen über das Verhalten der Y-Mg Bindungen liefern. Bis jetzt ist eine Auswertung der Messdaten für die Y-Umgebung der quasikristallinen Phase allerdings nicht möglich gewesen.

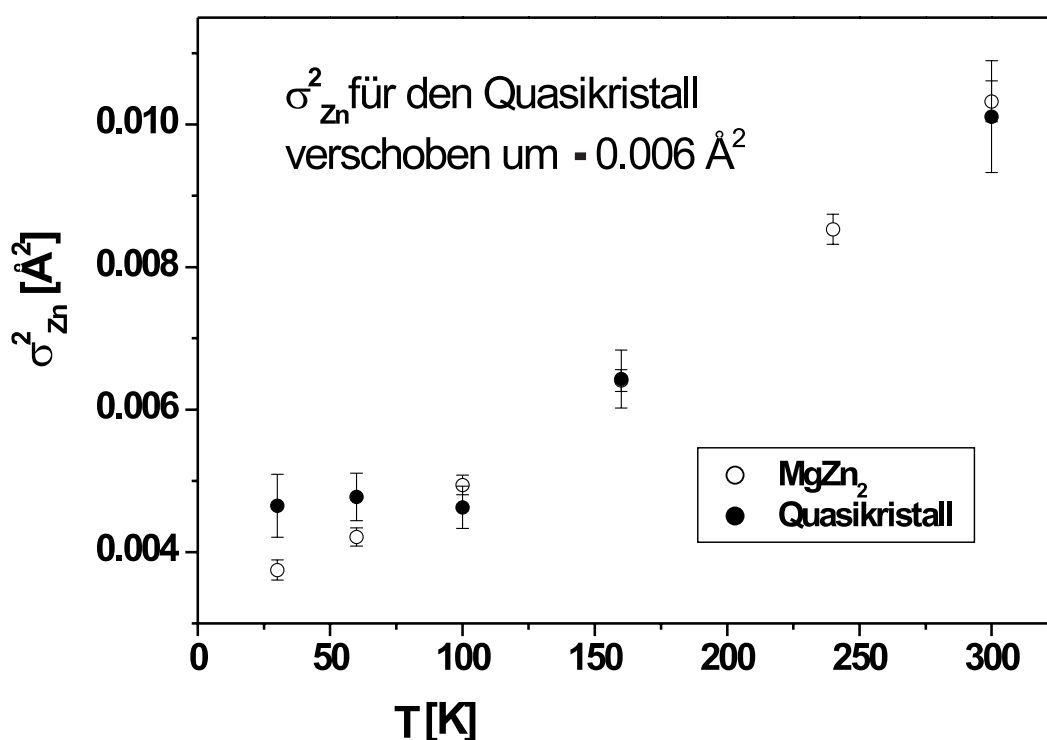
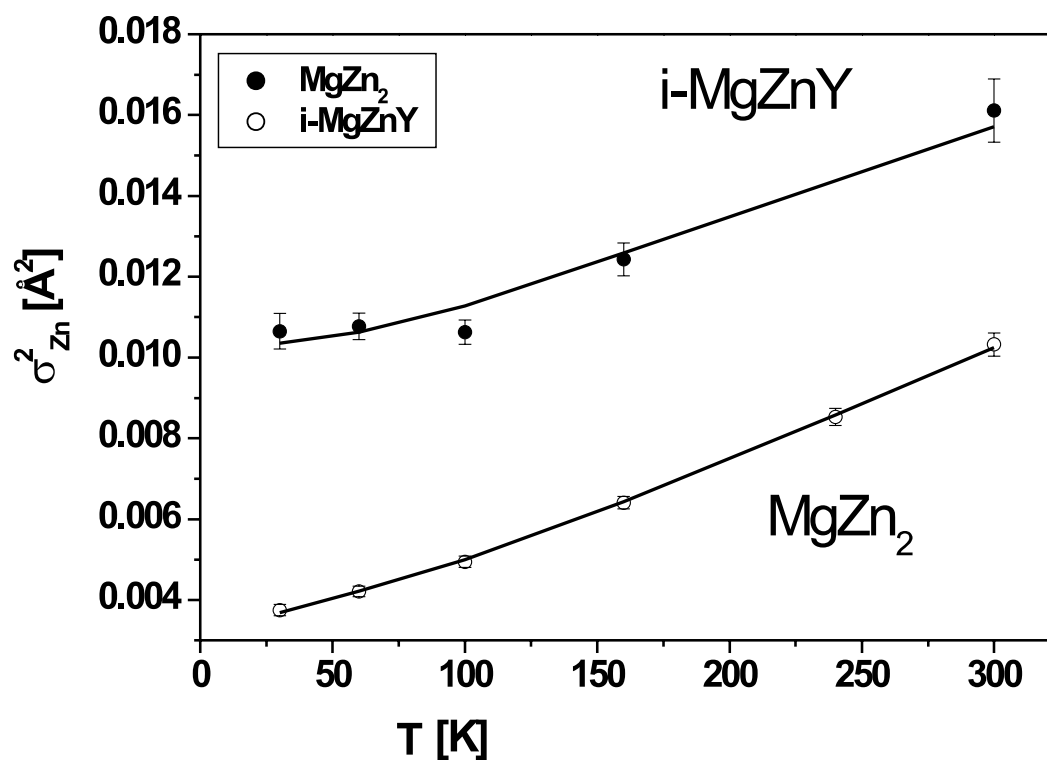


Abb. 6.20: Der obere Teil dieser Abbildung zeigt einen direkten Vergleich der für $MgZn_2$ und den Quasikristall ermittelten σ_{Zn}^2 Werte. Im unteren Teil ist die Kurve für den Quasikristall um 0.006\AA^2 nach unten verschoben, um zu zeigen, dass die Steigung der beiden Kurven nahezu identisch ist. Die eingezeichneten Linien dienen nur der Anschaulichkeit und stellen keinen theoretischen Verlauf dar. Nähere Hinweise siehe Text.

Neben den Übereinstimmungen des dynamischen Verhaltens der Zn-Zn bzw. Zn-Mg Bindungen in allen drei Proben gibt es noch weitere Hinweise für die Plausibilität der von uns vorgeschlagenen lokalen Zn-Umgebung. Dazu möchte ich zunächst einen Vergleich der Pseudo-Radialverteilung der Yttrium Umgebung zwischen h-MgZnY und i-MgZnY betrachten (siehe Abbildung 6.21).

Aufgrund der Ähnlichkeiten läßt sich vermuten, dass eine Auswertung auf Basis der h-MgZnY Daten möglich ist. Für den Vergleich sind die Messungen mit der niedrigsten Temperatur gewählt worden. Bei dieser Temperatur ist der Einfluß des dynamischen Anteils des Debye-Waller Faktors geringer und der k -Bereich für die Fouriertransformation in den r -Raum kann größer gewählt werden, als wenn eine Temperaturreihe von Messungen verglichen werden soll. Die Folge ist, dass in diesem Spektrum mehr Einzelheiten zu sehen sind als im Abschnitt über die Auswertung der hexagonalen Phase.

Die Abbildung besteht aus zwei Teilen. Im oberen Bereich der Abbildung ist der Betrag der Fouriertransformierten dargestellt, während im unteren Bereich der jeweilige Imaginärteil verglichen wird. Sowohl Betrag als auch Imaginärteil der Fouriertransformierten des EXAFS-Signals zeigen ein ähnliches Verhalten mit kleineren Unterschieden. Bei der Betrachtung der Beträge der Fouriertransformierten findet man für die quasikristalline Phase eine Verschiebung des ersten Maximums zu kleineren Abständen, während das zweite Maximum sich gegenüber der hexagonalen Phase zu größeren Abständen verschiebt. Gleichzeitig treten bei den Imaginäranteilen Phasenverschiebungen auf. Die Ähnlichkeiten zwischen den beiden Phasen in dieser Darstellung lassen ohne eine quantitative Auswertung weder eine positive noch eine negative Aussage über unser Modell zu.

Eine genauere Betrachtung des eigentlichen EXAFS-Signals $\chi(k)$, bzw. hier das mit k^3 gewichtete EXAFS-Signal $k^3\chi(k)$, jedoch läßt Rückschlüsse über Veränderungen in der Y-Umgebung in Relation zur h-MgZnY Phase zu. Abbildung 6.22 zeigt den Verlauf von $k^3\chi(k)$ sowohl für i-MgZnY (rote Kurve) als auch für h-MgZnY (blaue Kurve). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude des Quasikristalls zwischen 5 und $10k^{-1}$ gegenüber dem Signal der h-MgZnY Phase zugenommen hat, während im restlichen k -Bereich bezüglich der Amplitude keine auffälligen Abweichungen auftreten.

In der hexagonalen Phase befinden sich bei allen Zn-Gitterplätzen 1 bis 3 Y-Atome in der ersten Schale mit einem Abstand von etwa 3Å. Eine Ausnahme dabei sind die Zn-Gitterplätze 5 und 7, deren nähere Umgebung nur aus Mg und Zn Atomen gebildet wird (siehe Tabellen im Anhang). Das bedeutet, dass sich bei etwa 85% der Zn Atome in der h-MgZnY Phase ein oder mehrere Y-Atome in der nächsten Nachbarschaft befinden. Wenn nun aber das dominierende EXAFS-Signal an der Zn-Kante (laut unserem Ansatz) einer Zn-Umgebung entspricht, bei der sich kein Y in der ersten Schale befindet, so wird sich dies auch in dem EXAFS-Signal der Y-Kante bemerkbar machen müssen.

Die Position des Maximums des EXAFS-Signals hängt von dem Atomgewicht

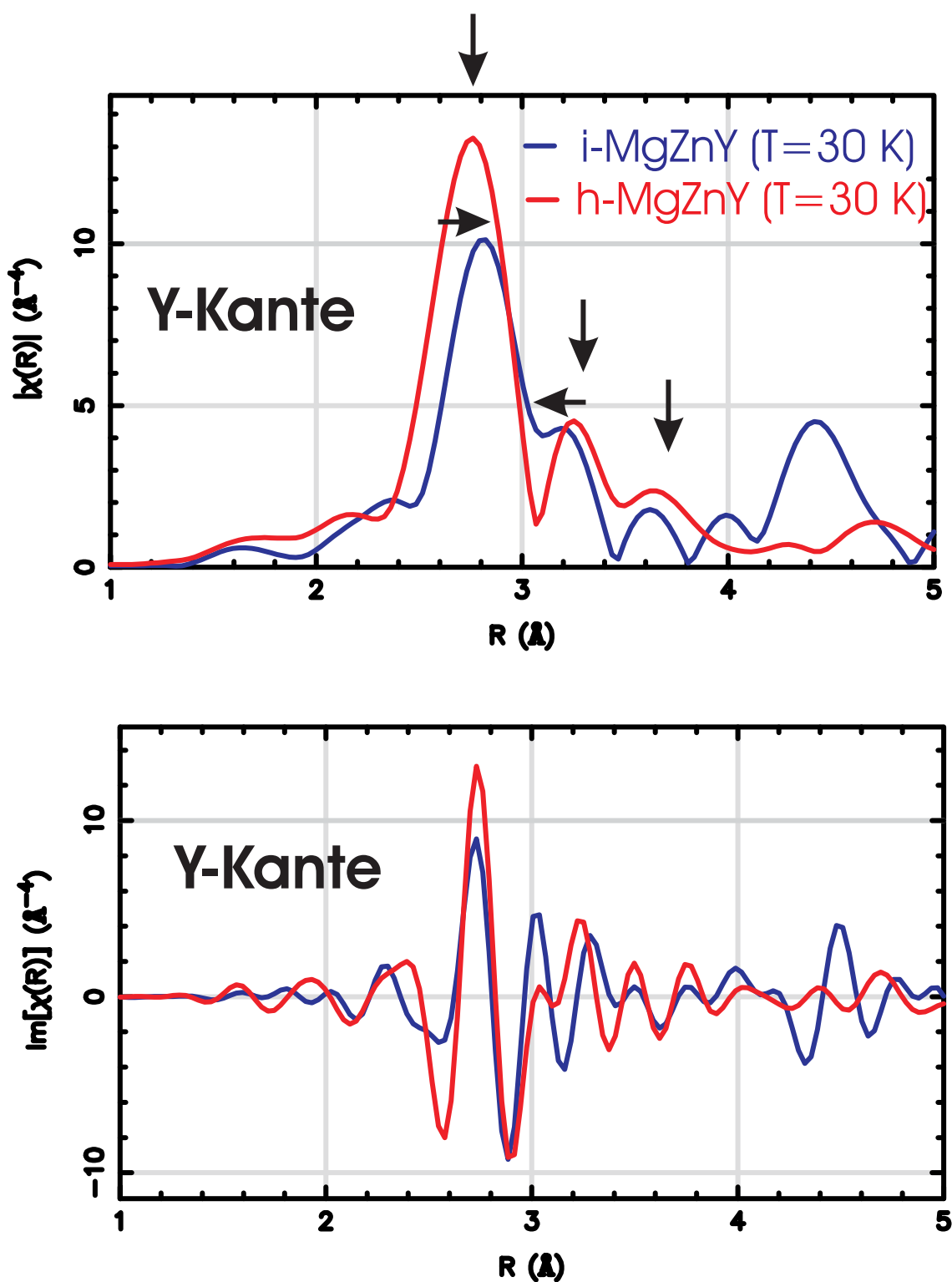


Abb. 6.21: Vergleich der lokalen Y-Umgebung in der hexagonalen Phase und im Quasikristall. Im oberen Teil der Darstellung ist der Betrag der Fouriertransformierten der Funktion $k^3\chi(k)$ gegen den Abstand r aufgetragen. Die Pfeile deuten die Unterschiede in den Kurven an. Der untere Teil der Abbildung zeigt die entsprechenden Imaginäranteile der Fouriertransformierten.

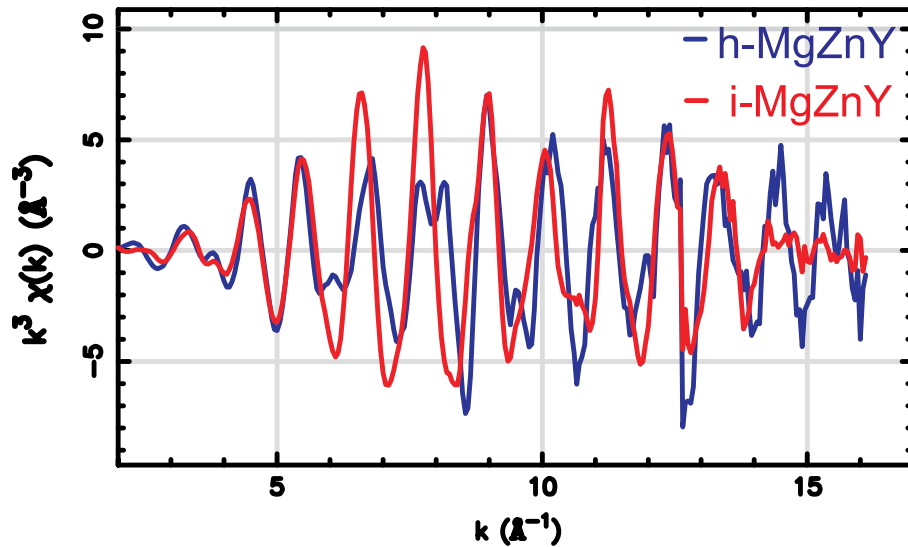


Abb. 6.22: Modellfreier Vergleich der EXAFS-Signale der *i*-MgZnY Phase (rote Kurve) und der *h*-MgZnY Phase (blaue Kurve). Die Amplitude des *i*-MgZnY Signals ist zwischen 5 und 10\AA^{-1} deutlich größer als bei der *h*-MgZnY Phase, während im restlichen k -Bereich die Amplituden vergleichbar sind.

der nächsten Nachbarn ab. Für leichte Atome (z.B. Mg) befindet es sich im Bereich kleiner k -Werte, während es sich für schwere Atome im Bereich größerer k -Werte befindet. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 6.23 zu sehen. Dort ist das nach FEFF berechnete EXAFS-Signal für Mg (rote Kurve) und für Zn (blaue Kurve) in einem Abstand von ca. 3.4\AA zum Y-Atom (Absorberatom). Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Funktionen bei unterschiedlichen k -Werten die maximale Amplitude erreichen. Der Vergleich dieser Gegenüberstellung mit den EXAFS-Signalen der *i*-MgZnY Phase und der *h*-MgZnY Phase macht deutlich, dass in der *i*-MgZnY Phase der Anteil der Mg Atome gegenüber der *h*-MgZnY Phase gestiegen ist. Auf diese Weise haben wir eine modellfreie Bestätigung der von uns vorgeschlagenen dominanten Zn-Umgebung im quasikristallinen *i*-MgZnY.

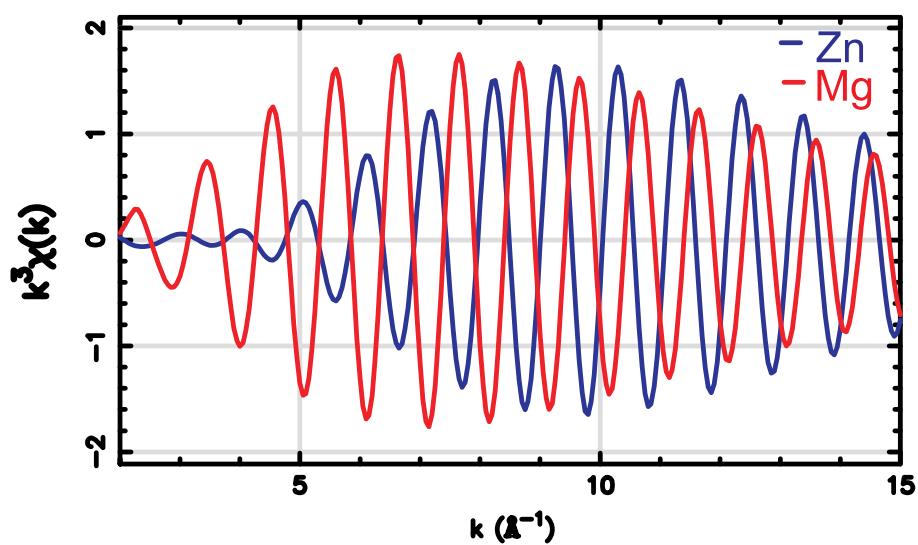


Abb. 6.23: Theoretischer Verlauf des EXAFS-Signals für einen Zn-Pfad und einen Mg Pfad. Die Kurven ergeben sich aus einer FEFF Rechnung für die Y-Kante der *h*-MgZnY Phase. Der Schwerpunkt der Oszillationen befindet sich für die Mg Atome bei kleineren k Werten als für Zn. Der Vergleich mit Abbildung 6.22 läßt darauf schließen, dass bei der *i*-MgZnY Phase gegenüber der hexagonalen Phase der relative Anteil der Mg Atome in der ersten Schale zugenommen hat.

Tab. 6.9: Auflistung der Einstein Temperaturen der jeweiligen Proben. Es wird sowohl die im Hochtemperatur Grenzfall (siehe Gleichung A.2.37) aus der Steigung ermittelte Einstein Temperatur angegeben, als auch die mit dem vollständigen Ausdruck bestimmte Einstein Temperatur. Die mit * gekennzeichneten Daten für h-MgZnY sind bei der Auswertung der EXAFS Daten ermittelt worden. Alle anderen Daten sind über die ermittelten σ^2 Werte bestimmt worden. Für die θ_E Werte aus dem Hochtemperaturverlauf, bei denen (?) als Fehler angegeben ist, sind nur 2 Datenpunkte berücksichtigt worden. Sofern nicht anders gekennzeichnet, handelt es sich um die Daten für die Zn-Kante.

nächster Nachbar	Probe	θ_E Hochtemperatur	θ_E gesamt
Mg	MgZn ₂	313(?)	263(9)
	h-MgZnY	259(2)	246*
	h-MgZnY (Y-Kante)	456(24)	371(2)
	i-MgZnY	316(?)	293(12)
Zn	MgZn ₂	237(?)	229(7)
	h-MgZnY	259(2)	246*
	h-MgZnY (Y-Kante)	227(3)	209(2)
	i-MgZnY	237(?)	229(7)

7. Zusammenfassung der EXAFS-Untersuchungen im MgZnY System

In diesem Teil der Arbeit wurde die lokale Struktur verschiedener Phasen im MgZnY-System untersucht. Dabei war das Hauptziel Informationen über die lokale Umgebung der Zn- und Y-Atome in der quasikristallinen Phase $i\text{-Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ zu gewinnen. Mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie wurden neben der quasikristallinen Phase auch verwandte kristalline Phasen untersucht. Dabei sind wir vom relativ einfachen binären MgZn_2 mit einer Einheitszelle von 12 Atomen über die ternäre hexagonale Phase $h\text{-MgZnY}$ mit 92 Atomen in der Einheitszelle zur quasikristallinen $i\text{-MgZnY}$ Phase übergegangen. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der kristallinen binären Phase MgZn_2 und der kristallinen ternären Phase $h\text{-Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$ dienen dabei als Grundlage der Auswertung der Quasikristall-Meßdaten.

Bislang existiert kein gesichertes Strukturmodell für die quasikristalline Phase im MgZnY-System. Es gibt allerdings Vorhersagen über die Struktur basierend auf Strukturuntersuchungen in verwandten binären Systemen [93]. Die hier vorgestellte Arbeit stellt nicht die erste EXAFS-Untersuchung eines Quasikristalls aus dem MgZnY-System dar. Charrier et al. [94] haben in der Anfangszeit der Kristallzüchtung in diesem System Messungen an $i\text{-Mg}_{42}\text{Zn}_{50}\text{Y}_8$ durchgeführt. Die Ergebnisse von Charrier et al. ließen sich von uns nicht reproduzieren, während unsere Meßergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit in unterschiedlichen Messungen am ESRF (Grenoble) an unterschiedlichen Proben reproduziert werden konnten. Unsere Proben sind von der Gruppe Aßmus (Frankfurt) hergestellt worden, die speziell bei der Kristallzüchtung im MgZn-RE System für große Fortschritte gesorgt hat [40] [6]. Die von Charrier angegebene Zusammensetzung liegt im Quasibinären Phasendiagramm für das Wachstum von $i\text{-MgZnY}$ (siehe 3.1) nahe einer nicht QC-Phase. Höchstwahrscheinlich existierten in den Proben von Charrier et al. Fremdphasen, die die Messung verfälscht haben. Es handelt sich somit bei der vorliegenden Arbeit um die erste EXAFS-Messung an einem MgZnY-Quasikristall hoher Qualität.

Wir können zeigen, dass die von uns untersuchten Proben aus dem MgZnY System eine große strukturelle Verwandtschaft zeigen. Schon vor der Auswertung der Daten läßt die Fouriertransformierte des EXAFS-Signals auf strukturelle Ähnlich-

keiten der Proben schließen. Die Pseudo-Radialverteilungen für alle drei Phasen zeigen bei der Messung an der Zn-Kante für die ersten Schalen eine große Ähnlichkeit und die Messungen an der Y-Kante zeigt ähnliche Übereinstimmungen. Eines der Ergebnisse dieser Arbeit ist also die qualitative Bestätigung der schon von anderen Autoren [49] postulierten Verwandtschaft zwischen der hexagonalen Phase und dem Quasikristall.

Das Hauptergebnis dieser Arbeit ist, dass wir deutliche Unterschiede bezüglich der Zusammensetzung der lokalen Zn Umgebungen zwischen der i-MgZnY Phase und der h-MgZnY Phase finden. Bei etwa 85% der Zn Umgebungen im h-MgZnY befinden sich 1 oder mehr Y-Atome in der ersten Schale. Nach unseren Ergebnissen wird das EXAFS-Signal in der i-MgZnY Phase (bis ca. 3 Å) aber von einer lokalen Umgebung der Zn-Atome dominiert, in der im Gegensatz zur h-MgZnY Phase kein Yttrium eingebaut ist. Unser Modell für die lokale Zn Umgebung basiert auf der Struktur der verwandten binären Phase (MgZn_2). Nach unserem Modell setzt sich die Umgebung der Zink Atome in i-MgZnY aus 6 Mg und 6 Zn Atomen zusammen. Die Anpassung des theoretischen Verlaufs auf der Grundlage unseres Modelles an die experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung. Eine modellfreie Betrachtung der EXAFS-Oszillationen an der Y-Kante zeigt gegenüber der h-MgZnY Phase eine Zunahme des Mg-Signals in der lokalen Y-Umgebung, was eine Bestätigung für die von uns vorgeschlagene Zn-Umgebung darstellt. Eine quantitative Auswertung der Daten an der Y-Kante für die i-MgZnY Phase ist bis jetzt nicht möglich gewesen, daher kann dieses Ergebnis im Rahmen der von uns vorgeschlagenen Zn Umgebung nicht weiter diskutiert werden.

Die in den bekannten Strukturen (MgZn_2 und h-MgZnY) bestimmten Debye-Waller Faktoren (eigentlich die mittleren relativen Auslenkungsquadrate σ^2), sind i.d.R. getrennt für Zn bzw Mg Nachbaratome bestimmt worden. Aus dem Temperaturverhalten von σ^2 ist über das Hochtemperaturverhalten die Einstein Temperatur θ_E bestimmt worden. Es zeigt sich, dass die Zn-Zn bzw. Y-Zn Bindungen der Übergang von kristallin zu quasikristallin zu keiner Änderung führt. Alle Proben liefern für diese Bindungen vergleichbare Werte für θ_E . Allerdings zeigen die Zn-Zn Bindungen ein erhöhtes Maß an statistischer Unordnung betreffend der Bindungslängen. Dies macht sich in einer Parallelverschiebung der $\sigma(T)$ Werte bemerkbar.

Grundsätzlich finden wir für die Zn-Mg bzw. Y-Mg Bindungen eine höheres θ_E , aber insbesondere die Y-Mg Bindungen in der h-MgZnY Phase zeigen eine ungewöhnlich hohe Abweichung. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Y-Mg Bindungen bei der Stabilisierung der h-MgZnY Phase und damit auch bei der i-MgZnY Phase eine bedeutende Rolle spielen können. Dies wird durch eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der h-MgZnY Phase von Krajci et al. [89] bestätigt. Die Autoren beschreiben h-MgZnY als eine Hume-Rothery stabilisierte Phase und postulieren für die Y-Plätze einen Übergang der s,p Elektronen in das d-Band und zusätzlich eine starke Mg-Zn s,p Y-d Hybridisierung. Diese

Hybridisierung führt zu einer Verstärkung des Pseudogaps an der Fermi-Energie und somit zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Phase.

Die aus den Daten der Zn-Kante bestimmten Debye-Waller Faktoren für Mg und Zn liegen bei 316 K bzw. 237 K. Eine Mittelung liefert ein θ_E von 275K. Mit $\theta_E = 3/4 \cdot \theta_D$ ist $\theta_D = 368K$, was sehr nahe an Literaturwerten von ca. 350K ist, die über die spezifische Wärme bestimmt worden sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass wir ein Strukturmodell für i-MgZnY vorgestellt haben, das sowohl von der Anpassung an die experimentellen Daten her, als auch durch die daraus ermittelten Debye-Waller Faktoren physikalisch sinnvoll erscheint.

Teil IV

Phononenzustandsdichten in Quasikristallen

IV.1 Einleitung

Seit der Zeit der Entdeckung der Quasikristalle sind die Stabilisierungsmechanismen der quasikristallinen Phasen das Thema kontroverser Diskussionen. Einige Modelle beruhen auf einer elektronischen Stabilisierung nach Hume-Rothery, bei anderen Modellen wird eine Stabilisierung über die strukturelle Entropie vorgeschlagen (siehe Kapitel 2.8).

Bei $i\text{-MgZnY}$ deuteten die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der für Quasikristalle ungewöhnlich niedrige spezifische Widerstand, darauf hin, dass die Hume-Rothery Stabilisierung zumindest nicht die Hauptrolle bei der Stabilisierung dieser Phase spielt. Die hohe strukturelle Qualität stellt andererseits einen Widerspruch zu den auf struktureller Unordnung basierenden Modellen dar.

Neuere Überlegungen bei thermodynamischen Betrachtungen der Phasenstabilität in Legierungen berücksichtigen auch den Anteil der Gitteranregungen [95]. Wie aber sieht der Anteil der elementaren Gitteranregungen in Quasikristallen (Phononen und Phasonen) an der Stabilisierung aus?

bzw.

Welche Informationen können über die Gitteranregungen gewonnen werden?

Viele theoretische Modelle für QC zeigen in der Phononenzustandsdichte eine Vielzahl von scharfen Maxima. Im Bereich kleiner Energien allerdings wird eine ω^2 bzw. E^2 Abhängigkeit vorhergesagt [8, 96, 97], vergleichbar mit üblichen kristallinen Systemen.

Inkohärenter inelastische Neutronenstreuung liefert oft eine strukturlose, verschmiert wirkende, verallgemeinerten Zustandsdichte $G(E)$. Die Hauptprobleme in der Analyse der verallgemeinerten Zustandsdichte bestehen in der Berücksichtigung der Gewichtung nach den Neutronenwirkungsquerschnitten und der Multiphonon-Anteile. Dadurch können die Abschätzungen anderer physikalischer Eigenschaften, die über die Phononenzustandsdichte hergeleitet werden (z.B. die spezifische Wärme), beeinträchtigt werden.

Untersuchungen der thermischer Eigenschaften (z.B. spezifische Wärme oder thermische Leitfähigkeit) verschiedener Quasikristalle können in den Referenzen [91, 98, 99, 100] gefunden werden. So ist beispielsweise für $i\text{-AlPdMn}$ von Chernikov et al. der für viele Legierungen gültige Ansatz $c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$ verwendet worden um den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zu erklären. Der lineare Term ist dabei auf die Leitungselektronen zurückzuführen, während der T^3 und der T^5 für den Gitteranteil an der spezifischen Wärme stehen. Wälti et al. [101] benutzen den gleichen Ansatz. Zusätzlich werden von Wälti et al. verschiedene physikalische Eigenschaften verglichen, die Informationen über den debye-artigen Bereich der Phononenzustandsdichte liefern. Es werden der T^3 -Term mit dem aus der Schallgeschwindigkeit vorhergesagten Term und mit dem aus der gemessenen neutronen-gewichteten Zustandsdichte bestimmten Term verglichen. Probleme mit der Datenauswertung der Neutronenstreudaten können einen Teil der Unstimmigkeiten erklären. Aber auch der aus der Schallgeschwin-

digkeit bestimmte T^3 Term zeigt Abweichungen von der gemessenen spezifischen Wärme. Der, gegenüber der gemessenen spezifischen Wärme, kleinere Koeffizient für den T^3 -Term wird mit der Existenz niederenergetischer nicht-akustischer Schwingungen erklärt. Im Gegensatz dazu finden Lasjaunias et al. [99] für die spezifische Wärme in i-AlCuFe bei tiefe Temperaturen einen Gitteranteil mit $c_V \sim T^{3.55}$.

Solche Abweichungen vom erwarteten Debye Verhalten bis zu niedrigen Temperaturen könnten auf die Existenz tiefliegender nicht-akustischer Schwingungszustände hinweisen, die zusätzlich zu den longitudinalen und transversalen akustischen Schwingungszuständen existieren. Die Beteiligung der verschiedenen Komponenten der Quasikristalle an diesen lokalisierten Zuständen sind dabei wichtige Informationen. Aus diesem Grund sind von Brand et al. [102] und [103] die Phononenzustandsdichten von i-AlCuFe, d-AlNiCo und später i-MgZnY und dem dekadagonalen System d-AlNiFe mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung und INRS-Messungen untersucht worden. Im Rahmen dieser Untersuchung war ich an den Messungen an i-MgZnY und d-AlNiFe beteiligt. In dem folgenden Teil meiner Dissertation werde ich die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorstellen.

IV.2 Gitterschwingungen und thermodynamische Eigenschaften

Bevor ich mit unseren Untersuchungen der Phononenzustandsdichte in i-MgZnY und d-AlNiFe fortfahre, müssen zunächst noch einige Beziehungen zwischen thermodynamischen Größen und der Phononenzustandsdichte angegeben werden. Im Rahmen der Diskussionen wird oft der Vergleich mit Ergebnissen, wie spezifische Wärme oder Schallgeschwindigkeit, aus anderen Untersuchungen gezogen. Die Grundlage für die Berechnung dieser Größen aus der Phononzustandsdichte wird hier kurz angerissen [104]:

Die innere Energie pro Atom als Funktion der Zustandsdichte $g(E)$ lautet:

$$U = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} E \cdot g(E) \cdot \left(\frac{\exp(\beta E) + 1}{\exp(\beta E) - 1} \right) \cdot dE \quad (\text{IV.2.1})$$

In dieser Gleichung ist $\beta = 1/k_B T$, mit k_B als Boltzmannkonstante und T als Temperatur. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte kann aus der inneren Energie der Gitteranteil der spezifischen Wärme pro Atom bei konstantem Volumen auf folgende Weise berechnet werden:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3k_B \int_0^{\infty} g(E) \left(\frac{\beta E}{\exp(\beta E) - 1} \right)^2 \exp(\beta E) dE. \quad (\text{IV.2.2})$$

Für die mittlere quadratische Auslenkung gilt der Ausdruck:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^{\infty} \frac{g(E)}{E} \left(\frac{\exp(\beta E) + 1}{\exp(\beta E) - 1} \right) dE. \quad (\text{IV.2.3})$$

Man beachte, dass in der Gleichung die atomare Masse M enthalten ist. Aus diesem Grund sollte für jedes Element der untersuchten Probe die partielle Phononenzustandsdichte bei der Berechnung des Debye-Waller Faktors verwendet werden.

8. Phononenzustandsdichten in i-MgZnY

Ziel der Untersuchung des MgZnY-Systems war die Bestimmung der Phononenzustandsdichte unter Verwendung verschiedener Meßmethoden. Einerseits um die Gegenüberstellung der jeweils ermittelten Phononenzustandsdichten zu ermöglichen, andererseits um generell Informationen über die Dynamik in diesem Proben-system zu erlangen. Im Rahmen dieser Untersuchung ist sowohl mit inelastischer Neutronenstreuung als auch mit inelastischer γ Streuung gearbeitet worden. Die Unterschiede in den Wirkungsquerschnitten für Neutronen und γ -Strahlung für die existierenden Isotope (siehe Tabelle 8.1) würden vielleicht ausreichen um eine Bestimmung der partiellen atomaren Zustandsdichte durch Isotopensubstitution zu erlauben, aber aufgrund der hohen Kosten für solche Isotope ist eine solche Untersuchung nicht möglich. Die angegebenen Isotope besitzen den größten Unterschied zu den natürlichen Isotopen, ohne dass die Verfügbarkeit der Isotope berücksichtigt ist. Es kann daher nur die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte $G(E)$, gewichtet nach den Wirkungsquerschnitten für Neutronen bzw. für γ -Strahlung, bestimmt werden.

Tab. 8.1: Wirkungsquerschnitte für inelastische γ -Streuung und für thermische Neutronen (nach der Zusammensetzung von i-MgZnY gewichtet [105, 106]).

Element	σ_{inel}^{γ} (14.4 keV)	$\sigma_{neutron}$ [barn]
Mg	0.03895 cm^2/g	1.113
^{25}Mg		0.579
Zn	0.0566 cm^2/g	2.479
^{67}Zn		4.476
Y	0.0083551 cm^2/g	0.77

8.1 Nach γ -Streuquerschnitten gewichtete Phononenzustandsdichte durch Inelastische γ -Streuung

Die Messungen der nach γ -Streuquerschnitten gewichteten Phononenzustandsdichte, sind am ESRF an der Beamline ID22N durchgeführt worden. Die Experimente werden im sogenannten 16 Bunch Modus durchgeführt. In diesem Modus treten die Strahlungspulse mit Dauer von 100 ps in einem zeitlichen Abstand von 176 ns auf. Die Pulsdauer ist im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten ^{57}Fe -Zustandes kurz und ermöglicht so die in Kapitel 4.2 beschriebene Vorgehensweise. Die Bandbreite des Vormonochromators lag zum Zeitpunkt der Messung bei etwa 2.8eV und bestand aus einem wassergekühlten Si(111) Monochromator. Die Auflösung des hochauflösenden Monochromator lag bei etwa 6meV. Der Photonenfluß auf der Probe liegt in Grenoble an in der Größenordnung von $7 \cdot 10^8 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$ und die Strahlgröße liegt bei $1.5 \times 0.4 \text{ mm}^2$. Der bei der Messung verwendete Versuchsaufbau ist in Kapitel 4.2.2 bzw. 4.3 beschrieben worden. Die Probe ist in Pulverform untersucht worden, dazu wurde das polykristalline Material kurz vor Beginn der Messung mit einem Mörser zu einem feinen Pulver zermahlen. Während der Messung wurden eine Reihe von Teilspektren aufgenommen, die anschließend zu dem resultierenden Spektrum aufsummiert wurden (siehe Abb.8.1). Da im Gegensatz zu INRS bis heute kein Auswertungsprogramm für diese Spektren existiert, wurde die Datenanalyse nach mündlichen Angaben von A. Chumakov durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.3).

Nach der Normierung der experimentellen Spektrums auf Eins, wird der elastische Peak mit Hilfe der Instrumentenfunktion entfernt. Anschließend wird das Spektrum in diesem Bereich mit einem Polynom angenähert, wodurch die beim Abzug entstehenden Datenschwankungen geglättet werden. Über die Gleichung 4.24 wird dann die Phononenzustandsdichte (bis auf einen unbekanntem Faktor) bestimmt. Eine Normierung der Fläche unter der Kurve bis zu einer oberen Grenze, bei der nicht zu starke Schwankungen auftreten (in diesem Fall bis etwa 52meV), liefert $g(E)$. Die Phononenzustandsdichte in Abb. 8.2 zeigt keine scharfen Maxima, sondern einen breiten fast konturlosen Verlauf über eine Breite von ca. 25 meV bei einer Energie von etwa 20-25 meV. Bei 28-30 meV ist in dieser breiten Struktur die Andeutung einer Schulter zu sehen. Zusätzlich kann für eine Energie von etwa 45 meV eine weitere, allerdings wesentlich niedrigere, breite Schulter ausgemacht werden. Die Statistik des Spektrums ist leider so, dass insbesondere im höherenergetischen Teil der VDOS die Streuung zu groß ist, um genauere Aussagen über diesen Energiebereich zu machen.

In der Auftragung von $g(E)/E^2$ gegen E (Abb. 8.3 sieht man in dem Bereich, aus dem die Instrumentenfunktion abgezogen wurde (0-6 meV), eine Gerade mit negativer Steigung. Dies ist eine Folge der Datenreduktion und zeigt keine Informationen über die Phononenzustandsdichte. Oberhalb dieses Bereichs befindet sich bei etwa 12-14 meV ein Peak. Bei einer debye-artigen Zustandsdichte gilt

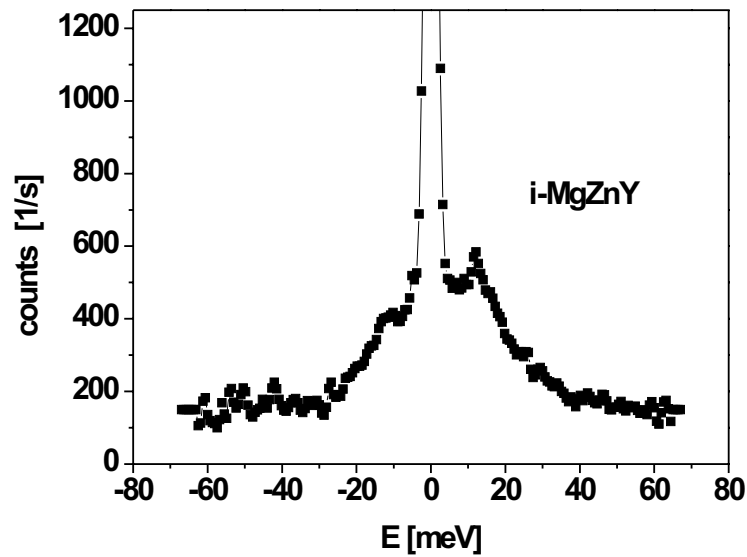


Abb. 8.1: Experimentelles Spektrum aus einer I_γ -Messung von *i*-MgZnY vor der Datenbearbeitung.

$g(E) \propto E^2$. In dieser Auftragung sollte die Zustandsdichte eines Quasikristalls nach [8, 96, 97] (s.o.) für kleine Energien einen konstanten Verlauf besitzen. Dieses Maximum zeigt, bezogen auf die quadratische Debye-Zustandsdichte, die Existenz von zusätzlichen Schwingungszuständen an. Ähnliches Verhalten der Phononenzustandsdichte wird ebenfalls in amorphen Materialien gefunden. In der Literatur werden diese Erhöhungen der Phononenzustandsdichte gegenüber dem Debye-Modell häufig als Boson-Peak bezeichnet (mehr dazu in der Diskussion).

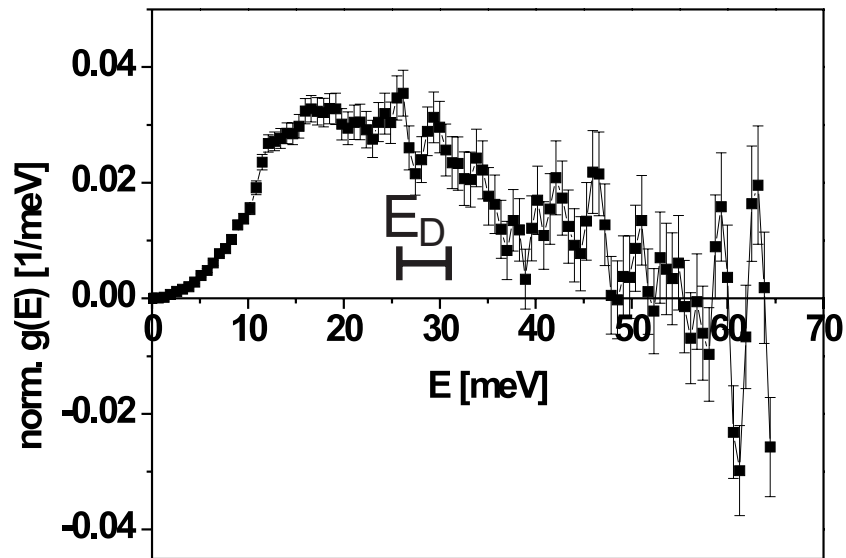


Abb. 8.2: Phononenzustandsdichte von i-MgZnY unter Angabe der Fehlerbal-
ken. Die Normierung auf Eins wird in den Grenzen von 0 bis 52 meV
durchgeführt. Oberhalb dieses Wertes ist die Streuung der Messpunte
zu groß, um berücksichtigt zu werden.

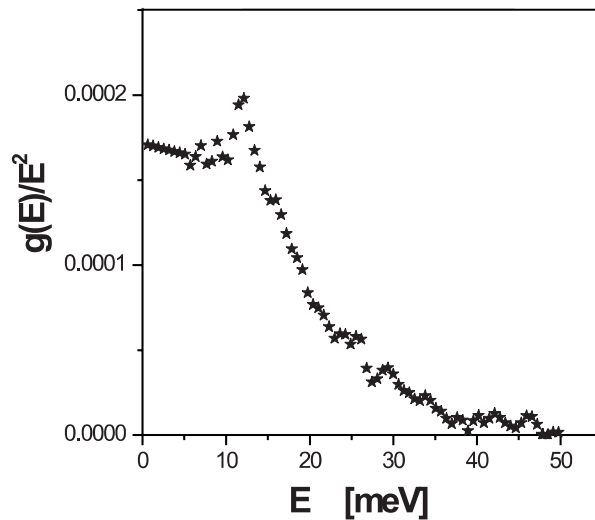


Abb. 8.3: Auftragung von $g(E)/E^2$ gegen E . Deutlich erkennbar die in der Li-
teratur als Boson-Peak bezeichnete Erhöhung der Zustandsdichte ge-
genüber dem Debye-Modell bei etwa 12 meV.

8.2 Neutronen gewichtete Phononenzustandsdichte aus INS-Messungen

Wir haben i-MgZnY mit Hilfe inkohärenter inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die Messungen sind in Grenoble am Institut Laue Langevin am Instrument IN6 durchgeführt worden. IN6 ist ein zeit-fokussierendes Time of Flight Spektrometer. Im Gegensatz zu dem im Kapitel 5.3 beschriebenen Aufbau eines Time of Flight Instruments besitzt dieses Instrument einen Aufbau, der eine Erhöhung der Intensität um den Faktor 3 ermöglicht. Ein System von 3 Graphit-Monochromatoren in Kombination mit einem Berylliumfilter (um Reflektionen 2. Ordnung des Graphits zu unterdrücken) bündeln die Neutronen auf die Probe. Dieser Intensitätsgewinn erfolgt allerdings auf Kosten der Energieauflösung, da die gebeugten Neutronen mit zunehmenden Braggwinkel eine geringere Energie besitzen. Um diesen Nachteil auszugleichen, wird der Neutronenstrahl durch einen Fermichopper (s.u.) in einzelne Pulse zerhackt. Die Rotation des Fermi-Choppers ist dabei so gewählt, dass die Neutronen mit der langsamsten Geschwindigkeit zuerst durchgelassen werden. Auf diese Weise wird erreicht, dass die sowohl die langsamen als auch die schnellen Neutronen zur gleichen Zeit bei der Probe eintreffen (daher die Bezeichnung time-focussing).

Ein Fermi-Chopper dient dazu Pulse von langsamen Neutronen zu erzeugen, die bei Time-of-Flight Experimenten benutzt werden. Er besteht im Prinzip aus einem rotierenden Rad mit einem oder mehr Löchern. Dadurch wird der Neutronenstrahl periodisch unterbrochen und ein gepulster Neutronenstrahl produziert (Der erste Fermi-Chopper hatte die Form eines Zylinders und bestand aus einer alternierenden Schicht von Aluminium und Cadmium).

8.2.1 Experimentelle Durchführung und Auswertung

Die Zusammensetzung der für das Experiment verwendeten Probe ist durch R. Sterzel (Gruppe Aßmus, Universität Frankfurt) mit $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ angegeben worden. Die Wellenlänge der Neutronen lag bei 4.12 \AA , was einer Energie von 4.819 meV entspricht. Der maximale Impulsübertrag bei dieser Wellenlänge beträgt bei IN6 2.6 \AA^{-1} und der maximale Energiegewinn liegt hier 200 meV .

Bei der Datenaufbereitung werden zunächst die Spektren über alle gemessenen Winkel aufsummiert. Zusätzlich zur Messung der Probe werden unter gleichen Bedingungen Spektren mit dem leeren Probenhalter und mit Vanadium aufgenommen. Nach der Standardkalibrierung durch die Vanadium-Messung, wird der absolute differentielle Wirkungsquerschnitt ermittelt, indem die Anteile des leeren Probenhalters abgezogen werden. Anschließend wird die Flanke des elastischen Peaks entfernt, bevor die Auswertung der gemessenen Spektren mit FITDEN5 [108] erfolgt. Dieses Programm beruht im wesentlichen auf der in Kapitel 5.2 beschriebenen Theorie, wobei die Ermittlung des Anteils der Mehrfachstreuung durch das folgende Verfahren erfolgt:

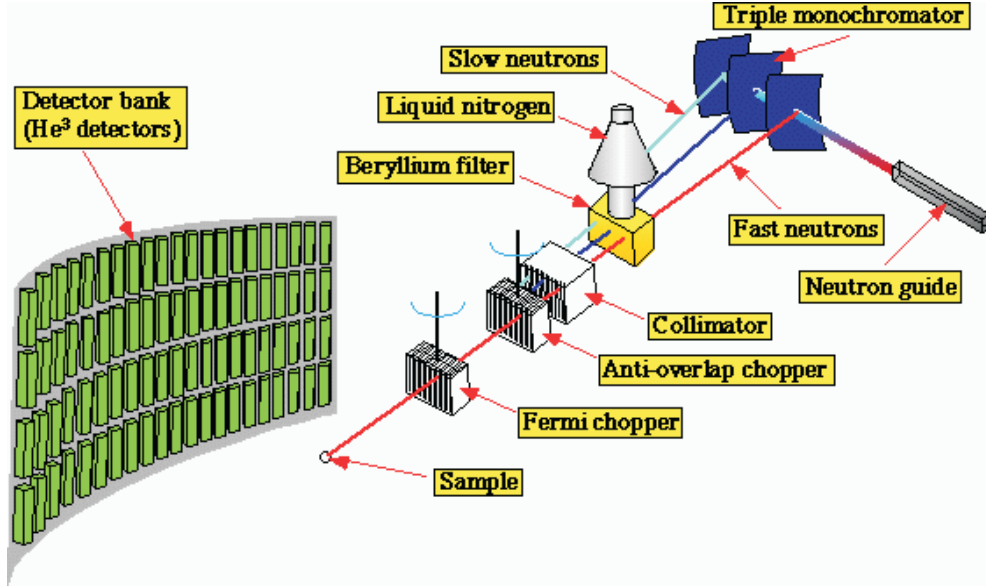


Abb. 8.4: Schematischer Aufbau des zeitfokussierenden Time of Flight Instruments IN6 am Institut Laue Langevin, Grenoble [107].

Die Einführung verallgemeinerter Variablen

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T}, \quad \beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (8.2.1)$$

erlaubt es die symmetrisierte Streufunktion aus Kapitel 5.2 umzuschreiben:

$$\tilde{S}_{\pm 1}(\alpha, \beta) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \frac{\alpha}{2\beta \sinh(\beta/2)} \cdot g(\omega) \quad (8.2.2)$$

Man definiert dann eine verallgemeinerte Zustandsdichte $P(\alpha, \beta)$:

$$P(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh(\beta/2) \frac{\tilde{S}_{\pm 1}(\alpha, \beta)}{\alpha} = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) g(\omega) \quad (8.2.3)$$

Durch Extrapolation von Q auf Null erhält man die Zustandsdichte [109].

$$g(\omega) = 2\beta \sinh(\beta/2) \cdot \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{\tilde{S}_{\pm 1}(\alpha, \beta)}{\alpha} \right] \quad (8.2.4)$$

Zusätzlich müssen die Anteile der Vielfachstreuung (Multiphonon-Anteile), die für $Q \rightarrow 0$ nicht auf Null gehen, berücksichtigt werden. FITDEN5 erlaubt die

Definition von bis zu 5 verschiedenen Schwingungszuständen, die u.a. durch Parameter wie Frequenz und Masse charakterisiert werden [110]. Unter Verwendung der berechneten Zustandsdichte werden der Debye-Waller-Faktor und die Multiphonon-Anteile abgeschätzt. Die Startparameter werden dabei variiert, bis eine Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten gefunden wird. Nach Abzug der Multiphonon-Anteile ergibt sich dann die Zustandsdichte $g(E)$.

Für die untersuchte Probe sind 4 verschiedene Schwingungsmoden angenommen worden. Zunächst nur Y bei 12meV , danach eine gemeinsame Schwingung aller Elemente in der Probe, also Mg und Zn und Y, bei etwa 20meV , eine Kombination von Mg und Zn bei etwa 32meV und eine reine Mg Schwingungsmoden bei ca. 50meV . Die so ermittelte neutronen-gewichtete Phononenzustandsdichte ist in Abbildung 8.5 zu sehen. Sie zeigt ein starkes, schwach strukturiertes, etwa 25meV breites Maximum bei ca. 27meV . Innerhalb dieses Bandes sind drei Schultern angedeutet, bei 12meV , ca. 18meV und bei 31meV . Im Bereich von 50meV findet sich ein weiteres, allerdings schwaches und konturloses Band mit einer geschätzten Breite von 20meV .

Die Auftragung von $g(E)/E^2$ zeigt deutlich ein Abweichen der Zustandsdichte vom Debye-Verhalten. Ebenso wie bei der Messung durch inelastische γ -Streuung, ist für niedrige Energien eine Erhöhung der Zustandsdichte gegenüber dem theoretisch für Quasikristalle vorhergesagten quadratischen Debye-Verlauf zu erkennen (Boson-Peak). Gegenüber der $I\gamma S$ -Messung kann eine Verschiebung des Boson-Peaks von einigen meV auf etwa 9meV festgestellt werden. Aufgrund der besseren Statistik kann zusätzlich noch eine Schulter im Boson-Peak bei etwa $15\text{--}20\text{meV}$ ausgemacht werden. Diese Schulter entspricht in dieser Auftragung dem Maximum in der $g(E)$ -Darstellung.

8.3 Vergleich der Ergebnissen für INS und Inelastische γ -Streuung mit Literaturdaten

Der Vergleich der neutronen-gewichteten Phononenzustandsdichte mit der γ -gewichteten zeigt innerhalb der Meßgenauigkeiten keine signifikanten Unterschiede. Lage und Breite der Maxima, sowie der grundsätzliche Verlauf von $G(E)$ stimmen annähernd überein (siehe Abbildung 8.7).

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus unseren Messungen mit Literaturdaten ist in direkter Form nicht möglich. Allerdings sind einige physikalische Größen, wie spezifische Wärme oder Schallgeschwindigkeit, aus der Zustandsdichte herleitbar. Durch Umrechnung der Zustandsdichte in den gitterspezifischen Anteil der spezifischen Wärme nach Gleichung IV.2.2 können Vergleiche mit Literaturdaten gezogen werden.

Erste Messungen der spezifischen Wärme, bis zu einer unteren Grenze von 2K , sind 1995 von Hattori et al. [98] vorgestellt worden. Die von Hattori et al.

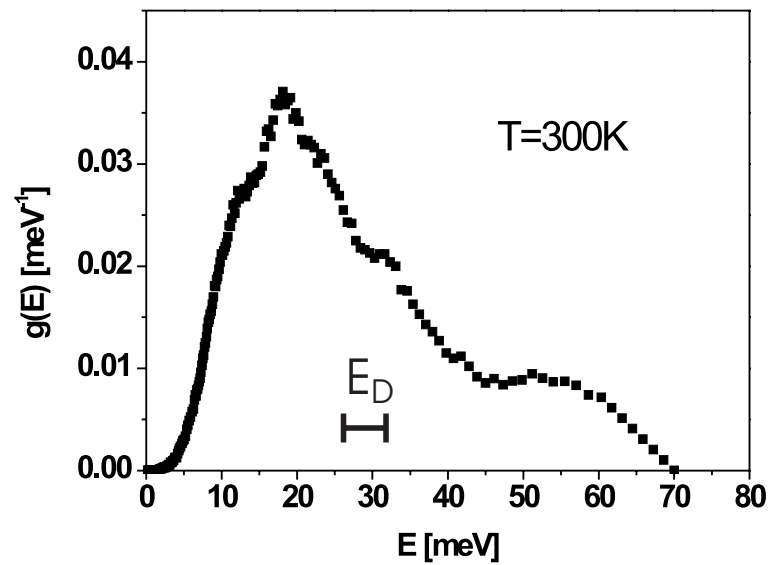


Abb. 8.5: Die Neutronen gewichtete Phononzustandsdichte für die quasikristalline MgZnY-Probe. Ein starkes schwach strukturiertes Band bei etwa 27 meV, sowie ein wesentlich schwächeres konturloses Band bei 50 meV lassen sich ausmachen. Die aus den Daten für $I\gamma S$ und INS ermittelte Debye Energie $E_D = k_B\theta_D$ liegt deutlich oberhalb der charakteristischen Frequenz der Zustandsdichte.

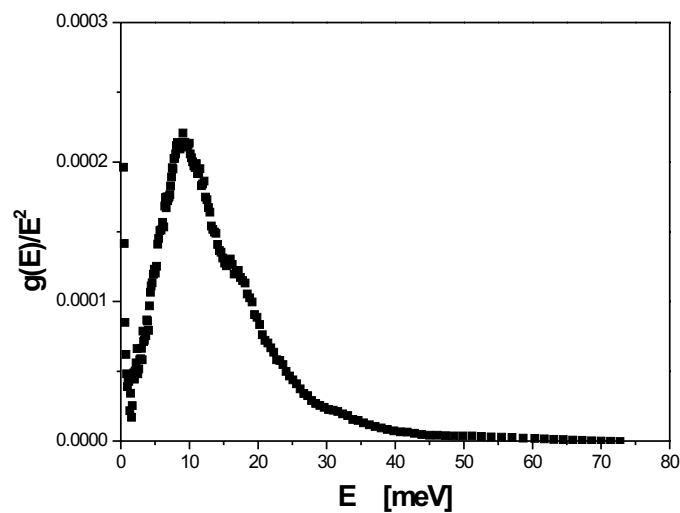


Abb. 8.6: Auftragung der Neutronen gewichteten Phononenzustandsdichte geteilt durch E^2 gegen E . Der deutlich zu erkennende Boson-Peak zeigt, dass die Phononenzustandsdichte auch bei der INS-Messung kein debye-artiges Verhalten zeigt. Im Gegensatz zu dem Ergebnis aus der $I\gamma S$ -Messung lassen sich mehr Einzelheiten ausmachen. Die schwach ausgeprägte Schulter bei 15-20 meV entspricht dem Maximum aus Abb. 8.5.

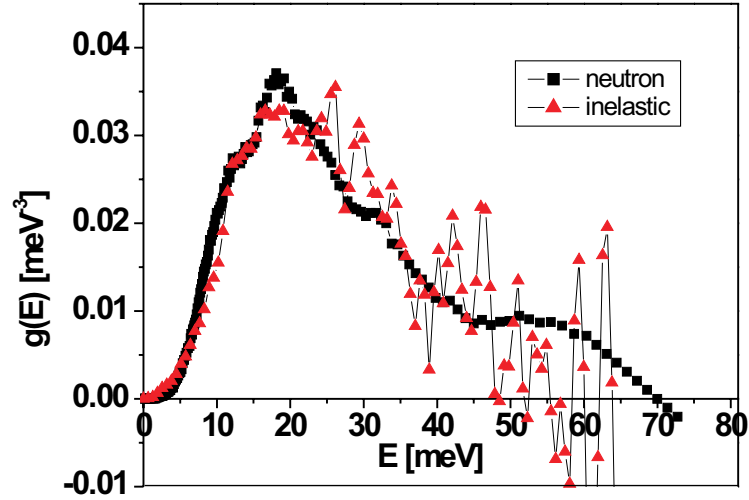


Abb. 8.7: Vergleich der neutronengewichteten Phononenzustandsdichte aus INS-Messungen mit der nach γ -Wirkungsquerschnitten gewichteten Zustandsdichte aus inelastischer γ -Streuung. Die grundsätzliche Übereinstimmung der beiden Kurven ist deutlich zu erkennen.

untersuchte Probe besitzt eine angegebene Zusammensetzung von $\text{Mg}_{42}\text{Zn}_{50}\text{Y}_8$. Der Verlauf der spezifischen Wärme für tiefe Temperaturen wird mit dem Ansatz $c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$ beschrieben. Der elektronische Anteil der spezifischen Wärme γ wird mit $\gamma = 0.63 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ angegeben. Die Gitteranteile der spezifischen Wärme β und δ , wobei δ eine Abweichung vom Debye-Modell darstellt, liegen bei $5.59 \cdot 10^{-2} \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ bzw. $2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-6}$. Aus diesen Werten wird von Hattori et al. zusätzlich noch die Debye-Temperatur mit dem Ausdruck

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 R}{5\beta} \right)^{1/3}. \quad (8.3.5)$$

auf $\theta_D = 325 \text{ K}$ abgeschätzt. R ist dabei die ideale Gaskonstante und β der schon beschriebene Koeffizient der spezifischen Wärme.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Hattori et al. mit den aus INS und $I\gamma$ S berechneten spezifischen Wärmeverläufen ist u.a. in Abbildung 8.10 bzw. Abbildung 8.9 dargestellt. Für den Vergleich ist die spezifische Wärme $c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$ mit den von Hattori et al. bestimmten Koeffizienten verwendet worden.

Ebenfalls in den Abbildungen 8.10 und 8.9 aufgetragen ist die experimentelle spezifische Wärme nach Chernikov et al. [91]. Die Verbesserung der Probenqualität,

beruhend auf der Arbeit der Frankfurter Gruppe um W. Aßmus [40, 42, 6], führt zu einem erneuten Interesse an den thermischen Eigenschaften von i-MgZnY. Anstelle einer polykristallinen Probe, wie bei Hattori et al., wird die Untersuchung mit einem Einkristall durchgeführt. In diesem Fall wird für den Verlauf der spezifischen Wärme zwischen $1.5K$ und $300K$ eine Beschreibung nach dem Debye-Modell gewählt, also $c_V = \gamma T + \beta T^3$. Der lineare elektronische Anteil ist mit $\gamma = 0.623 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ identisch mit dem von Hattori et al. bestimmten Wert. Der Koeffizient β ergibt sich nach Chernikov et al. zu $\beta = 46 \text{ } \mu\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$.

Unsere experimentellen Phononenzustandsdichten wurden auf der Basis der Gleichung IV.2.2 umgerechnet. Dazu ist eine von R.A. Brand geschriebene Routine (MOMENTS [111]) verwendet worden. Da bei dieser Rechnung die gesamte Zustandsdichte in betracht gezogen wird, fällt der fehlerhafte Bereich von 0 bis 6 meV in der Zustandsdichte aus der I γ S Messung nicht so stark ins Gewicht. Die sich aus dieser Rechnung ergebenden Verläufe der spezifischen Wärme sind zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen von Hattori et al. und Chernikov et al. als "inelastic" und "neutron" in den Abbildungen 8.10 und 8.9 dargestellt. Die experimentell bestimmten spezifischen Wärmeverläufe beinhalten natürlich den linearen elektronischen Anteil, während die aus anderen physikalischen Eigenschaften berechneten Verläufe nur den Gitteranteil der spezifischen Wärme widerspiegeln können. Abbildung 8.9 zeigt daher zunächst die Gegenüberstellung der tatsächlich gemessenen spezifischen Wärme mit den jeweiligen Gitteranteilen, während in Abbildung 8.10 die experimentellen spezifischen Wärmen ("hattori" und "chernikov") um den linearen Anteil γT verringert worden sind. Abbildung 8.10 ist zweigeteilt. Die obere Hälfte zeigt eine Übersicht bis zu einer Temperatur von etwa $70K$. In der unteren Hälfte stellt eine Vergrößerung des im oberen Teil eingezeichneten Kastens dar, dadurch sind die Unterschiede der verschiedenen Daten deutlicher zu erkennen.

Neben der Berechnung der spezifischen Wärme aus der Zustandsdichte kann der Gitteranteil der spezifischen Wärme auch aus der Schallgeschwindigkeit oder über die Dispersionsrelationen berechnet werden. Im Vergleich zu der direkten Messung bzw. der Berechnung aus der Zustandsdichte ist dabei nur der Beitrag von ausgedehnten Schwingungsmoden zur spezifischen Wärme zugänglich. Lokalisierte Schwingungsmoden ohne k-Vektor tragen weder zur Schallgeschwindigkeit bei, noch sind sie über die Messung der Dispersionskurven zugänglich. Die aus solchen Messungen bestimmten Gitteranteile der spezifischen Wärme sollten daher unterhalb den anderen Kurven liegen.

Nach [91] kann der Gitteranteil der spezifischen Wärme mit folgendem Ausdruck aus der gemittelten Schallgeschwindigkeit bestimmt werden:

$$c_{ph} = \frac{2\pi^2 k_B^4}{5\hbar^3 v_s^3} \cdot T^3 \quad (8.3.6)$$

dabei ist v_s definiert über:

$$\frac{3}{v_s^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \quad (8.3.7)$$

v_L und v_T stehen für die longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit. Eine Untersuchung der Schallgeschwindigkeit an i-MgZnY-Einkristallen durch Sterzel et al. [112] mittels Ultraschallmessungen liefert für die longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_L = 5000\text{m/s}$ und für die transversale Schallgeschwindigkeit $v_T = 3000\text{m/s}$. Daraus ergibt sich für die gemittelte Schallgeschwindigkeit $v_s = 3319\text{m/s}$. Dieser Wert ist benutzt worden, um die mit "sterzel" bezeichnete Kurve in Abbildung 8.9 bzw. 8.10 aus Gleichung 8.3.6 zu berechnen.

Eine weitere Möglichkeit Informationen über die spezifische Wärme zu gewinnen, verwendet den Verlauf gemessener Phononendispersionskurven. Die Meßdaten für die Dispersionskurven werden in [113] veröffentlicht und sind mir freundlicherweise von Herrn Brand zur Verfügung gestellt worden. Die Berechnung der spezifischen Wärme aus Dispersionskurven erfolgt nach der von Wälti et al. [101] vorgeschlagenen Methode. Aus Gründen der Übersichtlichkeit verweise ich für eine Beschreibung des Verfahrens auf den Anhang. Das Verfahren von Wälti et al. liefert aus der Dispersionskurve den T^3 - (β) und T^5 -Term (δ) für die spezifische Wärme. Die daraus resultierende Kurve ist in Abbildung 8.10 mit "Dispersion" bezeichnet. Die Parameter, die sich aus den jeweiligen Meßmethoden ergeben, sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Zusätzlich ist auch die Debye Temperatur angegeben, die mit dem Ausdruck 8.3.5 aus dem jeweiligen Gitteranteil der spezifischen Wärme berechnet wurde. In den Abbildungen 8.2 und 8.5 zeigt die Lage der Debye Energie $E_D = k_B \cdot \theta_D$ das die charakteristischen Schwingungen des Systems nicht mit dem Maximum des Debye-Modells übereinstimmt.

Die Unterschiede der spezifischen Wärme in den Experimenten von Hattori et al. und Chernikov et al. sind nicht sehr groß (Abb. 8.10 ist eine log-log Auftragung) und beschränken sich auf den Bereich zwischen 1.5 und ca. 6 K. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass von Hattori et al. auf polykristallines Material zurückgegriffen wurde, während Chernikov et al. ein Einkristall für die Messungen zur Verfügung stand. Im polykristallinen Material lassen sich Fremdphasen, die einen zusätzlichen Anteil zur spez. Wärme liefern, fast nicht vermeiden. Möglicherweise treten auch Oberflächenzustände auf, die im Einkristall nicht vorhanden sind. Wenn Unterschiede bestehen, so sollte die Meßkurve des polykristallinen Materials aus diesen Gründen oberhalb der Kurve des Einkristalls liegen, was in Abbildung 8.10 auch zu sehen ist. Auch unterschiedliche Zusammensetzungen der Probe können einen derartigen Effekt hervorrufen. Der Einfluß auch geringer Änderungen in der Zusammensetzung auf physikalische Eigenschaften ist nicht vernachlässigbar. Für die von uns gemessenen Kurven dagegen erwartet man eine weitgehende Übereinstimmung, da in beiden Fällen die gemessene Zustandsdichte als Ausgangspunkt für die Berechnung der spezifischen Wärme diente. Die

Kurve aus der inelastischen γ Streuung zeigt gegenüber den Messungen von Chernenkov et al. einen zusätzlichen Anteil zur spezifischen Wärme. Allerdings liegen die Daten in dem Temperaturbereich von 2 bis 10 K nahezu perfekt auf der Kurve von Hattori et al., wie man es erwarten kann: Auch in unserer Messung ist eine polykristalline Probe verwendet worden.

Die Neutronendaten zeigen deutliche Abweichungen von allen anderen Kurven. Sie liegen in dem gezeigten Temperaturbereich nicht nur unterhalb experimentell bestimmten spezifischen Wärmen, sondern auch unterhalb der aus Schallgeschwindigkeit und Dispersionskurve bestimmten Daten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der Auswertung der Neutronendaten Schwierigkeiten aufgrund von Wasser in der Probe existierten. Die notwendigen Korrekturen könnten die Daten verfälscht haben.

Die Daten aus der Schallgeschwindigkeit und der Dispersionskurve zeigen eine große Übereinstimmung und liegen definitiv unterhalb der anderen Daten. In beiden Fällen werden die langwelligen Phononenbeiträge zur spezifischen Wärme abgetastet, Beiträge zur spezifischen Wärme aufgrund lokalisierter Schwingungen (ohne k-Vektor) können durch solche Messungen nicht detektiert werden. Dies spiegelt sich auch in den entsprechenden Debye Temperaturen θ_D wieder, die für diese beiden Messmethoden einen höheren Wert liefern als die jeweiligen Gitteranteile der anderen Messmethoden. Wenn man die Parameter δ für die Abweichung der spezifischen Wärme vom Debye-Verhalten bei Hattori et al. und aus den Dispersionskurven vergleicht, stellt man fest, dass der T^5 -Term aus der Dispersionskurve um den Faktor 6 kleiner ist. Dies weist auf die Existenz eines T^5 -Terms hin, der nicht auf akustische Phononen zurückzuführen ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, dass der Vergleich der unterschiedlichen Messungen, mit Ausnahme der möglicherweise verfälschten Neutronen-Daten, auf die Existenz von nicht-ausgedehnten Schwingungszuständen hinweisen.

Die Auftragung $G(E)/E^2$ gegen E liefert für die beiden Messungen keine Unterschiede. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen Lage und Breite des Bosonen-Peaks beider Spektren überein (siehe Abb. 8.8).

Die Herkunft der Bosonen-Peaks ist nach wie vor ungeklärt. Es existiert eine Vielzahl von Modellen um dieses Verhalten vorherzusagen. Das dynamische Verhalten von Gläsern unterscheidet sich bei tiefen Temperaturen stark von dem in Kristallen. Für Temperaturen unterhalb von 1 K findet man anstelle eines T^3 -Verhalten einen linearen Verlauf der spezifischen Wärme. Aufgrund dieses Verhaltens wird auf die Existenz niederfrequenter Zustände geschlossen, die mit den langwelligen Phononen koexistieren und wechselwirken. Erste Erklärungen für diese Abweichungen vom Debye-Verhalten bei tiefen Temperaturen beruhen auf der Annahme, dass einzelne Atome oder Gruppen von Atomen zwischen zwei benachbarten Minimum-Konfigurationen tunneln können [114, 115] (TS-Modell). Da der Boson-Peak nicht mit diesem Ansatz erklärt werden konnte, wurde das Modell mit phänomenologischen Ergänzungen, wie dem "soft potential"-Modell, erweitert [116]. Lokale Spannungen sollen ein Aufweichen der harmonischen rück-

Tab. 8.2: Vergleich der experimentell bestimmten Parameter (Hattori, Chernikov) für die spezifische Wärme von MgZnY mit den aus der Zustandsdichte ($I\gamma S$, INS), der Phononendispersionskurve und der Schallgeschwindigkeit (Sterzel) berechneten Parametern.

	γ [mJ/(mol K ²)]	β [mJ/(mol K ⁴)]	δ [mJ/(mol K ⁶)]	θ_D [K]
Hattori et al.	0.63	$5.59 \cdot 10^{-2}$	$2.16 \cdot 10^{-4}$	325
Chernikov et al.	0.623	$4.61 \cdot 10^{-2}$		348
Sterzel et al. (v_s)		$3.59 \cdot 10^{-2}$		378
$I\gamma S$ ($G_\gamma(E)$)		$6.8 \cdot 10^{-2}$		306
INS ($G_n(E)$)		$4.03 \cdot 10^{-2}$		364
Brand et al. ($\omega(k)$)		$3.27 \cdot 10^{-2}$	$3.52 \cdot 10^{-5}$	390

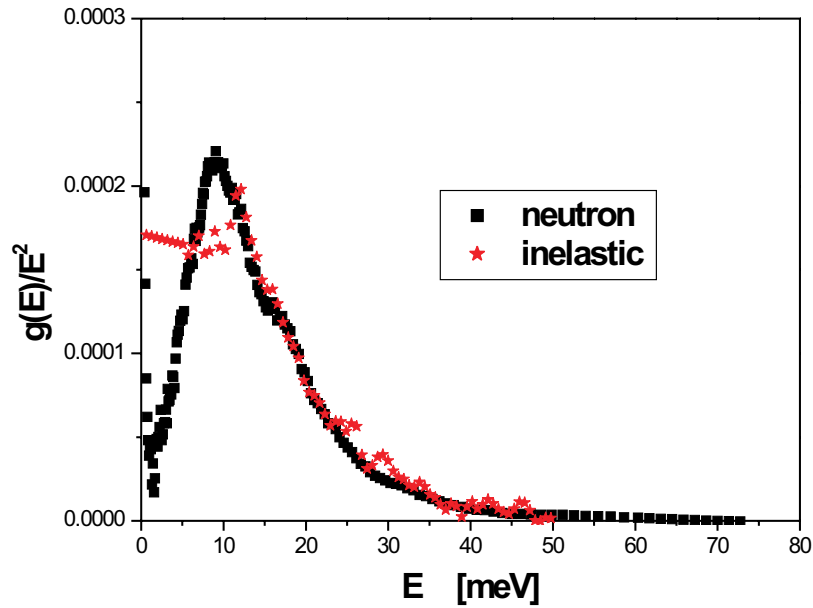


Abb. 8.8: Auftragung $G(E)/E^2$ gegen E für beide Meßmethoden. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ab etwa 7 meV ist angesichts der unterschiedlichen Statistik in den Messungen erstaunlich. Die Abweichungen unter 7 meV sind die Folge der Datenreduktion bei $I\gamma S$ (siehe Text).

treibenden Kraftkonstanten in Abhängigkeit von einer nicht näher bestimmten Reaktionsvariable bewirken. Ist die Spannung groß genug, wird die ursprüngliche Konfiguration instabil und die vorherige Minimum-Konfiguration wird zu einem Maximum. Die Reaktionsvariable ändert sich, und das System sucht ein neues Minimum. Eine mikroskopische Beschreibung dieser Tunnelzustände, die erklärt, wieso diese Zustände in allen amorphen Materialien mit annähernd der gleichen Zustandsdichte existieren, gibt es nicht.

Andere Erklärungen setzen bei einer variierenden Kraftkonstante zwischen nächsten Nachbarn an [117].

Das Auftreten solcher Zustände scheint nicht auf amorphe Materialien beschränkt zu sein. Messungen der Schallgeschwindigkeit in AlCuFe [118] und in AlLiCu [119] weisen auf die Existenz von Tunnelzuständen hin. Für das von uns untersuchte Probensystem MgZnY gilt dies ebenfalls. Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit in MgZnY durch Sterzel et al. [112] zeigen ein Temperaturverhalten der Schallgeschwindigkeit, das mit dem Auftreten von Tunnel-Zuständen interpretiert wird.

In Quasikristallen könnte dahingehend argumentiert werden, dass die an Phasonenfehlordnung beteiligten Atome ein Potenzial mit zwei Minima erfahren. Mit zunehmender thermischer Energie ist die Überwindung der Potenzialbarriere zwischen diesen Minima möglich (siehe Kapitel 2.2.3), während bei niedrigen Temperaturen kein Übergang stattfinden kann. Die Rolle der miteinander konkurrierenden Zustände aus dem TS-Modell könnte damit zumindest in Quasikristallen durch die Phasonenfehlordnung übernommen werden. Im Rahmen unserer Untersuchungen kann diese Frage aber nicht beantwortet werden. Der physikalische Hintergrund für die Existenz der Bosonen-Peaks in unseren Spektren bleibt ungeklärt.

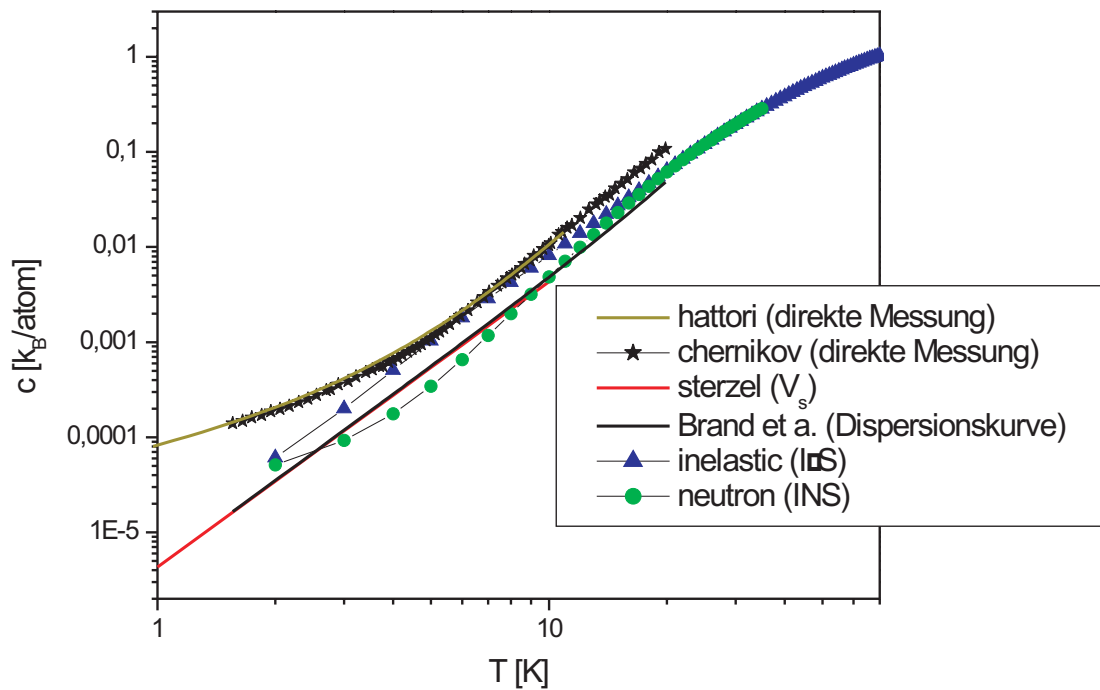


Abb. 8.9: Doppelt-logarithmische Darstellung des direkten Vergleichs der von Hattori et al. und Chernikov et al. experimentell bestimmten spezifischen Wärmen für i-MgZnY mit den aus der Zustandsdichte und der Schallgeschwindigkeit berechneten Gitteranteil der spezifischen Wärme. Die spezifische Wärme ist in Einheiten von k_B/atom angegeben. Nähere Informationen zu den verschiedenen Datensätzen sind im Text zu finden.

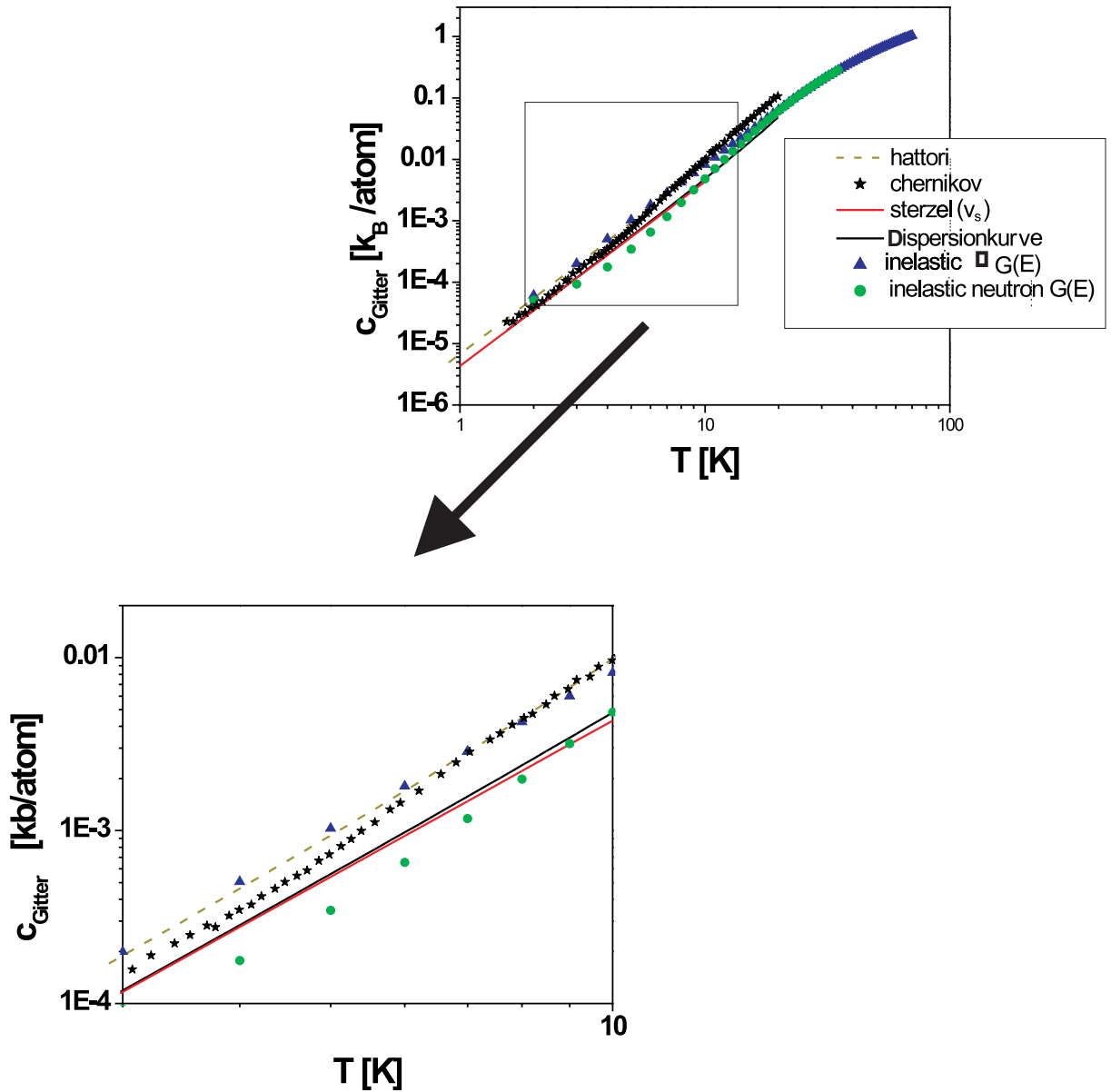


Abb. 8.10: Vergleich der Gitteranteile der von Hattori et al. und Chernikov et al. experimentell bestimmten spezifischen Wärmen für $i\text{-MgZnY}$ mit den aus der Zustandsdichte und der Schallgeschwindigkeit berechneten Gitteranteil der spezifischen Wärme. Einheiten in k_B/atom .

9. Phononenzustandsdichten in d-AlNiFe

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit ist das Hauptanliegen die Separation der partiellen Phononenzustandsdichten aus der gemessenen Neutronen gewichteten Phononenzustandsdichte aus inelastischer Neutronenstreuung (INS). Die in diesem Abschnitt verwendeten Rechnungen sind das Ergebnis einer Zusammenarbeit mit P.P. Parshin und M.G. Zemlyanov vom Russischem Forschungszentrum "Kurchatov Institute".

Zusätzlich zu den INS Daten werden auch Ergebnisse aus INRS-Messungen präsentiert. Diese Meßmethode liefert direkt die partielle atomare Zustandsdichte. Die Grundvoraussetzung dafür ist ein Atomkern mit niederenergetischem Mössbauerübergang (z.B. ^{57}Fe oder ^{119}Sn , ...).

Der Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Zustandsdichte ermöglicht die Bestätigung der aus den INS-Daten berechneten partiellen Zustandsdichte.

Die hier vorgestellten Untersuchungen an dekadonalem $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{4.7}$ sind Teil einer Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung der Dynamik in Quasikristallen, die allerdings nicht Teil dieser Dissertation sind. Dazu zählen auch Untersuchungen an i-AlCuFe und d-AlNiCo ([102] und [103]). $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{4.7}$ ist dekadonal, d.h. dieser Quasikristall zeigt eine 10-fache Rotationssymmetrie. Senkrecht zu dieser nicht-kristallographischen Achse ist dieser Quasikristall quasiperiodisch, während er entlang dieser Rotationsachse periodisch ist. d-AlNiFe und d-AlNiCo sollten die gleiche Struktur besitzen, was Vergleiche zwischen den Resultaten aus [103] für AlNiCo zuläßt.

Die Neutronenstreuexperimente sind am Instrument IN6 am Institut Laue Langevin in Grenoble durchgeführt worden. Die ergänzenden INRS-Messungen erfolgten ebenfalls in Grenoble, aber am ESRF (European Synchrotron Research Facility) an der Beamline ID22N.

9.1 Bestimmung der partiellen Phononenzustandsdichte ^{57}Fe durch INRS

Die Messungen sind an der Beamline ID22N am ESRF durchgeführt worden. Der experimentelle Aufbau unterscheidet sich nicht von dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Aufbau. Die Auflösung lag bei 6 meV. Nach dem üblichen Verfahren wurden im Laufe der Messung eine Reihe von Teilspektren aufgenommen, die

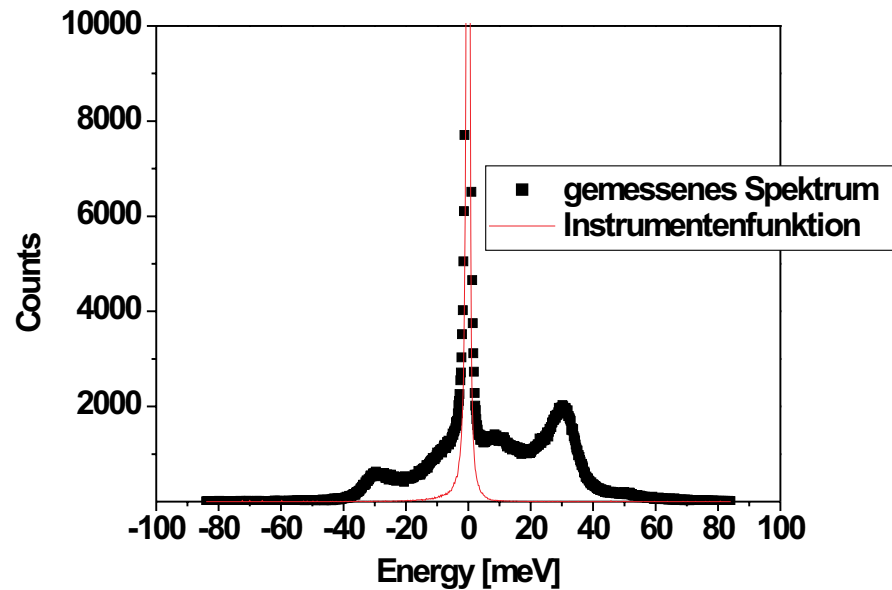


Abb. 9.1: Die schwarzen Quadrate stellen das aufsummierte Spektrum der INRS Messung dar, zusätzlich ist die Instrumentenfunktion (rote Linie) eingezeichnet. Der elastische Peak ist zur besseren Darstellung nicht vollständig abgebildet.

anschließend aufsummiert wurden. Das aufsummierte Spektrum besteht aus dem elastischen Peak bei $E = 0$ und den inelastischen Anteilen. Mit dem Programm DOS [77] wird nach dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Verfahren die Phononenzustandsdichte $g(E)$ ermittelt. Die Zustandsdichte zeigt im Gegensatz zu z.B. der Neutronen gewichteten Zustandsdichte von i-MgZnY einen scharfen Peak mit einer Breite von etwa 20 meV bei etwa 30 meV . Zusätzlich sind leichte Andeutungen von Schultern bei ca. 10 meV und 51 meV sehen, die aber völlig von dem Hauptpeak bei 30 meV dominiert werden (siehe Abb. 9.2).

Die Auftragung von $g(e)/E^2$ gegen E (siehe Abb. 9.3) zeigt wie auch bei I-MgZnY für den niederenergetischen Bereich ein nicht debye-artiges Verhalten. Bei etwa 9 meV ist wieder ein Boson-Peak zu erkennen. Der zweite Peak entspricht einfach dem Maximum der Zustandsdichte in Abbildung 9.2.

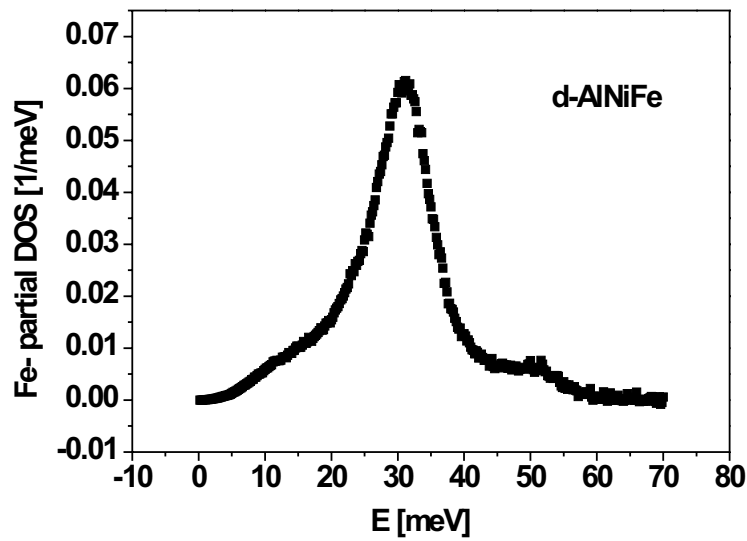


Abb. 9.2: Partielle Phononenzustandsdichte in d-AlNiFe bestimmt durch INRS.

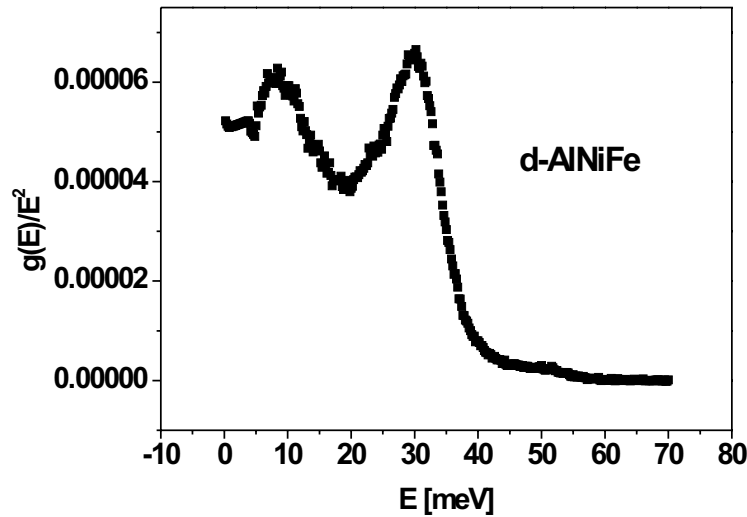


Abb. 9.3: Auftragung von $g(E)/E^2$ gegen E für die partielle Eisen Phononenzustandsdichte von d-AlNiFe. Deutlich erkennbar das Auftreten eines Boson-Peaks bei etwa 9 meV. Der zweite Peak entspricht einfach dem Maximum der Phononenzustandsdichte in Abbildung 9.2.

9.2 Bestimmung der partiellen Phononenzustandsdichten durch Inelastische Neutronen Streuung

9.2.1 experimentelle Durchführung und Datenanalyse

Die inelastischen Neutronenmessungen sind, wie auch schon im Falle des i-MgZnY, am Institut Laue Langevin in Grenoble am Instrument IN6 durchgeführt worden. Mit Isotopensubstitution sollen die partiellen atomaren Zustandsdichten in d-AlNiFe bestimmt werden. Dazu sind von B. Grushko (IFF, Jülich) drei Proben mit unterschiedlichen Isotopen hergestellt worden. Probe a wurde unter Verwendung natürlicher Isotope hergestellt, während bei Probe b ^{60}Ni und bei Probe c ^{57}Fe anstelle der natürlichen Isotope verwendet worden ist.

Der Aufbau und die experimentelle Durchführung entsprechen der Beschreibung in Kapitel 8.2.1. Für die Datenanalyse gilt dies allerdings nur bis zu dem Punkt, an dem die Teilspektren aufsummiert werden.

Das Prinzip der Isotopensubstitution ist in der Neutronenstreuung ein häufig genutztes Verfahren. Für die Bestimmung der partiellen Zustandsdichten stellt die Isotopensubstitution die Grundvoraussetzung dar. Die unterschiedlichen Neutronen-Wirkungsquerschnitte in den Proben a-c bewirkt eine Variation der jeweiligen partiellen Zustandsdichten. Die entsprechenden Neutronenstreuquerschnitte können in Tabelle 9.1 gefunden werden. Um jetzt die partiellen atomaren Phononenzustandsdichten zu separieren, wird das im folgenden beschriebene iterative Verfahren angewendet. Die in diesem Abschnitt verwendeten Rechnungen sind in Zusammenarbeit mit P.P. Parshin und M.G. Zemlyanov vom Russischem Forschungszentrum „Kurchatov Institute“ entstanden.

In der inkohärenten Näherung (siehe Kapitel 5.2) lautet der Ausdruck für die Neutronen gewichtete Phononenzustandsdichte:

$$G(E) = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i} g_i(E) \exp(-2W_i)$$

c_i ist die Konzentration des Elements i , σ_i der Neutronen Streuquerschnitt, M_i die Masse des Atoms, $g_i(E)$ die partielle Zustandsdichte und W_i der thermische Debye-Waller Faktor. Hier steht i für Al, Ni und Fe.

Bei drei Proben unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung liefert dies ein Gleichungssystem mit 3 Unbekannten: g_{Al} , g_{Ni} und g_{Fe} . In allen Rechnungen ist die folgende Normierung benutzt worden:

$$\int G(E) dE = \sum_i (c_i/M_i) \int g_i(E) \exp(-2W_i) dE \quad (9.2.1)$$

In einer ersten Näherung wird angenommen, dass $\exp(-2W_i) \approx 1$. Wegen der Normierung von $g_i(E)$ auf 1 wird das Integral über das Spektrum jetzt:

$$\int G(E)dE = \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{M_i} \quad (9.2.2)$$

Für die partiellen Zustandsdichten $g_i(E)$ gilt:

$$g_{Ni} \exp(-2W_{Ni}) = G_b(E) - G_a(E) \quad (9.2.3)$$

$$g_{Fe} \exp(-2W_{Fe}) = G_a(E) - G_c(E) \quad (9.2.4)$$

$$g_{Al} \exp(-2W_{Al}) = G_a(E) - \alpha g_b(Ni) - \beta g_{Fe} \quad (9.2.5)$$

wobei:

$$\alpha = c_{Ni} \cdot \sigma_{Ni-nat} / M_{Ni} m \quad \beta = c_{Fe} \cdot \sigma_{Fe-nat} / M_{Fe}$$

σ_{i-nat} bezeichnet den Neutronenwirkungsquerschnitt für das natürliche Element. Unter Verwendung von

$$W_i = \langle u_i^2 \rangle Q^2 \quad \text{und} \quad \langle u_i^2 \rangle \approx \int (g_i(E)/E) \coth(E/2k_B T) dE \quad (9.2.6)$$

(siehe auch Gleichung IV.2.3) können die partiellen Debye-Waller Faktoren durch eine iterative Rechnung bestimmt werden, wobei als Startwerte die Zustandsdichten benutzt werden, die sich aus der Näherung $\exp(-2W_i) \approx 1$ ergeben. Damit erhält man eine erste Näherung für die partiellen Phononenzustandsdichten $g_i(E)$. Mit Hilfe dieses Ergebnisses werden nun die Multiphonon-Anteile an $G(E)$ bis zu den 3-Phononen Anteilen in einem iterativen Prozess berechnet. Die Bestimmung der zwei bzw. drei Phononen Anteile erfolgte über die Faltung:

$$f_{2,i}(E) = \int f_{1,i}(E') f_{1,i}(E - E') dE' \quad (9.2.7)$$

$$f_{3,i}(E) = \int f_{2,i}(E') f_{1,i}(E - E') dE' \quad (9.2.8)$$

wobei gilt:

$$f_{1,i}(E) = \frac{g_i(E)}{E(1 - \exp(E/k_B T))}. \quad (9.2.9)$$

Die Summe dieser Anteile und der berechnete Hintergrund werden von den Rohdaten abgezogen und man erhält den ein-Phononen Anteil der Neutronen gewichteten Zustandsdichte $G(E)$. In einer zweiten Iteration wird der gesamte Prozess mit dieser Zustandsdichte als Ausgangsbasis wiederholt. Der Unterschied zwischen der zweiten und dritten Iteration war verschwindend klein, woraufhin die Rechnungen nach der dritten Iteration beendet worden sind.

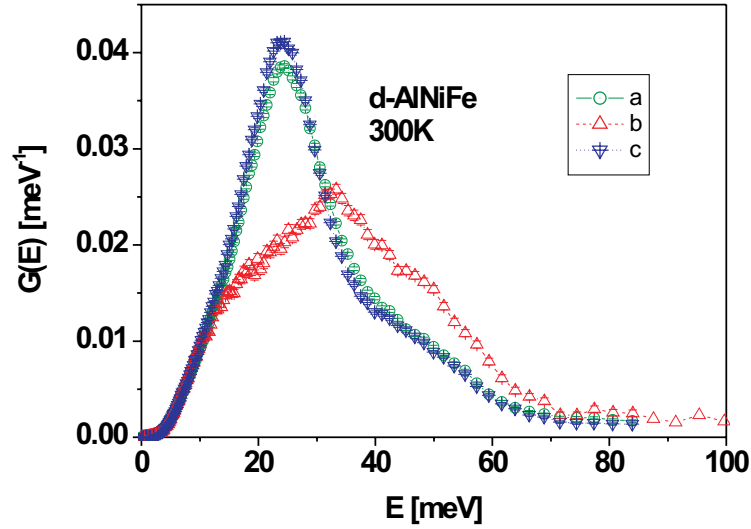


Abb. 9.4: Die experimentelle verallgemeinerte Zustandsdichte $G(E)$ für d-AlNiFe für die in Tabelle 9.1 beschriebenen Proben.

9.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Die experimentelle verallgemeinerte Zustandsdichte $G(E)$ für die Proben a,b und c sind in Abbildung 9.4 gegenübergestellt. Die größte Abweichung von den anderen Spektren zeigt sich bei Probe b. Das läßt Rückschlüsse auf den Nickel-Anteil zu, dessen Wirkungsquerschnitt in dieser Probe drastisch reduziert ist. Die große Ähnlichkeit der Spektren a und c ist auf die geringe Fe-Konzentration in der Probe und die geringe Änderung des Wirkungsquerschnittes bei Verwendung von ^{57}Fe zurückzuführen (siehe Tabelle 9.1). Bei der Bestimmung der partiellen Fe-Zustandsdichte bringt dies Probleme bezüglich der Zuverlässigkeit der Daten mit sich. Die Kombination der INS-Experimente mit der INRS-Untersuchung hilft an dieser Stelle weiter, da so eine eigenständige, direkte Bestimmung der partiellen Fe-Phononenzustandsdichte möglich wird.

Die Auftragung der partiellen Zustandsdichten gegen E (siehe 9.5) zeigt für Ni und Fe nur ein einzelnes Maximum, während für Al die partielle Zustandsdichte eine Struktur mit zwei Maxima aufweist. Die Position dieser Maxima ist gegenüber den Maxima der partiellen Ni- und Fe- Zustandsdichte verschoben. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Auftragung von $g_i(E)$ gegen E^2 . g_{Fe} und g_{Ni} zeigen ein eher Debye-artiges Verhalten, während die Zustandsdichte von Al größere Abweichungen vom Debye-Verhalten zeigt. Das läßt den Rückschluß zu, dass Al wesentlich an den zusätzlichen Zuständen (gegenüber einem Debye-Verhalten) in der Phononenzustandsdichte beteiligt ist.

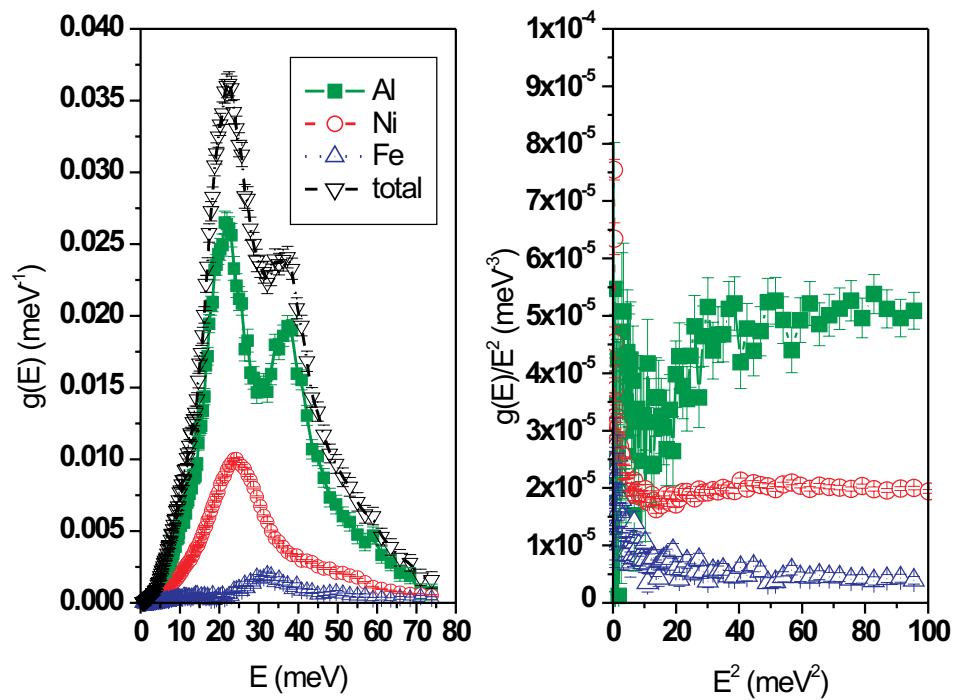


Abb. 9.5: Die partiellen Phononenzustandsdichten in $d\text{-AlNiFe}$ für Al, Ni und Fe sind durch die farbigen Kurven gekennzeichnet. Die schwarze Kurve entspricht der nach der Zusammensetzung gewichteten gesamten Zustandsdichte, wie sie sich aus dem im Kapitel beschriebenen Verfahren ergibt. Die rechte Hälfte der Abbildung zeigt die Auftragung $g_i(E)/E^2$ gegen E^2 .

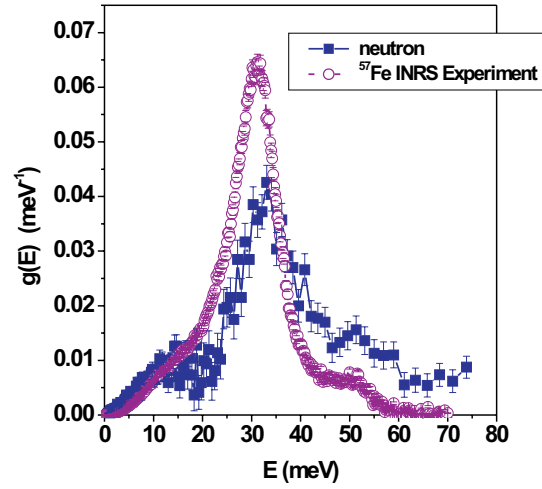


Abb. 9.6: Vergleich der partiellen Fe-Phononenzustandsdichte aus INS und INRS Messungen.

Tab. 9.1: Eine Aufstellung der in dieser Untersuchung verwendeten d- $\text{Al}_{71.3}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{4.7}$ Proben und die nach der Zusammensetzung gewichteten Wirkungsquerschnitte in barn.

Probe	Zusammensetzung	σ_{al}	σ_{Ni}	σ_{Fe}	σ_{total}
a	nat. Ni & Fe	1.071	4.440	0.546	6.057
b	^{60}Ni & nat. Fe	1.071	0.238	0.546	1.855
c	nat. Ni & ^{57}Fe	1.071	4.440	0.047	5.558

9.3 Diskussion der Ergebnisse aus INS und INRS

Abbildung 9.6 zeigt den Vergleich der partiellen Fe-Phononenzustandsdichte aus dem INS Experiment mit den Ergebnissen aus der INRS Messung an der Probe mit ^{57}Fe . Diese Messung erlaubt eine direkte Bestimmung der partiellen Zustandsdichte. Die entsprechenden Ergebnisse können daher als zuverlässiger angesehen werden. Die Zustandsdichte zeigt hier ebenfalls ein einfaches Verhalten mit einem einzelnen scharfen Maximum, wobei Werte für Lage des Maximums (ca. 32 meV) und die Breite des Peaks (ca. 12 meV) annähernd mit den Ergebnissen des INS Experiments übereinstimmen. Tabelle 9.2 gibt die Lage der Maxima der berechneten partiellen Zustandsdichten in AlNiFe an.

Tab. 9.2: Lage der Maxima bei den verschiedenen partiellen Zustandsdichten in AlNiFe.

Komponente	Lage des Maximums meV
Al	21, 37
Ni	24
Fe	32
gesamt	22, 36
⁵⁷ Fe	31

Leider existieren keine experimentellen Daten zu der Schallgeschwindigkeit oder der spezifischen Wärme in d-AlNiFe, so dass ein Vergleich mit Literaturdaten, wie bei i-MgZnY in Kapitel 8, nicht möglich ist. Nach mündlicher Auskunft von B.Grushko (Institut für Festkörperforschung, Jülich) weist d-AlNiCo dieselbe Struktur auf. Die Komponentenverhältnisse der beiden Quasikristalle sind allerdings nicht identisch. Mit d-Al₇₁Ni₁₆Co₁₃ ist der Anteil der Co-Atome fast dreimal so hoch wie der Anteil der Fe-Atome in d-AlNiFe. Daraus folgt, dass ein Teil der Gitterplätze, die im d-AlNiCo mit Co-Atomen besetzt sind im d-AlNiFe mit Ni-Atomen besetzt sind. Unterschiede in der partiellen Ni-Zustandsdichte beider Legierungen, wie sie in der Arbeit von R.A. Brand [103] erwähnt werden, können auf dieses Problem zurückgeführt werden.

Abbildung 9.7 zeigt die aus der Zustandsdichte berechnete spezifische Wärme im Vergleich mit der experimentell bestimmten spezifischen Wärme von d-AlNiCo. Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgte analog der Beschreibung in Kapitel 8 für i-MgZnY. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in diesem Fall nicht die neutronen-gewichtete Zustandsdichte sondern die totale, von Gewichtungen bereinigte, Zustandsdichte verwendet worden ist. Für Al-NiFe werden sowohl die Anteile der partiellen Zustandsdichten, als auch die spezifische Wärme für die totale Zustandsdichte gegen die Temperatur aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen den Kurven ist erstaunlich gut. Die aus den partiellen Zustandsdichten berechnete spezifische Wärme (ebenfalls in Abbildung 9.7 gezeigt) zeigt für Fe-Atome einen gegenüber den anderen $c_V(T)$ -Kurven höheren Anteil an der spezifischen Wärme. Aufgrund des geringen Anteils von Fe-Atomen in der deka-gonalen Phase läßt dies den Schluß zu, dass den Gitterplätzen Fe-Atomen eine besondere Rolle bei den elementaren Gitterschwingungen zukommt. Für weitere Untersuchungen in diesem Material ist die Dynamik der Fe-Atome von besonderem Interesse. Quasielastische Mößbauer-Messungen über einen größeren Temperaturbereich könnten vielleicht Informationen über die Beteiligung an Phasensprüngen geben. Eine solche Messung ist von uns schon für i-AlCu-Fe durchgeführt worden. Der Fe-Anteil ist für i-AlNiFe allerdings um einen Faktor 2-3

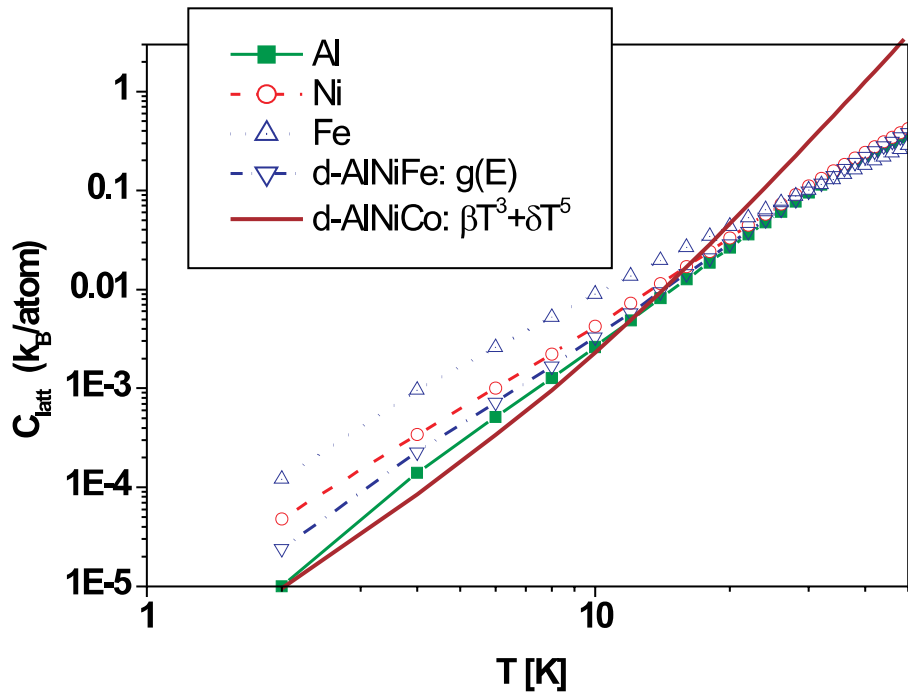


Abb. 9.7: Gitteranteil der spezifischen Wärme für d-AlNiFe berechnet aus den partiellen Zustandsdichten und der totalen Zustandsdichte. Zusätzlich ist die spezifische Wärme für d-AlNiCo unter Verwendung der experimentell bestimmten Koeffizienten [100] β und δ aus $c_{ph} = \beta T^3 + \delta T^5$.

kleiner als im AlCuFe, ob eine solche Messung erfolgreich sein könnte kann ich zur Zeit nicht abschätzen. Eine andere Möglichkeit in dieser Richtung Informationen zu gewinnen, läuft über TOF-Neutronenstreuung. So ist z.B. mittels Isotopensubstitution von Ni in einem TOF-Neutronenstreuung [120] nachgewiesen worden, dass Ni-Atome nur zu einem geringen Anteil an Phononen-Sprüngen in d-AlNiCo beteiligt sind. Im Falle des isostrukturellen d-AlNiFe kann eine zusätzliche Isotopensubstitution von Fe (wie bei den Proben in unserem INS-Experiment) ebenfalls Auskunft über die Dynamik der Fe-Atome in dieser Hinsicht geben.

10. Zusammenfassung der Ergebnisse über Phononenzustandsdichten in Quasikristallen

Der zweite experimentelle Teil dieser Arbeit bezieht sich auf die Bestimmung der Phononenzustandsdichten in zwei verschiedenen quasikristallinen Systemen: i-MgZnY und d-AlNiFe.

Die Struktur der beiden Systeme unterscheidet sich. Das i-MgZnY besitzt eine ikosaedrische Symmetrie, ist also in drei Dimensionen quasiperiodisch. Das dekadonale (d-) AlNiFe eine besitzt eine nicht-kristallographische 10 fache Rotationsachse, entlang derer das AlNiFe periodisch ist, während es senkrecht dazu quasiperiodisch ist.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Phononenzustandsdichte genutzt. Neben inelastischer Neutronenstrahlung kamen dabei inelastische kernresonante Streuung von Synchrotronstrahlung (INRS) an ^{57}Fe als auch inelastische Streuung von γ -Strahlung mit kernresonanter Energieanalyse ($I\gamma\text{S}$) zum Einsatz.

Die Stabilisierungsmechanismen der Quasikristalle sind seit der Zeit ihrer Entdeckung durch Shechtman et al. [1] kontrovers diskutiert worden. Die vorgeschlagenen Modelle beinhalten entweder Hume-Rothery Stabilisierung oder strukturelle Entropie als vorherrschenden Stabilisierungsmechanismus. In neuerer Zeit tauchen aber auch allgemein Fragen nach dem Anteil der elementaren Gitteranregungen an der Phasenstabilisierung auf. Damit auf diese Frage eingegangen werden kann, müssen zunächst Informationen über das Schwingungsverhalten gewonnen werden. Das dynamische Verhalten der einzelnen Elemente der quasikristallinen Phasen ist auch in Hinsicht auf die Strukturbestimmung wichtig, denn durch die Struktur wird auch das Schwingungsverhalten in der Probe beeinflusst .

Die Untersuchungen der Phononenzustandsdichte (VDOS) in i-MgZnY ist sowohl mit inelastische γ -Streuung, als auch durch inelastische Neutronenstreuung durchgeführt worden. Die in dieser Arbeit verwendete inelastische γ -Streuung mit kernresonanter Energieanalyse besitzt den Vorteil, dass die nach inelastischen γ -Wirkungsquerschnitten gewichtete VDOS modellfrei aus den Daten extrahiert werden kann. Auf diese Weise kann ein Vergleich mit der nach Neutro-

nen Streuquerschnitten gewichteten VDOS aus inelastischer Neutronenstreuung durchgeführt werden, bei deren Auswertung bestimmte Annahmen über die vorhandenen Schwingungsmoden gemacht werden.

Die schlechtere Statistik der $I\gamma S$ -Daten verhindert genauere Auskünfte über die Unterschiede zwischen beiden Meßmethoden. Die Lage der Maxima und der grundsätzliche Verlauf der aus beiden Messungen bestimmten VDOS überein. Ein direkter Vergleich der von uns ermittelten VDOS mit Literaturdaten ist nicht möglich, da solche Messungen bis jetzt nicht vorliegen. Allerdings sind einige physikalische Größen, wie spezifische Wärme oder Schallgeschwindigkeit, aus der Zustandsdichte herleitbar.

Bei der direkten Messung der spezifischen Wärme wird die Summe aller Beiträge zur spezifischen Wärme bestimmt. Die Berechnung aus der VDOS dagegen liefert nur den gitterspezifischen Anteil, einschließlich lokalisierter Schwingungen. Wird die spezifische Wärme aber aus der Messung der Schallgeschwindigkeit bzw. aus der Phononendispersionskurve berechnet, so liefern diese Rechnungen nur den Anteil der langwelligen Phononen.

Maxima in der Auftragung $g(E)/E^2$ bei Energien weit unterhalb der Debye Energie ($E_D = k_B\theta_D$) werden in der Literatur als "Boson Peaks" bezeichnet. Boson Peaks werden als ein Hinweis auf lokalisierte Schwingungszustände interpretiert. Solche Maxima haben wir sowohl bei der durch INS ermittelten Zustandsdichte, als auch bei der durch $I\gamma S$ ermittelten VDOS gefunden. Aufgrund der fehlenden Literaturdaten über die VDOS in i-MgZnY, haben wir die VDOS in den gitterspezifischen Anteil der spezifischen Wärme umgerechnet. Anhand dessen sind Vergleiche mit Literaturdaten für die spezifische Wärme [98] [91] gemacht worden. Zusätzlich sind aus der Schallgeschwindigkeit [112], sowie aus dem Verlauf der Phononendispersionskurven [103] die entsprechenden spezifischen Wärmen berechnet worden. Diese Methoden wiederum tasten nur den Bereich der langwelligen Phononen ab. Zusammen mit unseren Messdaten weist der Vergleich aller Literaturdaten auf die Existenz von lokalisierten Schwingungszuständen in i-MgZnY hin.

Die Untersuchung des zweiten Probensystems AlNiFe ist in Zusammenarbeit P.P. Parshin und M.G. Zemlyanov vom Russischem Forschungszentrum "Kurchatov Institute" durchgeführt worden.

Das Hauptziel war es die partiellen atomaren Zustandsdichten von Al, Ni und Fe aus dem mit inelastischer Neutronenstreuung gemessenen neutronengewichteten Zustandsdichte zu extrahieren. Das Neutronenstreuexperiment ist in Grenoble am Institut Laue Langevin am Instrument IN6 durchgeführt worden. Mit Hilfe von Isotopensubstitution (unter der Verwendung von 3 verschiedenen Proben), und einem neuartigen iterativen Ansatz zur Bestimmung der partiellen Zustandsdichte, konnte dieses Ziel erreicht werden. Bei Auswertung eines inelastischen Neutronenstreuexperimentes ist die Berücksichtigung der Multi-Phonon Anteile an der Zustandsdichte und die Berücksichtigung der Gewichtung nach Neutronenstreu-

querschnitten oft das größte Problm. Im Laufe des hier beschriebenen iterativen Prozesses werden die Mehr-Phononen Anteile der partiellen Zustandsdichten sowie ein Hintergrundbeitrag von der Gesamtzustandsdichte abgezogen und so der gesamt Ein-Phononen Anteil ermittelt. Aus diesem wiederum werden dann die partiellen Zustandsdichten bestimmt (siehe Kapitel 9.2). Die in diesem Verfahren berechneten partiellen Zustandsdichten von Fe und Ni zeigen für kleine Energien bis ca. 10 *meV* ein eher debyeartiges Verhalten, während die Zustandsdichte von Al Abweichungen vom Debye Verhalten zeigt.

Durch ein zweites Experiment zur Bestimmung der Zustandsdichte konnte die partielle ^{57}Fe Zustandsdichte bestimmt werden. Dazu ist eine d-AlNi ^{57}Fe Probe mit inelastischer kernresonanter Streuung am ^{57}Fe Isotop untersucht worden. In diesem Fall konnte die Existenz eines Bosonpeaks (also eine Abweichung vom Debye Verhalten) beobachtet werden. Die hier bestimmte partielle 57 Zustandsdichte erlaubt den Vergleich mit den Ergebnissen aus der INS Auswertung. Lage des Maximums und genereller Verlauf in Abhängigkeit von E zeigen zufriedenstellende Übereinstimmung. Unter Berücksichtigung des geringen Fe Anteils in der Probe (ca. 5%), ist keine bessere Übereinstimmung der partiellen Zustandsdichten zu erwarten, was vielleicht die Unterschiede im Verlauf der jeweiligen Zustandsdichte für kleine Energien erklärt.

Aufgrund der fehlenden Literaturdaten für d-AlNiFe konnte nur Literaturdaten für die spezifische Wärme des isostrukturellen d-AlNiCo zum Vergleich herangezogen werden. Auch in diesem Fall kann die Übereinstimmung als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Anhang

A.1 Berechnung des Gitteranteils der spezifischen Wärme in MgZnY aus gemessenen Dispersionskurven

Die Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen wird im Rahmen des Debye-Modells durch $c_V = \beta T^3$ beschrieben. Die entsprechende Zustandsdichte lautet $g_D(E) = a \cdot E^2$ für $E \in \{0, E_D\}$ mit E_D als Debeye-Energie. Treten Abweichungen vom Debye-Verhalten auf, so kann als eine erste Näherung geschrieben werden:

$$c_V^{gitter} = \beta T^3 + \delta T^5. \quad (\text{A.1.1})$$

Für die Zustandsdichte gilt dann:

$$g(E) = \begin{cases} a \cdot E^2 + b \cdot E^4 & \text{für } \omega \leq \omega_0 \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_0. \end{cases} \quad (\text{A.1.2})$$

Mit der spezifischen Wärme gegeben durch:

$$c_V^{gitter}(T) = \int g(\omega) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(k_B T))} - 1 \right) d\omega, \quad (\text{A.1.3})$$

ergibt sich für β bzw. δ :

$$\beta = \left[9N_A \left(\frac{k_B}{\hbar\omega_0} \right)^3 - \frac{3b}{5} \omega_0^2 \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 \right] \frac{4k_B\pi^4}{15} \quad (\text{A.1.4})$$

und

$$\delta = 6\hbar b \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^6 \frac{8\pi^6}{63}. \quad (\text{A.1.5})$$

Wobei ω_0 definiert ist über:

$$3N_A = \frac{a}{3} \omega_0^3 + \frac{b}{5} \omega_0^5. \quad (\text{A.1.6})$$

Unter der Annahme, dass die Abweichung vom Debye-Verhalten durch eine Abweichung der Dispersionsrelation der niedrigsten akustischen Zweige von der linearen Abhängigkeit $\omega = v_t k$ beschrieben werden kann, läßt sich $\omega(k)$ in erster Näherung als:

$$\omega(k) = v_t k + \alpha k^3 \quad (\text{A.1.7})$$

schreiben. Der Vergleich mit den experimentellen Daten (aus [113]) liefert dann die Werte für α und β (siehe Abbildung A.1.1):

$$v_t = 2990 \text{ m/s} \text{ und } \alpha = -1.1913 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$$

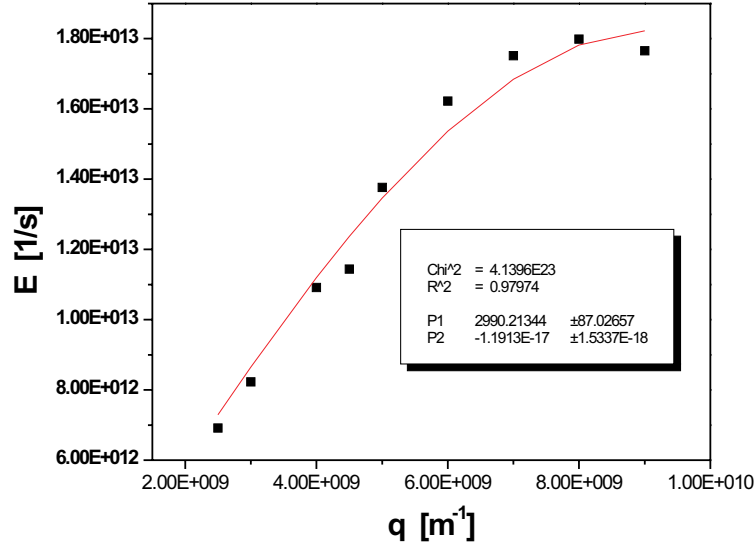


Abb. A.1.1: Die Dispersionskurve (transversaler akustischer Ast) liefert die Parameter v_t und α aus Gleichung A.1.7. Die Daten sind von Herrn Brand zur Verfügung gestellt worden.

In ikosaedrigen Quasikristallen ist die Dispersionsrelation im akustischen Grenzfall nur vom Betrag des k -Vektors abhängig. Der ω^4 -Term ergibt sich damit als:

$$g_4(\omega) = \beta\omega^4 = g_{4t}(\omega) + g_{4l}(\omega) = -\left(\frac{5\alpha_t}{\pi^2 v_t^6} + \frac{5\alpha_l}{\pi^2 v_l^6}\right). \quad (\text{A.1.8})$$

Die mit l bzw. t indizierten Größen beziehen sich auf longitudinale bzw. transversale Anregungen. Laut Wälti et al. sind die Parameter α_l und α_t von der gleichen Größenordnung. Weiterhin kann der Term des longitudinalen Anteils über das Verhältnis der longitudinalen zur transversalen Schallgeschwindigkeit auf einige Prozent des transversalen Anteils abgeschätzt werden. Diese Näherung liefert für β bzw. δ die folgenden Werte:

$$\beta = 3.27 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^4}$$

$$\delta = 3.52 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^4}$$

A.2 Herleitung der EXAFS-Gleichung

A.2.1 Vereinfachte EXAFS-Gleichung

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass ein Zentralatom ein Photon absorbiert und ein Elektron aus der K-Schale in einen ungebundenen Zustand angeregt wird. Außerdem soll die Polarisation des Photons in z-Richtung angenommen werden. In semiklassischer Betrachtung lautet der Hamiltonian für dieses Problem:

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + V(\vec{r}) = H_0 + H_1(t) \quad (\text{A.2.1})$$

wobei das Vektorpotential \vec{A} geschrieben werden kann als:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A \cdot \hat{e}_z \cdot \exp(i(ky - \omega t)) + A^* \cdot \hat{e}_z \cdot \exp(-i(ky - \omega t)). \quad (\text{A.2.2})$$

Wird A als rein imaginär gewählt, gilt:

$$E \equiv 2iA\omega \quad \text{und} \quad B \equiv 2ikA \quad (\text{A.2.3})$$

Mit Hilfe einer Eichtransformation $A = A' + \nabla\phi$ wird $\nabla\vec{A} = 0$ und damit $\hat{p}\vec{A} = 0$. Für H ergibt sich damit:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\text{A.2.4})$$

und

$$H_1(t) = -q\vec{A}(\vec{r}, t)\vec{p} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2(\vec{r}, t). \quad (\text{A.2.5})$$

In H_1 wird der zweite Term vernachlässigt, da er $\sim q^2 = e_0^2$ ist, und um eine Größenordnung kleiner ist als der erste Term.

Wenn man die Annahme macht, dass $ky \ll 1$, so dass man schreiben kann: $\exp(iky) \simeq 1$, dann bekommen wir die Dipol-Näherung:

$$H_D = \frac{qp_z}{m} 2iA \sin(\omega t) = \frac{qEp_z \sin(\omega t)}{\omega m}. \quad (\text{A.2.6})$$

Die physikalische Bedeutung dieser Näherung ist, dass das elektrische Feld im Aufenthaltsbereich des Elektrons als näherungsweise konstant angesehen wird. Das ist natürlich für Synchrotronstrahlung nicht erfüllt, aber eine Abschätzung der elektrischen Quadrupolterme zeigt, dass diese gegenüber den Dipoltermen vernachlässigt werden können (um den Faktor $1/137$ kleiner (entspricht der Feinstrukturkonstante) [121]).

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist in Störungsrechnung erster

Ordnung gegeben durch Fermis Goldene Regel für diskrete Zustände:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f|H_1|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (\text{A.2.7})$$

Das Matrixelement des Übergangs $|i\rangle$ zu $|f\rangle$ ist :

$$\langle f|H_1|i\rangle \simeq \langle f|H_D|i\rangle = \frac{qE \sin(\omega t)}{\omega m} \langle f|p_z|i\rangle = iqE \sin(\omega t) \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle f|z|i\rangle \quad (\text{A.2.8})$$

unter Benutzung von:

$$p = m \cdot \frac{dr}{dt} \quad (\text{A.2.9})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{m} \langle k|p_z|n\rangle = \frac{d}{dt} \langle k|z|n\rangle = i\omega_{kn} \langle k|z|n\rangle \quad (\text{A.2.10})$$

$$\text{wobei} \quad \omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar} \quad (\text{A.2.11})$$

Dabei ist verwendet worden, dass im Schrödinger Bild ein Matrixelement eines Operators ohne explizite Zeitabhängigkeit geschrieben werden kann [122] als:

$$\langle k_s(t)|\hat{F}|l_s(t)\rangle = \langle k_s(0)|\hat{F}|l_s(0)\rangle \cdot \exp\left(\frac{i(E_k - E_l)t}{\hbar}\right). \quad (\text{A.2.12})$$

Der zeitabhängige Anteil des Matrixelements ist periodisch. Ein solches Problem ist z.B. in [122] Kapitel 8 oder [123] ausführlich behandelt worden: Bei einer periodischen Störung der Form:

$$F \exp(-i\omega t) + F^* \exp(i\omega t) \quad (\text{A.2.13})$$

lautet der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem gebundenen Zustand $|i\rangle$ in den Kontinuumszustand $|f\rangle$ gemäß der Goldenen Regel :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|F|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{A.2.14})$$

mit Energieerhaltung, also $E_f - E_i - \hbar\omega = 0$.

Für das betrachtete Problem gilt $F=iqEz\omega_{fi}/\omega$, so dass

$$w = \frac{\pi q^2 E^2}{2\hbar} \sum_f |\langle f|z|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (\text{A.2.15})$$

Für Strahlung im Energiebereich von $\hbar\omega \approx 10^4 eV$ ist die Absorption, wie schon erwähnt, vom Photoeffekt dominiert. Der Absorptionskoeffizient μ kann daher näherungsweise durch eine Summe der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Atome angegeben werden:

$$\mu(\omega) = \sum_i N_i \sigma_i(\omega) \quad (\text{A.2.16})$$

wobei i unterschiedliche Atome (Elemente) bezeichnet, N_i die jeweilige Anzahl-dichte und σ_i den totalen Absorptionswirkungsquerschnitt darstellen.

Was jetzt noch fehlt ist die Verbindung zwischen Wirkungsquerschnitt und Übergangsrate. Die Definition des Wirkungsquerschnitts gibt σ als Verhältnis von Energie pro Zeiteinheit, die aus dem Photonenstrahl durch den Photoelektrischen Effekt entfernt wird, und der Energie der Strahlung, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit senkrecht zur Ausbreitungsrichtung fließt .

Die Energie die aus dem Photonenstrahl entfernt wird ist einfach $\hbar\omega \cdot w$, und der zweite Term ist gerade die gemittelte Energiedichte [124]:

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2.$$

Für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich, wenn man das alles einsetzt:

$$\sigma = \frac{w \cdot \hbar\omega}{I(\omega)} = \frac{\pi\omega q^2}{c} \sum_f |\langle f|z|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (\text{A.2.17})$$

Wird die bekannte Feinstruktur-Konstante $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0 c \hbar)$ in die Gleichung eingeführt, dann erhält man für μ (unter der Annahme, das nur eine Spezies von Atomen in der Probe vorkommt (deswegen jetzt N_A : Anzahl-dichte der Atome) mit Gleichung A.2.16:

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega N_A \sum_f |\langle f|z|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{A.2.18})$$

Werden nun Übergänge in Kontinuumszustände anstatt in diskrete Zustände betrachtet, kann nicht mehr die δ -Funktion verwendet werden, sondern es ergibt sich:

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega N_A \sum_f |\langle f|z|i \rangle|^2 \rho(E_f). \quad (\text{A.2.19})$$

(für q ist die Ladung eines Elektrons eingesetzt worden, und $\rho(E)$ ist die Zustandsdichte der Endzustände).

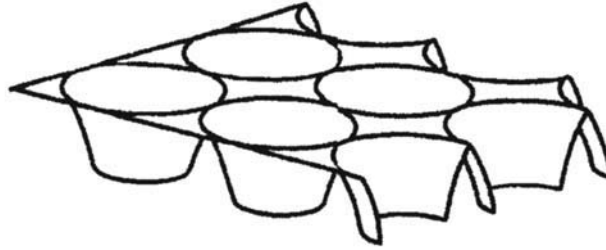


Abb. A.2.2: Darstellung eines 2D-Muffin-Tin Potentials. Zwischen den Potentialtöpfen wird das Potenzial konstant gesetzt [63] (Bei dieser Abbildung ist leicht ersichtlich, wie dieser Name zustande gekommen ist).

Um nähere Aussagen über μ machen zu können, betrachte ich zunächst das Matrixelement in A.2.19. z kann auch als $r \cos(\theta)$ geschrieben werden. Damit das Matrixelement ungleich Null ist, muß einer der beiden Zustände eine $\cos(\theta)$ Abhängigkeit aufweisen. $|i\rangle$ ist ein s-Zustand und hat damit keine Winkelabhängigkeit. Das heißt, $|f\rangle$ muß diese $\cos(\theta)$ -Abhängigkeit besitzen. Also muß für $|f\rangle$ gelten: $l = 1$ und $m_l = 0$ nahe des Ursprungs ($Y_{10} = \sqrt{3/(4\pi)} \cos(\theta)$ siehe [125]). Das entspricht natürlich den bekannten Auswahlregeln für Dipolstrahlung $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m_l = 0$. Diese Aussage über $|f\rangle$ wird im Laufe der Herleitung noch benötigt. Fast alle praktischen EXAFS-Berechnungen beruhen auf einem Muffin Tin-Potenzial. Am Ort jedes Atoms wird ein sphärisches Potenzial angenommen und zwischen diesen Potenzialen wird das Potenzial auf einen konstanten Wert gesetzt (siehe Abbildung A.2.2). Der emittierte Anteil von $|f\rangle$ kann außerhalb des Potentials geschrieben werden als:

$$\text{Re}(h_1^+(kr) \cdot \cos(\theta)), \quad (\text{A.2.20})$$

mit

$$h_1^+(kr) \cdot \cos(\theta) = \left[\frac{1}{kr} + i \frac{1}{(kr)^2} \right] \exp(ikr) \cdot \cos(\theta). \quad (\text{A.2.21})$$

entspricht auslaufende Hankelfunktion für $l = 1$. Üblicherweise gibt es noch einen zusätzlichen Phasenfaktor um das Potenzial des Zentralatoms zu berücksichtigen, es kann aber ohne Änderung der Physik stets mit einem weiteren Phasenfaktor multipliziert werden, sodass dieser verschwindet.

Erfolgt nun eine Streuung der Welle an einem Nachbaratom am Ort r_j dann hat

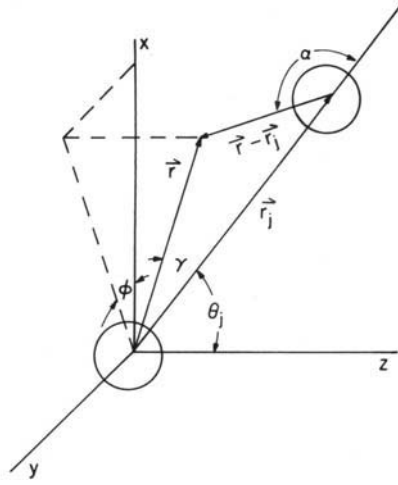


Abb. A.2.3: Skizze zur Verdeutlichung der Winkel zwischen Koordinatenachsen und dem allgemeinen Punkt r dem Abstand zu Nachbaratom r_j und der Streurichtung $r-r_j$. [126].

die gestreute Welle die Form:

$$\psi_{sc} = \underbrace{h_1^+(kr_j)}_{\text{urspr. Welle am Ort } r_j} \cdot \cos(\theta) \frac{\exp(ik|r-r_j|)}{k|r-r_j|} f(\alpha). \quad (\text{A.2.22})$$

Die gestreute Welle ist allgemein eine sphärische Welle die vom Ort r_j ausgeht und proportional zur ursprünglichen Welle ist. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit vom Winkel α in Relation zu r_j (siehe Abbildung A.2.3).

In dieser Form gilt das natürlich nur im Bereich des konstanten Potentials. Wenn die gestreute Welle in den Bereich der sphärischen Potentials des Zentralatoms eindringt muß die Wechselwirkung mit diesem Potential berücksichtigt werden. Wird die gestreute Welle im Rahmen einer Partialwellenzerlegung in harmonische Teilwellen zerlegt, muß nur noch die Partialwelle mit $l = 1$ und $m = 0$ betrachtet werden. Laut z.B. Messiah [127] besteht die Wirkung des Potentials in einer Phasenverschiebung jeder auslaufenden Teilwelle. Diese Teilwelle wird im folgenden mit $\psi_{sc}^{1,0}$ bezeichnet. An der Grenze zum Potential des Zentralatoms ist

$$\psi_{sc}^{1,0} = A(1,0)h_1^-(kr), \quad (\text{A.2.23})$$

mit

$$h_1^-(kr) = \left[\frac{1}{kr} + i \frac{1}{(kr)^2} \right] \exp(-ikr) \cdot \cos(\theta) \quad (\text{A.2.24})$$

als einlaufende Hankelfunktion für $l = 1$. Die von dieser Welle durch Streuung am Potential des Zentralatoms produzierte auslaufende Welle ist dann eine Wel-

le gleicher Amplitude mit Phasenverschiebung $2\delta_1$. Der Endzustand $|f\rangle$ ist dann die Summe aus dieser auslaufenden Partialwelle und dem originalen auslaufenden Anteil von $|f\rangle$:

$$|f\rangle = h_1^+(kr) \cdot \cos(\theta)[1 + A(1, 0) \exp(i2\delta_1)]. \quad (\text{A.2.25})$$

Damit μ berechnet werden kann muß noch $A(1, 0)$ bestimmt werden. Dazu wird $\text{Re } h_1^+(kr)$ für $r \rightarrow 0$ betrachtet:

$$\text{Re } h_1^+(kr) \rightarrow -\frac{kr}{3}. \quad (\text{A.2.26})$$

Wenn man die Hankel Funktionen für $l > 1$ betrachtet stellt man fest, dass nur die Partialwellen mit $l = 1$ linear von r abhängen, wenn $r \rightarrow 0$ geht. Damit kann man die Partialwelle mit $l=1$ finden, indem man ψ_{sc} für $r \rightarrow 0$ betrachtet und den Term herausfindet, der in r linear ist. Durch Vergleich kommt man zu folgendem Ausdruck für $A(1,0)$:

$$A(1, 0) = 3i[(h_1^+(kr_j))^2 \cos^2(\theta_j) f(\pi)] \quad (\text{A.2.27})$$

Der Endzustand $|f\rangle$ kann damit jetzt geschrieben werden als:

$$|f\rangle = h_1^+(kr) \cos(\theta)[1 + 3i[h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2(\theta_j) f(\pi) \exp(2i\delta_1)]. \quad (\text{A.2.28})$$

Nach all diesen Vorarbeiten ist es jetzt möglich den Ausdruck für μ zu berechnen und es ergibt sich:

$$\mu = \mu_0[1 - 3\text{Im} \sum_j [h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2(\theta_j) f(\pi) \exp(2i\delta_1)]. \quad (\text{A.2.29})$$

Der eigentlich für EXAFS-Untersuchungen wichtige Anteil von μ ist χ :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = 3\text{Im} \sum_j [h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2(\theta_j) f(\pi) \exp(2i\delta_1 - i\pi), \quad (\text{A.2.30})$$

hier ist das Vorzeichen als $\exp(-i\pi)$ geschrieben worden.

Einige zusätzliche Näherungen sind noch zusätzlich nötig um die Standard EXAFS-Gleichung zu erlangen:

1. $kr_j \gg 1$, damit $h_1^+(kr_j) \rightarrow \frac{\exp(ikr_j)}{kr_j}$

2. plane wave approximation: $D/r_j \ll 1$, dabei ist D die Abmessung des Atoms.

Dadurch wird die Krümmung der sphärischen Wellen vernachlässigt und die Wellen werden als ebene Wellen behandelt. In diesem Fall kann die Streuamplitude $f(\pi)$ geschrieben werden [125] als :

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l (2l + 1) \exp(i\delta_l) \sin(\delta_l) P_l(\cos(\theta)) \quad (\text{A.2.31})$$

in dieser Näherung ist $f(\pi)$ nicht von r_j abhängig. Mit diesen Näherungen gilt:

$$\chi(k) = 3 \sum_j \frac{f(\pi)}{(kr_j)^2} \cos^2(\theta_j) \sin(2kr_r + \delta_j(k)), \quad (\text{A.2.32})$$

wobei δ_j alle Anteile mit Phasenverschiebung beinhaltet.

A.2.2 Korrekturterme zu der vereinfachten EXAFS-Gleichung

Wenn es sich bei der untersuchten Probe z.B. um eine polykristalline Probe mit isotroper θ -Abhängigkeit handelt, muß man über θ_j mitteln.

$$\langle 3 \cos^2(\theta_j) \rangle = 1 \quad (\text{A.2.33})$$

Debye-Waller -Faktor

Für die Herleitung der EXAFS-Gleichung haben wir ein Atompaar, bestehend aus einem Absorber- und einem Streuatom, betrachtet und um eine Anzahl von Nachbaratomen zu berücksichtigen einfach über j summiert. Bei einer realen Messung muß man aber über eine sehr große Anzahl von Atomen mitteln, bei denen Abweichungen vom durchschnittlichen Abstand der Atome, aufgrund von statistischer Abweichungen oder thermischer Bewegung, auftreten. Diese Abweichungen von r_j beeinflussen den EXAFS-Effekt und können durch einen Debye-Waller Faktor berücksichtigt werden. Im Unterschied zu den Debye-Waller Faktoren bei der Röntgenstrahlung ist nicht die absolute Auslenkung von der mittleren Atomposition ausschlaggebend, sondern die relative mittlere Abstandsänderung zwischen Absorberatom und Streuatom. In einer ersten Näherung ändert sich die EXAFS-Gleichung zu:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \exp(-2k^2 \sigma_j^2) F_j(k)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \delta_j(k)). \quad (\text{A.2.34})$$

mit $F_j(k) = f_j(\pi)/k$, N_j ist die Koordinationszahl σ_j ist das mittlere relative Auslenkungsquadrat bezogen auf den Atomabstand r_j und j bezieht sich auf die

j-te Koordinationsschale mit Abstand r_j zum Zentralatom.

Kristalle haben in der Regel diskrete Bindungslängen. Bei amorphen Materialien z.B. sind die Bindungslängen ungeordnet, so dass die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ nicht mehr eine Summe von δ -Funktionen ist, sondern durch eine kontinuierliche Funktion beschreiben wird. Unter der Annahme geringer Unordnung mit einer symmetrischen Paarverteilungsfunktion läßt sich der Einfluß von statistischer Unordnung in den Bindungslängen durch einen zusätzlichen exponentialen Dämpfungsterm berücksichtigen. Für den Debye-Waller Faktor gilt dann [59]:

$$\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{dyn}^2. \quad (\text{A.2.35})$$

Bei einer kontinuierlichen symmetrischen Gauß-artigen Paarverteilungsfunktion $g(r) = 1/(\sqrt{2\pi}\sigma_{stat}) \cdot \exp(-(r - r_0)^2/(2\sigma_{stat}^2))$ ist σ_{stat} die gerade die Standardabweichung von der mittleren Distanz r_0 .

An dieser Stelle bietet sich eine Betrachtung der dynamischen Anteile des Debye-Waller Faktors an. Die am weitesten verbreiteten Modelle zur Berechnung der EXAFS-Debye-Waller Faktoren sind das korrelierte Einstein Modell und das korrelierte Debye Modell ([87]). Die jeweiligen Ausdrücke und die Hoch- bzw. Tieftemperatur Grenzfälle für das Einstein Modell werden im folgenden kurz aufgelistet:

- Einstein Modell

$$\sigma_E^2(T) = \frac{\hbar^2}{2k_B M_R \theta_E} \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \quad (\text{A.2.36})$$

Der Hochtemperatur Grenzfalle:

$$T \rightarrow \infty : \quad \sigma_E^2(T) \approx \frac{\hbar^2}{k_B M_R} \frac{T}{\theta_E^2} \quad (\text{A.2.37})$$

der Tieftemperatur Grenzfalle:

$$T \rightarrow 0 \quad : \quad \sigma_E^2(T) \approx \frac{\hbar^2}{2k_B M_R \theta_E} \quad (\text{A.2.38})$$

- Debye Modell

$$\sigma_D^2(T) = \frac{1}{4} \frac{3k_B T}{\omega_D \sqrt{M_i M_j}} \int_0^1 d\omega y \frac{\sin(\omega x)}{x} \coth\left(\frac{\omega y}{2}\right), \quad (\text{A.2.39})$$

wobei $x = k_D R_{ij}$, $y = \theta_D/T$, ω ist eine dimensionslose Frequenzvariable, $k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$ und N/V ist die Atomdichte im Kristall. M_i, M_j sind die Massen des Absorberatoms und des Streuatoms und R_{ij} ist der relative Abstand zwischen den beiden Atomen.

Hochtemperatur Grenzfall:

$$T \rightarrow \infty : \quad \sigma^2(T) \approx \frac{3\hbar^2}{2k_B\theta_D^2\sqrt{M_iM_j}}T \quad (\text{A.2.40})$$

Tiefemperatur Grenzfall:

$$T \rightarrow 0 : \quad \sigma^2(T) \approx \frac{3\hbar^2[1 - \cos(k_D R_{ij})]}{4k_B\theta_D\sqrt{M_iM_j}k_D^2 R_{ij}^2} \quad (\text{A.2.41})$$

Mittlere freie Weglänge

Wenn wir jetzt noch einmal auf den Anfang der Herleitung blicken, dann gibt es noch eine weitere Korrektur, die vorgenommen werden muß. Bei der Annahme, das emittierte Photoelektron sei als eine sphärische Welle zu betrachten, ist vernachlässigt worden, dass auch inelastische Streuung an anderen Elektronen auftreten kann. Auch Phononen oder Plasmonen können das Photoelektron inelastisch streuen. Damit das Photoelektron zum EXAFS-Effekt beiträgt, muß es aber elastisch gestreut werden (ohne Änderung der Energie) und zum Absorberatom zurückkehren.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist endlich; das bedeutet, dass das Photoelektron innerhalb der Lebensdauer des Endzustandes zum Zentralatom zurückgekehrt sein muß.

Diese beiden Effekte werden durch eine mittlere freie Weglänge des Elektrons berücksichtigt (ca. $5 - 30\text{\AA}$) und als Dämpfungsterm der sphärischen Welle $\exp(ikr) \exp(-2r/\lambda(k))/(kr)$ eingeführt. Die korrigierte EXAFS-Gleichung lautet somit:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \exp(-2k^2\sigma_j^2)F_j(k)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \delta_j(k)) \exp(-2r_j/\lambda(k)).$$

Amplituden Reduktions Faktor

Der letzte Korrekturterm, der hier eingeführt wird, beschreibt Viel-Elektronen Anregungen. Bei der bisherigen Herleitung sind keine Anregungen berücksichtigt worden, bei denen die Energie des absorbierten Photons ($E - E_0$) zwischen zwei oder mehr Elektronen geteilt wird. Die häufigsten dieser Anregungen sind die sog. shake-Prozesse. Schwach gebundene Elektronen des Absorberatoms werden entweder in das Kontinuum (shake off) oder in einen anderen gebundenen

Zustand angeregt (shake up). Da auch hier die Energieerhaltung gilt, besitzt das Photoelektron (aktives Elektron) eine kinetische Energie die kleiner ist als $(E - E_0)$. Diese Verringerung der Amplitude kann durch den Überlapp der Wellenfunktionen der (Z-1) restlichen (passiven) Elektronen im Grundzustand und im angeregten Zustand genähert werden.

$$s_0^2 = |\langle \phi'_{z-1} | \phi_{z-1} \rangle|^2 < 1 \quad (\text{A.2.42})$$

wobei ϕ'_{z-1} und ϕ_{z-1} die Wellenfunktionen der Z-1 passiven Elektronen vor und nach der Anregung sind. Die passiven Elektronen sehen nach der Anregung ein gegenüber dem Grundzustand anziehenderes Potenzial und ihre Wellenfunktionen werden entsprechend angepasst. Daraus folgt, dass s_0^2 kleiner als Null sein muß, da die Z-1 passiven Elektronen keinen 100%igen Überlapp mit den Wellenfunktionen des Grundzustandes besitzen. Die endgültige EXAFS-Gleichung lautet damit:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{k r_j^2} \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp(-2r_j/\lambda(k)) \sin(2kr_j + \delta_j(k)). \quad (\text{A.2.43})$$

(Für die Herleitung der EXAFS-Gleichung sind folgende noch nicht zitierte Quellen benutzt worden: [128] [71] [129] [63] und insbesondere [126].)

A.3 δE_0 als EXAFS-Variable

Allgemein wird die Energie der Absorptionskante, an der gemessen wird, als E_0 bezeichnet. Die durch FEFF berechneten Phasenfunktionen sind nur dann eindeutig, wenn E_0 fest vorgegeben ist. Eine Änderung von E_0 bewirkt eine Änderung des k Vektors gemäß: $k = \sqrt{k_{FEFF}^2 - \delta E_0(2m_e/\hbar^2)}$. Aufgrund der k-Abhängigkeit der Phasenfunktion $\phi(k)$ ändert sich dadurch die Phasenverschiebung. Werden experimentelle Daten mit theoretischen Phasenfunktionen ausgewertet, muß δE_0 als Variable gewählt werden. Zusätzlich besteht auch ein Einfluß der elektronischen Konfiguration und der atomaren Ladung der Probe auf die Phasenfunktionen, der ebenfalls über δE_0 kompensiert wird. Boon K. Teo betrachtet in seinem Buch *EXAFS: Basic principles and data analysis* [59] den Einfluß dieser Probeneigenschaften an dem Beispiel von Pd. Im folgenden werde ich seine Ausführungen kurz anreißen. Wenn ich im folgenden über den Einfluß der jeweiligen Effekte auf die Amplitudenfunktionen bzw. auf die Phasenfunktionen spreche, beziehe ich mich stets auf eine Auftragung der entsprechenden Funktion gegen k .

Die elektronische Konfiguration des Absorberatoms und der Streuatome zeigen für die Amplitudenfunktionen nur geringen Einfluß. Unterschiede treten nur für kleine k-Werte auf (z.B. für Pd $< 4 \text{ \AA}^{-1}$). Bei den Phasenfunktionen kann die elektronische Konfiguration für die Streuphase eine vertikale Verschiebung der

Phasenfunktionen in der Auftragung von ϕ gegen k . Für die Absorberphasenfunktion kann es zu vertikalen Verschiebungen und Veränderung der Steigung der Phasenfunktionen kommen. Die atomare Ladung des Absorberatoms liegt mindestens in der gleichen Größenordnung wie die schon genannten Effekte und bewirkt ähnliche Effekte.

A.4 Tabellen

A.4.1 MgZn_2

Tab. A.1: Abstände und Abstandsänderungen für die nächsten Nachbarn der Zn-Atome in MgZn_2 . Die beiden auftretenden Zn-Umgebungen Zn1 und Zn2 sind mit einer Gewichtung von 0.25 bzw. 0.75 an der Gesamtzahl der Zn-Atome in MgZn_2 beteiligt.

Umgebung	Element	r_0	δr	$r_0 + \delta r$
Zn1	Zn	2.634	-0.017	2.616
0.25	Mg	3.062	-0.012	3.050
Zn2	Zn	2.566	-0.017	2.55
0.75	Zn	2.634	-0.017	2.616
	Zn	2.655	-0.018	2.638
	Mg	3.062	-0.012	3.050
	Mg	3.064	-0.012	3.052

A.4.2 h-Mg₂₈Zn₆₅Y₇

Tab. A.2: Abstände und Abstandsänderungen für die nächsten Nachbarn der Zn-Atome in h-Mg₂₈Zn₆₅Y₇. Die Gewichtungsfaktoren in der Tabelle unterhalb der Bezeichnung für die Zn-Umgebung geben die Häufigkeit der jeweiligen Zn-Umgebungen an. Teil I: Zn1-Zn2.

Umgebung	Element	r_0	δr	$r_0 + \delta r$
Zn1	Zn	2.518	-0.034	2.484
0.2	Zn	2.572	-0.035	2.537
	Zn	2.620	-0.036	2.584
	Zn	2.620	-0.036	2.584
	Zn	2.641	-0.036	2.604
	Zn	2.641	-0.036	2.604
	Mg	2.978	-0.028	2.950
	Mg	2.978	-0.028	2.950
	Mg	3.024	-0.028	2.996
	Mg	3.024	-0.028	2.996
	Y	3.344	-0.056	3.288
	Mg	3.481	-0.033	3.448
Zn2	Zn	2.641	-0.036	2.604
0.2	Zn	2.641	-0.036	2.604
	Zn	2.643	-0.036	2.607
	Zn	2.643	-0.036	2.607
	Zn	2.754	-0.038	2.717
	Zn	2.754	-0.038	2.717
	Mg	2.934	-0.027	2.907
	Mg	2.934	-0.027	2.907
	Mg	3.122	-0.029	3.093
	Mg	3.122	-0.029	3.093
	Y	3.158	-0.053	3.105
	Y	3.158	-0.053	3.105

A.4.3 i-Mg₆₀Zn₃₀Y₁₀

Tab. A.3: Abstände und Abstandsänderungen für die nächsten Nachbarn der Zn-Atome in $h\text{-Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$. Die Gewichtungsfaktoren in der Tabelle unterhalb der Bezeichnung für die Zn-Umgebung geben die Häufigkeit der jeweiligen Zn-Umgebungen an. Teil II: Zn3-Zn4

Zn3	Zn	2.568	-0.035	2.533	
0.2	Zn	2.572	-0.035	2.537	
	Zn	2.632	-0.036	2.596	
	Zn	2.643	-0.036	2.607	
	Zn	2.643	-0.036	2.607	
	Mg	2.878	-0.027	2.851	
	Mg	2.878	-0.027	2.851	
	Mg	3.140	-0.029	3.111	
	Mg	3.140	-0.029	3.111	
	Mg	3.152	-0.029	3.123	
	Mg	3.152	-0.029	3.123	
	Y	3.319	-0.056	3.264	
	Zn4	Zn	2.620	-0.036	2.584
	0.2	Zn	2.620	-0.036	2.584
Zn		2.754	-0.038	2.717	
Zn		2.754	-0.038	2.717	
Mg		2.843	-0.027	2.816	
Mg		2.843	-0.027	2.816	
Zn		2.876	-0.039	2.837	
Mg		2.896	-0.027	2.869	
Y		2.978	-0.050	2.929	
Zn		2.990	-0.041	2.949	
Y		3.089	-0.052	3.037	
Zn		3.693	-0.050	3.642	

Tab. A.4: Abstände und Abstandsänderungen für die nächsten Nachbarn der Zn-Atome in $h\text{-Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$. Die Gewichtungsfaktoren in der Tabelle unterhalb der Bezeichnung für die Zn-Umgebung geben die Häufigkeit der jeweiligen Zn-Umgebungen an. Teil III: Zn5-Zn6.

Umgebung	Element	r_0	δr	$r_0 + \delta r$
Zn5	Zn	2.632	-0.036	2.596
0.1	Zn	2.632	-0.036	2.596
	Zn	2.671	-0.037	2.634
	Zn	2.671	-0.037	2.634
	Zn	2.692	-0.037	2.655
	Zn	2.692	-0.037	2.655
	Mg	3.018	-0.028	2.989
	Mg	3.018	-0.028	2.989
	Mg	3.017	-0.028	2.990
	Mg	3.017	-0.028	2.990
	Mg	3.065	-0.029	3.037
	Mg	3.065	-0.029	3.037
Zn6	Zn	2.573	-0.035	2.538
0.0667	Mg	2.676	-0.025	2.651
	Mg	2.676	-0.025	2.651
	Mg	2.676	-0.025	2.651
	Zn	2.990	-0.041	2.949
	Zn	2.990	-0.041	2.949
	Zn	2.990	-0.041	2.949
	Mg	3.057	-0.029	3.028
	Y	3.420	-0.057	3.363
	Y	3.420	-0.057	3.363
	Y	3.421	-0.057	3.363

Tab. A.6: Abstände und Abstandsänderungen für die nächsten Nachbarn der Y-Atome in $h\text{-Mg}_{28}\text{Zn}_{65}\text{Y}_7$. Die in der Tabelle mit (MS-Pfad) gekennzeichneten Daten geben die Abstandsänderung der zusätzlich verwendeten Multiple-Scattering Pfade an. Zn Zn bedeutet dabei, dass das Photoelektron vom Y-Atom ausgeht, an zwei Zn-Atomen gestreut wird und dann zum Y-Atom zurückkehrt.

Umgebung	Element	r_0	δr	$r_0 + \delta r$
Y1	Zn	2.978	-0.012	2.967
	Zn	2.978	-0.012	2.967
	Zn	3.089	-0.012	3.077
	Zn	3.089	-0.012	3.077
	Zn	3.158	-0.018	3.141
	Zn	3.158	-0.018	3.141
	Zn	3.158	-0.018	3.141
	Zn	3.158	-0.018	3.141
	Zn	3.319	-0.013	3.306
	Zn	3.319	-0.013	3.306
	Zn	3.344	-0.013	3.331
	Zn	3.344	-0.013	3.331
	Mg	3.404	0.063	3.467
	Mg	3.404	0.063	3.467
	Mg	3.404	0.063	3.467
	Mg	3.404	0.063	3.467
	Zn	3.420	-0.013	3.407
	Zn Zn (MS-Pfad)	4.446	-0.017	4.428
	Zn Zn (MS-Pfad)	4.501	-0.018	4.483
	Zn Zn (MS-Pfad)	4.501	-0.018	4.483
Zn Zn (MS-Pfad)	4.526	-0.018	4.509	
Zn Zn (MS-Pfad)	4.526	-0.018	4.508	

Literaturverzeichnis

- [1] D. Shechtman; D. Gratias; J.W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 53:1951–1954, 1984.
- [2] J.W. Cahn. Quasicrystals. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106:975–982, 2001.
- [3] International Union of Crystallography. Report of the executive committee for 1991. *Acta Crystallographica*, A48:922–946, 1992.
- [4] D. Levine; P.J. Steinhardt. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Physical Review Letters*, 53:2477–2480, 1984.
- [5] J.W. Cahn; D. Gratias. Quasi-periodic crystals: A revolution in crystallography. *Internet source*.
- [6] R. Sterzel. *Quasikristalle und verwandte Phasen im System Zn-Mg-SE (SE=Y, Er, Ho, Dy)*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2002.
- [7] P.W. Stephens; A.I. Goldman. Die Struktur der Quasikristalle. *Spektrum der Wissenschaft*, Juni:48–56, 1991.
- [8] ED.: F. Hippert; D. Gratias. *Lectures on Quasicrystals*. Les editions de physique, 1994.
- [9] R. Penrose. *Bulletin/ Institute of Mathematics and its applications, IMA*, 10:266, 1974.
- [10] M. Baake; U. Grimm; R.V. Moody. What is aperiodic order? *Internet resource*, arXiv:math.HO/0203252 v1 24 Mar 2002:1–27, 2002.
- [11] A.L. Mackay. Crystallography and the penrose pattern. *Physica*, A114:609–613, 1982.
- [12] V. Elser C.L. Henley. Quasicrystal structure of $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$. *Philosophical Magazine B*, 53:59–66, 1986.

- [13] V. Elser; C.L. Henley. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys. *Physical Review Letters*, 55:2883–2883, 1985.
- [14] M. Duneau; A. Katz. Quasiperiodic patterns. *Physical Review Letters*, 54:2688–2691, 1985.
- [15] I.N. Bronstein; K.A. Semendajew. *Taschenbuch der Mathematik (25. Auflage)*. B.G.Teubner Verlagsgesellschaft, 1991.
- [16] P.A. Bancel. Dynamical phasons in a perfect quasikristall. *Physical Review Letters*, 63:2741–2744, 1989.
- [17] M.J. Buerger. *Kristallographie, Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*. Walter de Gruyter, 1977.
- [18] D. Gratias; J.W. Cahn; B. Mozer. Six-dimensional fourier analysis of the icosahedral $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$ alloy. *Physical Review B*, 38:1643–1646, 1988.
- [19] M. Cornier-Quiquandon; A. Quivy; S. Lefebvre; E. Elkaim; G. Heger; A. Katz; D. Gratias. Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals. *Physical Review B*, 44:2071–2084, 1991.
- [20] J.W. Cahn; D. Gratias; B. Mozer. Patterson fourier analysis of the icosahedral {Al,Si}-Mn alloy. *Physical Review B*, 38:1638–161642, 1988.
- [21] M. Cooper; K. Robinson. The crystal structure of the ternary alloy α -(AlMnSi). *Acta Crystallographica*, 20:614–616, 1966.
- [22] G. Bergman; J.L. Waugh; L. Pauling. Cooper; K. Robinson. The crystal structure of the metallic phase $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$. *Acta Crystallographica*, 10:254–258, 1957.
- [23] F.C. Frank; J.S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. i. definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, 11:184–190, 1958.
- [24] H.S. Chen; J.C. Phillips; A.R.P. Kortan; A. Inoue. New quasicrystals of alloys containing s, p, and d elements. *Physical Review*, B35:9326–9329, 1987.
- [25] A.P.Tsai; A. Inoue; T. Masumoto. Icosahedral, decagonal and amorphous phases in Al-Cu-M (M=Transition Metal systems. *Materials Transactions, Japan Institute of Metals*, 30:666–676, 1989.
- [26] Z.M. Stadnik (Ed.). *Physical Properties of Quasicrystals*. Springer Verlag, 1999.

-
- [27] A. Tsai; A. Inoue; T. Masumoto. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26:1994, 1987.
- [28] S.J. Poon; A.J. Drehman; K.R. Lawless. Glassy to icosahedral phase transformation in Pd-U-Si alloys. *Physical Review Letters*, 55:2324, 1985.
- [29] K. Kimura; H. Yamane; T. Hashimoto; S. Takeuchi. Electrical properties of single phase Al-based quasicrystals. *Materials Science Forum*, 22-24:471, 1987.
- [30] A.P. Tsai; H. Suenaga; M. Ohmori; Y. Yokoyama; A. Inoue; T. Masumoto. Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral alpd- mn alloy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:2530, 1992.
- [31] D.P. DiVincenzo; P.J. Steinhardt. *Quasicrystals: The State of Art, Directions in Condensed Matter Physics Vol.11*. World Scientific, 1991.
- [32] W. Hume-Rothery. *J. Inst. Metals*, 35:295, 1926.
- [33] H. Jones. The phase boundaries in binary alloys, Part 2: The theory of the α , β phase boundaries. *Proceedings of the Physical Society*, A47:250, 1937.
- [34] S.J. Poon. Electronic properties of quasicrystals: an experimental overview. *Advances in Physics*, 41:303–363, 1992.
- [35] K. Oshio; Y. Ishii. Elektronic structures of large approximants of Zn-Mg-Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 342:402–404, 2002.
- [36] A.P. Smith; N.W. Ashcroft. Pseudopotentials and quasicrystals. *Physical Review Letters*, 59:1365–1368, 1987.
- [37] Z. Luo; S. Zhang; Y. Tang; D. Zhao. Quasicrystals in as-cast MgZnRE alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28:1513, 1993.
- [38] A.P. Tsai; A. Niikura; A. Inoue; T. Masumoto. Stoichiometric icosahedral phase in the zn-mg-y system. *Journal of Materials Research*, 12:1468–1471, 1997.
- [39] E.M. Padezhnova; E.V. Melnik; T.V. Dobatkina. Examination of phase equilibrium in the Mg-Y-Zn system. *Russian Metallurgy*, 1:179–182, 1979.
- [40] A. Langsdorf. *Zn-Mg-Y Quasikristalle: Untersuchung des Phasendiagramms und Einkristallzüchtung der ikosaedrischen Phase*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 1998.
- [41] A.P. Tsai; Y. Murakami; A. Niikura. The Zn-Mg-Y phase diagram involving quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 80:1043–1054, 2000.

- [42] A. Langsdorf; W. Assmus. Crystal growth of large icosahedral Zn-Mg-Y single grains by a liquid encapsulated top seeded solution growth method. *Cryst. Res. Technol.*, 34:261–265, 1999.
- [43] T. Obha; Y. Kitano; Y. Komura. The charge density study of the Laves phases, MgZn₂ and MgCu₂. *Acta Crystallographica*, C40:1–5, 1984.
- [44] J. B. Friauf. The crystal structure of magnesium di-zincide. *Physical Review B*, 29:35–40, 1927.
- [45] F. Laves; H. Witte. *Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech.*, 14:645–649, 1935.
- [46] Y. Komura; K. Tokunaga. Structural studies of stacking variants in mg-base friauf-laves phases. *Acta Crystallographica*, 36:1548–1554, 1980.
- [47] L.D. Calvert Editors: P. Villars. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. John Wiley and Sons, 1988.
- [48] M. Krajci; J. Hafner. Structure and stability of quasicrystals: Modulated tiling models. *Physical Review B*, 46:10669, 1992.
- [49] E. Abe; A.P. Tsai. Quasicrystal-crystal transformation in Zn-Mg-Rare-Earth alloys. *Physical Review Letters*, 83:753–756, 1999.
- [50] H. Takakura; A. Sato; A. Yamamoto; A.P. Tsai. Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn-Mg-Y alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 78:263–270, 1998.
- [51] B. Grushko. Mündliche Mitteilung.
- [52] B. Grushko; K. Urban. A comparative study of decagonal quasicrystalline phases. *Philosophical Magazine B*, 70:1063–1075, 1994.
- [53] A.P. Tsai; A. Inoue; T. Masumoto. New decagonal Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co alloys prepared by liquid quenching. *Materials Transactions, Japan Institute of Metals*, 30:150–154, 1989.
- [54] W. Steurer; T. Haibach; B. Zhang; S. Kek; R. Lück. The structure of decagonal Al₇₀Ni₁₅Co₁₅. *Acta Crystallographica B*, 49:661–675, 1993.
- [55] C.I. Henley; M. Milhalkovic; M. Widom. Total-energy-based structure prediction for d(AlNiCo). *arXiv:cond-mat/0202536v1 28 Feb 2002*.
- [56] R. de L. Kronig. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. *Zeitschrift für Physik*, 70:317–323, 1931.

-
- [57] E.A. Stern; S.M. Heald. *Handbook on Synchrotron Radiation, Vol.1, Applications of EXAFS*. North-Holland Publishing Company, 1983.
- [58] D.E. Sayers; E.A. Stern; F.W. Lytle. New technique for investigating non-crystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 27:1204–1207, 1971.
- [59] Boon K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer Verlag, 1986.
- [60] E.A. Stern. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 10:3027–3037, 1974.
- [61] E.A. Stern; D.E. Sayers; F.W. Lytle. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. iii. determination of physical parameters. *Physical Review B*, 11:4836–4846, 1975.
- [62] F.W. Lytle. The exafs family tree: A personal history of the development of extended x-ray absorption fine structure. www.exafsc.com.
- [63] J.J. Rehr; R.C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72:621–654, 1971.
- [64] J. Mustre de Leon; J.J. Rehr; S.I. Zabinsky. Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure. *Physical Review*, B44:4146–4911, 1991.
- [65] M. Newville. *AUTOBK: Automated Background Removal*. Manual, 1997.
- [66] M. Newville. IFEFFIT: interactive XAFS. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8:322–324, 2001.
- [67] B. Ravel. ATHENA, eine graphische Oberfläche für IFEFFIT. Dient zur Bearbeitung von EXAFS-Daten. Zur Zeit noch in Entwicklung, daher existiert noch keine Referenz.
- [68] B. Ravel. ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8:314–316, 2001.
- [69] U. von Barth; G. Grossmann. Dynamical effects in x-ray spectra and the final state rule. *Physical Review*, B25:5150–5179, 1982.
- [70] S.I. Zabinsky; J.J. Rehr; A. Ankudinov; R.C. Albers; M.J. Eller. Multiple-scattering calculation of x-ray-absorption spectra. *Physical Review*, B52:2995–3009, 1995.
- [71] M. Newville; B. Ravel; D. Haskel; J.J. Rehr; E.A. Stern; Y. Yacoby. Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards. *Physica B*, 208+209:154–155, 1995.

- [72] B. Ravel. ARTEMIS, eine graphische Oberfläche für IFEFFIT. Dient zur Anpassung theoretischer Standards auf Basis des FEFF Programms an experimentelle EXAFS-Daten. Zur Zeit noch in Entwicklung, daher existiert noch keine Referenz.
- [73] W. Sturhahn; T.S. Toellner; E.E. Alp; X. Zhang; M. Ando; Y. Yoda; S. Seto; C.W. Kimball; B. Dabrowski. Phonon density of states measured by inelastic nuclear resonant scattering. *Physical Review Letters*, 74:3832–3835, 1995.
- [74] R. Rueffer; A.I. Chumakov. Nuclear resonance beamline at ESRF. *Hyperfine Interactions*, 97/98:589–604, 1996.
- [75] A. Chumakov. Phonon spectroscopy with nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation. *Physica Status Solidi*, 215:165–174, 1999.
- [76] K.S. Singwi; A. Sjölander. Resonance absorption of nuclear gamma rays and the dynamics of atomic motion. *Physical Review*, 120:1093–1102, 1960.
- [77] V.G. Kohn; A.I. Chumakov. DOS: Evaluation of phonon density of states from nuclear resonant inelastic absorption. *Hyperfine Interactions*, 125:205–221, 2000.
- [78] A.I. Chumakov; Q.Q.R. Baron; R. Rüffer; H. Grünsteudel; H.F. Grünsteudel; A. Meyer. Nuclear resonance energy analysis of inelastic x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 76:4258–4261, 1996.
- [79] Laboratoire Leon Brillouin. Broschüre des LLB.
- [80] M. Bee. *Quasielastic Neutron scattering*. Adam Hilger, 1988.
- [81] Roger Pynn. Lecture Notes, Internet Source (www.mrl.ucsb.edu/~pynn), Neutron scattering: a primer.
- [82] Zusammenstellung: R. Hölzle. *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie, 27. IFF Ferienkurs*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996.
- [83] Leon Van Hove. Correlation in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Physical Review*, 95:249–262, 1954.
- [84] Editors: J. Baruchel; J.L. Hodeau; M.S. Lehmann; J.R. Reegnard; C. Schlenker. *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Volume 1, Theory, Instruments and Methods*. Les Editions de Physique, Springer-Verlag, 1993.

-
- [85] G.L. Squires. *An Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Cambridge University Press, 1978.
- [86] Stephen W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter Vol.1*. Clarendon Press, 1984.
- [87] Anna V. Poiarkova. *X-ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors*. PhD thesis, University of Washington, 1999.
- [88] E. Taylor Lyman. *Metals Handbook*. The American Society for Metals, 1960.
- [89] M. Krajci; J. Hafner. Electronic and magnetic properties of hexagonal rare-earth-Zn-Mg compounds and their relation to the properties of icosahedral alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12:5831–5842, 2000.
- [90] Grenoble Virginie Simonet, CNRS. mündliche Mitteilung.
- [91] M.A. Chernikov; S. Paschen; E. Felder; P. Felder; P. Vorburger; B. Ruzicka; L. Degiorgi; H.R. Ott; I.R. Fischer; P.C. Canfield. Low-temperature transport, thermal and optical properties of single-grain quasicrystals of icosahedral phases in the Y-Mg-Zn and Tb-Mg-Zn alloy systems. *Physical Review B*, 62:262–272, 2000.
- [92] A.L. Pope; T.M. Tritt; R. Gagnon; J. Strom-Olsen. Electronic transport in Cd-YYb and Y-Mg-Zn quasicrystals. *Applied Physics Letters*, 79:2345–2347, 2001.
- [93] N. Tamura; M. Beyss; K. Urban. Triacanthedral growth morphology in icosahedral Zn-Mg-Y alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 74:89–97, 1996.
- [94] B. Charrier; J.L. Hazemann; D. Schmitt. An exafs investigation of the local structure of $R_8Mg_{42}Zn_{50}$ icosahedral quasicrystals (R=Y, Dy). *Journal of Alloys and Compounds*, 281:117–122, 1998.
- [95] A. van der Walle; G. Ceder. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74:11–45, 2002.
- [96] J.P. Lu; T. Odagaki; J.L. Birman. Properties of one-dimensional quasilattices. *Physical Review B*, 33:4809–4817, 1986.
- [97] M. Quilichini; T. Janssen. Phonon excitations in quasicrystals. *Reviews of Modern Physics*, 69:277–314, 1997.
- [98] Y. Hattori; K. Fukamichi; K. Suzuki; A. Niikura; A.P. Tsai; A. Inoue; T. Masumoto. Electronic specific heat coefficient and magnetic entropy of icosahedral Mg-RE-Zn (RE= Gd, Tb and Y) quasicrystals. *Journal of Physics: Condensed Matters*, 7:4183–4191, 1995.

- [99] J.C. Lasjaunias; Y. Calvayrac; H. Yang. Investigation of elementary excitations in AlCuFe quasicrystals by means of low-temperature specific heat. *Journal de Physique I France*, 7:959–976, 1997.
- [100] A.D. Bianchi; F. Bömmeli; E. Felder; M. Kenzelmann; M.A. Chernikov; L. Degiorgio; H.R. Ott. Low-temperature thermal and optical properties of single-grained decagonal Al-Ni-Co quasicrystals. *Physical Review B*, 58:3046–3056, 1999.
- [101] C. Wälti; E. Felder; M.A. Chernikov; H.R. Ott; M. de Boissieu; C. Janot. Lattice excitations in icosahedral Al-Mn-Pd and Al-Re-Pd. *Physical Review B*, 57:10504–10511, 1998.
- [102] R.A. Brand; A.J. Dianoux; Y. Calvayrac. Vibrational density of states in the archetypical icosahedral quasicrystal $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ neutron time-of-flight results. *Physical Review B*, 62:8849–8861, 2000.
- [103] R.A. Brand; J. Voss; P.P. Parshin; M.G. Zemlyanov; A.J. Dianoux; A.I. Chumakov; R. Rüfer; Y. Calvayrac; B. Grushko; W. Steurer. The atomic-partial vibrational density of states in icosahedral and decagonal quasicrystals. *Physical Review B*, to be published.
- [104] W. Jones; N.H. Marsh. *Theoretical Solid State Physics*. Wiley-Interscience, 1974.
- [105] J.H. Hubbell; W.J. Veigle; E.A. Briggs; R.T. Brown; D.T. Cromer; R.J. Howerton. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4:471–538, 1975.
- [106] *Neutron News*, 3:29–37, 1992.
- [107] Institut Laue Langevin. Website des Institut Laue Langevin.
- [108] A.J. Dianoux; R. Currat. FITDEN5, ein Programm zur Bestimmung von Phononenzustandsdichten aus Neutronenstreuendaten.
- [109] A.J. Dianoux. Neutron scattering by low-energy excitations of disordered materials. *Philosophical Magazine B*, 59:17–31, 1989.
- [110] A. Fontana; F. Rocca; M.P. Fontana; B. Rossi; A.J. Dianoux. Low-frequency dynamics in superionic borate glasses by coupled raman and inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 41:3778–3785, 1990.
- [111] R.A. Brand. MOMENTS, eine Routine zur Berechnung verschiedener thermodynamischer Eigenschaften aus der Phononenzustandsdichte.
- [112] R. Sterzel; C. Hinkel; A. Haas; A. Langsdorf; G. Bruls; W. Aßmus. Ultrasonic measurements on fcc Zn-Mg-Y single crystals. *Europhysics Letters*, 49:742–747, 2000.

-
- [113] R.A. Brand; J. Voss; F. Hippert; M. Krisch; M. Chernikov; R. Sterzel; I.R. Fisher. Phonon dispersion curve of icosahedral Mg-Zn-Y quasicrystals. *Proceedings of the International Conference on Quasicrystals, Bangalore*, in print.
- [114] P.W. Anderson; B.I. Halperin; C.M. Varma. Anomalous low temperature thermal properties of glasses und spin glasses. *Philosophical Magazine*, 25:1–9, 1972.
- [115] W.A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. *Journal of Low Temperature Physics*, 7:351–360, 1972.
- [116] H.R. Schober. Soft phonons in glasses. *Physica A*, 201:14–24, 1993.
- [117] W. Schirmacher; G. Diezemann; C. Ganter. Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the boson peak. *Physical Review Letters*, 81:136–139, 1998.
- [118] F. Bert; G. Bellessa; A. Quivy; Y. Calvayrac. Tunneling states in a single-grain Al-Cu-Fe quasicrystal. *Physical Review B*, 61:32–35, 2000.
- [119] F. Bert; G. Bellessa. Tunneling states in Al-Li-Cu quasicrystals. *Physical Review B*, 65:014202–1 – 014202–5, 2001.
- [120] G. Coddens; W. Steurer. Time-of-flight neutron scattering study of phason hopping in decagonal Al-Co-Ni quasicrystals. *Physical Review B*, 60:270–276, 1999.
- [121] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Clarendon Press, 1973.
- [122] L.I. Schiff. *Quantum mechanics*. McGraw-Hill Book Company, 1955.
- [123] J.J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics(8. Auflage)*. Addison-Wesley Publishing Company, 1980.
- [124] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik Bd. 3: Elektrodynamik*. Verlag Zimmermann-Neufang, 1992.
- [125] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik Bd. 5: Quantenmechanik Teil 2*. Verlag Zimmermann-Neufang, 1993.
- [126] Editors: D.C. Koningsberger; R. Prins. *X-ray Absorption; Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. American Society for Metals, 1991.
- [127] A. Messiah. *Quantenmechanik*. W. de Gruyter, 1991.

- [128] P.A. Lee; J.B. Pendry. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, 11:2795–2811, 1975.
- [129] B.D. Ravel. *Ferroelectric phase transitions in oxide perovskites studied by EXAFS*. PhD thesis, University of Washington, 1997.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit sind zur Veröffentlichung eingereicht:

- R.A. Brand, J. Voss, P.P. Parshin, M.G. Zemlyanov, A.J. Dianoux, A.I. Chumakov, R. Rüfer, Y. Calvayrac, B.Grushko, W. Steurer, *The atomic-partial vibrational density of states in icosahedral and decagonal quasicrystals*, Physical Review B (to be published)

Andere Publikationen, an denen der Autor beteiligt ist:

- R.A. Brand, J. Voss, Y. Calvayrac, *Phason-dynamics studied by quasielastic mössbauer scattering in *i*-AlCuFe quasicrystals*, Materials Science and Engineering 294-296 (2000) 666-669.
- R.A. Brand, J. Voss, Y. Calvayrac, *Phonon- and Phason-Dynamics in Al-Cu-Fe Quasicrystals*, Hyperfine Interactions 126 (2000) 277-285.
- R.A. Brand, J. Voss, Y. Calvayrac, *Dynamics in the icosahedral quasicrystal *i*-Al₆₂Cu_{25.5}Al_{12.5}: phonons and phasons*, Journal of Non-Crystalline Solids 287 (2001) 210-215.
- M. Stöckmann, F. Konietzki, J.U. Notheis, J. Voss, W. Keune, W.F. Maier, *Selective oxidation of benzene to phenol in the liquid phase with amorphous microporous mixed oxides*, Applied Catalysis A: General 208 (2001) 343-358.
- M. Sorescu, A. Grabal, R.A. Brand, J. Voss, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu, *The Verwey Transition in Cobalt-Doped Magnetite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 246 (2002) 399-403.
- R.A. Brand, J. Voss, F. Hippert, M. Krisch, R. Sterzel, W. Aßmus, I.R. Fischer, *Phonon Dispersion Curve of Icosahedral Mg-Zn-Y Quasicrystals*, Proceedings of the International Conference on Quasicrystals, Bangalore (in print).
- R.A. Brand, J. Voss, B. Frick, F. Hippert, V. Simonet, Y. Calvayrac, *Iron Phason Hopping in Al-Cu-Fe Quasicrystals and Approximants: Mössbauer, Neutron and EXAFS Experiments*, Physical Review B (submitted)

Danksagung

Auf dieser Seite möchte ich einigen Leuten danken, die mir im Laufe der Promotionszeit auf die eine oder andere Art und Weise geholfen haben.

Dabei möchte ich an erster Stelle meinem Betreuer R.A. Brand für die zahlreichen Diskussionen danken, bei denen er mir die Gelegenheiten gab an seinem reichhaltigen Wissen der Physik teilzuhaben.

Herrn Professor Dr. W. Keune möchte ich dafür danken, dass er mir bei meiner Diplomarbeit ein Thema auf dem Gebiet der Quasikristalle vorgeschlagen hat, und mir so einen ersten Kontakt mit faszinierender Materie der Quasikristalle ermöglicht hat.

Frau Virginie Simonet danke ich für die Einführung in die EXAFS Auswertung und für ihre Bereitschaft im Rahmen von Diskussionen auch auf einfache Fragen einzugehen.

An dieser Stelle sollen natürlich auch die Mitglieder der Arbeitsgruppe Asmuss an der Universität Frankfurt erwähnt werden, ohne deren Proben diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dabei möchte ich besonders Herrn Roland Sterzel anführen, der mir stets bei Fragen weiterhelfen konnte.

Ich sollte nicht vergessen, den verschiedenen Betreuern der Experimente zu danken: Gloria Subias Peruge (ESRF, BM29)

Jose Dianoux (ILL, IN6)

A. Chumakov (ESRF, ID 18, ID22)

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. U. von Hörsten. Er hat mir immer erklärt, dass das Bessere der Tod des Guten ist (manchmal stimme ich dem zu). Außerdem hat er mir durch schnelle Anpassungen der von ihm geschriebenen Laborsoftware oft viel Zeit erspart.

Bei den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe möchte ich mich besonders bei Herrn Robert Peters danken, der, obwohl Quasikristalle fern ab von seinem Spezialgebiet liegen, die mühevollen Arbeit auf sich genommen hat, Teile dieser Arbeit im Rohzustand zu lesen.

Herrn Marco Walterfang danke ich für wertvolle Diskussionen auf den verschiedensten Gebieten, auch ausserhalb der Physik.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Keune, ob noch aktiv in der Arbeitsgruppe oder schon im "wirklichen Leben", möchte ich für die angenehme Atmosphäre während der letzten Jahre danken.

Meiner Freundin Ingrid Vermathen möchte ich für ihre Unterstützung danken. Hinzu kommt, dass sie sich als eingefleischte Nicht-Physikerin unter Aufbietung aller Kräfte durch alle Teile dieser Arbeit gequält hat, um einen Großteil der Rechtschreibfehler zu eliminieren. (P.S. Das Essen schmeckt immer noch viel zu gut!)

Ihren Kindern Karin und Kevin danke ich dafür, dass sie mich wenigstens ab und

zu in Ruhe haben schreiben lassen.

Dieser Absatz ist für alle die ich noch nicht aufgezählt habe, weil ich sie vergessen habe und die dennoch der Meinung sind in diese Liste zu gehören.

Als letztes danke ich Wolfgang Koebcke, er weiß schon wofür!

Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG Schwerpunktprogrammes "Quasikristalle: Struktur und physikalische Eigenschaften" gefördert.

Tabellarischer Lebenslauf

Vor- und Zuname: Jürgen Voß

Geburtsdatum/-ort: 03.09.1967 in Kleve

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:	10/1974 - 06/1978	St. Martin Grundschule, Goch
	09/1978 - 06/1984	Leni-Falk-Realschule, Goch
	09/1984 - 06/1985	Berufsfachschule für Elektrotechnik, Kleve
	08/1985 - 06/1988	Gymnasialer Zweig der Höheren Handelsschule, Kleve Abschluss: allgemeine Hochschulreife
	11/1988 - 06/1990	Zivildienst
Studium	10/1990 - 09/1998	Physikstudium (DII) an der Universität-GH Duisburg Abschluß: Diplom Thema der Diplomarbeit: Atomare Dekoration und Dynamik in AlCuFe-Quasikristallen
	seit 11/1998	Promotionsstudium (im Rahmen des DFG-Schwerpunktsprogramm Quasikristalle)

