





Strukturelle Eigenschaften  
von Eisen  
auf und in Kupfer, Silber und Gold

Dissertation zur  
Erlangung des  
Doktorgrades der  
Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie

vorgelegt von  
**Karsten Kömpe**  
Hamburg 2001

Gutachter: Prof. Dr. K. Nagorny  
Mitgutachter: Priv. Doz. Dr. A. Eychmüller

Datum der letzten Prüfung: 11.05.2001

Meinen Kindern

Es gibt keine Lösung, weil es kein Problem gibt.  
*Marcel Duchamp*



Gemische und Beschichtungen von Metallen der Gruppe Cu, Ag, Au mit Eisen werden heutzutage meist mit aufwendigen Präparationsmethoden wie zum Beispiel Sputtering, Molekularstrahlepitaxie, Ionenbeschuß etc. hergestellt. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Eisen handelt es sich zwar um eine ältere Methode, aber sie ist unter üblichen Laborbedingungen einfach zu handhaben. Durch eine gezielte Veränderung der experimentellen Parameter lassen sich die Eigenschaften der erzeugten Oberflächen steuern.

Eine anschließende Wärmebehandlung hat Umlagerungs- und Diffusionsprozesse zur Folge. So lassen sich nochmals die Eigenschaften von Proben verändern. Der Beobachtung von Lösungszuständen und Mischkristallbildungen sind jedoch durch die Phasendiagramme zum Teil enge Grenzen gesetzt.

Die Mößbauerspektroskopie eignet sich hervorragend für die Untersuchung von Eisen enthaltenden Festkörpern. Die Meßergebnisse lassen aber nur in Kombination mit anderen Methoden, wie Strukturuntersuchungen oder magnetometrischen Verfahren, genauere Deutungen des untersuchten Materials zu.

Mixtures and coverages of metals of the group Cu, Ag, Au with Iron are nowadays gained through sophisticated preparation methods like sputtering, molecular-beam-epitaxy, ionimplantation etc. Although electrodeposition of iron is a very old method, it is easy to handle under custom laboratory conditions. The properties of these surfaces can be directed by determined alterations of the experimental parameters.

A following heattreatment causes shift processes at the surface and diffusion. The properties of samples are again changed. The strict borders of the phase diagrams limit the observation of solid solutions and cristall mixtures.

Mössbauerspectroscopy has outstanding qualities in the survey of iron containing solids. But only in combination with other methods, like structural investigations or magnetometric methods, allow more accurate interpretations of the examined materials.





4.3. Diffusion	44
5. Ergebnisse	46
5.1. Der Zustand nach Elektrolyse	47
5.1.1. Zitronensäureabscheidung	53
5.1.2. Oxalsäureabscheidung	61
5.2. Die Folgen der Wärmebehandlung	63
5.2.1. Kupfer–Eisen	63
5.2.2. Silber–Eisen	78
5.2.3. Gold–Eisen	83
5.3. Tieftemperaturmessungen	86
5.4. Charakterisierung der gemessenen Eisenzustände	91
6. Diskussion	101
7.1. Zusammenfassung	113
7.2. Summary	115
8. Anhang	116
8.1. Literatur	116
8.2. Abkürzungs– und Symbolverzeichnis	121
8.3. Darstellungsverzeichnis	122
Verwendete Substanzen	125
R– und S–Sätze	126
Entsorgung	128
Danke	129
Erklärung	131

## 1. Einleitung

Während früher die Legierbarkeit von metallischen Materialien ein großes Untersuchungsgebiet war, treten in jüngerer Zeit die Herstellung nanokristalliner Materialien sowie Oberflächenbeschichtungen im Nanometerbereich in den Vordergrund.

Eisen besitzt unterschiedliche Löslichkeiten in den Metallen Kupfer, Silber und Gold. Daher boten die Systeme Kupfer/Eisen, Silber/Eisen und Gold/Eisen schon Anlaß zu verschiedensten Untersuchungen. Besonders die Untersuchung der Regelmäßigkeit von Legierungsbildungen und der Löslichkeit der Materialien allgemein schien interessant [Hum62]. Das Verhalten bei Entmischungsvorgängen wurde vielfach mit vorwiegend magnetometrischen Methoden untersucht (z.B. [Kna52], [Nag67]).

Durch moderne Herstellungsverfahren (siehe Kap. 1.2.) konnte gezielt Eisen in Silber implantiert werden und die Implantationsprodukte untersucht werden (z.B. [Lon78]). Die Zerkleinerung mikrokristalliner Bulkproben läßt eine Herstellung von Mischungen von Kupfer und Eisen in beliebiger Zusammensetzung zu, deren magnetische Eigenschaften interessant sind (z.B. [Jia94], [Zha98]).

Nanostrukturierte Materialien spielen in der Materialwissenschaft eine immer größere Rolle (z.B. [Her90], [Gle91], [Gon92]). Auch bei diesen werden besondere magnetische Eigenschaften erwartet (z.B. [Din95], [Li96b]).

Oberflächenbeschichtungen von Eisen auf Kupfer- oder Silber-Substraten (z.B. [Lug88]) oder die Herstellung von "Mehrlagenbeschichtungen" (z.B. [Yu95]) führen wieder zu magnetischen Eigenschaften, wie dem giant-magnetoresistance (GMR), der in der Massenspeichertechnik zur Anwendung kommt.

Da die magnetischen Eigenschaften von Eisen eng mit der Struktur verknüpft sind, wird bei vielen Untersuchungen die Erzeugung verschiedener Strukturen versucht.

### 1.1. Die Metalle

Als das wichtigste Gebrauchsmetall wird **Eisen** bezeichnet [Fal97a]. Es wird vorwiegend in Stählen verwendet. Außerdem enthalten viele Katalysatoren Eisen. Verschiedene Oxide des Eisens werden als Pigmente benutzt. Wichtige Oxide sind Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; paramagnetisch), Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; ferromagnetisch) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ferrimagnetisch).

Eisen ( $\alpha$ -Eisen) besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter (body-centered-cubic; nachfolgend als bcc beschrieben) mit einer Gitterkonstanten von  $2.8 \text{ \AA}$  und ist ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur des  $\alpha$ -Eisens liegt bei  $770^\circ\text{C}$ . Oberhalb dieser Temperatur wurde bcc-Eisen früher  $\beta$ -Eisen genannt, obwohl keine Änderung der Kristallstruktur stattfindet. Zwischen  $928$  und  $1398^\circ\text{C}$  liegt Eisen in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter vor (face-centered-cubic; nachfolgend als fcc beschrieben) mit einer Gitterkonstanten von  $3.4 \text{ \AA}$ .

Die magnetischen Eigenschaften der bcc- $\alpha$ -Eisen-Modifikation lassen sich kaum variieren und bieten damit wenig Spielraum, neue Materialeigenschaften zu erzeugen. Fcc-Eisen dagegen besitzt die

Möglichkeit, verschiedene magnetische Zustände einzunehmen. Es ist damit ein Material, das möglicherweise neue Materialeigenschaften hervorbringt. Zum fcc-Eisen gibt es zwar einige theoretische Arbeiten jedoch wenige experimentelle Ansätze, die wirklich besondere Materialeigenschaften erzeugen.

**Kupfer** ist nach Eisen und Aluminium das wichtigste Gebrauchsmetall und wird zu 40% in Legierungen verwendet [Fal97b], z.B. Messing (Kupfer/Zink) oder Bronzen (Kupfer/Zinn). Weitere Verwendungen findet Kupfer in der Elektroindustrie wegen seiner guten Leitfähigkeit (59.77 S/m).

Kupfer hat ein fcc-Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $3.6\text{Å}$ , ist diamagnetisch mit einem Schmelzpunkt von  $1083^\circ\text{C}$ .

**Silber** wird vorwiegend zur Herstellung von Münzen und in der Fotografie verwendet [Fal98].

Mit 62.89 S/m besitzt Silber die höchste Leitfähigkeit der Metalle. Silber kristallisiert kubisch-flächenzentriert mit einer Gitterkonstanten von  $4.1\text{Å}$ , ist diamagnetisch und hat einen Schmelzpunkt von  $962^\circ\text{C}$ .

**Gold** wird meist in Form von Münzen oder Barren gelagert, aber auch zur Schmuckherstellung verwendet und in der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt.

Die Leitfähigkeit von Gold beträgt 42.55 S/m und liegt damit unter der von Kupfer und Silber. Gold hat eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $4.1\text{Å}$ , ist diamagnetisch und besitzt einen Schmelzpunkt von  $1064^\circ\text{C}$ .

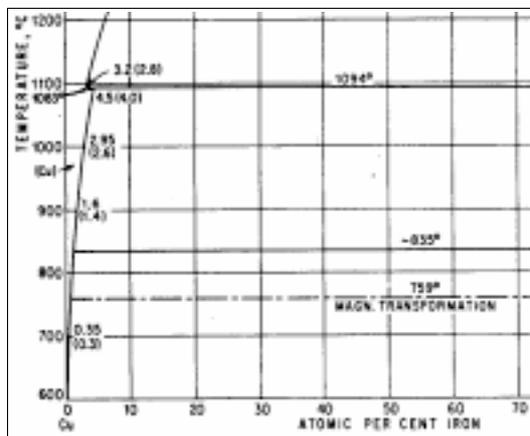


Abb.1.1.:Ausschnitt Phasendiagramm Cu/Fe [Han58]

Die Löslichkeit von Eisen in den Metallen Kupfer, Silber und Gold ist sehr unterschiedlich. In der Schmelze lassen sich 4.5 at% Eisen in Kupfer lösen, in Silber sind es nur 0.007 at%, während in Gold 75 at% Eisen in der Schmelze löslich sind.

Sowohl die *Hume-Rothery-Regeln* [Hum62] als auch die *Laves-Regeln* zeigen bei diesen Systemen eher die Ausnahmen, als wirklich die Regeln. Die Löslichkeit von Eisen sollte nach diesen Regeln in der Reihe Kupfer, Silber und Gold absteigend sein. Die in den entsprechenden Phasendiagrammen (Abbildungen 1.1., 1.2. und 1.3.)

aufgezeigten Grenzen setzen der Stabilität aber auch der Herstellbarkeit von solchen Metallmischungen enge Grenzen.

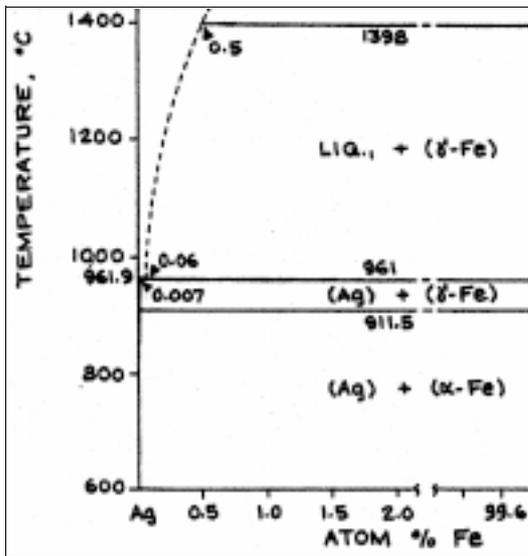


Abb. 1.2.: Ausschnitt Phasendiagramm Ag/Fe [Kub82]

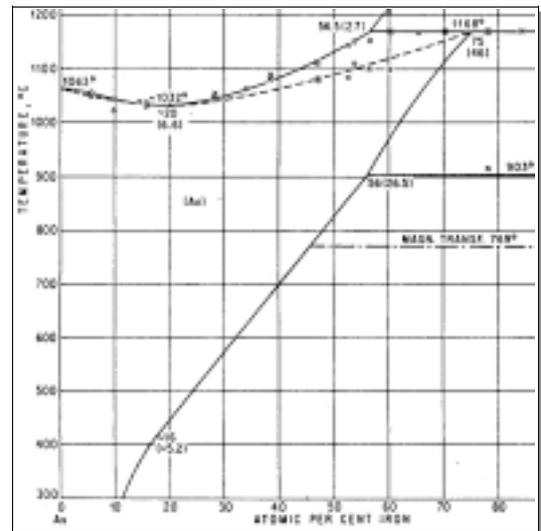


Abb. 1.3.: Ausschnitt Phasendiagramm Au/Fe [Han58]

## 1.2. Herstellungsmethoden

Das Interesse, Eisen enthaltende Proben von Kupfer, Silber oder Gold herzustellen, richtet sich einerseits auf die Möglichkeit, beliebige Mischungen der Materialien mit besonderen Eigenschaften zu erzeugen, und andererseits nanoskalierte oder nanostrukturierte Teilchen herzustellen, deren Eigenschaften wiederum anders als in bulk-Körpern sind. Außerdem bieten die Leitfähigkeit der Münzmetalle und der Magnetismus des Eisens vielfältige Möglichkeiten, insbesondere bei Oberflächenbeschichtungen, physikalische Effekte, wie z.B. den giant-magnetoresistance zu erzeugen.

So werden die verschiedenen Herstellungsverfahren mit unterschiedlichen Zielen eingesetzt.

### Aufschmelzen und Kaltwalzen :

Die Methode des Aufschmelzens und Kaltwalzens dient der Herstellung homogener Mischungen von Metallen. Sie eignet sich jedoch nur bei Systemen, die in der Schmelze eine gewisse Löslichkeit besitzen. Die Zusammensetzung des Probenmaterials wird durch das entsprechende Phasendiagramm beschrieben.

*Klein et al.* [Kle90] benutzten diese klassische Methode zum Mischen von Eisen in Kupfer. Hier wurden Proben einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen, um ausgeschiedene  $\gamma$ -Eisen-Präzipitate zu beobachten.

*Knappwost* [Kna54] fand in Proben von Kupfer/Eisen, die auf diese Art hergestellt wurden „cumuli antiferromagnetischer Zustände“. Die Kinetik der Entmischung von Kupfer/Eisen-Mischkristallen wurde eingehend von *Nagorny* [Nag67] untersucht.

*Window* [Win72] untersuchte an solchen Proben Präzipitate von Eisen in Kupfer, insbesondere Eisen-Cluster.

Das Phasendiagramm (wie in diesen Fällen Kupfer/Eisen) setzt den präparativen Möglichkeiten einer-

seits enge Grenzen, andererseits verursacht das Kaltwalzen der Proben unerwünschte Gitterfehler. Diese Herstellungsmethode wird daher kaum noch verwendet.

In den letzten Jahren wurden daher immer wieder neue Herstellungsmethoden gefunden, mit denen sich binäre Systeme beliebiger Zusammensetzung herstellen lassen. Besonders nennenswert sind die im Folgenden dargestellten, da mit ihnen die Herstellung vieler beliebiger Mischungen gelang, die mit traditionellen Methoden nicht zugänglich sind.

### **Inertgaskondensation (IGC) :**

Bei der Inertgaskondensation werden die zu mischenden Metalle verdampft. Sie kondensieren zu kleinen Kristalliten im Inertgasstrom und werden auf einem stickstoffgekühlten Träger abgeschieden. Das Material wird vom Träger abgestreift und in einer Presse kompaktiert.

So ist insbesondere die Herstellung von nanoskalierten binären oder auch ternären Mischungen möglich.

Ein Problem bei der IGC besteht in der Einstellung des Edelgassträgerstromes, an dem die verdampften Metallpartikel kondensieren sollen.

Die Abschließende Kompaktierung des Probenmaterials kann zu Porenbildung und Mikroverspannungen in dem Material führen.

Die Zusammensetzung der Proben läßt sich mit dieser Methode steuern und die Eigenschaften des Materials in Abhängigkeit von der Zusammensetzung messen. *Larica et al.* [Lar92] konnten eine Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes und der Gittereigenschaften von der Zusammensetzung von Silber/Eisen-Proben, die durch IGC hergestellt wurden, feststellen.

### **Ionenbeschuß:**

Beim Ionenbeschuß wird ein Target (Kupfer-, Silber- oder Gold-Folie) mit einem Ionenstrahl (Eisen) beschossen. Eindringtiefe und -profil werden unter anderem über die verwendete Spannung gesteuert.

Die so erhaltenen Proben lassen sich auf Lösung von Eisen untersuchen.

*Jain und Longworth* [JL] konnten Eisenatome und -cluster in Kupfer, Silber und Gold erzeugen, deren Anteil über den in den Phasendiagrammen gezeigten Grenzen liegt. *Zhang und Pattyn* [Zha98] benutzten diese Methode zur gleichsam Implantation von Eisen und Kohlenstoff in  $\text{SiO}_2$  und konnten so nanokristallines Material in das Substrat einbetten.

### **Kugelmahlen :**

Kugelmahlen ist zwar vom Prinzip kein neues Verfahren, jedoch ermöglicht die Technik verschiedener Konstruktionen die Energien beim Mahlprozeß zu steuern. Durch die Zerkleinerung des Materials können neue Eigenschaften erzeugt werden. Es ist jedoch zu bedenken, daß die ursprünglichen Gitter der Materialien durch die mechanische Zerkleinerung deformiert und schon dadurch die Eigenschaften des

Materials verändert werden können. Es kommen zur Herstellung nanokristalliner Substanzen meist Planetenkugelmöhlen oder Hochenergiekugelmöhlen zum Einsatz.

Meist kann eine Abhängigkeit der Eisen-Struktur von der Konzentration beobachtet werden (z.B. [Li96a]). Ueda *et al.* [Ued96] fanden in einem direkten Vergleich unterschiedliche strukturelle und magnetische Eigenschaften für Proben, die elektrochemisch oder durch Kugelmahlen hergestellt wurden.

Während die bisher genannten Verfahren einen erheblichen Eingriff in die Kristallstruktur der betreffenden Materialien darstellen können, dienen die nachfolgenden hauptsächlich der Oberflächenbeschichtung und den damit verbundenen Materialeigenschaften.

### **Elektrochemische Verfahren :**

Elektrochemische Abscheidung von Eisen kann als quantitatives Verfahren zur Eisenbestimmung dienen (z.B. [Cla27]). Bei mischbaren Systemen, wie z. B. Gold/Eisen [Rid69], kann durch eine anschließende Wärmebehandlung eine Lösung der Materialien erzeugt werden. Durch gemeinsame Abscheidung können direkt Mischungen von Materialien erzeugt werden (z.B. [Jar93]). Moderne Verfahren wie die gepulste Elektrolyse [Nat96] ermöglichen die Darstellung nanokristalliner Materialien.

Ein Problem kann die Verunreinigung durch Additive darstellen (z.B. [Ave99]).

### **Dampföschmethoden :**

Durch Elektronenstrahlabtragung kann bei der **Molekularstrahlepitaxie (molecular-beam-epitaxy MBE)** ein epitaktisches Aufwachsen von einzelnen Monolagen eines Materials auf ein kristallografisch geordnetes Substrat erzielt werden. Insbesondere die Wechselwirkungen von mehreren aufgetragenen Lagen oder die Dicke der abgeschiedenen Schicht können die magnetischen Eigenschaften der Probe beeinflussen (z.B. [GQW]).

Beim **Sputtering** können durch Verdampfen des Materials und anschließendes Abscheiden auf ein geeignetes Substrat Sandwiche (z.B. [Hat93]) und auch Mischungen, bei gleichzeitiger Abscheidung von mehreren Materialien (z.B. [Kud90]), erzeugt werden. Besonders Mehrlagenbeschichtungen sind wegen des Effektes des giant magnetoresistance für die Massenspeichertechnik interessant [Yu95].

## **1.3. Untersuchungsmethoden**

Bei der Untersuchung von Eisen enthaltenden Proben bietet sich besonders die **Mößbauerspektroskopie** an. Strukturinformationen lassen sich zwar nicht direkt mit der Mößbauerspektroskopie erhalten, aber der Vergleich mit bereits gemessenen Proben oder anderen Referenzen läßt viele Rückschlüsse zu. Die Möglichkeit, elektronische und magnetische Struktur mit dieser Methode zu vermessen, macht die Mößbauerspektroskopie zu einem Handwerkszeug, welches bei vielen Untersuchungen von Eisen benutzt

wird (z.B. [Gon65], [Han00], [Lar92], [Win72], [Sum84]).

Mit Hilfe der **Röntgendiffraktometrie** lassen sich Informationen über die Kristallstruktur und Teilchengrößen des untersuchten Materials erhalten (z.B. [Cab95]). Besonders zur Charakterisierung nanokristalliner Materialien, wie zum Beispiel Kupfer/Eisen-Gemischen eignet sich diese Methode (z.B. [Ful96], [Zha91]).

Die Beschaffenheit von Proben läßt sich mit mikroskopischen Methoden untersuchen. **Rasterelektronenmikroskopie** REM oder SEM (scanning electron microscopy) läßt bereits recht hohe Vergrößerungen zu. Eine Auflösung bis in den atomaren Bereich leistet die Rastertunnelmikroskopie STM (scanning tunneling microscopy), mit der insbesondere leitfähige Oberflächen "sichtbar" gemacht werden können (z.B. [Jen96]). Bei dünnen Proben läßt sich das Material mit der Transmissionselektronenmikroskopie TEM darstellen (z.B. [Maz96])

Magnetometrische Methoden wie **superconducting quantum interference device** (SQUID) Magnetometrie oder **vibrating sample magnetometry** ("Foner-Magnetometrie") eröffnen Einblicke in die magnetischen Eigenschaften der Materialien. *Ding et al.* [Din95] konnten mit Hilfe der vibrating sample magnetometry nanokristalline Eisen-Kupfer-Gemische untersuchen. Die magnetischen Eigenschaften von nanokristallinen Kupfer/Eisen-Gemischen wurden von *Hernando et al.* [Her93] mit Hilfe der SQUID Magnetometrie untersucht.

Zur in-situ-Schichtkontrolle von Dampflochverfahren, insbesondere MBE, eignen sich Elektronenbeugungsmethoden wie **LEED** (Low Energy Electron Diffraction) [z.B.: Cow95] und **RHEED** (Reflection High Energy Electron Diffraction) (z.B. [GQTW]). Allerdings sind hierfür geordnete Kristallstrukturen, wie zum Beispiel Einkristalle, nötig. *Kida und Matsui* [Kid96] konnten mit Hilfe dieser Methode Rückschlüsse auf die Oberflächendiffusion von Eisen auf Kupfer ziehen. *Müller et al.* [Mül95] konnten mit LEED-Messungen Strukturuntersuchungen an dünnen Eisenfilmen auf Kupfer(100)-Oberflächen durchführen.

**EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dient zur Bestimmung der Nahordnung von Atomen in einem Festkörper. *Sakurai et al.* [Sak95] war es mit dieser Methode möglich, vergleichende Untersuchungen über die Struktur von granularen Eisen/Silber- und Eisen/Kupfer-Filmen zu machen. Gitterdefekte bei nanokristallinem Eisen wurden von *Di Cicco et al.* [Cic94] beschrieben.

Theoretische Berechnungen über Struktur (z.B. [Gue96]) oder Magnetismus (z.B. [Ser94]) bilden eine Unterstützung für die zahlreiche experimentelle Befunde.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen wurden an elektrolytisch aufgetragenem Eisen auf Kupfer-, Silber- und Gold-Matrizes durchgeführt. Die Proben wurden anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen. Mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie und der Röntgendiffraktometrie wurden die strukturellen Eigenschaften der Eisenzustände untersucht. Die magnetischen Eigenschaften dieser Zustände wurden von *E. Kühl* [Küh01] untersucht und beschrieben.

Dem Herstellungsverfahren kommt hier eine besondere Bedeutung zu. Die abgeschiedene Eisenschicht läßt sich durch die Veränderung der Randbedingungen während der Herstellung gezielt manipulieren, wodurch sich verschiedene Ausgangssituationen für die anschließende Wärmebehandlung schaffen lassen.

Die geringe Löslichkeit von Eisen in Kupfer und Silber macht die Systeme Kupfer/Eisen und Silber/Eisen zu geeigneten Untersuchungsobjekten, um die Produkte der Oberflächendiffusion und nicht gelöste Eisenzustände zu beobachten.

## 2. Methoden

Die hier verwendeten Untersuchungsmethoden sind die Mößbauerspektroskopie (Kap. 2.1.), die Röntgendiffraktometrie (Kap. 2.2.) und mikroskopische Methoden (Kap. 2.3.).

Strukturinformationen lassen sich aus der Röntgendiffraktometrie entnehmen. Die Mößbauerspektroskopie mit ihren verschiedenen Meßanordnungen läßt eine Verbindung mit magnetometrisch gewonnenen Daten zu. Außerdem liefert sie detaillierte Auskunft über die inhaltliche Zusammensetzung, magnetische Eigenschaften sowie Temperaturverhalten der Proben.

Allgemein sind mit mikroskopischen Methoden Darstellungen der räumlichen Beschaffenheit von den untersuchten Materialien zugänglich. Insbesondere die Atomkraftmikroskopie hat eine sehr hohe Auflösung, womit sich Strukturen bis in den Nanometerbereich darstellen lassen.

Jedoch eignet sich auch die Rasterelektronenmikroskopie (**REM**) zur optischen Untersuchung der Oberflächen.

Daneben können magnetometrische Methoden Aufschluß über spezifische Magnetisierung auch bei verschiedenen Temperaturen geben [Küh01].

### 2.1. Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie ermöglicht die Beobachtung der Energiezustände des untersuchten Kernes, womit sich auf die Eigenschaften der Atomhülle rückschließen läßt. So entwickelte sich der nach seinem Entdecker R.L. Mößbauer [Möß58b] [Möß59] benannte Effekt der rückstoßfreien Resonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlung zu einer Spektroskopiemethode.

Eine große Bedeutung in der Mößbauerspektroskopie hat das Isotop Eisen-57, gefolgt von Zinn-119. Eisen kommt häufig in der Natur vor und wird in vielen Materialien verarbeitet. Der Anteil vom Mößbauerisotop  $^{57}\text{Fe}$  im natürlichen Isotopengemisch ist mit 2.17% zwar nicht sehr hoch, reicht für viele Messungen dennoch aus. Außerdem bietet  $^{57}\text{Co}$  als Quelle mit 270 Tagen Halbwertszeit eine Langlebigkeit, die eine praktische Anwendung möglich macht.

Nachfolgend wird auf eine genaue Herleitung der beschriebenen Effekte und Eigenschaften verzichtet und in den einzelnen Abschnitten auf die Literatur (z.B. [Bar80],[Fra62],[Güt78],[Weg66]) verwiesen. Eine methodische Übersicht ist in [Gan97] zu finden.

#### 2.1.1. Rückstoßfreie Resonanzabsorption von $\gamma$ -Strahlung

Ebenso wie ein Atomkern durch Emission eines  $\gamma$ -Quants von einem angeregten Energiezustand ( $E_A, I_A$ ) in den Grundzustand ( $E_G, I_G$ ) übergehen kann, ist bei Absorption eines  $\gamma$ -Quants der Übergang

vom Grundzustand in einen angeregten Zustand möglich, ähnlich den Anregungen der Elektronenhülle.

Der angeregte Zustand besitzt eine endliche (mittlere) Lebensdauer ( $\tau$ ). Die Energie des quantenmechanischen Zustands  $\Psi_A$  ist daher mit einer Energieunschärfe  $\Gamma$  behaftet, die mit der mittleren Lebensdauer verknüpft ist:

$$\Gamma \cdot \tau = h/2\pi \quad (2.1.)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den angeregten Zustand zu beobachten, nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Für die Intensität der emittierten Strahlung ( $I_{(t)}$ ) folgt daher:

$$I_{(t)} = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.2.)$$

Kann ein Übergang durch Abgabe eines  $\gamma$ -Quants oder innere Konversion (IC) stattfinden, läßt sich  $\Gamma$  als Zerfallswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit mit der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten beschreiben:

$$\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_{IC} = \Gamma_\gamma \cdot (1 + \alpha) \quad (2.3.)$$

mit dem Konversionskoeffizienten  $\alpha$  (siehe auch Kap. 2.1.3.2.)

Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist eine Funktion der Energie der  $\gamma$ -Quanten. Das dazugehörige Frequenzspektrum kann mit einer Lorentz- oder Breit-Wigner-Verteilung beschrieben werden. Mit  $\Gamma$  als der Halbwertsbreite der Funktion ist das Emissionsspektrum:

$$I(E) = I(E_0) \cdot \frac{2}{\pi \Gamma} \cdot \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.4.)$$

$E_0$  ist hier die Übergangsenergie  $E_A - E_G$ . Ein gleicher Atomkern im Grundzustand kann durch Absorption des  $\gamma$ -Quants in den angeregten Zustand übergehen (Resonanzabsorption). Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  wird ebenfalls durch eine Lorentz-Funktion beschrieben, während der maximale Resonanzquerschnitt  $\sigma_0$  (mit der Wellenlänge der absorbierten Strahlung  $\lambda$ ) folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\sigma_0 = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{2I_A+1}{2I_G+1} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (2.5.)$$

Sowohl durch Absorption als auch Emission eines  $\gamma$ -Quants kann der betreffende Atomkern einen Rückstoßimpuls vom Betrag des Impulses des  $\gamma$ -Quants erfahren. Dadurch wird die Energie der emit-

tierten Quanten um den Betrag der Rückstoßenergie ( $E_R$ ) vermindert, während sie zur Absorption um diesen Betrag erhöht werden muß.

$$\begin{aligned} E_\gamma &= E_0 - E_R \quad (\text{Emission}) \\ E_\gamma &= E_0 + E_R \quad (\text{Absorption}) \end{aligned} \quad (2.6.)$$

Wenn  $\Gamma \ll E_0$  und  $E_R \ll E_0$  sind, ist  $E_0 \approx E_\gamma$ . Für  $E_R$  gilt:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.7.)$$

Damit Resonanzabsorption von Absorptions- und Emissionslinie beobachtet werden kann, muß also  $\Gamma \geq 2E_R$  sein. Im Allgemeinen lassen sich die Rückstoßenergien bei Kernübergängen gegenüber den natürlichen Linienbreiten nicht vernachlässigen. Die Rückstoßenergie ist bei dem in dieser Arbeit betrachteten Eisen zum Beispiel  $10^6$ mal größer als die Linienbreite. Eine rückstoßfreie Absorption von  $\gamma$ -Quanten scheint wegen der geringen Masse des einzelnen Atoms ( $m$ ) nicht möglich zu sein.

Thermische Geschwindigkeit fügt isolierten Atomen außerdem eine Dopplerverbreiterung in gleicher Größenordnung der Rückstoßenergie ( $E_D \approx 0.01\text{eV}$  bei  $298\text{K}$ ) hinzu:

$$E_D = E_\gamma \times \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} \quad (2.8.)$$

Dies führt zu einer Linienverbreiterung ( $D$ ) von:

$$D = \sqrt{\epsilon k T} \quad (2.9.)$$

Mit der mittleren kinetischen Energie  $\epsilon$ .

Zwar kann hierdurch die Überlappung von der Emission- und Absorptionslinie vergrößert werden, jedoch nimmt gleichzeitig der Resonanzquerschnitt (2.5.) ab, und der Effekt kann praktisch nicht beobachtet werden.

Bei einem in ein Kristallgitter gebundenen Atom kann jedoch die Masse aus (2.7.) und (2.8.) nach dem klassischen Modell durch die Masse des Gesamtkristalls ersetzt werden, wodurch Rückstoßenergie und Dopplerverbreiterung bei zunehmender Größe des Kristalls fast vollständig verschwinden sollten. Dem Gesamtkristall ist es hier möglich, durch Translation den Rückstoßimpuls aufzunehmen. Allerdings kann nach quantenmechanischer Beschreibung ([Fra62] S.22) die Rückstoßenergie in Form von Gitterschwingungen als Vielfaches von  $\hbar\omega$  abgeführt werden, da der einzelne im Gitter gebundene Kern nicht

in der Lage ist, den Rückstoßimpuls aufzunehmen. Die bei den Emissions- und Absorptionsvorgängen übertragene Energie muß deswegen nicht an einen Rückstoß gekoppelt sein.

Allerdings nimmt in einem Kristall, z.B. mit höherer Temperatur, die Wahrscheinlichkeit für eine Dopplerverbreiterung wieder zu (siehe auch Kap. 2.1.2.1.a).

## 2.1.2. Hyperfeinwechselwirkungen

Für den Erfolg als Spektroskopiemethode sind die nachfolgend beschriebenen Wechselwirkungen verantwortlich. Bei Isomerieverschiebung und elektrischer Quadrupolaufspaltung handelt es sich um elektrische Wechselwirkungen, die magnetische Hyperfeinaufspaltung wird durch magnetische Dipolwechselwirkung hervorgerufen.

### 2.1.2.1. Isomerieverschiebung

Die Verschiebung der Mößbauerlinie ist im Falle der Isomerieverschiebung auf elektrostatische Coulombwechselwirkungen von Elektronenhülle und Kern zurückzuführen.

Hier ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von s-Elektronen am Kernort maßgebend. Als Folge der Coulombwechselwirkung tritt deshalb eine Energieniveaushiftung gegenüber der Energie des ungestörten Übergangs  $E_0$  auf:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \Delta E_a - \Delta E_g \quad (2.10.)$$

Die Isomerieverschiebung wird unter gleichen Kernen verglichen.

Für die Energieniveaudifferenz  $\Delta E$  sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen am Kernort  $|\Psi(0)|^2$  und die Differenz der Kernradien,  $R_a^2 - R_g^2$ , bestimmend (mit der Kernladungszahl  $Z$  und der Elementarladung  $e$ ):

$$\Delta E = E_a - E_g = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_a^2 - R_g^2) \quad (2.11.)$$

Die Isomerieverschiebung  $\delta$  ist die Differenz der Energieniveaushiftungen von Quelle und Absorber:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2) (R_a^2 - R_g^2) \quad (2.12.)$$

Die Isomerieverschiebung wird auf einen Standardabsorber (in dieser Arbeit  $\alpha$ -Eisen) bezogen (Kap. 2.1.4.). Sie ist nur abhängig von der Elektronendichte am Kernort des Absorbers ( $|\Psi(0)|^2_A$ ), da in (2.12.) die übrigen Werte für ein Isotop konstant sind. Die Isomerieverschiebung gibt also Auskunft über den Oxidationszustand und die chemische Umgebung des Absorbers.

### 2.1.2.1.a Isomerieverschiebung zweiter Ordnung ([Fra62] S.63ff)

Die Isomerieverschiebung zweiter Ordnung (auch quadratischer Dopplereffekt oder second-order-doppler shift = SOD) ist zu beobachten, wenn Quelle und Absorber unterschiedliche Temperaturen haben (Kap. 2.1.3.3.).

Die Entstehung des SOD ist im Gegensatz zur Isomerieverschiebung auf relativistische Frequenzverschiebung zurückzuführen ([Fra62] S.58ff; [Weg68] S.103ff; [Güt78] S.67ff).

Emittiert ein Kern (mit der Geschwindigkeit  $v$ ) ein  $\gamma$ -Quant der Energie  $E_0$ , so erfährt diese eine Doppler-Verschiebung von:

$$E_0 = E \left( 1 + \frac{v}{c} \cos \alpha \right) \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{1/2} \quad (2.13.)$$

mit dem Winkel  $\alpha$  zwischen Abstrahlrichtung und  $v$

Weil ein Atomkern im zeitlichen Mittel um seine Ruheposition schwingt und sich damit seine Geschwindigkeit zu Null mittelt, ist die charakteristische Zeit für Gitterschwingungen wesentlich kürzer als die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Bei kleinen Geschwindigkeiten  $v \ll c$  kann der lineare Term  $v/c$  des klassischen Dopplereffektes vernachlässigt werden. In der Betrachtung der Photonenfrequenz bleibt jedoch der quadratische Term (daher quadratischer Dopplereffekt) der relativen Geschwindigkeit des Kernes erhalten, der zu einer Energieveränderung der  $\gamma$ -Quanten führt:

$$\delta E_\gamma = \frac{-1}{2} E_\gamma \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} \quad (2.14.)$$

Mit dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat  $\langle v^2 \rangle$

Die Temperaturabhängigkeit des SOD läßt sich mit dem Debye-Modell für Festkörper nun wie folgt formulieren:

$$IS(T) = IS(T_{0Kelvin}) - \frac{9}{2} \left( k_B \frac{T}{Mc} \right) \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.15.)$$

### 2.1.2.1.b Debye–Waller–Faktor ([Fra62] S. 30 ff)

Der Debye–Waller–Faktor beschreibt die Abhängigkeit der Linienintensitäten von der Temperatur bei der Bragg'schen Reflexion von Röntgenstrahlen (siehe auch Kap. 2.2.). Analog dazu wird der Anteil an rückstoßfrei emittierten und absorbierten  $\gamma$ -Quanten in der Mößbauerspektroskopie Debye–Waller–Faktor oder Mößbauer–Lamb–Faktor [Lam39] [Möß58a] genannt. Mit dem Debye–Modell für Festkörper ist dieser:

$$f = \exp \left( \frac{-6E_R}{k\Theta} \times \left[ \frac{1}{4} + \left\{ \frac{T}{\Theta} \right\}^2 \times \int_0^{T/\Theta} \frac{x \, dx}{e^x - 1} \right] \right) \quad (2.16.)$$

[Gol68]

Der Debye–Waller–Faktor wird aus der Größe  $\langle x^2 \rangle$  hergeleitet, welche klassisch als das mittlere thermische Auslenkungsquadrat eines Atoms im Gitter ([Weg66] S.34) und quantenmechanisch als Erwartungswert des Quadrats des Ortsoperators beschrieben werden kann ([Weg66] S.60). Daher ist  $f$  um so größer, je fester das Atom im Gitter gebunden ist.

Thermisch angeregte Schwingungen führen zu einer Erniedrigung des Debye–Waller–Faktors. Bei kleinen Temperaturen ( $T \ll \Theta$ ) ist  $f$  unabhängig von der Temperatur  $T$  aber immer kleiner als 1:

$$f = \exp \left( \frac{-3E_R}{2k\Theta} \right) \quad (2.17.)$$

Bei höheren Temperaturen nimmt er exponentiell mit der Temperatur ab. Der Debye–Waller–Faktor ist demnach immer  $f < 1$ .

Der Debye–Waller–Faktor läßt sich aus der Debye–Temperatur ermitteln. Diese wiederum ist mößbauerspektroskopisch aus der resonanten Absorptionsfläche oder dem second–order–doppler–shift (Kap. 2.1.2.1.a) zugänglich [Moh94]. Da die Isomerielage eine aus dem Mößbauerspektrum direkt erhältliche Größe ist, wurde die zweite Methode in dieser Arbeit (Kap. 5.4.) zur Ermittlung von Debye–Waller–Faktoren verwendet.

### 2.1.2.2. Elektrische Quadrupolaufspaltung

Die elektrische Quadrupolaufspaltung ist eine Folge elektrostatischer Wechselwirkung. Ein elektrischer Feldgradient kann mit dem Quadrupolmoment des Kernes wechselwirken. Kernenergieniveaus mit einem Kernspin  $I > 1/2$  werden in Subniveaus aufgespalten. Beim  $^{57}\text{Fe}$  spaltet der angeregte Zustand mit  $I=3/2$  in zwei Subniveaus mit  $m_1 = \pm 3/2$  und  $m_2 = \pm 1/2$  auf. Nach den Auswahlregeln für Kernquadrupolübergänge  $\Delta I = \pm 1$  ergibt sich für das Spektrum von  $^{57}\text{Fe}$  eine Aufspaltung in zwei Linien (Dublett).

Für die Wechselwirkungsenergie  $E_Q$  gilt:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot (3m_l^2 - I(I+1)) \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.18.)$$

Hierin sind enthalten: das Quadrupolmoment des Kernes  $Q$ , der Feldgradient am Kernort in  $z$ -Richtung, die Kernspinquantenzahl  $I$ , die magnetische Spinquantenzahl  $m_l$  sowie der Term  $\eta$ , der das Feldgefälle in alle Raumrichtungen berücksichtigt.

### 2.1.2.3. Magnetische Hyperfeinaufspaltung

Bei Kernen mit einem magnetischen Dipolmoment  $\mu$  (Kernspin  $I > 1$ ) spalten die Kernniveaus mit einem Kernspin  $I$  in Subniveaus durch magnetische Dipolwechselwirkung auf, wenn am Kernort ein magnetisches Feld  $H$  vorliegt. Beim  $^{57}\text{Fe}$  spaltet der Grundzustand mit  $I=1/2$  in zwei und der angeregte Zustand mit  $I=3/2$  in vier Subniveaus auf.

Die Energieeigenwerte dieser Subniveaus errechnen sich nach:

$$E_M = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g_N \mu_N H M_I \quad (2.19.)$$

Für magnetische Dipolübergänge lauten die Auswahlregeln  $\Delta I = \pm 1$  und  $\Delta m_l = 0; \pm 1$ . Beim  $^{57}\text{Fe}$  sind daher sechs Übergänge erlaubt, im Mößbauerspektrum ist ein Sextett zu sehen.

Ursache für das Auftreten eines magnetischen Feldes am Kernort können innere und äußere Felder sein :

$$H_{lok} = H_{inn} + H_{aus} = H_{orb} + H_{dip} + H_c + H_a + H_{lor} + H_{ent} \quad (2.20.)$$

Das innere Feld ( $H_{inn}$ ) setzt sich aus drei Anteilen zusammen, die durch Dipol-Dipol-Wechselwir-

kung zwischen den magnetischen Momenten des Kerns und den Elektronen ( $H_{\text{dip}}$ ), den Elektronen-Bahndrehimpulsen ( $H_{\text{orb}}$ ) und der Polarisation der s-Elektronen – core-Polarisation – ( $H_c$ ) entsteht.

Das äußere Feld beinhaltet das angelegte Feld ( $H_a$ ), das daraus entstehende Dipolfeld der Gitternächbarn ( $H_{\text{lor}}$ ) und dem Entmagnetisierungsfeld ( $H_{\text{ent}}$ ).

### Winkelabhängigkeit der Linienintensitäten ([Güt78] S.29 ff)

Das Intensitätsverhältnis der Linien (hier bei  $^{57}\text{Fe}$ ) ist idealerweise 3:x:1:1:x:3. Die Intensität der Linien 2 und 5 ist vom Winkel  $\Theta$  zwischen  $\gamma$ -Einstrahlrichtung und der Magnetfeldachse abhängig:

$$x = \frac{4\sin^2 \Theta}{1 + \cos^2 \Theta} \quad (2.21.)$$

Sind  $\gamma$ -Einstrahlrichtung und Magnetfeld parallel, ist  $x=0$ . Bei senkrechtem Einfall der  $\gamma$ -Strahlung ist  $x=4$ . Liegt eine polykristalline Probe vor, ist über alle Winkel  $\Theta$  zu integrieren und es ergibt sich der Wert  $x=2$ .

### 2.1.3. Experimenteller Aufbau

Wie in Kap. 2.1.1. beschrieben läßt sich Resonanzabsorption in Festkörpern realisieren. Sind die Energieniveaus der Absorberkerne jedoch durch Hyperfeinwechselwirkungen (Kap. 2.1.2.) aufgespalten bzw. gegenüber dem Grundzustand verschoben, kann die Resonanzabsorption meist nicht mehr beobachtet werden.

Wird die Quelle gegenüber dem Absorber (oder umgekehrt) mit der Geschwindigkeit  $v_x$  bewegt, bewirkt der Doppler-Effekt eine Veränderung in der Energie der  $\gamma$ -Quanten:

$$E = E_0 \cdot \frac{1}{1 - v_x/c} \approx E_0 \frac{v_x}{c} \quad (2.22.)$$

Die Energie der  $\gamma$ -Strahlung läßt sich so in einem engen Bereich variieren, so daß man ein Mößbauerspektrum erhält, welches die im gewünschten Energiebereich liegenden Hyperfeinaufspaltungen aufzulösen vermag. Praktisch wird die Quelle bewegt und die Zählrate hinter dem Absorber gemessen (Transmissionsanordnung). Im Spektrum liegen wiederum Lorentz-Linien vor (hier für dünne Absorber – siehe

Kap. 2.1.4.; [Fra62] S.45 ff):

$$\frac{Z_{(v_x)}}{Z_{(\infty)}} = 1 - \frac{n \beta d f f' \sigma_0}{2} \cdot \frac{(\Gamma/2)^2}{(v_x - v_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.23.)$$

[Weg68] S.22

mit:  $Z_{(v_x)}$  : Zählrate bei  $v_x$                        $d$  : Absorberdicke  
 $Z_{(\infty)}$  : Zählrate bei  $v=\infty$                        $f, f'$  : Debye–Waller–Faktoren (Quelle, Absorber)  
 $n$  : Teilchendichte                                       $v_0$  : Geschwindigkeit bei Resonanzmaximum  
 $\beta$  : Isotopenhäufigkeit

Der gebräuchlichste Spektrometeraufbau ist die Transmissionsanordnung (Kap. 2.1.3.1.). Findet, wie hier beim  $^{57}\text{Fe}$ , innere Konversion statt, können die vom Absorber emittierten Konversionselektronen gezählt werden (Kap. 2.1.3.2.). Bei einem seitlich angebrachten  $\gamma$ -Detektor kann die vom Absorber reemittierte  $\gamma$ -Strahlung gemessen werden (Kernresonanzfluoreszenz). Außerdem kann die charakteristische Röntgenstrahlung zur Versuchsanordnung benutzt werden.

### 2.1.3.1. Transmissionsanordnung

Bei der Transmissionsanordnung sind Quelle, Absorber und Detektor kollinear zueinander angeordnet. Der (elektromechanische) Antrieb der Quelle erfolgt über eine induzierte Spannung, welche bei konstanter Beschleunigung einen dreiecksförmigen Geschwindigkeitsverlauf ergibt. Durch einen Einkanaldiskriminator wird aus der im Zählrohr detektierten Strahlung zunächst elektronisch die interessierende 14.4 keV-Strahlung vom Rest des Energiespektrums der Quelle (6.3 keV Eisen-Röntgenstrahlung und 20 keV Röntgenstrahlung der Rh-Matrix) getrennt. Mittels Zählerfortschaltssignal wird die am Antriebstopf anliegende Spannung mit einem Vielkanalanalysator koordiniert und die detektierten Ereignisse entsprechend der Relativgeschwindigkeit in den einzelnen Kanälen (hier 1024) addiert. Da bei positiver und negativer Beschleunigung jeder Geschwindigkeitsbereich zweimal repräsentiert ist, wird ein Spektrum praktisch doppelt aufgenommen. Für beide Teilspektren ergibt sich wegen der Geometrie des Spektrometers ein positiver und ein negativer parabolischer Verlauf der Grundlinie. Durch Addieren der sich entsprechenden Zählkanäle wird ein Spektrum mit einer geraden Grundlinie erhalten, welches jedoch nur noch mit der Hälfte der ursprünglich verwendeten Zählkanäle dargestellt wird (hier 512). Mit dem in dieser Arbeit hauptsächlich gemessenen Geschwindigkeitsintervall von  $-10$  bis  $+10$  mm/s ergibt sich hier eine Kanalbreite von 0.04 mm/s.

Die Mößbauerspektren wurden hier an modular aufgebauten Mößbauerspektrometern mit Kompen-

ten verschiedener Firmen (Canberra, Halder, Wissel) aufgenommen. Die Zählrohre sind mit Krypton oder Xenon gefüllte Proportionalzählrohre. Als Quellen diente  $^{57}\text{Co}$ , das zur Vermeidung von Hyperfeinaufspaltungen in eine kubische Rhodiummatrix eingebettet war.

### **2.1.3.2. Konversionselektronenmößbauerspektroskopie (CEMS)**

Bei der Konversionselektronenmößbauerspektroskopie (CEMS) werden Konversionselektronen ( $^{57}\text{Fe}$  hat einen Konversionskoeffizienten von  $\alpha=8.17$ ) zur Messung benutzt. Beim Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand entstehen Photonen oder die Energie wird an s-Elektronen weitergegeben. Diese werden mit einem Detektor erfaßt, der prinzipiell nach der Art eines Proportionalzählrohrs aufgebaut ist. Aufgrund der geringen Reichweite in Festkörpern (je nach untersuchter Probe 200–300nm [Gan97]) können die Eigenschaften der oberflächennahen Atome und Oberflächenatome beobachtet werden.

Das hier verwendete Konversionselektronenmößbauerspektrometer bestand aus einem Detektor vom Typ Wissel Rikon 5, der in eine apparative Anordnung wie in Kap. 2.1.3.1. beschrieben eingebaut wurde. Als Zählgas dient Helium (mit 10% Methan als Löschgas).

### **2.1.3.3. Tieftemperaturmessungen**

Tieftemperaturmessungen wurden mit einem Mößbauerkryostaten der Fa. Oxford Instr. durchgeführt. Es wurde mit flüssigem Helium im Temperaturbereich von 4 bis 77K und mit flüssigem Stickstoff im Temperaturbereich von 77K bis Raumtemperatur gemessen. Das apparative Prinzip entspricht dem in Kap. 2.1.3.1. dargestellten, wobei der Aufbau Antrieb–Probe–Zählrohr eine liegende Anordnung hatte.

### **2.1.4. Ermittlung der Parameter**

Die Ermittlung der Parameter aus den Mößbauerspektren wurde auf PCs mit dem Programm „Trillian 3.1“ [Lan94] [Lan98], bzw. unter UNIX („Zaphod“) mit demselben zugrundeliegenden Algorithmus durchgeführt.

Im Programm „Trillian“ wird mit Simulated Annealing ein Algorithmus verwendet, der von Metropolis [Met53] zuerst zur Bestimmung thermodynamischer Zustandsfunktionen verwendet wurde. Die Möglichkeit, Verteilungsfunktionen im Mößbauerspektrum anzupassen, ist ein Vorteil dieses Programms. Wenn in einer Probe die Eigenschaften des untersuchten Materials (z.B. die chemische Umgebung oder das Volumen) statistisch verteilt sind, führt dies im Mößbauerspektrum zu einer Vielzahl an Mößbauerlinien, deren Trennung in einzelne Subsysteme nicht mehr möglich ist. Statt dessen kann die

gemessene Hüllkurve unter der Annahme einer Verteilungsfunktion angepaßt werden.

Das Mößbauerspektrum setzt sich aus der Summe der Lorentzlinien der einzelnen Subsysteme zusammen. Hier ist es möglich, daß die Linien von verschiedenen absorbierenden Zuständen unterschiedliche Halbwertsbreiten besitzen. Während bei Absorbieren geringer effektiver Dicke kein Problem in der Auswertung mit Lorentz-Profilen besteht, muß zur korrekten quantitativen Beschreibung von Linienbreiten, und damit auch Absorptionsflächen, das Transmissionsintegral herangezogen werden ([Bau90] S. 22 ff, S. 59 ff). Bei den hier vermessenen Proben liegt der Fehler durch die Anpassung von Lorentzprofilen gegenüber dem Transmissionsintegral jedoch unter dem von experimentellen Streuungen und Anpassungsfehlern (Kap. 3.4.). Weiterhin ist es bei vielen Spektren sinnvoller, Verteilungsfunktionen neben einfachen Singulett-, Dublett- oder Sextettsystemen zugunsten einer besseren Deutung anzupassen.

Als Kalibrierstandard für einen am Spektrometer eingestellten Geschwindigkeitsbereich wird ein Spektrum von  $\alpha$ -Eisen herangezogen, dessen Isomerielage definitionsgemäß  $IS=0$  mm/s ist. Wegen der kubischen Symmetrie ist die Quadrupolaufspaltung ebenfalls  $EQ=0$  mm/s. Für die Geschwindigkeitsänderung pro Kanal wird die Hyperfeinaufspaltung von  $HFF = 10.6248$  mm/s verwendet [Bar80].

## 2.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie (XRD) basiert auf der Beugung von  $\gamma$ -Strahlen an den Netzebenen eines Kristalls. Die Interferenzbedingung wird durch die Bragg-Gleichung geliefert:

$$2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad n=1,2,3,\dots \quad (2.2.1)$$

$d$  – Netzebenenabstand

$\Theta$  – Ein- bzw. Ausfallwinkel der Strahlung

$\lambda$  – Wellenlänge

### 2.2.1. Bestimmung von Teilchengrößen

Das Auftreten von verbreiterten Interferenzlinien kann zwei Ursachen haben:

- Die Gitterparameter der einzelnen Kristallite variieren wegen Mikroverspannungen oder Stapelfehlern.
- Röntgenbeugungsreflexe werden von Teilchen mit einer Kristallitgröße kleiner als 1000 nm verbreitert.

Die Bestimmung von Teilchengrößen läßt sich mittels XRD auf verschiedene Arten vornehmen:

Das Verfahren von *Scherrer* geht von einem Zusammenhang zwischen volumengewichteter Säulenhöhe ( $L_{\text{Volume}}$ ) und Breite (FWHM) des entsprechenden Reflexes aus:

$$FWHM = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{n \cdot d \cdot \cos \Theta} = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{L_{\text{Volume}} \cdot \cos \Theta} \quad (2.2.2)$$

Die Scherrerkonstante ( $K_{\text{Scherrer}}$ ) hängt von der Kristallitform ab und hat bei der Verwendung der Halbwertsbreite einen Wert zwischen 0.84 und 0.9, bei Verwendung der integralen Breite (Intensität/Fläche) 1.0 bis 1.05 [Lau26]. Die Benutzung der integralen Linienbreite bezieht den Fuß der Interferenzlinie im Gegensatz zur Benutzung der Halbwertsbreite mit ein, wodurch die Bestimmung genauer wird. Allerdings werden bei diesem Verfahren Gitterbaufehler nicht mit eingerechnet.

*Williamson* und *Hall* [Wil53] entwickelten eine Auswertemethode, in der auch der Anteil an Mikro-

verspannungen eingeht:

$$FWHM_{ges} \cdot \cos \Theta = \frac{\lambda}{L_{Volume}} + 4 \cdot e \cdot \sin \Theta \quad (2.2.3.)$$

mit:  $e$ : Verspannungskoeffizient

Der Zusammenhang zwischen integraler Peakbreite und  $\Theta$  bei ausschließlich verspannten Proben ist:

$$FWHM_{2\Theta}^{strain} = 4 \cdot e \cdot \tan \Theta \quad (2.2.4.)$$

Dem Verfahren nach *Warren* und *Averbach* [War50] [War55] liegt die Einteilung eines Kristalliten in Säulen unterschiedlicher Länge, die senkrecht zur streuenden Ebene ausgerichtet sind, zugrunde. Die Gesamtintensität aller reflektierenden Kristallite ergibt sich durch eine Verteilung der verschiedenen langen Säulen. Der kristallitgrößenabhängige Teil der Gesamtintensität ist hier nur eine Funktion der Säulenlängenverteilung.

Das zur Anpassung der XRD-Messungen eingesetzte Programm „*WinFit*“ [Kru96] geht zunächst bei der Anpassung der Einzellinien prinzipiell nach der Methode von Williamson und Hall vor. Nach dieser ersten Fitmethode vorbereitete Diffraktogramme lassen sich mit demselben Programm weiter nach dem Verfahren nach Warren und Averbach anpassen, was bei den hier aufgenommenen Diffraktogrammen aus verschiedenen Gründen nicht möglich war.

*Rietveld* berücksichtigte weiterhin die Überlagerung von Reflexen [Rie69] bei der Anpassung von Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten. Die von ihm entwickelte Auswertemethode wird im Programm „*Rietquan*“, welches hier auch benutzt wurde, von Lutterotti [Lut97] eingesetzt.

Röntgendiffraktogramme wurden an einem Philips „*XPert*“ Diffraktometer mit automatischem Divergenzschlitz und Sekundärmonochromator aufgenommen. Als Strahlungsquelle wurde die Kupfer- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=154.06$  pm) benutzt.

Eine Bestimmung der Geräteauflösung (z.B. mit Lanthanhexaborid,  $LaB_6$ ) wurde nicht vorgenommen. Eine solche Bestimmung berücksichtigt die Abhängigkeit der Reflexbreiten von  $\Theta$ . Die Ermittlung von Teilchengrößen entspricht in dieser Arbeit also nur einer Größenordnungsabschätzung.

## **2.3. Mikroskopie**

### **2.3.1. Atomkraftmikroskopie (AFM)**

Die Funktionsweise des Atomkraftmikroskops ist der eines Rastertunnelmikroskops (STM) ähnlich. Ein Vorteil des AFM ist jedoch, daß elektrisch nicht leitende Materialien untersucht werden können.

Eine Spitze aus zum Beispiel mikromechanisch präpariertem Silizium ist an einer beweglichen Zunge (Cantilever) angebracht. Wird die Spitze der Oberfläche genähert, so wirkt hauptsächlich ein Lennard-Jones-Potential zwischen dem obersten Atom der Spitze und einem Oberflächenatom und damit abstandsabhängig zunächst eine anziehende dann eine abstoßende Kraft. Diese wird als Abstandssonde benutzt. Ein aus einer vorher eingestellten "Nullposition" abgelenkter Laserstrahl kann nun die Verbiegung der Zunge detektieren. Die Kraft an der Spitze wird mit einer Servo-Anordnung konstant gehalten und der Abstand zum untersuchten Material bleibt konstant. Die Ausgabe wird softwaregesteuert von einem Computer übernommen.

### **2.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über das untersuchte Material bewegt. Am untersuchten Objekt können die einfallenden Primärelektronen die Abgabe von Sekundärelektronen anregen, die zusammen mit rückgestreuten Elektronen an einen Detektor gelangen. Über den Detektorausgang wird die Intensität des Schreibstrahls gesteuert. Als Ausgabe dient ein Bildschirm oder ein fotografischer Film, auf denen synchron zum Lesestrahl der Schreibstrahl bewegt wird.

In der Darstellung kommen vorwiegend der Flächenneigungs-, Material-, Potential- und Reliefkontrast zum Tragen.

### 3. Experiment

Jede der in Kapitel 1 vorgestellten Herstellungsmethoden leistet ihren Beitrag zur Strukturaufklärung oder zur Entwicklung neuer Materialien. Die meisten sind jedoch mit großem apparativen und experimentellen Aufwand verbunden.

Das hier verwendete Verfahren einer Gleichstromelektrolyse mit anschließender Wärmebehandlung verbindet experimentelle und apparative Einfachheit mit einer großen Flexibilität. Jedoch ist eine Berücksichtigung der experimentellen Parameter unbedingt zu beachten. Die Variabilität der Produkte ist durch das jeweilige Phasendiagramm eingeschränkt.

#### 3.1. Elektrolyse

Da die natürliche Isotopenhäufigkeit von  $^{57}\text{Fe}$  nur 2.17% ist, wurde angereichertes  $^{57}\text{Fe}$  (Anreicherungsgrad 99%) verwendet.

Zur Herstellung der  $^{57}\text{Fe}$ -Stammlösung wird  $^{57}\text{Fe}$ -Blech in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  –zur vollständigen Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$  – gelöst. Anschließend wird mit Wasser aufgefüllt. Die Konzentration an Eisen beträgt bei einem Gesamtvolumen von 500 ml je nach Einwaage des Eisenbleches zwischen 0.5 und 1.5 mmol/l. Diese Konzentration sollte zur einfachen Handhabung der Elektrolyse und der abgeschiedenen Masse nicht überschritten werden.

##### 3.1.1. Elektrolyse mit Zitronensäure

Die Elektrolyse mit Zitronensäure als Komplexbildner geht auf eine Vorschrift von *Ridout* zurück [Rid69] und wurde zur Abscheidung von Eisen auf Gold entwickelt. Diese Methode eignet sich ebenso zur Abscheidung von Eisen auf Silber [Nai87] [Küh94] wie auf Kupfer [Köm95].

Ursprünglich wurde die Eisenabscheidung an beiden Seiten der Kathode durchgeführt [Küh94] [Köm95]. Um ungleichmäßige Beschichtung von Vorder- und Rückseite der Kathoden zu vermeiden, wurde hier jedoch zu einseitigen Beschichtungen übergegangen.

Die Elektrolytlösungen werden folgendermaßen hergestellt:

9.6g ( $\cong 73$  mmol) Ammoniumsulfat und 9.6g ( $\cong 39$  mmol) Ammoniumcitrat werden in bidest. Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird mit 25%iger Ammoniaklösung auf 10 eingestellt und auf 2l aufgefüllt ( $c_{\text{Citrat}} = 20$  mmol/l).

### 3.1.2. Elektrolyse mit Oxalsäure

Die Eisenabscheidung mit Oxalsäure ist wie das vorhergenannte Verfahren schon länger bekannt [Cla27]. Sie geht wie die Zitronensäureabscheidung auf ein analytisches Verfahren von vor 1899 zurück. In [Ver99] und [Ave99] werden die Fehlerquellen, insbesondere Kohlenstoffabscheidung an der Kathode besprochen. Diese experimentellen Untersuchungen werden neben anderen in [Gme29] zusammengefaßt.

Der Vorteil in der Beschichtung mit Hilfe von Oxalsäure liegt in der geringeren Verunreinigung durch das Additiv, weshalb diese Methode auch als analytisches Verfahren eingesetzt wurde [Cla27].

Die Elektrolytlösungen werden folgendermaßen hergestellt:

20g Oxalsäure-Dihydrat ( $\cong$  159 mmol) und 4.8g Ammoniumsulfat ( $\cong$  36 mmol) werden in bidest. Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit 25 %iger Ammoniaklösung auf 7 eingestellt und auf 250ml aufgefüllt ( $c_{\text{Oxalat}} = 635 \text{ mmol/l}$ ).

### 3.1.3. Andere Komplexbildner

In der vorliegenden Arbeit wurden die beiden oben genannten Verfahren zur Eisenabscheidung verwendet. Daneben sollen aber auch andere kurz erwähnt werden. Die Abscheidung wird stark von den Komplexbildungseigenschaften der Additive und der Länge der Kohlenstoffkette der Karbonsäuren beeinflusst. Es können neben Oxalsäure (2C) und Zitronensäure (5C) auch Malonsäure (3C), Weinsäure (4C), EDTA (organisches Amin) aber auch Phosphorsäure, als kohlenstoffreies Additiv, eingesetzt werden. Insbesondere der Einsatz von EDTA wird in [Nat96] beschrieben. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von nanostrukturierten Metallen und Metallgemischen. Es kann damit gezeigt werden, daß die verschiedenen Additive ein unterschiedliches Abscheidungsverhalten – immer in Abhängigkeit der Stromparameter – hervorrufen. Es wurde dazu das Verfahren der gepulsten Elektrolyse angewandt.

Eine Abscheidung mit EDTA gelang in dieser Arbeit nicht in einer Qualität, die einen Vergleich mit den beiden anderen Abscheidungsverfahren erlaubt hätte.

Als Anode dient hier ein Platinblech von 25x40 mm Fläche.

Kathoden verschiedener Größen bestehen aus industriell gefertigten Folien:

Kupfer einer Stärke von  $10\mu\text{m}$  und Reinheit von 99.9% (Fa. Goodfellow)

Silber einer Stärke von  $12,5\mu\text{m}$  und Reinheit von 99.5% (Fa. Goodfellow)

Gold einer Stärke von  $3\mu\text{m}$ ; Reinheit unbekannt; gewalzt

Die Fläche der Kathoden betrug

- 1230 mm<sup>2</sup> (beidseitige Beschichtung)
- 980 mm<sup>2</sup> (einseitige Beschichtung)
- 605 mm<sup>2</sup> (einseitige Beschichtung)

Vor der Elektrolyse wird die Folienmasse der Cu-, Ag- oder Au-Kathode durch Wägung ermittelt. Aus Folienmasse bzw. Fläche und erwünschter Eisenkonzentration bzw. Schichtdicke wird das Volumen der Stammlösung berechnet und dieses in das Elektrolysegefäß gegeben. Nach Zusatz von 2 ml Hydratzinhydrat wird mit Elektrolytlösung bis oberhalb der Elektrodenkanten aufgefüllt.

Der Elektrodenabstand wird zwischen 10 und 50 mm eingestellt.

Angelegte Spannungen zwischen 4 und 7 V ergeben Stromstärken von 150 bis 450 mA und damit Stromdichten im Bereich von 160 bis 420 A/m<sup>2</sup>.

Nach Abschluß der Elektrolyse wird das Kathodenmaterial mit bidest. Wasser und anschließend mit Aceton gespült und getrocknet. Die Lagerung über Blaugel ist zur Vermeidung von Feuchtigkeit und der damit einhergehenden Gefahr der Oxidation nötig.

Die abgeschiedenen Eisenmengen lagen im Bereich zwischen 0.1 und 1.98 g/m<sup>2</sup>.

### **3.2. Qualität der Abscheidung**

Wägung des Kathodenmaterials nach der Elektrolyse ergab gegenüber den erwarteten Massen zum Teil deutliche Abweichungen von weniger als 10% bis zu mehr als dem Doppelten des erwarteten Wertes (wegen Kohlenwasserstoffabscheidungen; siehe Kap. 5.1.).

Die Vollständigkeit der Elektrolyse sollte in einer Probenreihe bestätigt werden. Nach einem Zeitintervall von jeweils einer Stunde, gegen Ende viertelstündlich, wurde mit wenigen Tropfen des Elektrolytbades eine Tüpfelreaktion mit KSCN durchgeführt. Die Nachweisgrenze für diesen Test liegt bei 0.05 mol/L [Jan84].

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Abscheidung wurden Proben des verwendeten Elektrolysebadess mittels ICP-OES auf das Vorhandensein von Eisenresten überprüft.

Zur Frage der Abscheidung von Kohlenwasserstoffen wurden mehrere Proben einer Verbrennungsanalyse unterzogen.

### 3.3. Wärmebehandlung

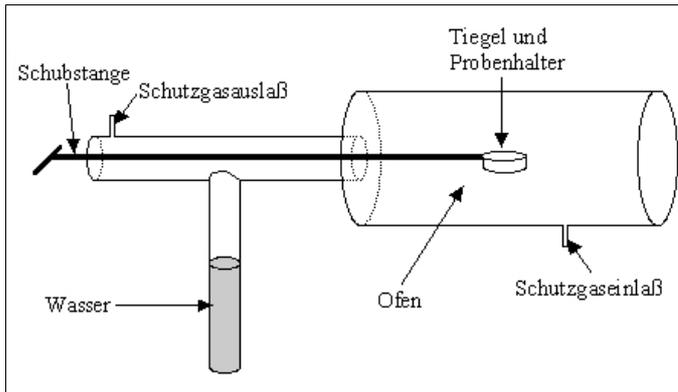


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Ofens

Die Wärmebehandlung der Proben findet in einer Atmosphäre aus einem Argon/Wasserstoff-Schutzgasgemisch zur Vermeidung von Oxidation statt. Der hierfür benutzte Ofen ist wie nebenstehend aufgebaut.

Der Heizraum wird von Heizspulen und einem wärmeisolierenden Material umgeben.

Die Temperatur mit einem Pt/Rh/Pt-Thermoelement gemessen und über einen elektronischen Temperaturregler mit der Spannungsquelle gesteuert.

Die Probe im Molybdänhalter wird zu Temperaturbeginn mit der Schubstange in den Ofenraum eingeführt und zum Beenden der Temperung in bidest. Wasser abgekippt. Nach Trocknen wird wieder über Blaugel gelagert.

### 3.4. Experimentelle Fehler

Die Eisenabscheidung wurde bei dem größten Teil der Proben mit einheitlichen Elektrolyseparametern vorgenommen [Rid69] [Küh94] [Köm95], da das Augenmerk zunächst auf einer reproduzierbaren und vollständigen Eisenabscheidung lag. Die Eigenschaften des Eisens werden jedoch zu einem großen Teil von den Randbedingungen der elektrolytischen Abscheidung geprägt. Die Veränderung des pH-Wertes und die Verringerung der Konzentration an Additiv spielen eine große Rolle. Da diese zunächst scheinbar keine große Bedeutung hatten, wurden sie nicht untersucht und es können die daraus folgenden Effekte hier nicht beschrieben werden. Weitere experimentelle Fehler liegen

- in der Bestimmung der Elektrodenabstände
- der Bestimmung der Elektrolysedauer
- der Massenbestimmung des Eisens
- der Zeitnahme bei der Wärmebehandlung.

Der Fehler in der Wägung liegt bei 0.1 mg.

## Fehler in der Spektrenanpassung:

Ein möglicher Fehler liegt in der Spektrenanpassung mittels Lorentzapproximation anstelle des Transmissionsintegrals (siehe Kap. 2.1.4.). Bei den hier betrachteten Proben kann jedoch von einer geringen effektiven Dicke ausgegangen werden. Zur Veranschaulichung wurde dasselbe Spektrum einmal mit dem Transmissionsintegral zum anderen mit Lorentzprofilen und "Simulated Annealing" angepaßt.

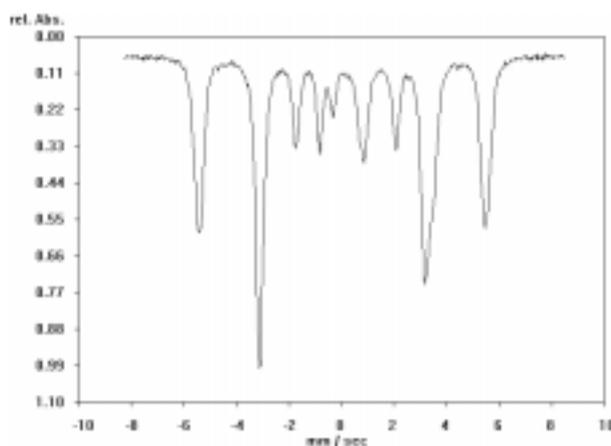


Abb. 3.2.: Beispielspektrum zum Vergleich der Fitverfahren

	<i>Transmissionsintegral</i>	<i>Simulated Annealing</i>
<b>Sextett 1</b>		
rel. Anteil [%]	28.31	25.79
Isomerielage [mm/s]	0.184	0.186
Linienbreite [mm/s]	0.21	0.263
Quadrupolaufspaltung [mm/s]	0.027	0.028
Hyperfeinaufspaltung [mm/s]	6.586	6.585
rel. Intensität Mitte	1.788	1.954
<b>Sextett 2</b>		
rel. Anteil [%]	71.69	74.21
Isomerielage [mm/s]	0.032	0.032
Linienbreite [mm/s]	0.239	0.366
Quadrupolaufspaltung [mm/s]	-0.004	-0.002
Hyperfeinaufspaltung [mm/s]	10.904	10.907
rel. Intensität Mitte	2.568	2.456

Abweichungen der Hyperfeinparameter sind erst in der dritten Nachkommastelle bemerkbar, entsprechend der gerätebedingten Kanalbreite. Die Abweichungen der relativen Anteile sowie der relativen mittleren Linienintensitäten liegen im Bereich zwischen vier und neun Prozent. Der Parameter der äußeren Linien wurde bei beiden Anpassungen auf den selben Wert festgehalten (2.15 mm/s). Diese Abweichungen liegen jedoch noch unter den experimentellen Streuungen und Anpassungsfehlern (siehe Kap.

5.1.), weshalb die Anpassungen nur mit Lorentzprofilen vorgenommen wurden.

Die Wahl geeigneter Startparameter ist im Allgemeinen von großer Wichtigkeit. Durch jeden zur Spektrenanpassung benutzten Algorithmus wird eine Minimierung des Fehlerquadrates versucht. Auf physikalisch unvernünftige Parameter wird hier nicht geachtet. Unvernünftig wäre zum Beispiel eine Anpassung von Linienbreiten, die kleiner als der theoretisch mögliche Wert (0.192 mm/s + Gerätegenauigkeit) sind. So sind die Startparameter vor der Anpassung sowohl mit einem vernünftigen Startwert, als auch mit geeigneten Randbedingungen so auszustatten, daß eine Anpassung das beste Verhältnis von gutem Fehlerquadrat und Plausibilität ergibt.

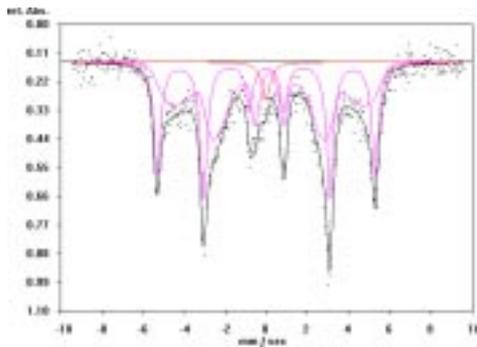


Abb. 3.3.: Spektrum zur Überprüfung der Halbwertsbreite

Zur Überprüfung wie sich der Parameter Halbwertsbreite auf das Fehlerquadrat der Anpassung niederschlägt wurde das nebenstehende Spektrum mit verschiedenen Startparametern des scharfen Sextetts angepaßt. Die Halbwertsbreiten wurden zu je 0.2, 0.23, 0.26, 0.29, 0.32 und 0.42 mm/s festgehalten. Bei einer Anpassung wurde das Sextett als Subsystem entfernt (entspr. einer Halbwerts-

breite von 0 mm/s) und bei einer Anpassung wurde die Halbwertsbreite frei angepaßt.

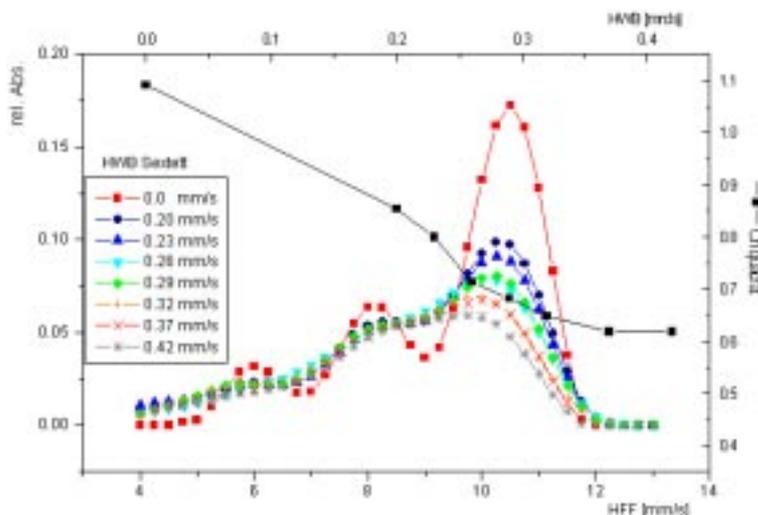


Abb. 3.4.: Verteilungen aus verschiedenen Anpassungen des Spektrums aus Abb. 3.3.

Bei der freien Anpassung ergab sich eine Halbwertsbreite von 0.37 mm/s. Das Fehlerquadrat ist hier fast halb so groß wie bei der Anpassung ohne Sextett. Mit zunehmender Halbwertsbreite zwischen 0.2 (kleinster zulässiger Wert) und 0.37 mm/s sinkt das Fehlerquadrat.

Eine Halbwertsbreite von 0.42 mm/s hat das gleiche Fehlerquadrat (0.618) wie mit einer Halbwertsbreite von 0.37 mm/s bei freier An-

passung zur Folge.

In diesem Fall ist die freie Anpassung also mit dem geringsten Anpassungsfehler und auch plausiblen Parametern ausgestattet. Jedoch ist dies bei jedem Fit neu zu prüfen.

### 3.5. Sicherheit und Entsorgung

Allgemein sind bei der Präparation die geltenden Sicherheitsregeln einzuhalten. Es sei hier insbesondere auf Sicherheitsdatenblätter und Betriebsanweisungen verwiesen.

Ein umsichtiger Umgang ist mit Säuren, Basen und Aceton anzuraten. Besondere Vorsicht ist bei der Verwendung von Hydrazinhydrat angebracht.

Bei Druckgasen, insbesondere Wasserstoff, müssen die geltenden Regeln unbedingt eingehalten werden.

Die Entsorgung der bei der Herstellung anfallenden Stoffe und Lösungen ist unproblematisch. Die Elektrolytlösung wird als ammoniakalische Salzlösung in vorgeschriebenen Behältern entsorgt. Die Proben können gelöst und nach den enthaltenen Metallen getrennt werden, um das  $^{57}\text{Fe}$  wegen des hohen Preises wiederzugewinnen. Während eine verbleibende Kupferlösung als Schwermetallsalzlösung entsorgt wird, sollte eine Silberlösung, wiederum wegen des Rohstoffpreises, einer gesonderten Wiedergewinnung zugeführt werden.

Listen der verwendeten Substanzen, Entsorgungsrichtlinien, Gefahrensymbole und R- und S-Sätze finden sich im Anhang (S. 125–128).

## 4. Präparationsparameter

### 4.1. Metallabscheidung

Die Gleichstromelektrolyse von Eisen auf edleren Materialien gelingt im basischen Milieu unter Zuhilfenahme von meist organischen Komplexbildnern, um eine Fällung des Eisens zu verhindern. Kohlen-säuren eignen sich besonders als Additive und werden zu diesem Zweck vielfach in der Literatur erwähnt (z.B. [Cla27]; [Nat96]; [Rid69]; [Ver99]). Allerdings ist wegen der verschiedenen Größen und Komplexbildungskonstanten der Additive auch eine unterschiedliche Abscheidungskinetik zu erwarten. Weiterhin werden Kristallisationseigenschaften durch die Additive beeinflusst.

An den Elektroden findet eine Vielzahl an Reaktionen statt, die das Abscheidungsverhalten lenken. Es kann eine anodische Oxidation und kathodische Reduktion der als Additiv zugesetzten Kohlenwasserstoffe eintreten. Hierdurch besteht die Gefahr, daß sich Kohlenwasserstoffe sowie Kohlendioxid gemeinsam mit Eisen auf der Kathode abscheiden. Außerdem ist die Lösung von Wasserstoff in abgeschiedenen Materialien zu bedenken, durch welche die Härte des Materials erhöht werden kann [Fis54]. Die Oxidation der Additive hätte eine Verringerung ihrer Konzentration zur Folge, weshalb Hydrazin als anodischer Depolarisator [Rie94] eingesetzt wird. Hiermit wird außerdem die Bildung von Sauerstoff an der Anode unterbunden.

Aufgrund der Zusammensetzungen der jeweiligen Elektrolytlösungen sind neben der anodischen Oxidation und kathodischen Reduktion weitere Elektrodenreaktionen denkbar. Vor der für die elektrolytische Abscheidung verantwortlichen Bildung von Adionen müssen die nachfolgend beschriebenen Reaktionen bedacht werden.

Da es sich bei den verwendeten Komplexbildnern um organische Säuren handelt, ist bei diesen eine anodische Oxidation sowie eine kathodische Reduktion anzunehmen.

An der Anode ist eine Dimerisierung entsprechend der Kolbe-Synthese [Mar85] zu erwarten:



Insbesondere Oxalsäure kann nach Adsorption an der Anode vollständig oxidiert werden [Dam71]:



Koordinationskomplexe reagieren an der Kathode über die Bildung von Radikalanionen:



Es können Reduktion  $R^{\bullet} + e^{\ominus} \rightarrow R^{\ominus}$

und Dimerisierung  $2R^{\bullet} \rightarrow R-R$  eintreten.

Weiterhin ist von einer Zersetzung des Hydrazins an der Anode auszugehen:



An der Kathode führt die hohe Überspannung der Eisen-Abscheidung auch zur Entwicklung von Wasserstoff. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen ist mit Fehlstellen im abgeschiedenen Gitter zu rechnen. Die Abscheidung bzw. Einlagerung von Wasserstoff in das Metall ist wegen der Überspannung generell ein Problem in der Reihe Eisen, Cobalt und Nickel ([Fis54] S. 623 ff). Die Wasserstoffentwicklung muß hier als Konkurrenzreaktion zur Metallabscheidung betrachtet werden.

Für die Kathode bedeutet dies:

- eine Entwicklung von Wasserstoff und Einlagerung in das Metall
- die Einlagerung von Kohlenwasserstoffen in das abgeschiedene Material

Bedeutend ist die nicht zu vermeidende Polymerisation der Kohlenwasserstoffketten (siehe oben) sowie der Effekt von eingelagerten Komplexbildnern, die die Härte des abgeschiedenen Materials und die Lösung von Wasserstoff wesentlich erhöhen ([Fis54] S. 578 ff; S. 586 f). Diese führen zu den gegenüber erwarteten Werten höheren Massen (siehe Kap. 5.1.). Jedoch setzt schon bei geringen Temperaturen eine Zersetzung des Komplexbildners ein. In [Fis54] wird die Zersetzungstemperatur von Citrat in Silber mit 80°C und in Kupfer mit 160°C angegeben. Aufgrund der niedrigeren Gitterkonstanten von Eisen dürfte die Zersetzungstemperatur von Citrat dementsprechend höher liegen. Als Zersetzungsprodukte werden CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angegeben. Aufgrund von Verbrennungsanalysen (siehe Kap. 5.1.) kann jedoch eine vorherige Reduktion der Komplexbildner vermutet werden.

Die kathodische Metallabscheidung wurde schon häufig untersucht und es wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt (z.B. [Con61]; [Fis48]; [Fis50]; [Vol26]). Für die Abscheidung können mehrere Schritte vorausgesetzt werden. Die gelösten Kationen gelangen durch Diffusion und Migration in Elektrodennähe. Nach Adsorption der elektroaktiven Teilchen an der äußeren Helmholtzschicht tritt ein Ladungsübergang von der Kathode zum hydratisierten Kation ein. Für den mechanistischen Ablauf

(hier bei in Wasser gelösten Metallen) bestehen zwei Vorstellungen:

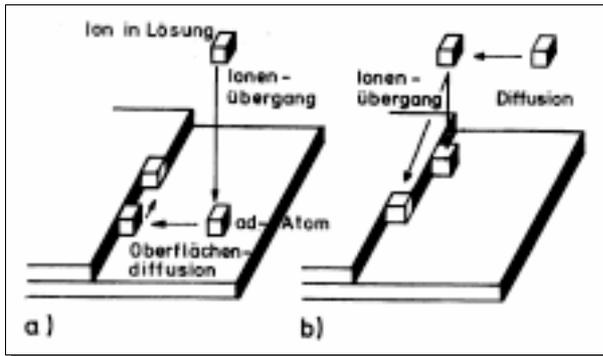


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung des Ablaufs der Bildung von Adatomen (aus [Ham81] S.86)

a: das Metallion erfährt eine Ladungsübertragung bei der Annäherung an die Oberfläche. Hier muß sich der Metallion-Wasserkomplex so deformieren, daß eine Ladungsübertragung bei der Annäherung des Metallions an die Oberfläche erfolgt [Con61]. Die Hydrathülle kann hier teilweise erhalten bleiben.

b: das Metallion diffundiert an der äußeren Helmholtzschicht zu einer Aktivstelle. Nach Ladungsübertragung wird das Adatom in die Aktivstelle eingebaut. Bei dieser spontanen Ladungsübertragung muß die Hydrathülle auf einmal abgebaut werden. Hierfür wird eine große Aktivierungsenergie benötigt [Boc67].

Liegen in der Lösung neben den Metallionen noch Komplexbildner vor, so wird die Metallabscheidung weiter von den Eigenschaften des Komplexes beeinflusst. Die Stabilität des Komplexes ändert die Abscheidungseigenschaften zunächst im Hinblick auf die Kinetik. Weiterhin kommt der Affinität des Komplexbildners zum Kathodenmaterial eine gewisse Bedeutung zu. Sterische Gründe können zu veränderten Abscheidungsmechanismen führen.

Beim Aufbau einer metallischen Oberfläche, der Elektrokristallisation, sind verschiedene Vorgänge zu berücksichtigen, die zu dem komplexen Geschehen beitragen. Bei einer polykristallinen Oberfläche tragen die Flächen mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung zur Oberfläche bei. Daneben existieren zwischen den einzelnen Kristalliten Korngrenzen, die die einzelnen kristallographischen Gebiete begrenzen. Gitterdefekte, Einschlüsse, adsorbierte Moleküle oder auch Oxidschichten sind außerdem in der Beschreibung einer solchen Oberfläche zu berücksichtigen.

Die Adsorption eines Metallions an der Kathode kann an verschiedenen Stellen der Oberfläche statt-

finden:

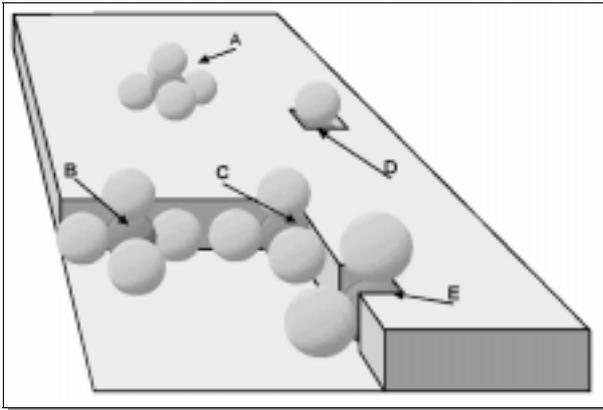


Abb. 4.2. : Adsorption an verschiedenen Stellen einer Metalloberfläche

auf der Fläche (A), an einer Stufe (B), an einer Ecke (C), in einer Hohlecke (E) oder in einem Loch (D). Zur Deformation der Hydrathülle sind hier verschieden Aktivierungsenergien notwendig. *Conway* und *Bockris* [Con61] untersuchten dies anhand der Abscheidung von Kupfer ( $\text{Cu}^{2+}$ ), Silber ( $\text{Ag}^+$ ) und Nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) auf dem gleichen Kathodenmaterial. In jedem Fall hat die Anlagerung eines Adatoms in der Reihe Fläche < Stufe < Ecke < Hohlecke < Loch eine steigende

Aktivierungsenergie.

Den kristallographischen Eigenschaften der Kathode kommt weiterhin folgende Bedeutung zu: die Abscheidungsraten (bei konstanter Stromdichte) z.B. von Kupfer auf Kupfer-Einkristallen steigt in der Reihe  $(111) < (100) < (110)$  [Boc70].

Adatome müssen weder vollständig desolvatisiert noch entladen sein, weshalb auch von Adionen zu reden ist. Vor dem endgültigen Ladungsausgleich und dem Einbau in das Metallgitter muß das Adatom durch Oberflächendiffusion an Wachstumsstellen gelangen. Dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Einlagerung des Ions ins Gitter durch Oberflächendiffusion ist das Gleichgewicht Ion in Lösung – Bildung des Adions vorgelagert [Boc70]:



## 4.2. Wachstum und Keimbildung

Das Adatom kann durch Oberflächendiffusion an eine Wachstumsstelle, wie eine Stufe, Ecke oder Hohlecke, gelangen. Außerdem kann ein Adatom auf ein anderes treffen und mit diesem einen neuen Keim bilden. Die Keimbildung ist gegenüber dem Wachstum wahrscheinlicher, wenn

- durch eine große Anzahl von Adatomen die Wahrscheinlichkeit auf ein anderes Adatom zu treffen größer ist, als an eine Wachstumsstelle zu gelangen
- Oberflächendiffusion durch adsorbierte Moleküle behindert ist
- die Oberflächendiffusion langsam ist und dadurch das Erreichen einer Wachstumsstelle unwahrscheinlicher wird.

Ist die Oberflächendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Elektrokristallisation, so ist eine Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  zu erwarten ([Ham81] S. 87 ff):

$$\eta_K = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ad}^0}{c_{ad}} \quad (4.1.)$$

Vor Wachstumsstellen entspricht die Adatomkonzentration der Gleichgewichtskonzentration der Adatome ohne Stromfluß  $c_{ad}^0$ , unter der Annahme, daß der Einbau der Atome in die Wachstumsstelle schnell ist. In größerer Entfernung von Wachstumsstellen stellt sich bei der Abscheidung eine Adatomkonzentration  $c_{ad} > c_{ad}^0$  ein, die von der angelegten Spannung abhängt. Die Differenz  $c_{ad} - c_{ad}^0$  entspricht der Potentialdifferenz, die als Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  bezeichnet wird.

Die Keimbildung wurde bereits von *Volmer* [Vol26] an übersättigten kondensierten Flüssigkeitstropfen untersucht. Später konnten Beziehungen für die Elektrokristallisation hergeleitet werden. Die Keimbildungsarbeit  $A_K$  ist umgekehrt proportional der kathodischen Überspannung  $\eta_{kat}$  [Fis54]:

$$A_K \propto \frac{\sigma^3 \cdot V^2}{\left( F \cdot \eta_{kat} + \Delta\mu_{Me^+}^* + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{Me^+}^*}{a_{Me^+}} \right)} \quad (4.2.)$$

mit:  $\sigma$  : spezifische freie Oberflächenenthalpie  
 $V$ : Molvolumen

Wenn zwischen zwei Elektroden, die in die Lösung eines Metallsalzes mit der Aktivität  $a_{Me^+}$  eintauchen, ein Strom fließt, sinkt die Aktivität der Metallionen an der Phasengrenze Metall/Lösung auf  $a_{Me^+}^*$ . Es entsteht ein Gradient im chemischen Potential  $\Delta\mu_{Me^+} = \mu_{Me^+}^* - \mu_{Me^+}$ .

Die Keimbildungshäufigkeit  $H$  ist wiederum von der Keimbildungsarbeit abhängig:

$$H = K \cdot e^{\frac{-A_K}{k \cdot T}} \quad (4.3.)$$

mit:  $K$  : Vorfaktor  
 $T$  : Temperatur  
 $k$  : Boltzmannkonstante

Die Keimbildung ist also von der Temperatur, der Stromdichte, der Konzentration an abscheidbaren Ionen und der Konzentration an adsorbierten Inhibitoren auf der Oberfläche abhängig, während die Bildung von Adatomen mit den kristallographischen Eigenschaften der Kathode verknüpft ist (s.o.).

### 4.3. Diffusion

Die Diffusion wird von Teilchendichte- bzw. Konzentrationsgradienten (Gradienten des chemischen Potentials) verursacht. Aus dem ersten Fickschen Gesetz, der Transportgleichung für die Diffusion, erhält man die Transportstromdichte  $J_D$  der diffundierenden Teilchen, die dem Konzentrationsgradienten in der Raumrichtung  $x$  proportional ist:

$$J_D = -DA \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4.4.)$$

mit:  $D$ : Diffusionskoeffizient

$A$ : Fläche senkrecht zu  $x$

In Metallen werden drei Mechanismen für die Diffusion angenommen:

- Atomtausch durch Rotation
- Wanderung über Frenkel-Defekte
- Platztausch mit Schottky-Defekten

Die Anzahl der Defekte im Metallgitter ist von der Temperatur abhängig:

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E/k_B T) \quad (\text{Schottky-Defekte}) \quad (4.5.)$$

mit:  $n$ : Zahl der Leerstellen im Gleichgewicht

$N$ : Zahl der Atome

$E$ : Energie, eine Leerstelle zu erzeugen

$$n \approx +(NN')^{1/2} \exp(-e/2k_B T) \quad (\text{Frenkel-Defekte}) \quad (4.6.)$$

mit:  $n$ : Zahl der Frenkel-Defekte

$N$ : Zahl der Gitterplätze

$N'$ : Zahl der Zwischengitterplätze

$E$ : Energie, ein Atom auf einen Zwischengitterplatz zu bewegen

Die Diffusion einer Legierung zweier Metalle ist wiederum von der Temperatur abhängig:

$$D_{leg} = D_1 N_2 + D_2 N_1 \quad (4.7.)$$

mit:  $N_1, N_2$ : Fraktion der Komponenten ( $c$ /Dichte)

Der Diffusionskoeffizient einer Legierung ist ebenso wie die Diffusionskoeffizienten der Komponenten eine temperatur- und zusammensetzungabhängige Größe. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusi-

onskoeffizienten läßt sich wie folgt darstellen:

$$D = D_0 \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (4.8.)$$

Die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Metallen ist im allgemeinen größer als für die Diffusion gitterfremder Stoffe.

Drei Typen der Diffusion treten in Metallen auf: Oberflächen-, Korngrenzen- und Gitterdiffusion:

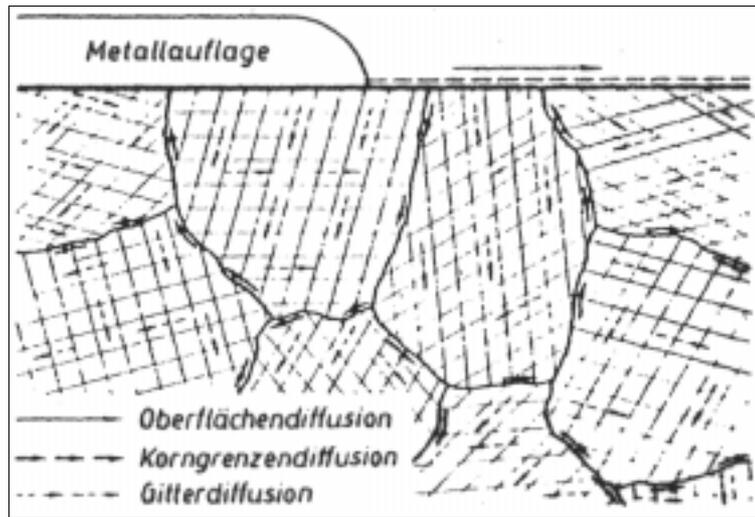


Abb. 4.3.: Diffusionstypen bei Metallen (aus [Wie77])

Polykristalline Metalle führen weiterhin Korngrenzenverschiebungen aus, die durch Korngröße, Temperatur und der Anwesenheit unlöslicher Teilchen beeinflusst werden.

## 5. Ergebnisse

Die Ergebnisse wurden aus der Auswertung der Transmissions-Mössbauerspektren und den daraus angepaßten Hyperfeinparametern erhalten. Tieftemperaturmössbauermessungen wurden bei einigen Proben zur Beobachtung des SOD (siehe Kap. 2.1.2.1.a) durchgeführt. Hiermit ist eine Ermittlung der Debye-Temperaturen möglich. Weiterhin lassen sich das Verhalten des Hyperfeinfeldes und superparamagnetischer Zustände verfolgen (siehe Kap. 5.3.). CEMS-Messungen sollen den Unterschied zwischen Oberflächen- und den in Transmissionsanordnung gemessenen inneren Atomen deutlich machen.

Mikroskopische Aufnahmen zeigen die "sichtbare" Beschaffenheit der Oberflächen.

Mit der Röntgendiffraktometrie lassen sich nicht nur die kristallografischen Eigenschaften der Proben unterscheiden, es lassen sich auch Aussagen über Teilchengrößen und Anteile der betrachteten Zustände treffen (siehe Kap. 5.4.).

Suszeptometrische Messungen (Foner-Magnetometrie) lassen genauere Aussagen über die magnetischen Eigenschaften der Proben zu [Küh01].

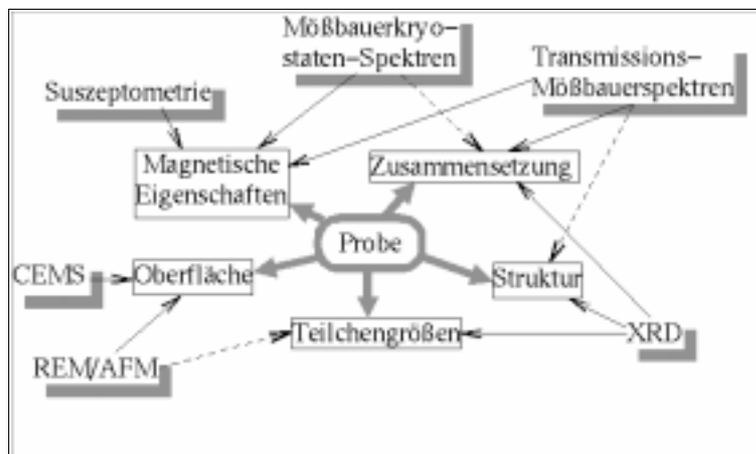


Abb. 5.1.: Probeneigenschaften und verwendete Untersuchungsmethoden

Bei der Anpassung der Mössbauerspektren können sich die im folgenden beschriebenen Systeme ergeben (vergl. Kap. 5.4.):

- Singulette in der Matrix gelösten Eisens ( $IS=0.2$  mm/s bei Kupfer;  $IS=0.62$  mm/s bei Gold)
- Singulette von  $\gamma$ -Eisen in Kupfer ( $IS= -0.08$  mm/s)
- Singulette mit einer Isomerielage zwischen  $0.04$  und  $0.08$  mm/s, hervorgerufen durch superparamagnetische bcc-fcc-Heterostrukturen von Eisen
- Dublette von Eisen-Clustern mit verschiedenen Parametern
- Hyperfeinsextette von  $\alpha$ -Eisen ( $IS=0$  mm/s;  $HFF=10.6$  mm/s)
- Hyperfeinsextette von  $\alpha$ -Eisen mit verzerrtem Gitter ( $HFF$  10.45 bis 10.6 mm/s)
- Hyperfeinsextette von fcc-Eisen ( $IS=0.18$  mm/s;  $HFF=6.6$  mm/s)
- Hyperfeinsextette von bcc-fcc-Heterostrukturen von Eisen ( $HFF \approx 11.2$  mm/s)
- Hyperfeinfeldverteilungen von "amorphem" Eisen bei ungetemperten Proben

- Hyperfeinfeldverteilungen von bcc–fcc–Heterostrukturen von Eisen nach Temperung um 600°C
- außerdem können unterschiedliche Systeme oxidischer Herkunft vorhanden sein.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse entstammen etwa 1200 Messungen an rund 300 Proben. Da es sich bei vielen Ergebnissen um Wiederholungen handelte, wird nur ein Teil der Messungen dargestellt.

Die Anpassung der Röntgendiffraktogramme wurde mit bekannten Daten (ICSD–Datenbank) verglichen.

Um eine einheitliche Übersicht zu erhalten und einen Vergleich der Proben untereinander möglich zu machen, wird als Einheit für die Eisenabscheidung Masse pro Fläche [ $\text{g}/\text{m}^2$ ] verwendet. Es ist so ein relativer Vergleich der verschiedenen Proben untereinander möglich, wobei jedoch die mögliche Abscheidung von Kohlenwasserstoffen (siehe Kap. 4.1.) und eventuell anderen Verunreinigungen bedacht werden muß.

Bei einseitiger Beschichtung entsprechen  $1\text{g}/\text{m}^2$  1.23 at% auf Kupfer, 1.42 at% auf Silber und 5.63 at% auf Gold.

Weiterhin ist hier anzumerken, daß es sich bei der Darstellung von Masse pro Fläche um die geometrisch ermittelte Fläche handelt. Dies muß nichts mit der tatsächlich "aktiven" Fläche zur Bildung von Adatomen oder Keimbildung zu tun haben. So können schon zwei Proben aus derselben Charge deutlich unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweisen und somit die Abscheidungseigenschaften der Fläche verändern. Die tatsächliche Fläche, die zur kathodischen Abscheidung zur Verfügung steht, kann also von der geometrisch ermittelten abweichen und muß auch bei verschiedenen Teilen aus derselben Foliencharge nicht die gleichen Werte haben.

Bei der Probenbezeichnung sind Kathodenmaterial und Additiv angegeben (z.B. CuZ für Kupfer und Zitronensäureabscheidung). Ein nachfolgendes T bezeichnet eine getemperte Probe.

## 5.1. Der Zustand nach Elektrolyse

Da es sich bei den Kathoden um gewalzte handelsübliche Folien handelt, sind auf diesen immer Spu–

ren des Walzprozesses sichtbar. Die folgenden REM–Aufnahmen zeigen die Folienoberflächen von Kupfer und Silber von verwendeten Folien. Deutlich erkennbar ist die Walzrichtung:

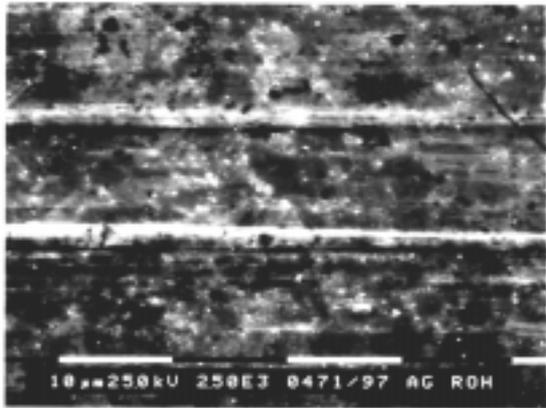


Abb. 5.2.: Silberoberfläche (Ag1)

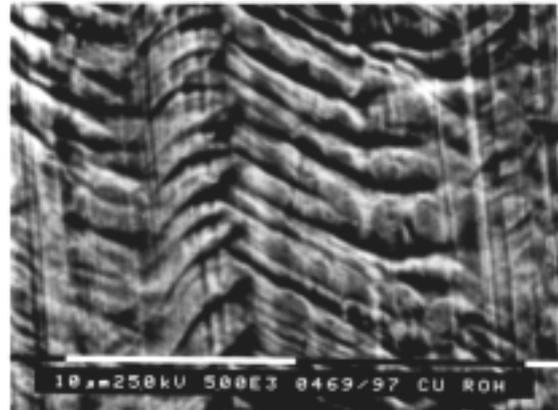


Abb. 5.3.: Kupferoberfläche (Cu1)

Dementsprechend sind in den folgenden Röntgendiffraktogrammen Texturen zu bemerken, wobei beim Kupfer deutlicher als beim Silber eine Textur zu erkennen ist:

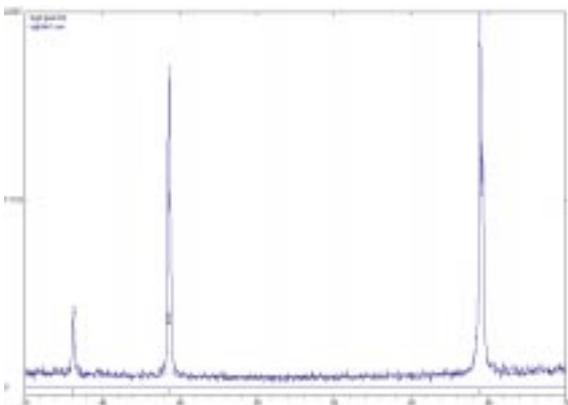


Abb. 5.4.: XRD einer texturierten Silberoberfläche

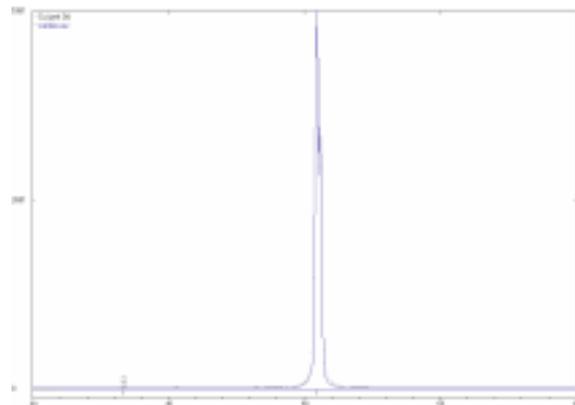


Abb. 5.5.: XRD einer texturierten Kupferoberfläche

Beim Diffraktogramm der Silberoberfläche wurden drei Reflexe angepaßt: bei  $2\theta = 38.1$  (111);  $44.3$  (200);  $64.4$  (220). Die geringe Intensität des 111–Reflexes zeigt einer Textur in dieser Orientierung.

Deutlich ausgeprägter ist diese Textur auf der Kupferfolie. Hier lies sich nur der Reflex bei  $2\theta = 50.4$  (200) anpassen.

Ebenso wie die Oberflächeneigenschaften schon innerhalb einer Charge variieren können, ist von abweichenden Texturierungen der verwendeten Oberflächen auszugehen. Dieses experimentelle Manko könnte durch die Verwendung von Einkristallen vermieden werden. Genauso würde sich ein Ausheilen der Oberflächen durch Wärmebehandlung zu einer Vorkonditionierung der Oberflächen eignen, da somit Oberflächen zu erzeugen wären, die eine statistische kristallografische Orientierung besitzen.

Als große Schwierigkeit stellte sich bei der Ausheilung durch Wärmebehandlung der niedrige Schmelzpunkt dar. Weiterhin führten Lecks in dem verwendeten Ofen trotz Schutzgaszufuhr (Argon–Wasserstoff–Gemisch) zur Oxidation der Folien. So gelang es zum Beispiel nur bei zweien von zwölf Kupferfolien, diese durch Wärmebehandlung so vorzukonditionieren, daß Eisenabscheidungen möglich waren.

Es wurde so ein, zumindest oberflächliches, Ausheilen erreicht, so daß auf REM–Aufnahmen lediglich eine Oberfläche zu erkennen ist, die einer polykristallinen Struktur entspricht:

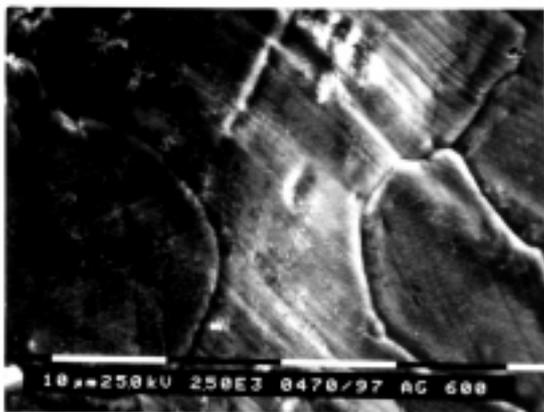


Abb. 5.6.: Silberoberfläche 24h bei 600°C ausgeheilt (Ag2)

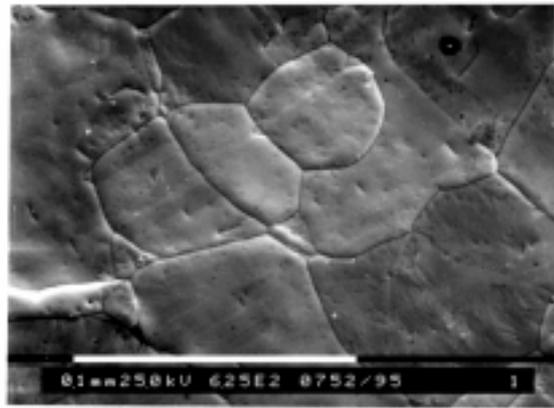


Abb. 5.7.: Kupferoberfläche 24h bei 800°C ausgeheilt (Cu2)

Deutlich zu erkennen sind hier neben der Ausheilung der Walzspuren gegenüber den gewalzten Folien die gebildeten Korngrenzen.

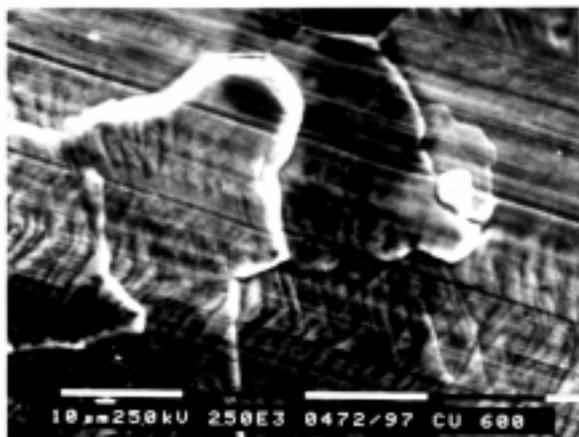
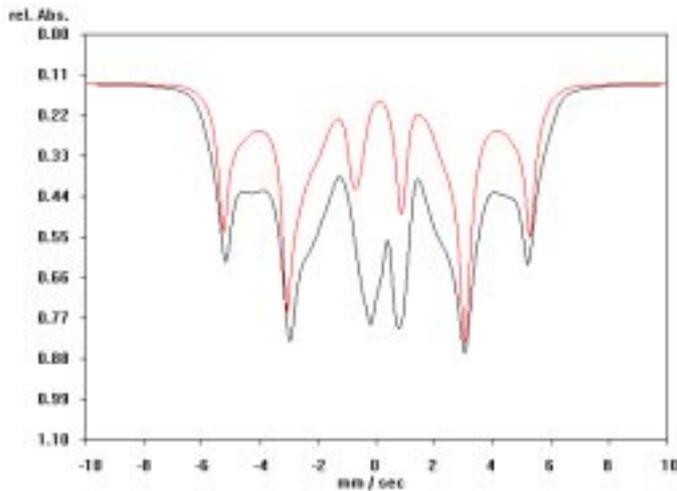


Abb. 5.8. : Kupferoberfläche 24h bei 600°C ausgeheilt (Cu3)

Zur Ausheilung der Kupferoberfläche bedarf es einer deutlich höheren Temperatur als zur Ausheilung von Silberoberflächen, da das Kupfer einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Nach einer 24stündigen Temperung einer gewalzten Kupferfolie bei 600°C ist zwar schon die Bildung von Korngrenzen zu beobachten, jedoch verbleiben noch Reste von Walzspuren auf der Oberfläche.

Das Ausheilen der Kathodenmaterialien hat wiederum einen Einfluß auf die sich ergebenden Mößbauerspektren von Eisenabscheidungen auf dem betreffenden Material. So lassen sich die aufgrund verschiedener Oberflächeneigenschaften gegebenen unterschiedlichen Abscheidungseigenschaften anhand

der Mößbauerspektren ablesen. Die Oberflächeneigenschaften des Matrixmaterials sind jedoch nicht allein aus den Eigenschaften der abgeschiedenen Eisenschicht herzuleiten.



Die Qualität der abgeschiedenen Eisenschichten hängt deutlich von den Eigenschaften des verwendeten Substrats ab. So zeigt der Vergleich der Mößbauerspektren einer ausgeheilten Kupferfolie ("polykristallin") und einer texturierten Kupferfolie deutliche Unterschiede.

Abb. 5.9. : Vergleich der Qualität Eisenabscheidung (Zitronensäure) auf ausgeheilte (schwarz; CuZ1) und nicht ausgeheilte (rot; CuZ2) Kupferfolie

Beide Proben wurden bei einer Stromdichte von  $203.25 \text{ A/m}^2$  über 20 Stunden mit  $0.611 \text{ g/m}^2$  Eisen beschichtet. Die ausgeheilte Kupferkathode wurde 24 Stunden bei  $800^\circ\text{C}$  wärmebehandelt (siehe Abb. 5.7.).

Die optisch sehr verschieden erscheinenden Spektren beinhalten die gleichen Anteile an Hyperfeinverteilung jedoch deutlich unterschiedliche Sextettanteile. Im Spektrum der ausgeheilten Folie ist außerdem ein Singulett mit 6 % relativem Anteil enthalten (Abb. 5.9. zeigt nur die Hüllkurven):

	<i>Singulett</i>	<i>Sextett</i>	<i>Verteilung</i>
nicht ausgeheilte Folie CuZ2	Ø	34.28 %	65.72 %
ausgeheilte Folie CuZ1	6.20 %	26.21 %	67.59 %

Die Isomerielagen des Singuletts und der Verteilung im Spektrum der ausgeheilten Folie sind als gleich zu betrachten:  $IS_{\text{Singulett}}=0.14 \text{ mm/s}$  ;  $IS_{\text{Verteilung}}=0.16 \text{ mm/s}$ . Die Sextette in beiden Spektren wurden mit gegenüber dem  $\alpha$ -Eisen ( $HFF=10.62 \text{ mm/s}$ ) deutlich geringeren Hyperfeinfeldern angepaßt:  $HFF_{\text{nicht ausgeheilt}}=10.54 \text{ mm/s}$  ;  $HFF_{\text{ausgeheilt}}=10.39 \text{ mm/s}$ .

Die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf diese unterschiedlich konditionierten Proben wird in Kap. 5.2. besprochen.

Ein Vergleich der Mößbauerspektren von zwei eisenbeschichteten nicht ausgeheilten Kupferfolien macht die Problematik im Vergleich "gleicher" Proben deutlich:

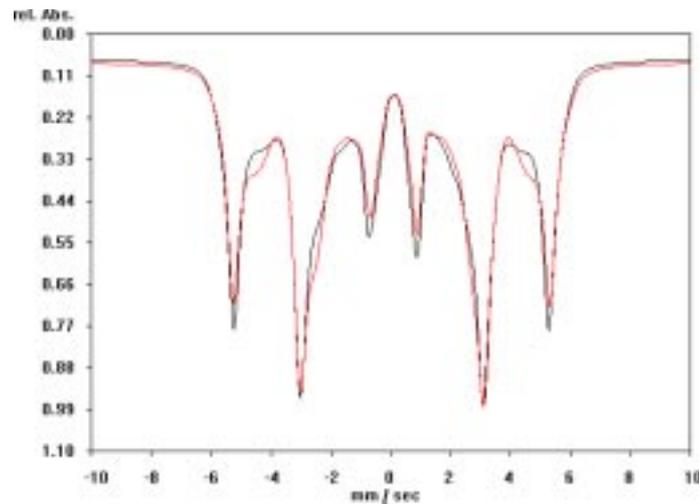


Abb. 5.10.: Vergleich von gleichen Eisenabscheidungen (CuZ3, CuZ4)

Beide Kupferfolien wurden beidseitig bei einem Stromdichte  $203.25 \text{ A/m}^2$  über 20 Stunden mit  $1.26 \text{ g/m}^2$  Eisen beschichtet. Während die Spektren optisch gleich erscheinen, zeigt sich in den Anteilen der Subsysteme eine deutliche Abweichung:

	<i>Sextett</i>	<i>Verteilung</i>
CuZ3	37.68 %	62.32 %
CuZ4	43.97 %	56.03 %

Die Subsysteme der beiden Spektren haben jedoch gleiche Parameter: die Isomerielagen des Sextetts wurde jeweils mit  $IS_{\text{CuZ3}}=0.02 \text{ mm/s}$  und  $IS_{\text{CuZ4}}=0.04 \text{ mm/s}$  angepaßt, während die Hyperfeinaufspaltungen wiederum niedrige Werte von  $HFF_{\text{CuZ3}}=10.49 \text{ mm/s}$  und  $HFF_{\text{CuZ4}}=10.55 \text{ mm/s}$  besitzen. Die Isomerielagen der Verteilungen liegen bei  $IS_{\text{CuZ3}}=0.07 \text{ mm/s}$  und  $IS_{\text{CuZ4}}=0.09 \text{ mm/s}$ .

Trotz derselben Herstellungsweise und ähnlicher Mößbauerspektren kann also die Abweichung in den Anteilen der einzelnen Eisensysteme um 15% betragen!

Hier zeigt sich der Einfluß der unterschiedlichen Texturierung. Zwar stammen beide Kupferkathoden aus derselben Foliencharge, jedoch deuten die Abweichungen der relativen Anteile der Subsysteme auf unterschiedliche Texturierung des Kathodenmaterials. Auch zeigt der Vergleich mit den in Abb. 5.9. dargestellten Spektren eine Abweichung im Anteil der Hyperfeinfeldverteilungen. Hier bewirkt offensichtlich die unterschiedliche abgeschiedene Eisenmasse einen zusätzlichen Effekt.

Bei der Abscheidung unterschiedlicher Eisenmassen scheinen sich die Spektren wiederum zu gleichen:

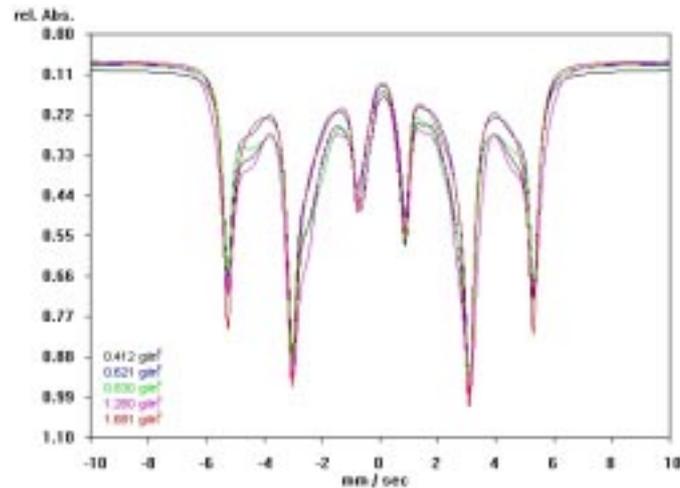


Abb. 5.11.: Vergleich der Mößbauerspektren verschiedener Eisenmassen auf Kupferfolien (CuZ5, 6, 7, 8, 9)

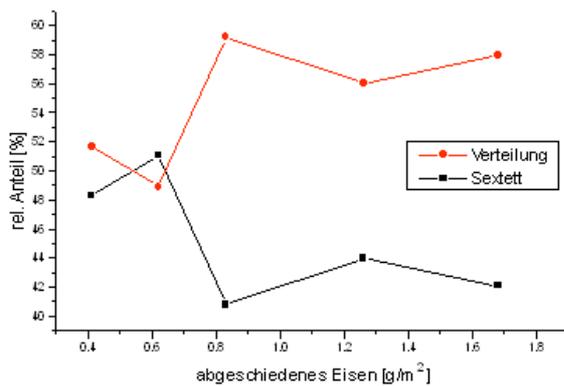


Abb. 5.12.: relative Anteile der Spektrensubsysteme bei verschiedenen Eisenmassen

Die relativen Anteile der Sextette verringern sich jedoch zugunsten der Hyperfeinsextettverteilung mit Zunahme der abgeschiedenen Eisenmasse (Abb. 5.12.). Hier kann nur die Tendenz bei der Variation der Eisenmassen deutlich gemacht werden, da verschiedene Chargen der Kupferfolien verwendet wurden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit (Texturierung, Walzspuren) wurden oben gezeigt, womit

sich diese als entscheidender Faktor für die Reproduzierbarkeit einerseits und für die Zusammensetzung des Produktes andererseits herausstellt.

Zu den oben beschriebenen Zuständen kommt ein Zustand von Eisen, der auf superparamagnetische Teilchen (fcc) zurückzuführen ist (siehe Kap. 5.4.) und durch ein Singulett im Mößbauerspektrum repräsentiert wird. Dieser wurde auch im Spektrum der Eisenabscheidung auf ausgeheilten Kupferfolie (Abb. 5.9.) angepaßt. Auf polykristallinem Kupferkathoden wird also bei gleichen Herstellungsparametern mehr Eisen, welches im Mößbauerspektrum eine Verteilung hervorruft, abgeschieden als auf texturiertem Material (hier z.B. poly:75% ; text.:66 %).

Bei der Betrachtung der Matrixeigenschaften liegt weiter der Vergleich zwischen Kupfer- und Silber-Kathodenmaterial nahe. Da die verwendeten Kupferfolien eine sehr ausgeprägte Texturierung gegenüber Silberfolien besaßen (s.o.), ist auch hier wiederum ein Effekt zu erwarten, der allein aus den Eigenschaften des Matrixmaterials resultiert. Es werden eine Kupferkathode und zwei Silberkathoden verglichen:

	<i>Kupferkathode</i>	<i>Silberkathode1</i>	<i>Silberkathode2</i>
Eisen [g/m <sup>2</sup> ]	0.611	0.611	0.941
j [A/m <sup>2</sup> ]	203.25	297.52	204.08
Sextett [%]	34.28	16.98	17.44
Verteilung [%]	65.72	83.02	82.56

Alle Kathodenmaterialien wurden nicht vorkonditioniert. Die Kupferkathode entspricht der nicht ausgeheilten in Abb. 5.9. dargestellten. Bei Silberkathode1 wurde die gleiche Eisenmasse pro Fläche abgeschieden, bei Silberkathode2 wurde die gleiche Stromdichte während der Abscheidung eingehalten. Beide Abscheidungen auf Silber wurden über 20 Stunden durchgeführt, entsprechend der Abscheidung auf der Kupferkathode (Additiv Zitronensäure). Beide Abscheidungen auf Silber führen zu den gleichen relativen Anteilen im Mößbauerspektrum. Der Anteil an Sextett im Spektrum ist auf Silber gegenüber Kupfer jedoch um die Hälfte vermindert.

Weder die unterschiedlichen Eisenmassen noch die verschiedenen Stromdichten bewirken einen so großen Effekt wie die Benutzung der unterschiedlichen Materialien.

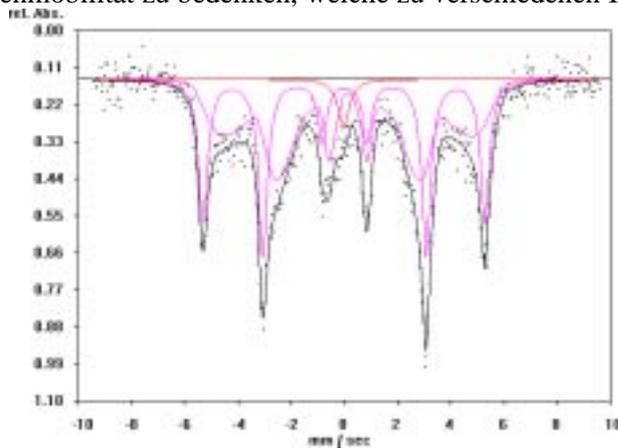
Es scheinen also die Gittereigenschaften des Kathodenmaterials die Eigenschaften des sich abscheidenden Eisengitters derartig zu beeinflussen, daß bei ansonsten gleicher Präparationsmethode das Eisen in verschiedenen Zuständen, die im Mößbauerspektrum unterschiedliche Systeme zeigen, bevorzugt abgeschieden werden kann.

Weiterhin müssen die Eigenschaften der verschiedenen Komplexbildner betrachtet werden.

### 5.1.1. Zitronensäureabscheidung

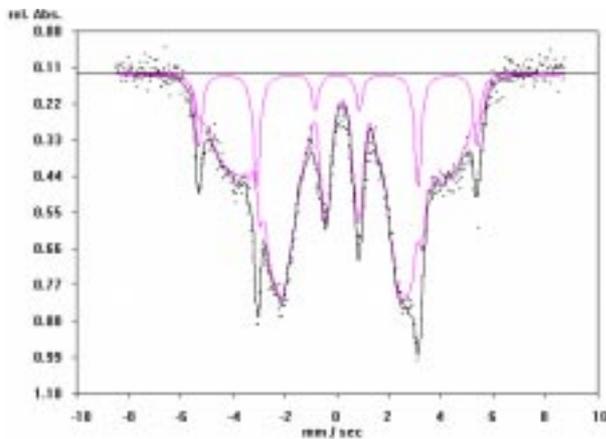
Die Unterschiede in der Abscheidung mit Zitronensäure oder Oxalsäure liegen in den verschiedenen Komplexbildungskonstanten (siehe Kap. 4.1.) und wegen der verschiedenen Größe der Komplexe in unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten in der Lösung. Weiterhin ist die unterschiedliche Oberflä-

chenmobilität zu bedenken, welche zu verschiedenen Kristallisationseigenschaften führt (siehe Kap. 4.2.).



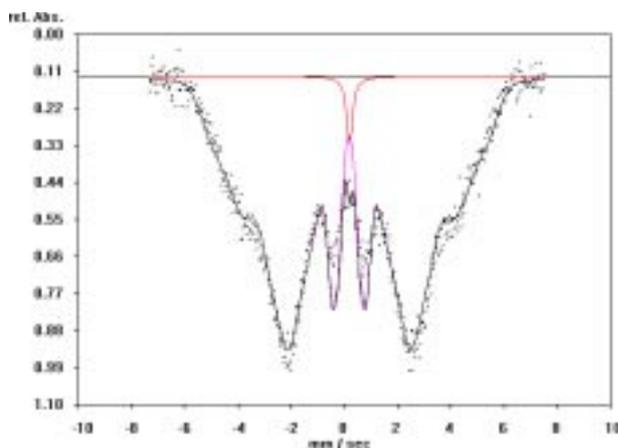
Proben, bei denen Kupfer aus einer zitronensäurehaltigen Eisenlösung beschichtet wurde, zeigen im Mößbauerspektrum stets eine Hyperfeinfeldverteilung. Diese kann von einem Hyperfeinsextett und auch einem Singulett begleitet sein.

Abb. 5.13.: Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Kupfer (CuZ10)



Beschichtet man Silber mit einer zitronensäurehaltigen Eisenlösung, ist im Mößbauerspektrum eine Hyperfeinsextettverteilung stets von einem scharfen Sextett begleitet.

Abb. 5.14.: Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Silber (AgZ1)



Auf diese Art beschichtete Goldfolien zeigen im Mößbauerspektrum wiederum eine reine Hyperfeinsextettverteilung, die von einem Singulett begleitet ist.

Ebenso wäre das hier gezeigte Spektrum mit nur einer Hyperfeinsextettverteilung anzupassen. Eine Anpassung mit Hyperfeinfeldern, die kleiner als die Linienbreite eines Singulettsystems sind, scheint jedoch nicht sinnvoll.

Abb. 5.15.: Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Gold (AuZ1)

Detaillierte Untersuchungen an Goldkathoden wurden nicht vorgenommen, da sich Gold zur Herstellung von Oberflächenschichten von Eisen aufgrund der hohen Löslichkeit des Eisens weniger eignet.

Der Vergleich von Eisenabscheidungen mit Zitronensäure ergibt auf den verschiedenen Kathodenmaterialien das folgende Bild (Abb. 5.16.).

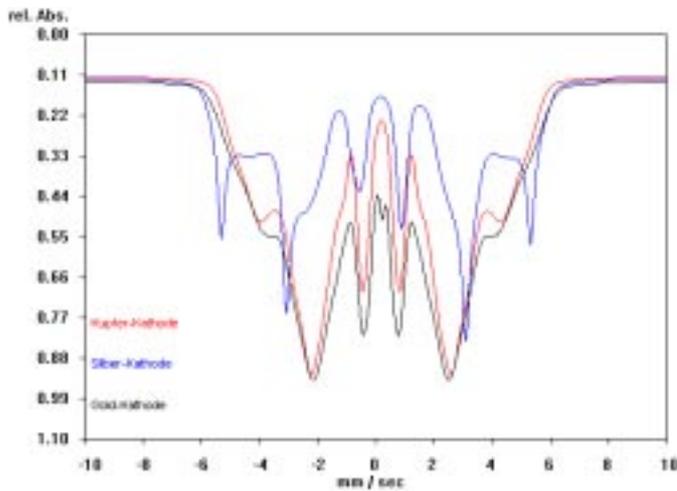


Abb. 5.16.: Eisenabscheidung mit Zitronensäure

(CuZ10, AgZ1, AuZ1)

mm/s und die der Verteilungen bei IS=0.18 mm/s.

Auf allen drei Kathoden wurde 1.7 g/m<sup>2</sup> Eisen in 20 h bei einer Stromdichte von 400 A/m<sup>2</sup> abgeschieden. Die Spektren der Abscheidungen auf der Kupfer- und der Goldkathode wurden mit einer Verteilungsfunktion angepaßt, während das Spektrum der Abscheidung auf der Silberkathode zu 23.09% mit einem Sextett (HFF=10.6mm/s) und zu 76.91% mit einer Verteilungsfunktion angepaßt wurde. Die Isomerielage des

Sextetts (Silberkathode) liegt bei IS=0.01

Der Vergleich der dazugehörigen Verteilungsfunktionen verdeutlicht jedoch die Unterschiedlichkeit zwischen den Spektren der Abscheidungen auf Kupfer und Gold:

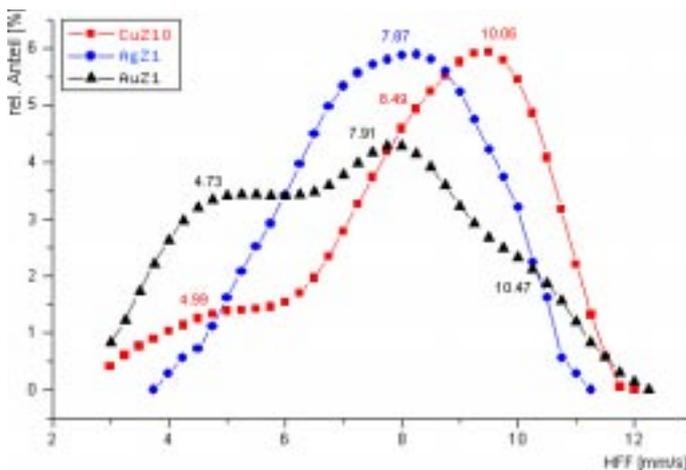


Abb. 5.17.: Vergleich der Verteilungen

Die Verteilung des Spektrums der Abscheidung auf Silber besitzt ein anderes Profil sowie andere Lagen der Hyperfeinfelder in der Verteilung. Diese liegen bei Kupfer und Gold im Bereich von  $\alpha$ -Eisen-Sextetts und erstrecken sich über einen größeren Bereich bis zu niedrigeren Hyperfeinfeldern. Im Spektrum der Abscheidung auf Silber ist die Verteilung in einem niedrigeren und auch

schmaleren Bereich angesiedelt.

Da häufig größere Massen nach Elektrolyse eingewogen wurden als nach dem Volumen der Stammlösung zu erwarten war, wurden Verbrennungsanalysen zweier Proben durchgeführt:

	$j$ [A/m <sup>2</sup> ]	Fe-Masse [g/m <sup>2</sup> ]	Überschuß aus Wägung [g/m <sup>2</sup> ]	Verbrennungsanalyse C-Gehalt [g/m <sup>2</sup> ]
Probe 1	211.4	0.985	0.64 ± 0.1	0.63 ± 0.1
Probe 2	162.6	0.985	0.55 ± 0.1	0.79 ± 0.1

Der durch Verbrennungsanalyse ermittelte Kohlenstoffgehalt bei Probe 1 entspricht gut dem sich aus der Wägung ergebenden Überschuß, jedoch macht sich in Probe 2 der Fehler der beiden Verfahren deutlich bemerkbar.

Zur Frage der Vollständigkeit der Eisenabscheidung (bei nach Wägungsergebnis vollständiger Abscheidung) wurden drei Proben verschiedener Elektrolysebäder mittels ICP-OES (inductive coupled plasma – optical emission spectroscopy) untersucht. Nach 20stündigen Elektrolysen konnte kein Eisen in der Lösung nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze bei dieser Methode liegt bei 5 ng/ml [Nau96]. Übertragen auf die untersuchten Proben bedeutet dies eine Genauigkeit von 0.01 mg oder 0.01 g/m<sup>2</sup>, was deutlich unter dem Wägefehler liegt.

So kann den sich aus der Wägung ergebenden Massen eine Genauigkeit im Rahmen des Wägefehlers zugeordnet werden.

Zur Untersuchung der Abscheidungscharakteristik auf Kupfer wurden Abscheidungen auf zwei verschiedenen Kupferchargen unternommen. Die Kathoden (Fläche 605 mm<sup>2</sup>) wurden einseitig beschichtet und der Abstand zur Anode betrug 40mm. Hier wurden wegen eines Fehlers im Ansatz der Stammlösung jedoch nur Kohlenwasserstoffe abgeschieden.

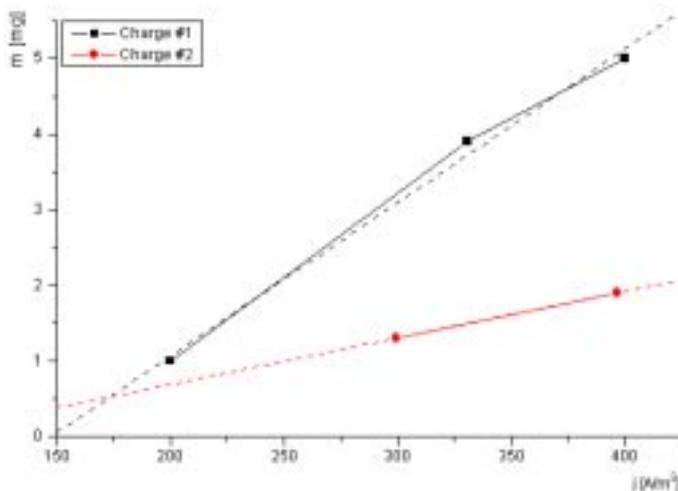


Abb. 5.18.: Abscheidungen auf verschiedenen Kupferchargen

Die abgeschiedenen Massen steigen jeweils mit der Stromdichte. Jedoch ist die Steigung der Ausgleichsgeraden abhängig von der verwendeten Charge. Als Ursache hierfür kommen unterschiedliche Parameter beim Walzen und daraus resultierende verschiedene Texturierungen und Spuren auf der Kupferoberfläche in Frage.

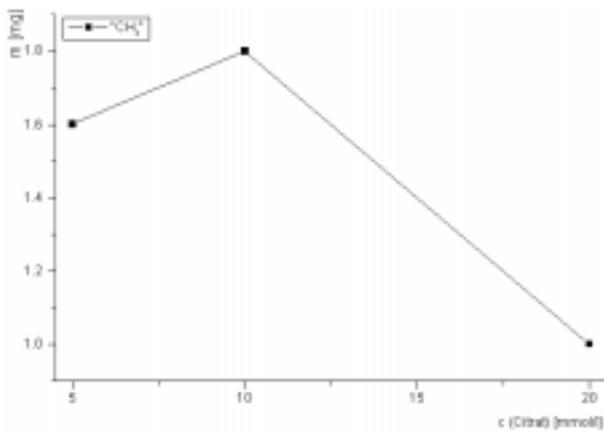


Abb. 5.19.: Abscheidung auf Kupfer bei verschiedenen Citratkonzentrationen

Der Einfluß der Konzentration an Komplexbildner scheint zunächst keine regelhaften Auswirkungen auf das Abscheidungsverhalten zu haben. Jedoch gelang es hier nur bei einer Citratkonzentration von 20 mmol/l, Eisen abzuscheiden. Niedrigere Konzentrationen haben nur eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen zur Folge.

Bei allen Elektrolysen sank der pH-Wert nach 20 Stunden von anfangs 10 auf 9. Hierfür ist der an der Kathode entstehende Wasserstoff verantwortlich, wobei der pH-Wert die Dimension der Wasserstoffentwicklung andeutet.

Mit einer neuen Stammlösung wurde der Einfluß der Stromdichte auf die Abscheidung untersucht:

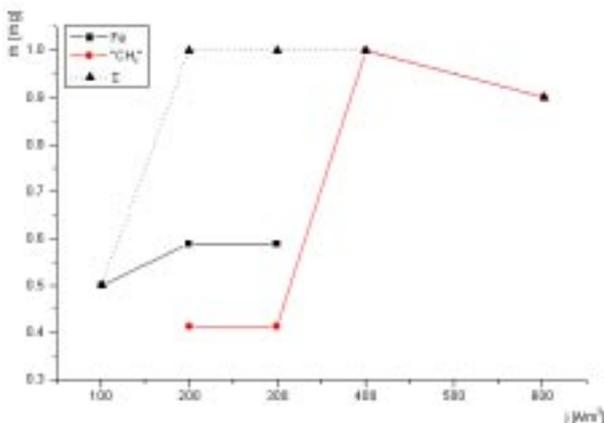
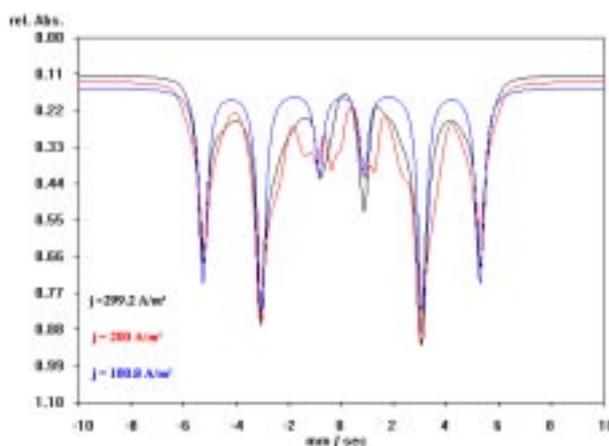


Abb. 5.20.: Abscheidung auf Kupfer als Funktion der Stromdichte

Eine Eisenabscheidung konnte hier allein bei den Stromdichten zwischen 100 und 300 A/m<sup>2</sup> festgestellt werden.

Oberhalb von  $j = 200$  A/m<sup>2</sup> werden Kohlenwasserstoffe mit abgeschieden, wobei die Masse oberhalb von  $j = 400$  A/m<sup>2</sup> wieder abnimmt.



Die Mößbauerspektren der Proben, bei denen Eisen abgeschieden wurde, scheinen sich zunächst zu ähneln, jedoch sind die Parameter deutlich zu unterscheiden:

j [A/m <sup>2</sup> ]	Sextett [%]	HFF [mm/s]	Vert. [%]
299.2	50.03	10.54	49.97
200	36.20	10.45	63.80
100.8	100	10.53	0

Abb. 5.21.: MB-Spektren der Proben aus Abb. 5.20 (CuZ11, CuZ12, CuZ13)

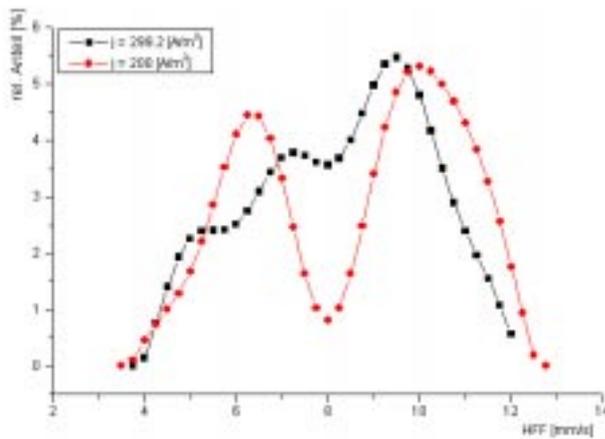


Abb. 5.22.: Verteilungen zu Abb. 5.21.

Die Profile der dazugehörigen Verteilungsfunktion zeigen wiederum Unterschiede. Während im Spektrum der Abscheidung bei  $j=299.2\text{A/m}^2$  eine trimodale Verteilung zeigt, ist im Spektrum der Abscheidung bei  $j=200\text{A/m}^2$  eine bimodale Verteilung zu erkennen. Im Spektrum der Abscheidung bei  $j=100.8\text{A/m}^2$  ist lediglich ein scharfes Sextett vorhanden.

Eine weitere Probenreihe von Abscheidungen mit Zitronensäure zeigte die Auswirkungen der Elektrolysedauer auf die Produkte. Zwei Kupferfolien wurden bei einer Stromdichte  $j=243.9\text{ A/m}^2$  mit  $0.985\text{ g/m}^2$  Eisen beschichtet.

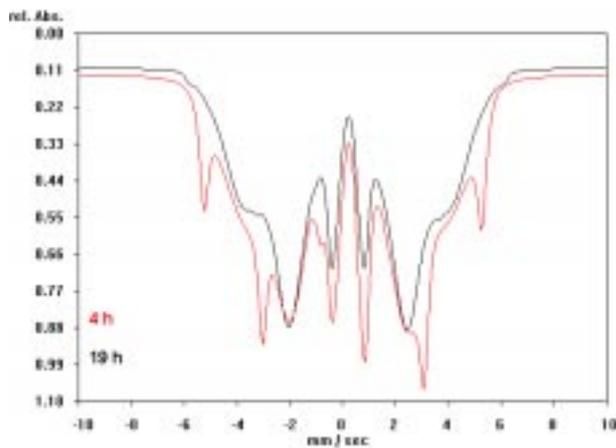


Abb. 5.23.: Vergleich zweier Eisenabscheidungen mit Zitronensäure von unterschiedlicher Dauer (CuZ14, CuZ15)

Bei beiden Abscheidungen wurde die Vollständigkeit der Elektrolyse per Tüpfelreaktion (siehe Kap. 3.2.) überprüft. Nach 19 Stunden Elektrolyse (CuZ15) wurde durch Wägung eine Mitabscheidung von  $0.558\text{ g/m}^2$  Kohlenwasserstoffen festgestellt, während die Masse der 4 Stunden Elektrolyse (CuZ14) der erwarteten Eisenmasse entsprach.

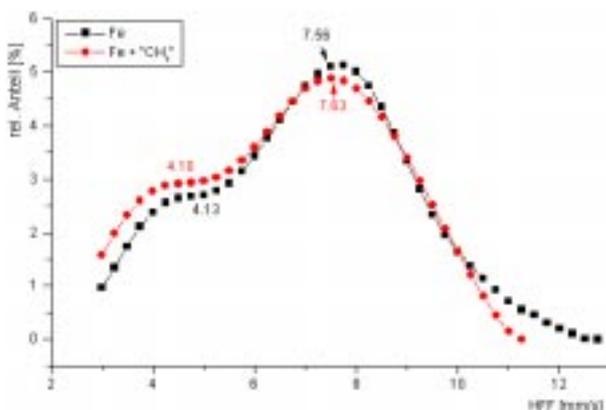


Abb. 5.24.: Verteilungen der Spektren (CuZ14, CuZ15)

Das Mößbauerspektrum der 4 Stunden elektrolysierten Probe beinhaltet ein scharfes Sextettsystem (19.95% Anteil) mit einer Aufspaltung von  $10.51\text{ mm/s}$  und eine Hyperfeinfeldverteilung, während das Spektrum der 19 Stunden elektrolysierten Probe allein aus einer Hyperfeinfeldverteilung besteht.

Die Profile der beiden Verteilungen unterscheiden sich jedoch kaum.

Zwei weitere Proben wurden bei einer Stromdichte von  $j=211.38 \text{ A/m}^2$  beschichtet. Die Elektrolysen wurden nach 6 Stunden abgebrochen. Es wurden anstelle der möglichen  $0.985 \text{ g/m}^2$  Eisen nur  $0.65 \text{ g/m}^2$  abgeschieden.

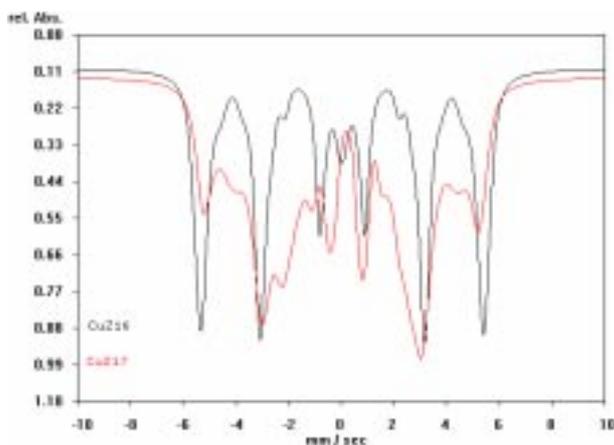


Abb. 5.25.: Spektren zweier unvollständig abgeschiedener Proben (CuZ16, CuZ17)

In den Spektren der beiden Proben fanden sich unterschiedliche Anteile der Spektrensubsysteme:

	<i>Singulett</i>	<i>Sextett</i>	<i>Verteilung</i>
CuZ16	5.31 %	48.24 %	46.45 %
CuZ17		66.63 %	33.37 %

Die Aufspaltung der Sextette betrug bei CuZ16:  $10.69 \text{ mm/s}$  (HWB  $0.53 \text{ mm/s}$ ) und bei CuZ17:  $10.46 \text{ mm/s}$  (HWB  $0.68 \text{ mm/s}$ ).

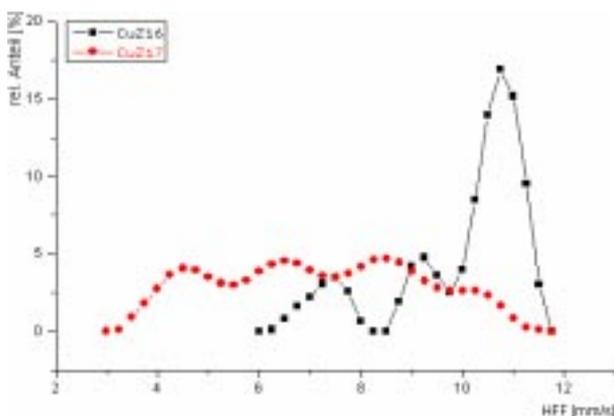


Abb. 5.26: Verteilungen der Spektren aus Abb. 5.25.

Auch die Profile der angepaßten Verteilungen unterscheiden sich hier deutlich. Bei Probe CuZ16 ist der Bereich der Verteilung schmäler als bei Probe CuZ17 und enthält ein Maximum im Bereich der Aufspaltung des scharfen Sextetts. Auch wenn die Halbwertsbreiten der Sextette größer als die von sonst gefundenen scharfen Systemen ist, fällt der Unterschied in der Aufspaltung deutlich aus.

Der Einfluß der Stromdichte auf das Abscheidungsverhalten konnte weiterhin an einer Probenreihe auf Silberkathoden überprüft werden. Hier wurden die Silberfolien einseitig beschichtet (Fläche:  $605$  und  $980 \text{ mm}^2$ ). Der Elektrodenabstand betrug  $40 \text{ mm}$ .

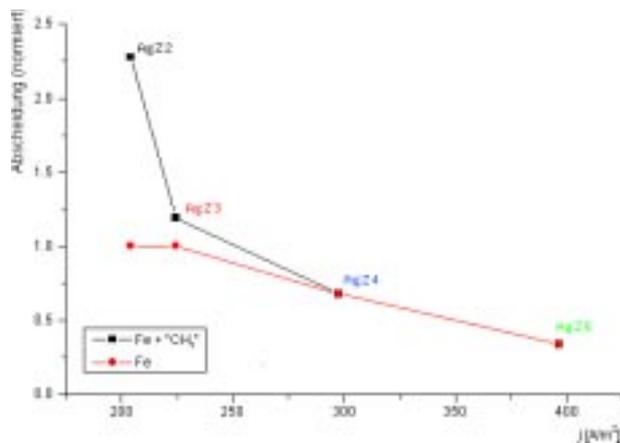


Abb. 5.27.: Abscheidung auf Silber als Funktion der Stromdichte

Eine vollständige Eisenabscheidung wird hier bei einer Stromdichte von 225 A/m<sup>2</sup> oder darunter erzielt. Höhere Stromdichten bewirken eine unvollständige Eisenabscheidung. Im "geeigneten" Stromdichtenbereich ist jedoch auch ein Überschuß gegenüber der erwarteten Masse (Kohlenwasserstoff) zu beobachten.

Die zu der oben gezeigten Reihe von Eisen auf Silber gehörenden Spektren haben zwar prinzipielle Ähnlichkeit, unterscheiden sich jedoch in der Art des Profils:

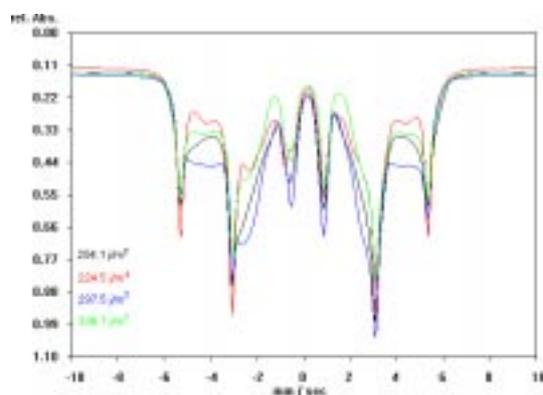


Abb. 5.28.: MB-Spektren von Eisenabscheidungen auf Silber bei verschiedener Stromdichte (AgZ2, AgZ3, AgZ4, AgZ5)

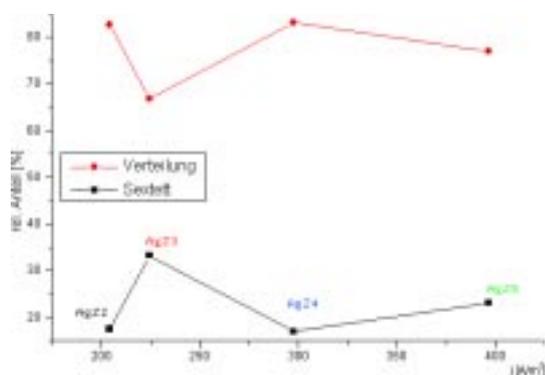


Abb. 5.29.: relative Anteile entspr. Abb.5.28.

Der relative Anteil an Verteilungen ist bei Spektren von Proben, die bei niedrigerer Stromdichte abgeschieden wurden, etwas höher, jedoch hat der Anteil an eingelagertem Kohlenwasserstoffen keinen offensichtlichen Zusammenhang mit dem Anteil an Verteilungen im Mößbauerspektrum.

Insgesamt ergeben die Reihen der Abscheidungen auf Kupfer und Silber kein geschlossenes Bild. Der geeignete Bereich in der Wahl der Stromdichten ist bei beiden Materialien von den kristallographischen Eigenschaften der Kathodenoberfläche abhängig und kann in einem Bereich zwischen  $j = 200$  und  $400$  A/m<sup>2</sup> liegen. Die Elektrolysedauer kann hier ebenso wie die Oberflächeneigenschaften zu einer Mitabscheidung von Kohlenwasserstoffen beitragen.

### 5.1.2. Oxalsäureabscheidung

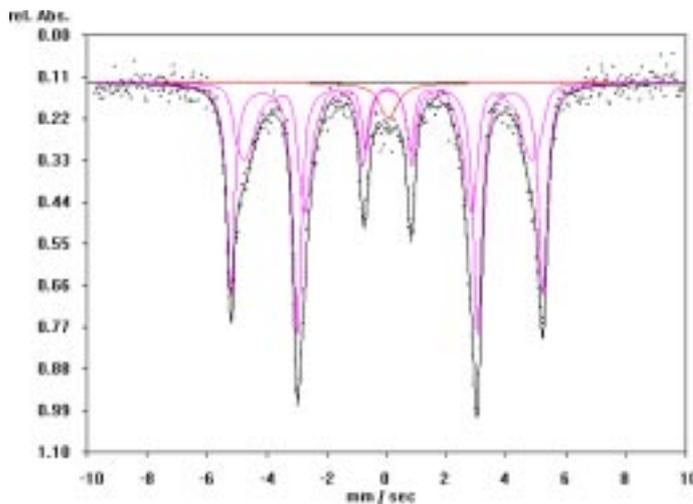


Abb. 5.30.: Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Kupfer (CuO1)

Beschichtung von Kupfer mit Oxalsäure als Additiv bei der Eisenabscheidung hat ein verschiedenartiges Erscheinungsbild der Mößbauerspektren zur Folge: es treten immer reine Hyperfeinsextette (Intensitätsverhältnis der Linien 3:4:1) auf, die aber auch von Singulett, Singulett und Hyperfeinfeldverteilung oder nur einer Hyperfeinfeldverteilung begleitet sein können.

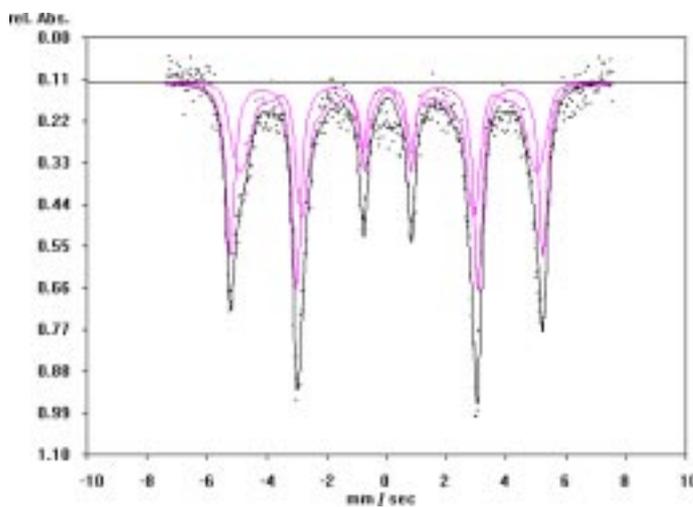


Abb. 5.31.: Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Silber (AgO1)

Auf Silber läßt sich Eisen mit Oxalsäurezusatz nur in Form von bcc-Eisen abscheiden, woraus sich Mößbauerspektren mit einem Hyperfeinsextett ergeben. Dieses kann von einer Hyperfeinsextettverteilung begleitet sein.

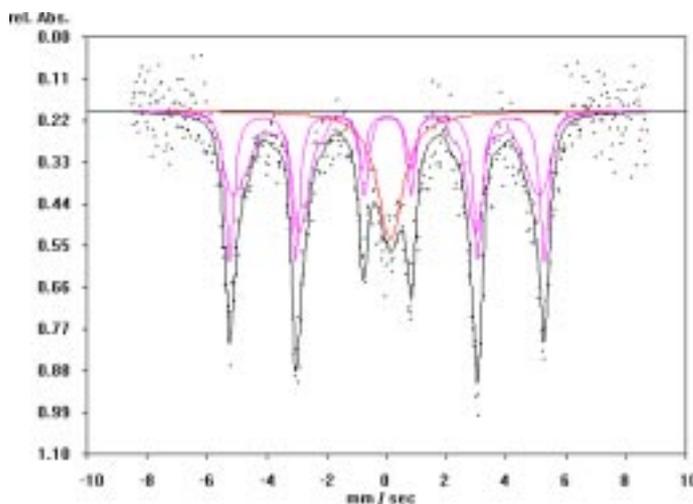


Abb. 5.32.: Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Gold (AuO1)

Auf Gold sind Hyperfeinsextettverteilung, Sextett und Singulett nebeneinander vertreten.

Die Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf den drei untersuchten Kathodenmaterialien hat wiederum das folgende Erscheinungsbild zur Folge:

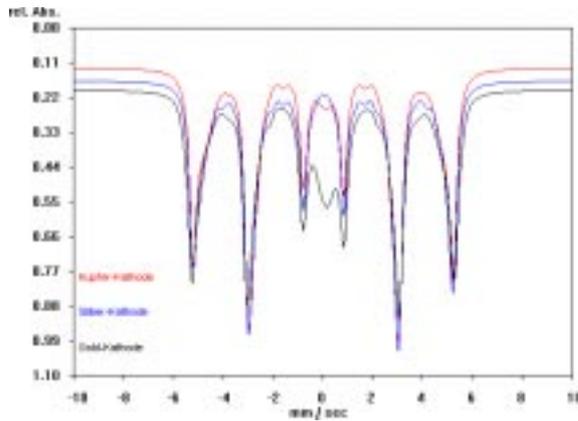


Abb. 5.33.: Eisenabscheidung mit Oxalsäure  
(CuO1, AgO1, AuO1)

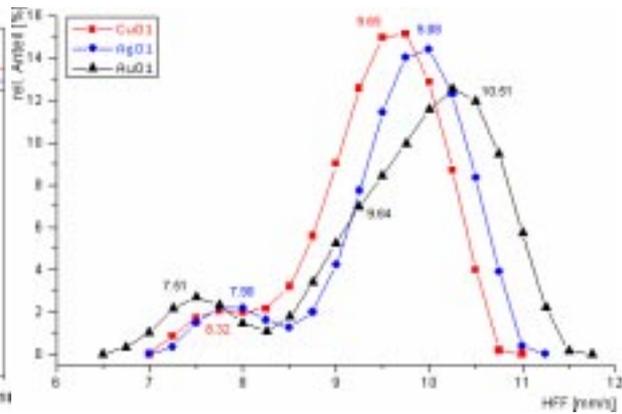


Abb. 5.34.: Vergleich der Verteilungen  
(entspr. Abb.5.33.)

Hier entsprechen sich die ermittelten Verteilungsfunktionen ebenso wie die Parameter in den Sextett-systemen der drei Spektren (HFF: Kupfer 10.45mm/s; Silber 10.45mm/s; Gold 10.51mm/s) .

Auch bei zwei Eisenabscheidungen mit Oxalsäure auf Kupfer wurde der Vergleich zwischen abge-schiedener Masse und Verbrennungsanalyse gezogen:

	$j$ [A/m <sup>2</sup> ]	Fe-Masse [g/m <sup>2</sup> ]	Wägung [g/m <sup>2</sup> ]	Verbrennungsanalyse C-Gehalt [g/m <sup>2</sup> ]
Probe 1	369.9	0.985	0.044 ±0.1 Überschuß	0.052 ±0.1
Probe 2	243.9	0.985 soll	0.498 ±0.1 ist	0.0004 ±0.1

Der Anteil an Kohlenwasserstoffeinschlüssen ist um eine Größenordnung geringer als bei Abschei-dungen mit Zitronensäure, was sich auch bei allen anderen Oxalsäureabscheidungen durch Wägung er-mitteln ließ. Die Ungenauigkeit der Methoden macht das Ergebnis hier jedoch zweifelhaft, zudem ist eine Einlagerung von Kohlenwasserstoff bei der unvollständig abgeschiedenen Probe 2 recht unwahr-scheinlich.

Zum Einfluß der Stromdichte auf das Abscheidungsverhalten wurde mit Oxalsäure keine Meßreihe angefertigt. Es ist hier aus den Ergebnissen bei verschiedenen Proben keine Tendenz entsprechend den Beobachtungen bei Zitronensäure (Kap. 5.1.1.) erkennbar. Weiterhin scheint die Oxalsäureabscheidung keine geeignete Methode zur gezielten Einflußnahme auf die abgeschiedene Eisenschicht zu sein, da sich hier ein gewisser Anteil an Mikroverspannungen bemerkbar macht (siehe Kap. 5.4.).

## 5.2. Die Folgen der Wärmebehandlung

Entscheidend für die Resultate der Wärmebehandlung sind neben den durch die Elektrolyse vorgegebenen Rahmenbedingungen die gewählte Temperatur. Liegt diese unterhalb einer merklichen Löslichkeit von Eisen in der jeweiligen Matrix, sind lediglich die Produkte der Oberflächendiffusion zu beobachten. Besonders geeignet hierfür ist Silber als Matrixmaterial, da hier selbst in der Schmelze eine zu vernachlässigende Löslichkeit des Eisens vorliegt. Die Entwicklung von Lösungsprodukten durch Gitterdiffusion in der Matrix läßt sich hervorragend in Gold beobachten, da hier eine hohe Löslichkeit von Eisen vorliegt. Ist Kupfer hingegen das benutzte Matrixmaterial, so lassen sich zum Teil sowohl die Produkte der Lösungsprozesse, als auch die der Oberflächendiffusion beobachten.

### 5.2.1. Kupfer–Eisen

Die Lösungsprodukte von Eisen in Kupfer sind bekannt [Köm95]:

Eisen läßt sich in einem großen Temperaturbereich in der Kupfermatrix lösen, sodaß sich gelöstes Eisen im Mößbauerspektrum mit einem Singulett einer Isomerielage von  $IS=0.2$  mm/s identifizieren läßt. Eisencluster werden im Mößbauerspektrum durch ein oder mehrere Dublette repräsentiert, deren Isomerielage bei der von Singulettssystemen gelösten Eisens liegt ( $IS \approx 0.2$  mm/s). Die Anwesenheit von  $\gamma$ -Eisen führt im Mößbauerspektrum zu einem Singulett mit einer Isomerielage von  $IS \approx -0.09$  mm/s.

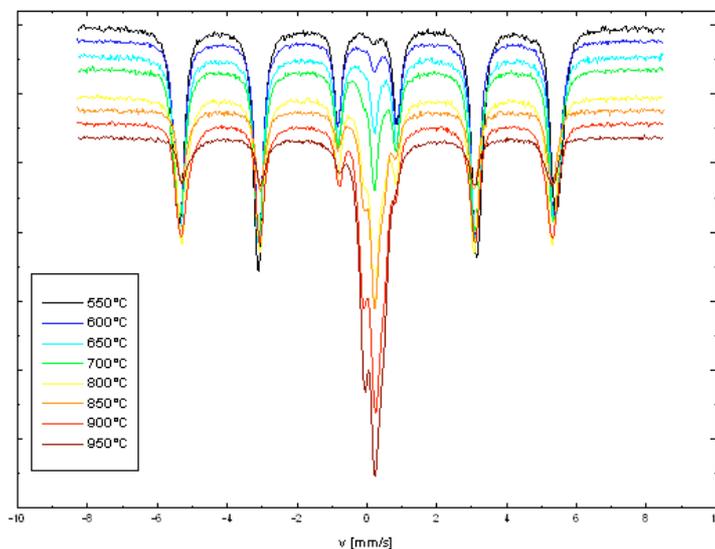


Abb. 5.35.: Mößbauerspektren von Proben mit 3at% Eisen auf Kupfer, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden (CuZT1–8)

In Mößbauerspektren von Proben, die 45 Stunden (550°C 50 h) bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, nimmt der Anteil an Systemen, die auf gelöstes Eisen, Cluster-Eisen und  $\gamma$ -Eisen zurückzuführen sind, zu. Der Anteil an  $\alpha$ -Eisen-Sextett nimmt dementsprechend ab. Nach Mößbauerspektren ist die Bildung von Cluster-Eisen ab 700°C zu beobachten, während die Bildung von

$\gamma$ -Eisen ab etwa 800°C einsetzt.

Die Lösung von Eisen in Kupfer läßt sich durch ein Singulett mit einer Isomerielage von  $IS=0.2$  mm/s

charakterisieren, welches sich in jedem dieser Spektren leicht anpassen läßt. Die Anpassung von Dubletten, die von Eisenclustern erzeugt werden, wurde hier mit den Parametern  $IS= 0.17$  bis  $0.2$  mm/s und  $EQ= 0.43$  bis  $0.63$  mm/s vorgenommen. Die Linienbreiten lagen jeweils zwischen  $0.21$  und  $0.33$  mm/s. Eine Anpassung als Dublettverteilung wurde wegen der schmalen Linienbreiten nicht vorgenommen. Die Isomerielage entspricht der von gelöstem Eisen, während die Quadrupolaufspaltung auf 1–3 nächste Eisennachbarn hindeutet (vergl. [Cla79]; [Fra92]).

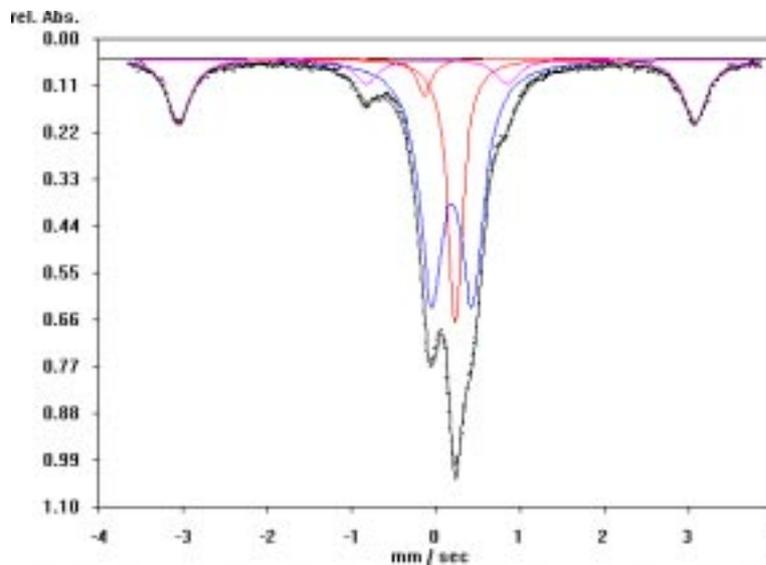


Abb. 5.36.: Mößbauerspektrum einer Kupfer/Eisen–Probe 45 h bei  $950^{\circ}\text{C}$  getempert (CuZT8)

Zur Überprüfung der Parameter, die in Spektren mit Relativgeschwindigkeiten um  $10$  mm/s ermittelt wurden, wurden Spektren mit einem kleineren Geschwindigkeitsintervall aufgenommen. Exemplarisch ist nebenstehend (Abb. 5.38.) das Spektrum einer Kupfer/Eisen–Probe (3at% Eisen) 45 Stunden bei  $950^{\circ}\text{C}$  getempert gezeigt. Es wurde zwischen  $-4$  und  $4$  mm/s aufgenommen.

Die Halbwertsbreiten der Singulett von  $\gamma$ -Eisen ( $IS \approx -0.1$  mm/s) und gelöstem Eisen ( $IS=0.23$  mm/s) wurden auf den theoretisch kleinsten Wert von  $0.21$  mm/s gesetzt und nicht angepasst, um die größte mögliche Halbwertsbreite des Dubletts zu ermitteln. Die Parameter des Dubletts wurden zu  $IS=0.19$ ,  $EQ=0.48$  und  $HWB=0.33$  mm/s gefittet. Eine Anpassung mit einer Dublettverteilung, die einer Verteilung verschiedener Clustergrößen entsprechen würde, gelang nicht. So muß bei dieser Art der Herstellung davon ausgegangen werden, daß größere Cluster als solche mit drei nächsten Eisennachbarn unwahrscheinlich sind.

Zur Untersuchung oberflächennaher Eisenspezies wurde eine Kupferfolie einseitig mit Eisen beschichtet ( $3 \text{ at\%} \hat{=} 2.44 \text{ g/m}^2$ ). Die Probe wurde anschließend 20 Stunden bei  $800^{\circ}\text{C}$  getempert. Von der Vorder- und der Rückseite wurden je ein CEM–Spektrum aufgenommen. Bei kürzeren Temperzeiten konnten die Systeme im Mößbauerspektrum nicht eindeutig bestimmt werden. Auf der Vorderseite (beschichtete Seite) ließen sich neben einem Singulett ( $IS=-0.12$  mm/s; entspr.  $\gamma$ -Eisen) zwei Sextette mit  $HFF=10.83$  und  $9.67$  mm/s anpassen (Abb. 5.39.). Die relativen Linienintensitäten sind bei beiden Sextetten  $3:4:1$ , was einer Magnetisierung senkrecht zur Einstrahlrichtung entspricht.

Das CEM-Spektrum der Rückseite besteht aus einem Dublett ( $IS=0.01$  mm/s;  $EQ=0.43$  mm/s) und einem Sextett ( $HFF=10.94$  mm/s). Hier sind die relativen Intensitäten des Sextetts 3:2:1, entsprechend einer polykristallinen Probe (Abb. 5.38.).

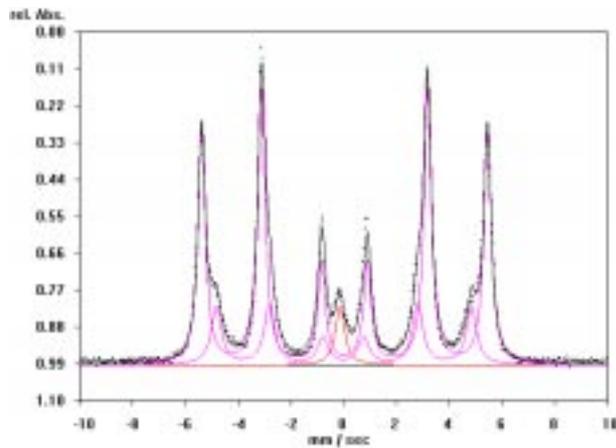


Abb. 5.37.: CEMS Vorderseite (CuZT9) 20h 800°C

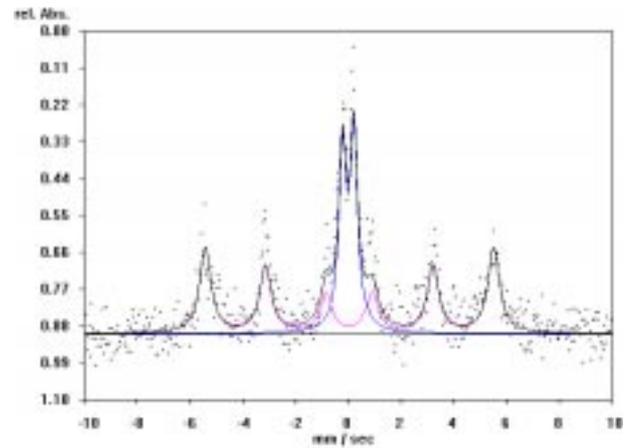


Abb. 5.38.: CEMS Rückseite (CuZT9) 20h  
800°C

Während das  $\gamma$ -Eisen-Singulett (Vorderseite) einen relativen Anteil von 4.3% hat, nimmt das Dublett (Rückseite) 38.5% ein. Eine Erklärung für diese Spektren wird in Kap. 6 diskutiert.

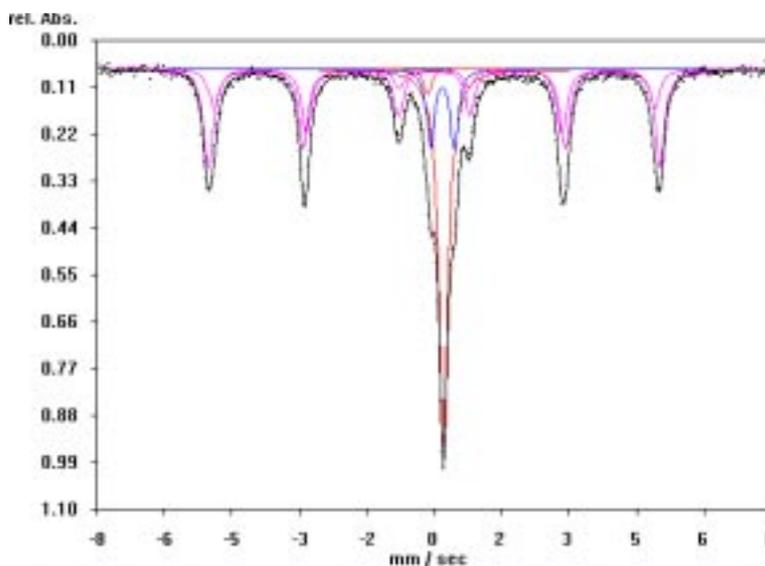


Abb. 5.39.: Transmissionspektrum zu Abb. 5.37. und 5.38. (CuZT9)

Im Transmissionsspektrum ist zunächst ein Singulett ( $IS=0.22$  mm/s) von gelöstem Eisen mit einem relativen Anteil von 30.9% zu bemerken (Abb. 5.41.). Der Anteil des Dubletts ( $IS=0.20$  mm/s;  $EQ=0.57$  mm/s) ist hier 9.8%. Die Aufspaltungen der Sextetts sind mit  $HFF=10.72$  und  $10.44$  mm/s zu den Sextetts aus dem CEM-Spektren verschieden.

Hier sind die relativen Intensitäten mit 3:4:1 und 3:2:1 angepasst. Das Profil des Spektrums deutet jedoch auf ein Verhältnis von 3:4:1 hin, weshalb diesen Parametern hier keine größere Bedeutung beigegeben werden kann.

Die CEM-Spektren beinhalten Sextettsysteme, die mit Eindomänenteilchen zu identifizieren sind (Abb. 5.37. und 5.38.). Im vorderseitigen Spektrum wurde außerdem ein Sextett mit geringer Hyperfein-

aufspaltung (HFF=9.67 mm/s) angepaßt. Dieses kann auf die Randbereiche von größeren Eisenkörpern (siehe auch Abb. 5.41.) mit Gitterbaufehlern zurückgeführt werden. Im Transmissionsspektrum sind dagegen alle bcc-Eisenkörper in den Sextettsystemen vertreten (Abb. 5.39.). Gelöste Eisenanteile zeigen keine Systeme in den CEM-Spektren. Auf der Vorderseite der Probe läßt sich jedoch ein Singulett von  $\gamma$ -Eisen identifizieren. Dies deutet auf eine Bildung dieses Zustandes in den Oberflächenbereichen von Kupfer.

Das im CEM-Spektrum der Rückseite angepasste Dublett entspricht zwar in der Isomerielage nicht den für Cluster gefundenen Werten [Fra92] [Win70] [Win72], muß jedoch wegen seiner Quadrupolaufspaltung als Cluster (evtl. Trimere) bezeichnet werden (vergl. Kap. 5.4.). Die Isomerielage deutet auf eine homogene Ladungsverteilung, welche durch Nachbarschaft zu weiteren Eisenverbänden entstehen könnte.

Bei vielen Spektren von Proben, die im Temperaturbereich zwischen 600 und 950° getempert wurden, traten Hyperfeinfelder auf, die zum Teil deutlich von dem  $\alpha$ -Eisens abwichen. Sie liegen im Bereich zwischen 30 und 34 Tesla. Da es sich bei  $\alpha$ -Eisen um nicht in der Matrix gelöstes Eisen handelt, und dieses trotz Wärmebehandlung an der Oberfläche verbleibt, könnte das ermittelte innere Feld etwas mit der Struktur des Eisens auf der Oberfläche zu tun haben. Diese sollte durch REM sichtbar gemacht werden:

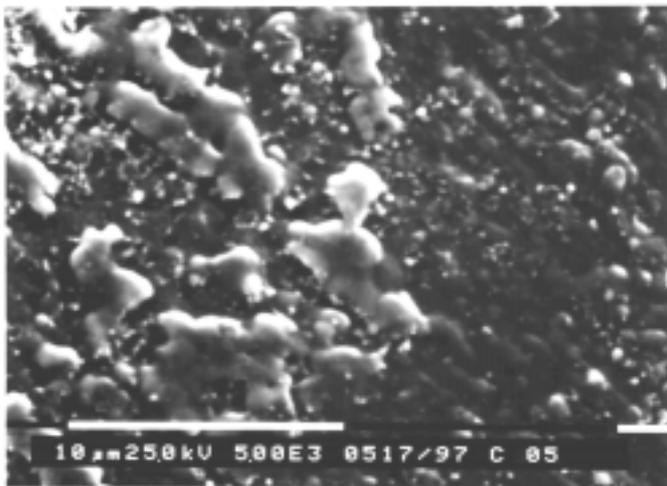


Abb. 5.40.: REM-Aufnahme von einer Kupferoberfläche mit Eisenteilchen (CuFe1)

Nebenstehende Abbildung zeigt eine mit Eisen beschichtete Kupferoberfläche (1.26 g/m<sup>2</sup> Eisen). Die Probe wurde 0.5 h bei 800°C getempert. Die Richtung des Walzprozesses ist hier noch erkennbar (vergl. Abb. 5.3.). Das Eisen bedeckt die Kupfer-Oberfläche nicht gleichmäßig, sondern liegt in tropfenähnlichen Bereichen auf der Oberfläche vor.

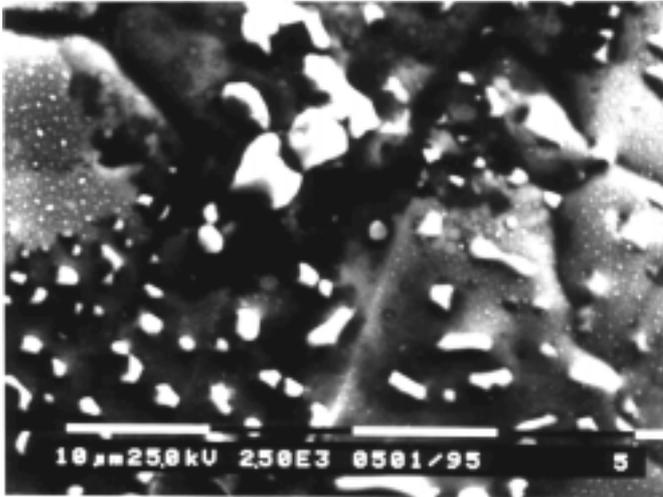


Abb. 5.41.: Eisenbereiche auf einer Kupferoberfläche nach 45 h Temperung bei 800°C (CuFe<sub>2</sub>)

Nach 45stündiger Temperung bei 800°C liegen die Eisenbereiche auf der Oberfläche in verschiedenen Größen vor.

Außerdem sind die Eisenbereiche in verschiedenen Formen vertreten. Außer sphärischen sind auch ellipsoide Bereiche auf Kupferoberflächen auszumachen.

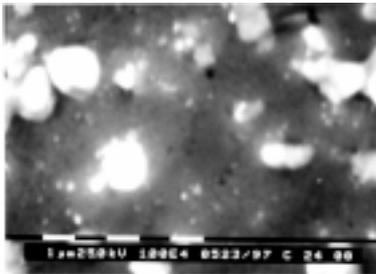


Abb. 5.42.: 0° Darstellung



Abb. 5.43.: 45° Darstellung

einer eisenbeschichteten Kupferoberfläche 24h bei 800°C getempert (CuFe<sub>3</sub>)

Zur Kontrolle der Erscheinungsform der Eisenbereiche wurde eine Fläche einer Probe von Eisen auf Kupfer (24h bei 800°C getempert) in einem Winkel von 0° und 45° dargestellt (Abb. 5.42.;5.43.).

Auf den dargestellten Kupferoberflächen lassen sich sphärische und ellipsoide Teilchen in der Größe von 1–2 μm (selten größer; siehe Abb. 5.41.) feststellen. Es liegen jedoch auch Teilchen von etwa 100 bis 200 nm vor. Wegen der geringen Reichweite von Konversionselektronen (siehe Kap. 2.1.3.2.) von 200–300 nm sind bei den größeren Teilchen also nur die Oberflächenbereiche durch CEMS erfaßt, während die kleineren Teilchen vollständig im CEMS repräsentiert sein sollten.

Die Löslichkeit von Eisen in Kupfer scheint nach diesen Messungen geringer zu sein (ca. 0.8 at% bei 850°C), als es nach dem Phasendiagramm möglich wäre. Deshalb wurden keine weiteren Versuche unternommen, gelöste Anteile zu vergrößern, oder nanostrukturierte Bereiche in diesem System zu erzeugen (siehe auch [Sik92]; [Küh94]).

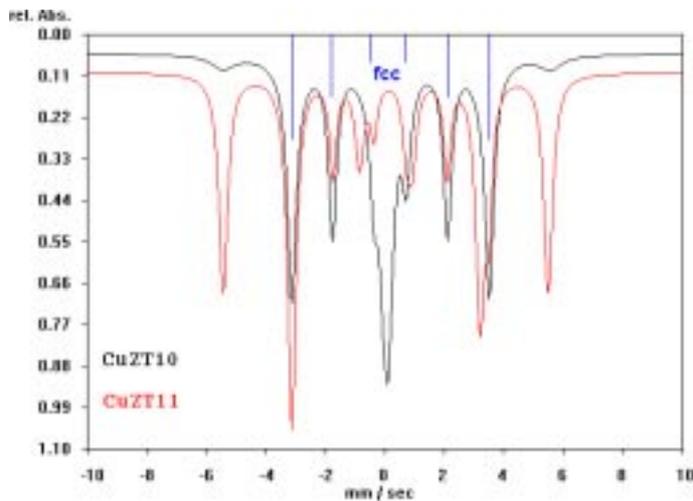


Abb. 5.44.: Mößbauerspektren zweier fcc-Eisen enthaltenden Proben (CuZT10, CuZT11)

Bei Proben von Eisen, welches mit Zitronensäure auf Kupfer abgeschieden wurde, zeigt sich nach Temperung bei 600°C im Mößbauerspektrum ein Sextett von fcc-Eisen ( $IS \approx 0.18$  mm/s;  $HFF \approx 6.6$  mm/s; siehe auch Kap. 5.3. und 5.4.). Dieses tritt entweder begleitet von einer Sextettverteilung und einem Singulett ( $IS = 0.06$  mm/s; Abb. 5.46. CuZT10), oder einem Sextett

( $HFF \approx 10.6$  mm/s; Abb. 5.46. CuZT11) auf.

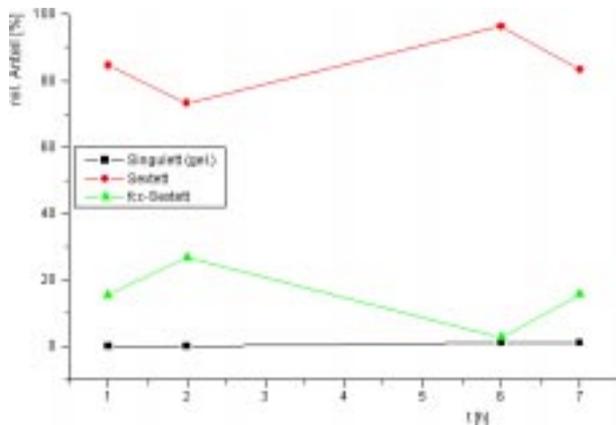


Abb. 5.45.: Entwicklung der Subsysteme bei Temperung mit 600°C

Dieses auf fcc-Eisen zurückzuführende Sextett läßt sich in Mößbauerspektren nach Temperungen bis zu 7h bei 600°C beobachten (vergl. [Köm95]). Das teilweise begleitende Singulett der Isomerielage  $IS = 0.06$  mm/s ist als bcc-fcc-Eisen-Heterostruktur und als superparamagnetisch zu beschreiben (siehe Kap. 5.3. und 5.4.).

Aufgrund der schmalen Sextettlinien ( $HWB$  0.28 – 0.35 mm/s) kann eine Teilchengrößenverteilung, welche zu einer Hyperfeinsextettverteilung des aufspaltenden fcc-Eisens, ähnlich solchen wie in den Spektren ungetemperter Proben, oder einer Isomerielagenverteilung führen würde, ausgeschlossen werden. Weiterhin würden Gitterbaufehler eine Quadrupolaufspaltung erzeugen. Jedoch konnte diese in allen Spektren nur mit  $EQ = 0$  mm/s angepasst werden. Ebenso konnten aufgrund der Linienbreiten weder Sextettverteilungen noch Isomerielagenverteilungen angepasst werden.

Zur Untersuchung, in welchem Temperaturbereich mit der Bildung von fcc-Eisen zu rechnen ist, wurden sieben Proben von Eisen ( $1.26$  g/m<sup>2</sup>) auf Kupfer (Zitronensäureabscheidung) bei Temperaturen

bei 560, 570, 580, 590, 600, 610 und 620°C jeweils 1h getempert:

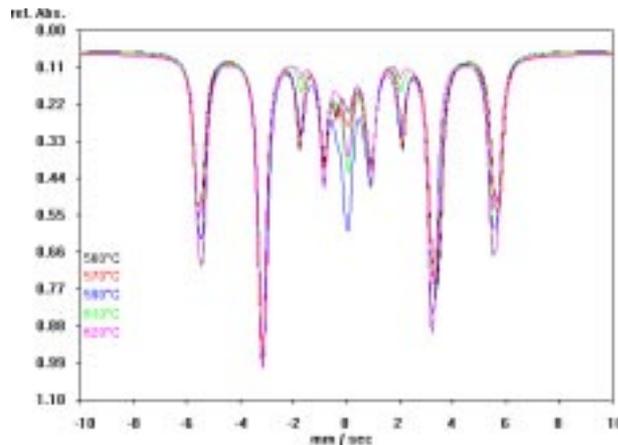


Abb. 5.46.: Mössbauerspektren Temperaturreihe 560–620°C (CuZT12–16)

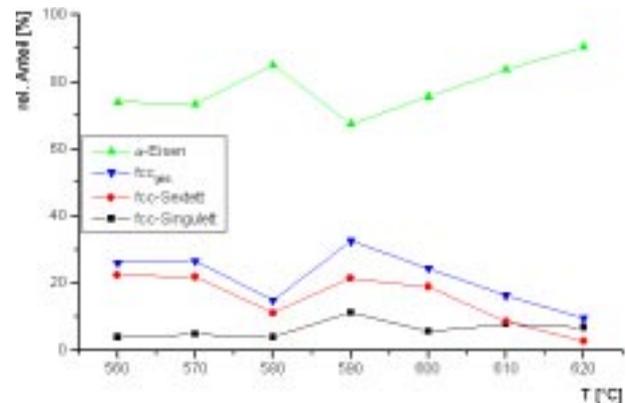


Abb. 5.47.: relative Anteile der Spektrensubsysteme

Eine Bildung von fcc-Eisen oberhalb von 620°C (9.5%) konnte nicht nachgewiesen werden. Bis 580°C ist der relative Anteil an fcc-Singulett im Bereich von etwa 4%, er steigt ab 590°C in die Größenordnung von etwa 10%. Weiterhin bewegt sich der relative Anteil an fcc-Sextett bis 600°C in der Größenordnung von etwa 20%. Ein Maximum bei einer Temperatur lässt sich jedoch nicht ausmachen, auch wenn der Gesamtanteil an fcc-Eisen bei 590°C mit 32.5% am größten erscheint.

Die Bildung von fcc-Eisen scheint neben der Tempertemperatur vom Zustand der elektrolysierten Proben abzuhängen. Die Mössbauerspektren ungetempertter Proben können Sextettverteilung, Sextettverteilung und scharfes Sextett oder Sextettverteilung, scharfes Sextett und Singulett beinhalten (siehe Kap. 5.1.1.). Eine Zuordnung der Sextettanteile zu bcc- oder fcc-Eisen kann nicht gemacht werden. Aber es können die Produkte nach der Wärmebehandlung charakterisiert werden.

So lassen sich zunächst die Spektren von ungetemperten Proben in zwei Typen einordnen:

- Spektren, die nur Hyperfeinfeldverteilungen beinhalten
- Spektren, die neben einer Hyperfeinfeldverteilung weitere Subsysteme enthalten.

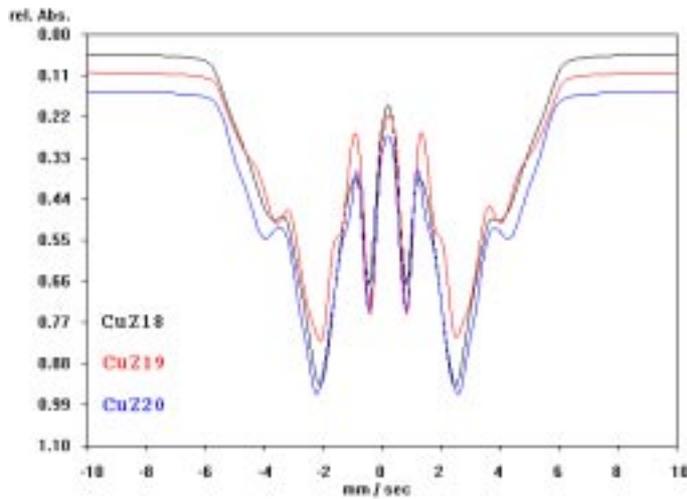


Abb. 5.48.: Spektren unget. Proben mit 100% Verteilung (CuZ18, CuZ19, CuZ20)

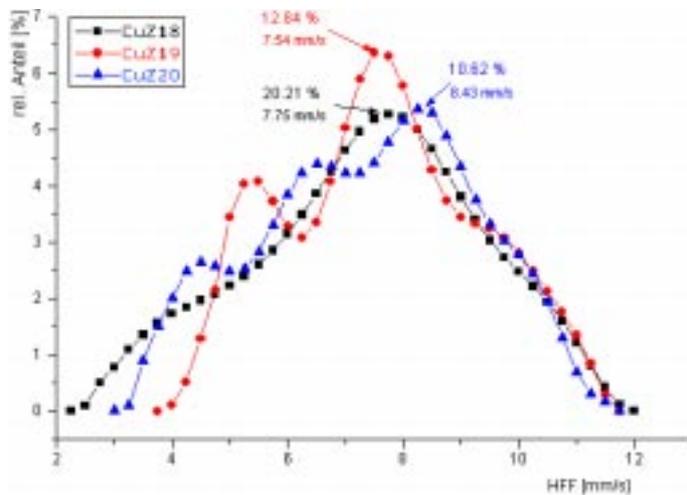


Abb. 5.49.: Verteilungen von Spektren ungetemperter Proben ohne weitere Subsysteme

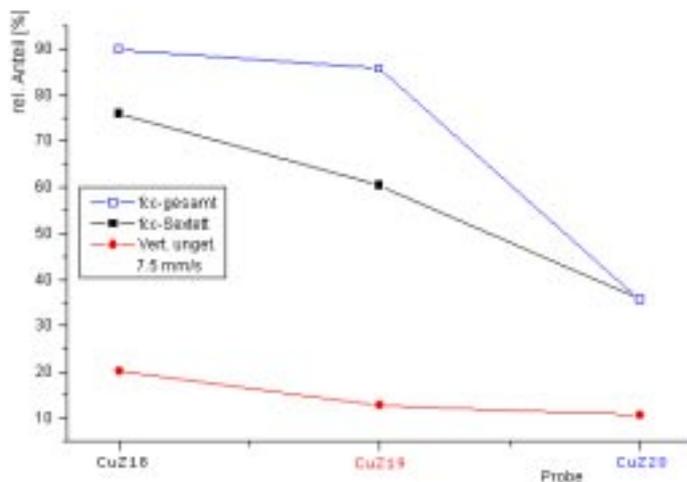


Abb. 5.50.: relative Anteile aus den Verteilungen ungetemperter und der fcc-Sextette getemperter (1h 600°C) Proben

Die Spektren von Proben, die nur Hyperfeinfeldverteilungen enthalten, ähneln sich im Profil (Abb. 5.48.).

Stromdichte und abgeschiedene Masse der Proben waren folgende:

Probe	$j$ [A/m <sup>2</sup> ]	$m$ [g/m <sup>2</sup> ]
CuZ18	163	0.985
CuZ19	203	0.999
CuZ20	413	1.706

Die Flanken der Verteilungen im Bereich von etwa 10.6 mm/s sind fast gleich. Zu niedrigeren Hyperfeinfeldern liegen jedoch mehrere Maxima, die unterschiedliche Lagen besitzen, und nach Anpassung mit Gaussfunktionen auch unterschiedliche relative Anteile aufweisen. Die Maxima mit einer Lage bei 7.5 mm/s sind anscheinend ursächlich mit der Bildung von fcc-Eisen verknüpft (siehe Abb. 5.50.).

Der relative Anteil in der Verteilungsfunktion bei 7.5 mm/s sinkt mit der abgeschiedenen Eisenmasse und mit der bei der Elektrolyse eingesetzten Stromdichte. Ebenso sinkt der Anteil an fcc-Eisen in den Spektren bei 600°C für 1h getemperter Proben. Hier werden jedoch die Auswirkungen der kristallographischen Oberfläche der Kathoden auf die Abscheidung (siehe Kap. 5.1.1.) außer acht gelassen.

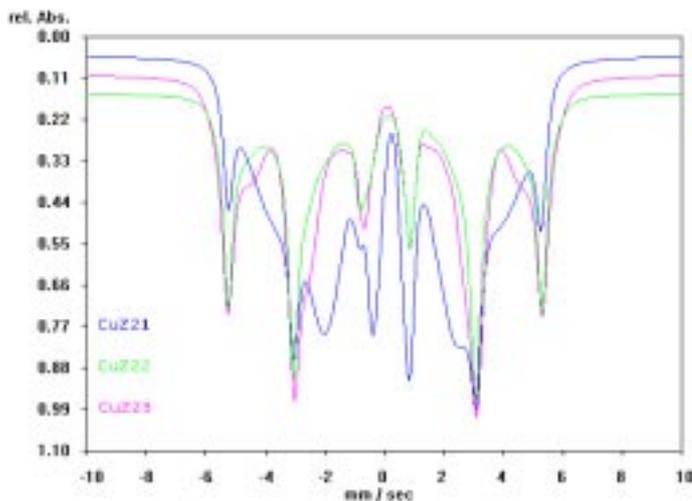


Abb. 5.51.: Spektren unget. Proben mit Verteilung und Sextett

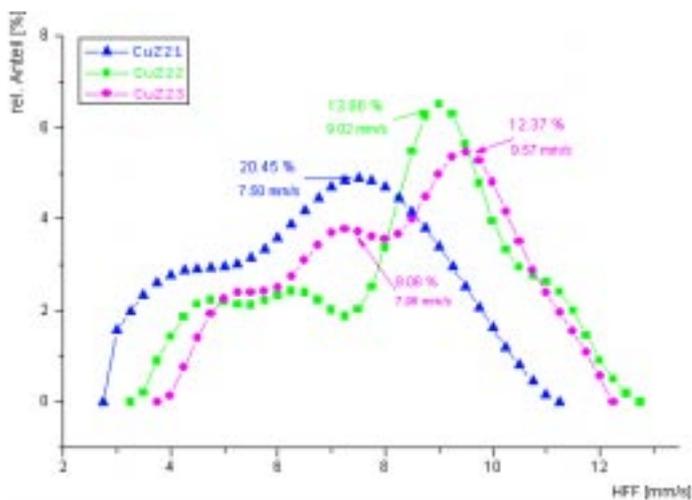


Abb. 5.52.: Verteilungen von Spektren ungetemperter Proben, die von einem Sextett begleitet sind

Spektren ungetemperter Proben, die neben einer Verteilung ein schmales Sextett enthalten, unterscheiden sich deutlich (siehe Abb. 5.51.).

Die Rahmenbedingungen der Elektrolyse waren folgende:

Probe	$j$ [ $A/m^2$ ]	$m$ [ $g/m^2$ ]
CuZ21	244	0.985
CuZ22	203	1.260
CuZ23	299	0.972

Die Verteilungen der in Abb. 5.51. dargestellten Spektren haben unterschiedliche Profile (siehe Abb. 5.52.). Die Maxima in den Verteilungen unterscheiden sich ebenso in der Lage wie in der Breite und Anzahl.

Da im Bereich von 7.5 mm/s nicht in allen drei Verteilungen eine Gaussfunktion angepasst werden konnte, wurden die Flächen unterhalb der Kurven in diesem Bereich ermittelt.

Der aus den Spektren der Proben, die 1h bei 600°C getempert wurden, ermittelte Anteil an fcc-Eisen (Singulett und Sextettanteile) ähnelt den Verhältnissen der Flächen unterhalb der Verteilungen bei 7.5 mm/s aus den Spektren der ungetemperten Proben. Jedoch ist eine Korrelation mit der verwendeten Stromdichte bei der Abscheidung nicht möglich:

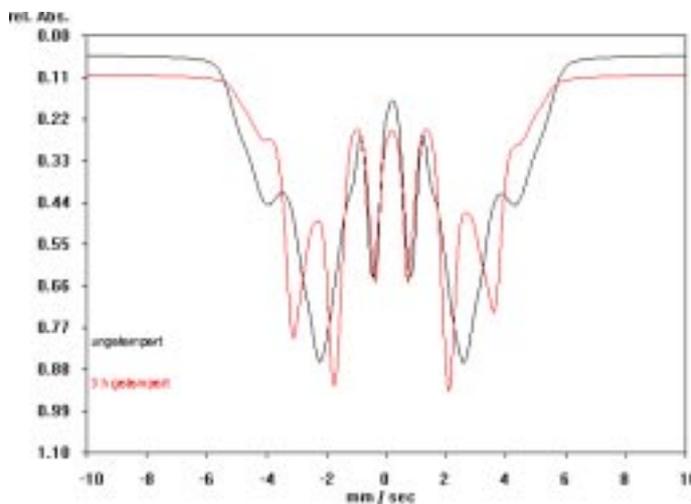
Probe	$j$ [ $A/m^2$ ]	Verhältnis i.d. Vert.	fcc-Anteil ges. [%]	fcc-Masse [ $g/m^2$ ]
CuZ21	244	2	24.2	0.24
CuZ22	203	1	15.5	0.19
CuZ23	299	1.55	23.2	0.23

Die Betrachtung der sich aus diesen beiden Arten ungetemperter Proben (Verteilung bzw. Verteilung und Sextett im Mößbauerspektrum) bildenden fcc-Eisen-Zustände, insbesondere deren Anteile, macht

deutlich, daß das Vorhandensein eines Maximums in der Verteilung im Mößbauerspektrum nicht zwangsläufig die Bildung entsprechender fcc-Eisen-Zustände nach Temperung zur Folge hat. Andererseits bildet sich aus dem Eisen, welches durch eine Verteilung repräsentiert wird, sowohl bcc- als auch fcc-Eisen.

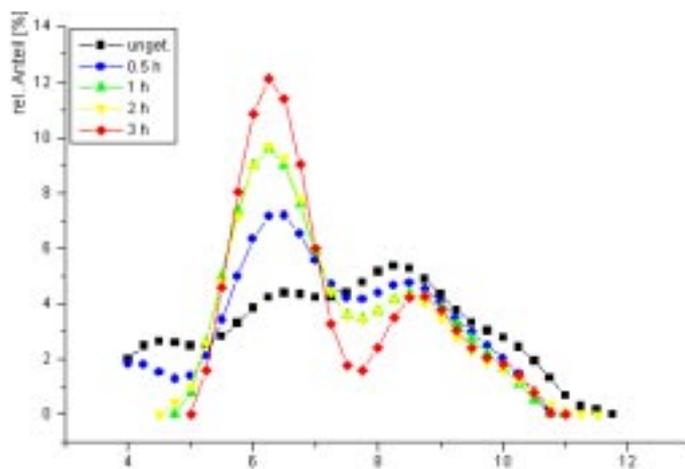
Zwar scheint die Stromdichte während der Elektrolyse und die abgeschiedene Eisenmasse das Profil der Spektren ungetemperter Proben zu beeinflussen sowie die Bildung von bcc- oder fcc-Eisenzuständen nach Temperung zu begünstigen (Abb. 5.49. ; 5.50.), jedoch übt auch die Textur einen Einfluß auf die abgeschiedene Eisenschicht aus (Abb. 5.51. ; 5.52.).

Zur Untersuchung, welchen Einfluß die Oberflächendiffusion auf die im Mößbauerspektrum auftretenden Verteilungen ausübt, wurde eine Probe, die im ungetemperten Zustand nur eine Verteilung im Mößbauerspektrum zeigte, bei nur 450°C getempert. Es wurde jeweils für 1/2h, darauf wieder 1/2h, 1h und 1h getempert und nach jedem Temperungsschritt ein Spektrum aufgenommen.



Bereits nach der ersten Temperung (0.5 h) entwickelte sich ein Sextett (IS=0.2 mm/s; HFF=6.7 mm/s) von fcc-Eisen. Nach den insgesamt 3h Temperung hatte dieses einen Anteil von 42.34%, wobei der Anteil der Verteilung dementsprechend abnahm.

Abb. 5.53.: MB-Spektrum einer ungetemperten Probe (CuZ24) und nach 3h Temperung (CuZT20)

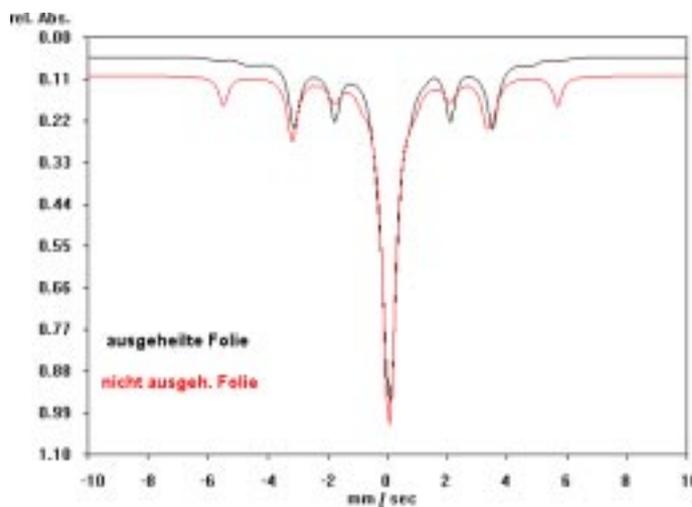


Die Verteilungen der Spektren entwickeln im Verlauf der Temperungen ein deutliches Profil. Bei HFF≈6.6 mm/s wächst ein Maximum. Dagegen verringern sich die Anteile bei größeren Hyperfeinfeldern. Das Maximum wäre dem fcc-Eisen-Sextett zuzuordnen, weshalb dessen Anteil sich noch erhöhen würde.

Abb. 5.54.: Entwicklung der Verteilungen (CuZ24, CuZT17-20) entspr. Abb. 5.53.

Der Temperaturbereich, in dem aus Eisen auf Kupferfolien fcc-Eisen entstehen kann, liegt also noch im Bereich von 450°C. Jedoch ist die Entwicklung auch von der Beschaffenheit der abgeschiedenen Eisenschicht abhängig.

Der Vergleich der Abscheidung auf texturierter und ausgeheilte Kupferkathode wurde in Kap. 5.1. gezogen (siehe Abb. 5.9.). Beide Proben unterschieden sich deutlich im Mößbauerspektrum. Nach einer Temperung der beiden Proben (½h bei 600°C) ergibt sich das folgende Bild:



Beide Spektren beinhalten Singulett und Sextett von fcc-Eisen. Beim Spektrum der texturierten Probe tritt weiterhin ein Sextett mit HFF=11.14 mm/s auf. Das Spektrum der ausgeheilten Folie ist noch mit einer Verteilung anzupassen, die Maxima bei HFF=5.5 , 7.5 , 9.3 und 11.5 mm/s aufweist.

Der Anteil an Singulett ist in beiden Spektren mit 54.4% (ausgeheilt) und 58.64% (texturiert) fast gleich.

Abb. 5.55.: Spektren zweier Eisenabscheidungen (CuZT21, CuZT22)  
0.5 h bei 600°C getempert

Der Sextettanteil sinkt bei der texturierten Probe von 34.28% (ungetempert) auf 19.5% (getempert). Die ausgeheilte Probe zeigt ein ähnliches Verhalten. Der Anteil des Sextetts sinkt von 26.21% (ungetempert) auf 10.21% (getempert; Verteilung). In beiden Fällen eine Abnahme von rund 15%. Ein scharfes Sextett bei Spektren ungetemperter Proben ist demnach keineswegs reinem bcc-Eisen zuzuordnen, da sich hieraus sowohl bcc- als auch fcc-Eisen bilden kann.

Bei Proben, die im Mößbauerspektrum ein Sextett von fcc-Eisen zeigen, konnte bei Lagerung über Blaugel bei Raumtemperatur Alterung festgestellt werden:

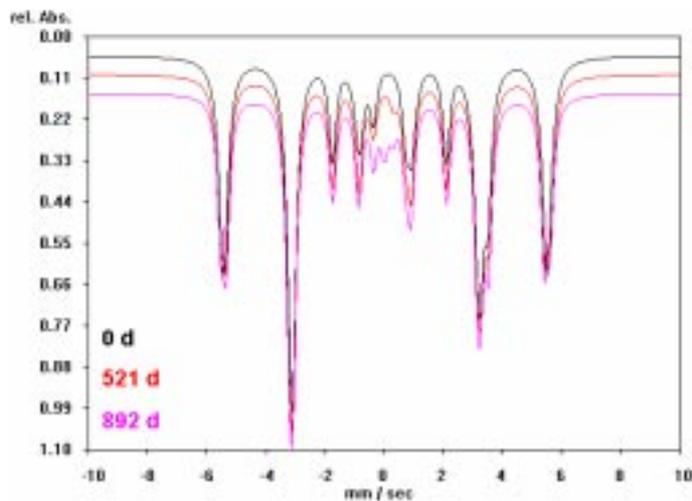


Abb. 5.56.: MöB-Spektren einer Probe mit Alterungseffekten (CuZT11)

Das Hyperfeinfeld des Sextetts mit 10.92 mm/s entspricht 33.9 Tesla. Die Isomerielage des Singulett ist  $IS=0.04$  mm/s, was den Singulett von bcc-fcc-Eisen entspricht (vergl. Kap. 5.3.).

Der Anteil an Sextett fällt von 72.37% auf 64.6% um rund 8%, während die Anteile an fcc-Eisen-Sextett von 27.63% auf 31.65% und an Singulett von 0% auf 3.75% steigen:

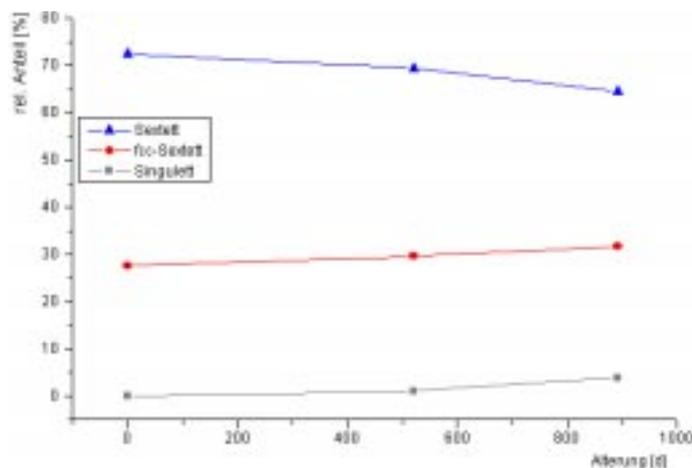


Abb. 5.57.: Relative Anteile der Systeme aus Abb. 5.56. (CuZT11)

Die Probe wurde innerhalb von drei Jahren viermal vermessen. Die Spektren nach zweieinhalb (892 Tage) und drei Jahren unterscheiden sich jedoch nicht mehr, weshalb nur drei Spektren wiedergegeben werden (Abb. 5.56.). Deutlich ist das Wachsen des Singulettsystems zu erkennen.

Nach Temperung bei 600°C ist das fcc-Eisen-Sextett bis zu einer Temperaturdauer von 7h im Mößbauerspektrum zu beobachten (Abb. 5.45.). Es scheint bei Temperung metastabil zu sein. Gegenätzlich dazu entwickeln sich die Anteile des vermeintlichen bcc-Eisen-Sextetts nach Lagerung bei Raumtemperatur.

Bei einigen Temperungen führten Undichtigkeiten in der Schutzgaszufuhr zur vollständigen oder teilweisen Oxidation der Eisenschicht. Bei vollständiger Oxidation der Proben ist nur Magnetit (zwei Sextette von HFF=14.9 und 15.85 mm/s) im Mößbauerspektrum zu identifizieren. Teilweise oxidierte Pro-

ben ergeben ein anderes Bild.

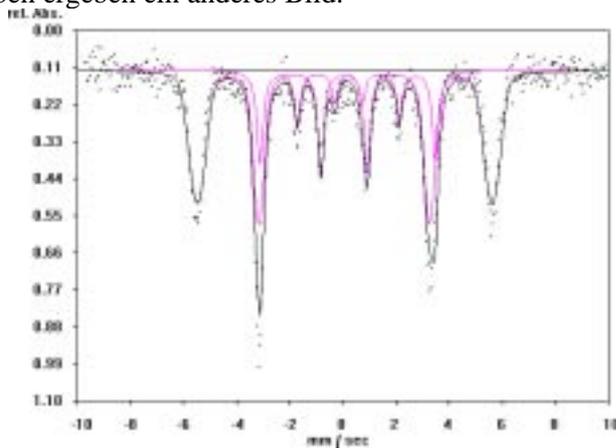


Abb. 5.58.: Eisen auf Kupfer 1h bei 600°C getempert (CuZT23)

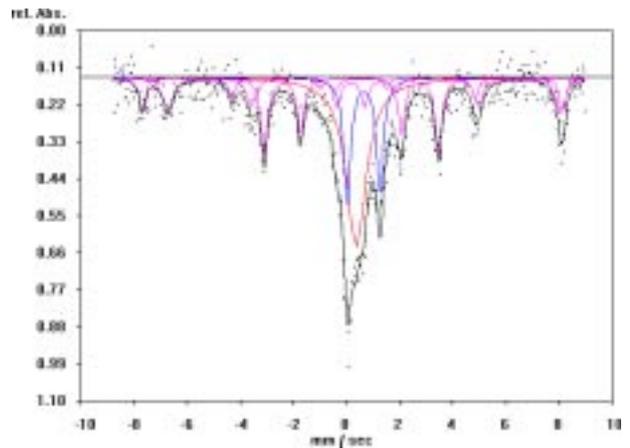


Abb. 5.59.: Temperung 1h bei 600°C ; teilw. oxidiert (CuZT24)

Während bei der nicht oxidierten Probe (Abb. 5.58.) das fcc-Eisen-Sextett von einer Sextettverteilung begleitet ist, findet sich bei der oxidierten Probe (Abb. 5.59.) Magnetit und verschiedene Zustände von Eisen(II und III), die hier als Singulett und Dublett angepaßt wurden. Die Anteile des fcc-Eisen-Sextetts betragen 23.22% bei der nicht oxidierten Probe, und 22.62% bei der oxidierten Probe. Sie können somit in beiden Spektren als gleich angesehen werden.

Eisenbeschichtungen von Kupfer, die mit Oxalat als Additiv beschichtet wurden, unterscheiden sich deutlich gegenüber den mit Citrat abgeschiedenen (vergl. Kap. 5.1.2.). Auch wenn in den Mößbauerspektren ungetempelter Proben Hyperfeinfeldverteilungen auftreten, sind diese schon nach kurzer Temperdauer nicht mehr im Mößbauerspektrum anzupassen (Abb. 5.60.).

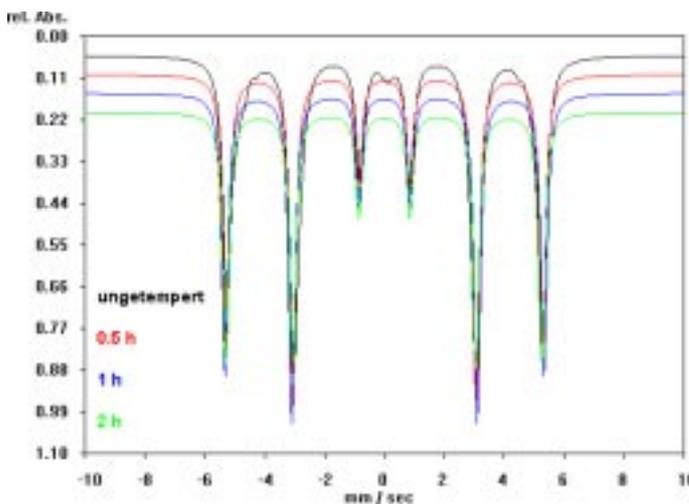


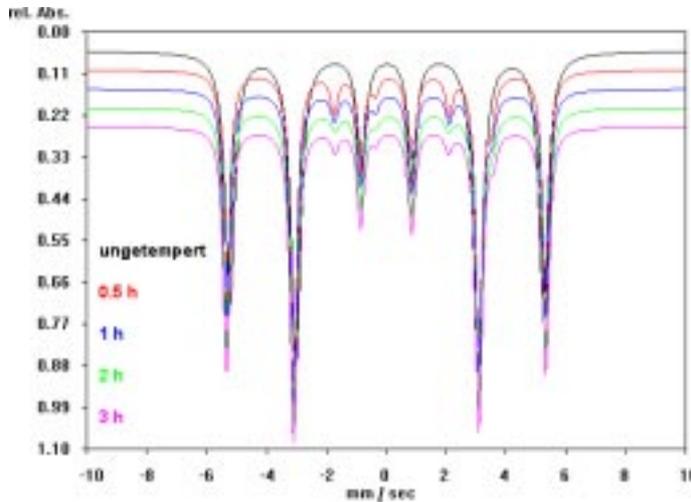
Abb. 5.60.: Eisen auf Kupfer (Oxalsäureabscheidung) bei Temperung mit 600°C (CuO<sub>2</sub>, CuOT1-3)

Die Probe hat eine Eisenbeschichtung von 0.488 g/m<sup>2</sup> ( $j=305$  A/m<sup>2</sup>). Im Spektrum der ungetemperten Probe sind neben einem Sextett (HFF=10.53 mm/s) ein Singulett (IS=0.09 mm/s) mit 1.29% Anteil und eine Verteilung mit 23.11% Anteil vertreten.

Allein das Sextett bleibt nach Temperung bei 600°C erhalten. Dessen Halbwertsbreite wird in allen Spektren zu 0.26 mm/s angepasst, während sich das

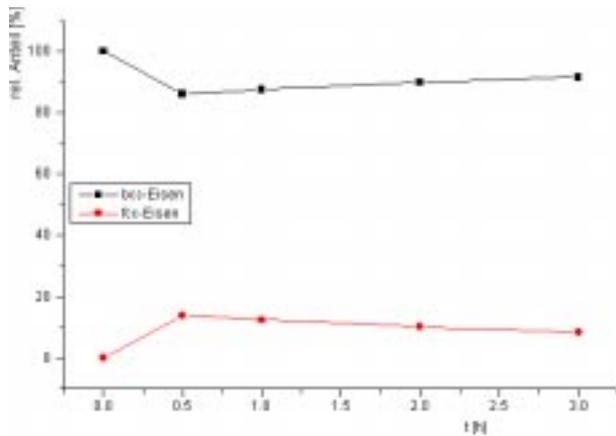
Intensitätsverhältnis von 3:4:1 zu 3:3:1 ändert.

Nach Temperung bei 450°C kann sich auch bei mit Oxalsäure abgeschiedenem Eisen auf Kupfer fcc-Eisen bilden (Abb. 5.61.), welches im Mößbauerspektrum ein Sextett zeigt (IS=0.18 mm/s ; HFF=6.6 mm/s).



Das Spektrum der ungetemperten Probe (1.71 g/m<sup>2</sup> Fe; j=413 A/m<sup>2</sup>) beinhaltet allein ein Sextett mit HFF=10.45 mm/s und einer Halbwertsbreite von HWB=0.38 mm/s. Nach den Temperungen bei 450°C ist die Aufspaltung des Sextetts HFF=10.64 mm/s und die Halbwertsbreite 0.26 mm/s.

Abb. 5.61.: Eisen auf Kupfer (Oxalsäureabscheidung) mit einer Entwicklung von fcc-Eisen bei Temperung (450°C) (CuO<sub>3</sub>, CuOT4-7)



Die relativen Anteile an fcc-Eisen-Sextett fallen hier geringer (max. 13.9%) aus als bei Proben, die mittels Zitronensäureabscheidung hergestellt wurden (75%). Auch konnte in keiner der Proben, die mittels Oxalsäureabscheidung hergestellt wurden, superparamagnetisches bcc-fcc-Eisen (Singulett im Mößbauerspektrum) nachgewiesen werden.

Abb. 5.62.: relative Anteile (entspr. Abb. 5.61.) im Verlauf der Temperungen

Bei einer Temperatur von 450°C konnte allein die Bildung von fcc-Eisen festgestellt werden, daneben ist im Mößbauerspektrum ein bcc-Eisen-Sextett vorhanden. Im Gegensatz zu Proben, die mittels Zitronensäureabscheidung hergestellt wurden, wurden nach Temperung bei 600°C allein die oben beschriebenen Sextettsysteme in Mößbauerspektren festgestellt.

Zwar sind nach Temperung alle Spektren von Proben, die durch Oxalsäureabscheidung hergestellt wurden, durch das oben beschriebene Sextett geprägt, jedoch treten auch andere Subsysteme nach kurzer Temperdauer (hier 1h) auf:

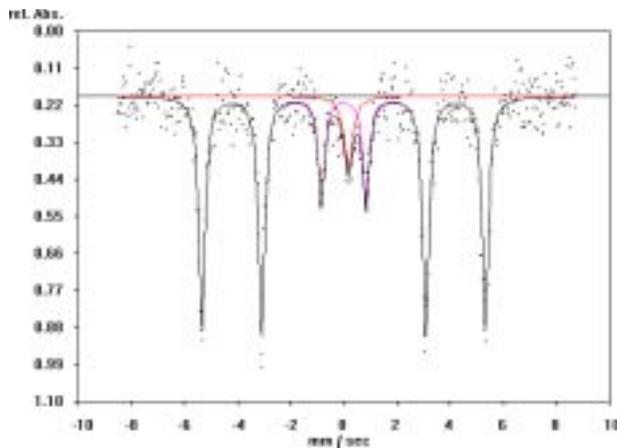


Abb. 5.63. Singulett (CuOT8)...

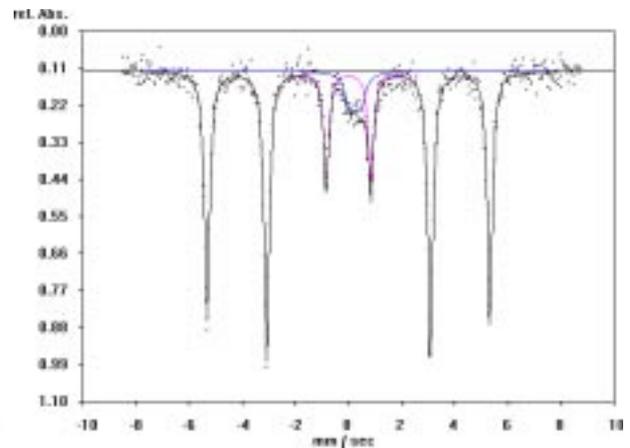


Abb. 5.64.: Dublett (CuOT9) ...

in Spektren getemperter Proben (Oxalsäureabscheidung)

Die Parameter der Sextetts entsprechen denen in anderen Spektren von Proben, die bei 600°C getempert wurden. Die Hyperfeinaufspaltungen liegen mit  $HFF=10.66$  mm/s (Abb. 5.63.) und  $HFF=10.64$  mm/s (Abb. 5.64.) im Bereich von bcc-Eisen. Daneben werden schmale Linienbreiten von 0.29 bzw. 0.23 mm/s gefunden. Das Singulett (Abb. 5.63.) mit einem Anteil von 8.05% hat eine Isomerielage von  $IS=0.17$  mm/s, was auf eine beginnende Lösung im Kupfer hindeutet. Das Dublett (Abb. 5.64.) mit einem relativen Anteil von 8.38% wird durch eine Isomerielage von  $IS=0.25$  mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von  $EQ=0.41$  mm/s charakterisiert. Die Isomerielage deutet einerseits wieder auf den Beginn einer Lösung in der Kupfermatrix, jedoch wird durch die Quadrupolaufspaltung eine inhomogene Ladungsverteilung angedeutet.

Mit Oxalsäure abgeschiedene Eisenbeschichtungen auf Kupfer scheinen in ihrer Struktur mehr von der Beschaffenheit des Kathodenmaterials (unterschiedliche Chargen) abhängig zu sein als von der abgeschiedenen Eisenmasse oder der Stromdichte. Dies zeigt sich noch mehr in den Spektren getemperter als ungetemperter Proben.

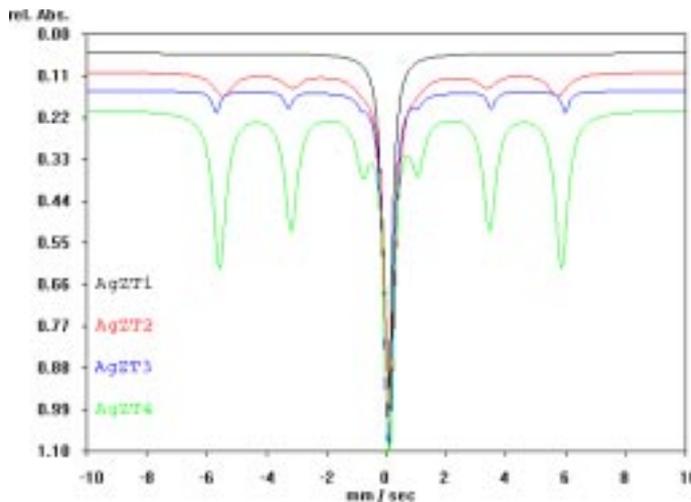
Temperungen bei höheren Temperaturen wurden mit Proben aus der Oxalsäureabscheidung auf Kupfer nicht vorgenommen, da die Lösungsprodukte sich nicht durch die Art der Abscheidung verändern sollten. Allerdings deutet sich an, daß der Beginn der Lösung bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Temperdauern zu erwarten ist (Abb. 5.63. und 5.64.) als bei Proben aus der Zitronensäureabscheidung.

## 5.2.2. Silber–Eisen

In Silber sind keine Lösungsprodukte von Eisen Mößbauerspektroskopisch erfassbar (vergl. [Küh94]). Dies entspricht dem durch das Phasendiagramm (Abb. 1.2.) vorhergesagten Verhalten.

Eisen, das durch Zitronensäureabscheidung auf Silber aufgetragen wurde, zeigt nach Temperung bei höheren Temperaturen im wesentlichen zwei Subsysteme in Mößbauerspektren:

- ein Singulett mit einer Isomerielage von  $IS \approx 0.04$  bis  $0.12$  mm/s
- ein Sextett mit einer Isomerielage von  $IS \approx 0.13$  und einer Aufspaltung von  $HFF \approx 11.2$  bis  $11.6$  mm/s



Die Proben der nebenstehenden abgebildeten Spektren (Abb. 5.65.) sind mit  $0.282$  g/m<sup>2</sup> Eisen beschichtet (Zitronensäureabscheidung), bis auf AgZT1 ( $0.141$  g/m<sup>2</sup>). AgZT1 wurde 93h bei  $800^\circ\text{C}$ , AgZT2 72h bei  $800^\circ\text{C}$ , AgZT3 2h bei  $800^\circ\text{C}$  und AgZT4 45h bei  $750^\circ\text{C}$  getempert.

Abb. 5.65.: Verschiedene Eisenbeschichtungen auf Silber; getempert

Das Spektrum von AgZT1 beinhaltet ein Singulett mit einer Isomerielage von  $IS=0.04$  mm/s. Die Probe ist im Vergleich mit den anderen nur mit der Hälfte an Eisen beschichtet. AgZT2 hat im Spektrum einen Singulettanteil von 65.99% ( $IS=0.12$  mm/s). Hingegen beträgt der Singulettanteil in AgZT3 81.05% ( $IS=0.07$  mm/s). Jedoch konnte bei anderen Proben kein ähnlicher Zusammenhang zwischen Temperdauer und Anteilen der Subsysteme im Mößbauerspektrum gefunden werden. Bei AgZT4 schließlich sind im Mößbauerspektrum 25.61% Singulett ( $IS=0.09$  mm/s) anzupassen.

Zwar scheint ein Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Eisenmasse und der Temperatur der Temperung zu bestehen, jedoch konnte eine Regelmäßigkeit nach der Vermessung verschiedener Proben hier nicht festgestellt werden.

Als Beispiel seien hier drei Probenreihen mit Eisenbeschichtungen auf Silber ( $0.282$  g/m<sup>2</sup>) genannt. Im Verlauf der Temperungen nimmt bei zwei der Reihen der Anteil an Sextett zu, während er in der an-

deren abnimmt:

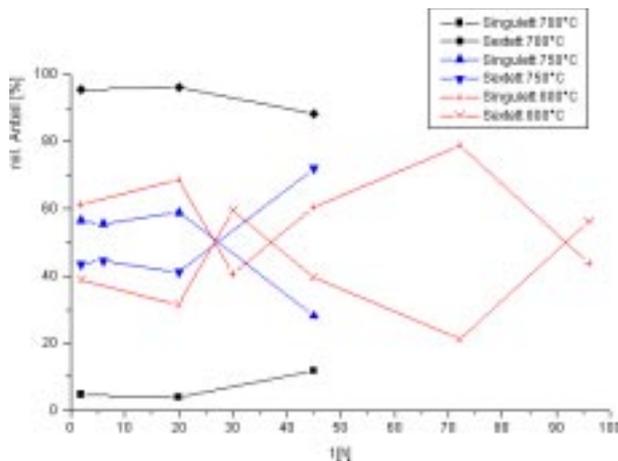


Abb. 5.66.: Zwei Reihen von Temperungen von Eisen auf Silber

Die Proben wurden bei 700, 750 und 850°C verschieden lange getempert. Das Singulett hat im Mößbauerspektrum eine Isomerielage von  $IS=0.08$  mm/s, das Sextett eine Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=11.2$  mm/s bei Halbwertsbreiten von  $HWB=0.41$  mm/s oder darüber.

Bei Kupfer/Eisen-Proben konnte eine Alterung nach Lagerung bei Raumtemperatur festgestellt werden (vergl. Abb. 5.56. und 5.57.). Noch deutlicher fallen Alterungseffekte bei den hier dargestellten Silber/Eisen-Proben aus.

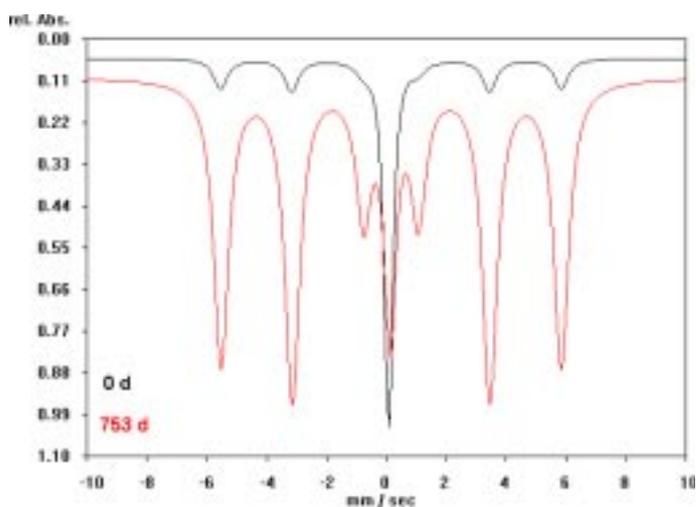


Abb. 5.67.: Alterung einer Silber/Eisen-Probe (Mößbauerspektrum) (AgZT3)

Die Probe ist dieselbe wie in Abb. 5.65. (AgZT3), also  $0.282$  g/m<sup>2</sup> Eisen auf Silber 2 h bei 800°C getempert. Direkt nach der Herstellung (0 d, in der Grafik schwarz) beträgt der Singulettanteil 25.61 %, nach knapp zwei Jahren ist dieser auf 1.77 % gefallen. Die Isomerielage nimmt im Laufe dieser Zeit von 0.07 mm/s nach 0.12 mm/s zu.

Die relativen Anteile in den Mößbauerspektren zweier Proben entwickeln sich wie folgt.

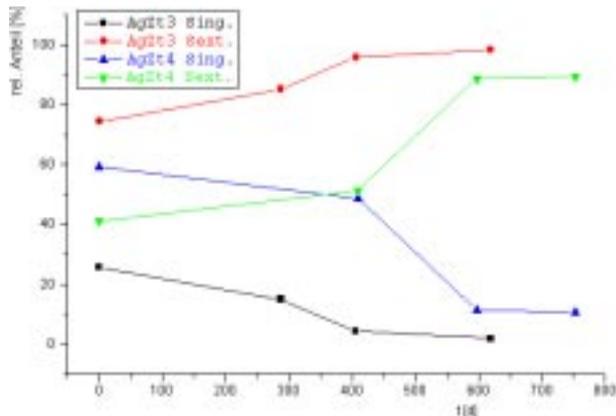


Abb. 5.68.: Alterung von Silber/Eisen-Proben

In beiden Proben ist dasselbe Verhalten bei Lagerung unter Raumtemperatur zu beobachten: Abnahme des Singulettanteils und Zunahme des Sextettanteils (s.o.). Das Sextett besitzt in allen Spektren eine Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=11.4 \text{ mm/s}$ . Die relativen Intensitäten sind zunächst 3:2:1 (entspr. polykristallin), nach Alterung jedoch 3:4:1, wonach die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Einstrahlrichtung ist.

Ähnlich wie die Beschaffenheit von Eisen auf Kupfer sich mikroskopisch darstellt (vergl. Abb. 5.41.) erscheint eine mit Eisen beschichtete Silberoberfläche nach Temperung bei höheren Temperaturen:

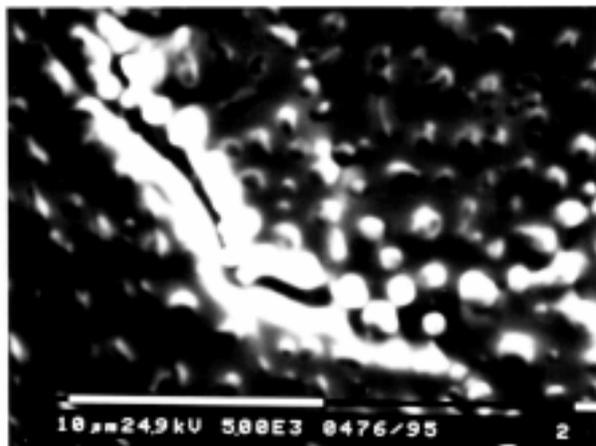


Abb. 5.69.: Eisenbereich auf einer Silberoberfläche nach Temperung (AgFe1)

Die nebenstehende Abbildung zeigt die Oberfläche von  $0.282 \text{ g/m}^2$  Eisen auf Silber nach 93stündiger Temperung bei  $800^\circ\text{C}$  (entspr. Probe 4 Abb. 5.65.). Verglichen mit Eisen auf Kupferoberflächen (Abb. 5.41.) erscheint hier die Teilchengröße einheitlicher zu sein. Sie liegt bei diesem Beispiel im Bereich von etwa 100–350nm. Jedoch zeigen REM-Aufnahmen anderer Proben ein anderes Erscheinungsbild (vergl. Kap. 5.3.).

Entsprechend dem sich auf Kupfer bildenden fcc-Eisen, ist dieses nach Zitronensäureabscheidung

und Temperung bei 600°C auf Silber ebenfalls zu beobachten.

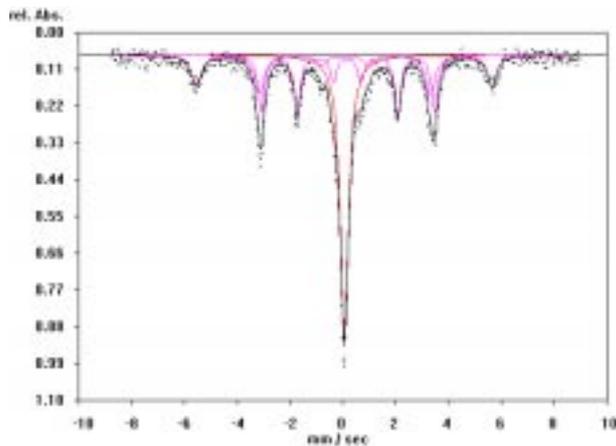


Abb. 5.70.: fcc-Eisen auf Silber nach 1h Temperung bei 600°C (AgZT5)

Während die Parameter des fcc-Eisen-Sextetts denen gleichen, die auf Kupferoberflächen zu beobachten sind (IS=0.18 mm/s; HFF=6.6 mm/s), ist das breitere Sextett immer mit einer Hyperfeinaufspaltung von HFF=11.2 mm/s anzupassen. Das Singulett (IS=0.06 mm/s) ist bei Silber/Eisen-Proben zu einem höheren relativen Anteil als auf Kupfer/Eisen-Proben vertreten.

Die Entwicklung der relativen Anteile in den Spektrensubsystemen folgt wie bei Proben von Eisen auf Kupfer keiner Regelmäßigkeit (vergl. Abb. 5.45.):

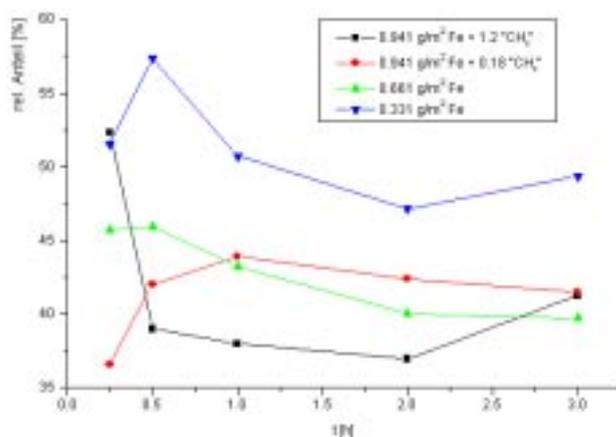


Abb. 5.71.: Singulettanteile ...

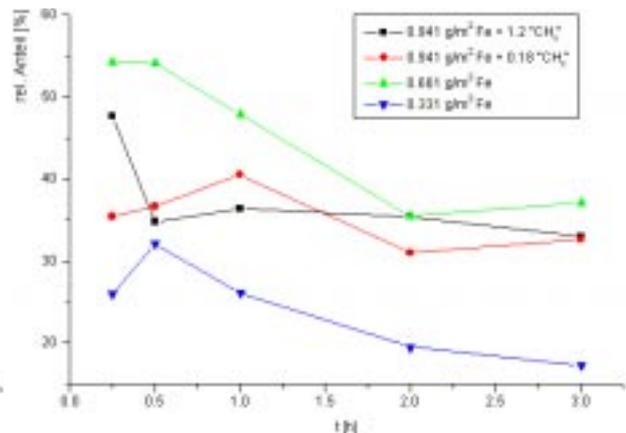


Abb. 5.72.: Sextettanteile ...

...in Mößbauerspektren von Eisen auf Silber nach Temperung bei 600°C

Proben bei denen mittels Oxalsäureabscheidung Eisen auf Silber aufgetragen wurde, zeigen im Mößbauerspektrum im Gegensatz zu Proben, die durch Zitronensäureabscheidung hergestellt wurden, keine oder nur einen geringen Anteil an Hyperfeinsextettverteilung (Kap. 5.1.2.). Die Aufspaltung des hauptsächlich auftretenden Sextetts ist geringer als die von (bulk-)α-Eisen, nämlich HFF=10.45 bis 10.60 mm/s. An diesen Proben wurden nur Temperungen bei 600°C vorgenommen, da einerseits keine Lösung des Eisens im Silber und daher andererseits bei hohen Temperaturen keine anderen Eisenspezies als nach Zitronensäureabscheidung (siehe oben) zu erwarten sind.

Nach Temperung von Proben, die nur ein Sextett im Mößbauerspektrum der ungetemperten Probe enthielten, ist wiederum allein ein Sextett im Mößbauerspektrum anzupassen:

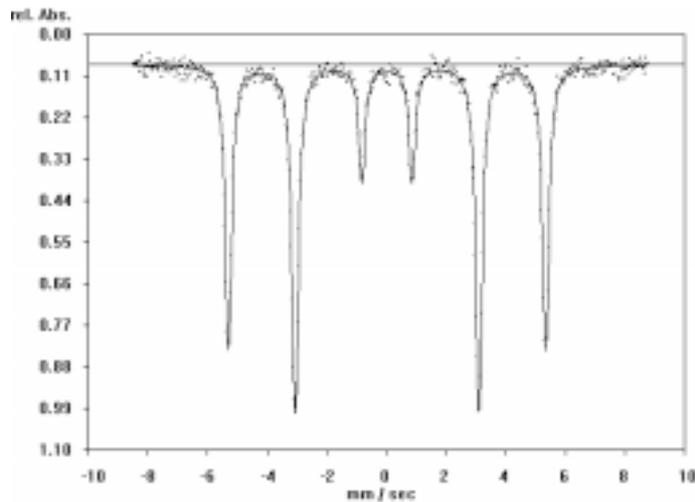


Abb. 5.73.: Mößbauerspektrum nach 1h Temperung bei 600°C (Oxalsäureabscheidung) (AgOT1)

Das Sextett im Spektrum der ungetemperten Probe hatte eine Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=10.60$  mm/s. Nach einstündiger Temperung bei 600°C ist eine Aufspaltung von 10.65 mm/s anzupassen.

Die relativen Intensitäten der Linien sind 3:4:1, was eine Ausrichtung der Magnetisierung in Folienrichtung, also senkrecht zur Einstrahlrichtung, bedeutet.

Tritt in Mößbauerspektren von Proben, die auf Silber mit Oxalsäure abgeschiedenes Eisen enthalten, Sextett und Hyperfeinsextettverteilung auf, ist auch hier nach Temperung im Mößbauerspektrum ein fcc-Eisen-Sextett anzupassen:

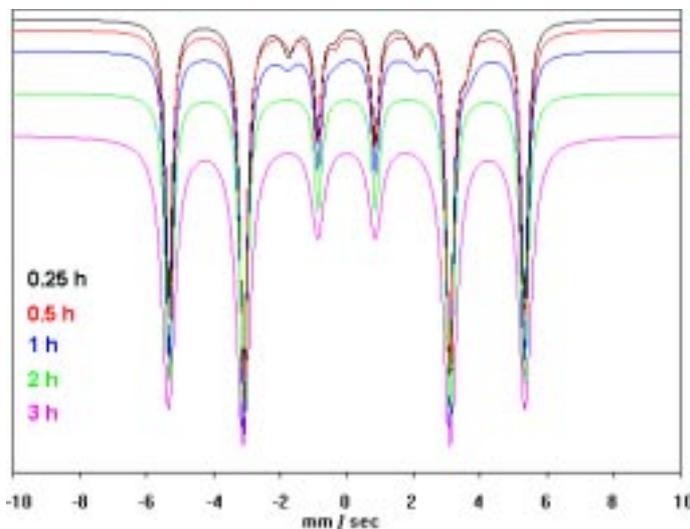


Abb. 5.74.: Temperung bei 600°C von Eisen auf Silber (Oxalsäureabscheidung) (AgOT2-6)

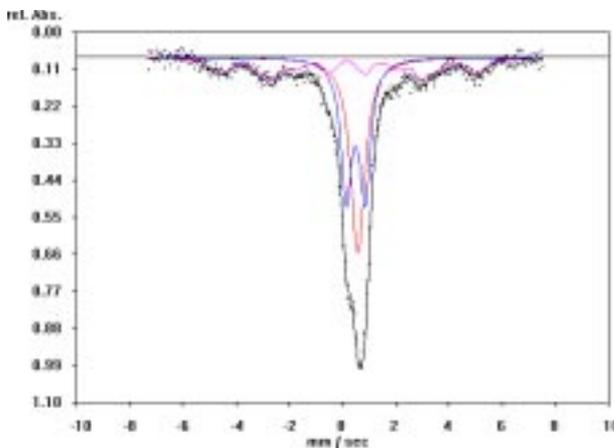
Der Anteil an fcc-Eisen-Sextett ist nach 0.25 h 15.74%, und nach nur 1 h auf 8.25% gesunken. Nach 2 h Temperung ist kein fcc-Eisen-Sextett mehr anzupassen.

Das Sextett hat im Spektrum der ungetemperten Probe eine Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=10.45$  mm/s bei einem relativen Anteil von 49.41%. Nach dreistündiger Temperung ist die Hyperfeinaufspaltung  $HFF=10.66$  mm/s.

Mit Oxalsäure abgeschiedenes Eisen auf Silber scheint eine geringere Abhängigkeit seiner Struktur von der Silberoberfläche zu zeigen, als es auf Kupferoberflächen zu beobachten ist (Kap. 5.2.1.). Die Stromdichte während der Eisenabscheidung hat dagegen keinen merklichen Einfluß auf die Qualität der Abscheidung.

### 5.2.3. Gold–Eisen

Auf Gold abgeschiedenes Eisen zeigt bei Temperung eine hohe Neigung zur Diffusion in das Matrixmaterial.



Nach 0.5 h Temperung bei 600°C (Abb. 5.75.) sind im Mößbauerspektrum einer Probe von 1.7 g/m<sup>2</sup> Eisen (Zitronensäureabscheidung) auf Gold 36.07% Singulett (IS=0.57 mm/s) und 38.32% Dublett (IS=0.58 , EQ=0.71 mm/s) anzupassen. Die restlichen 25.61% kommen einer Hyperfeinsextettverteilung zu.

Abb. 5.75.: Eisen auf Gold nach 0.5h Temperung bei 600°C (AuZT1)

Eine mit der selben Eisenmasse beschichtete, jedoch mit Oxalsäure als Additiv elektrolysierte und unter denselben Bedingungen getemperte Probe zeigt im Mößbauerspektrum einen Singulettanteil von 36.23%, einen Dublettanteil von 54.34% und noch 9.44% Anteil an Verteilung.

Bereits nach einer Temperatur von 450°C und nur 0.25 h Temperung ist der Unterschied in den sich ergebenden Eisenzuständen, abhängig von der Art der Abscheidung, deutlich:

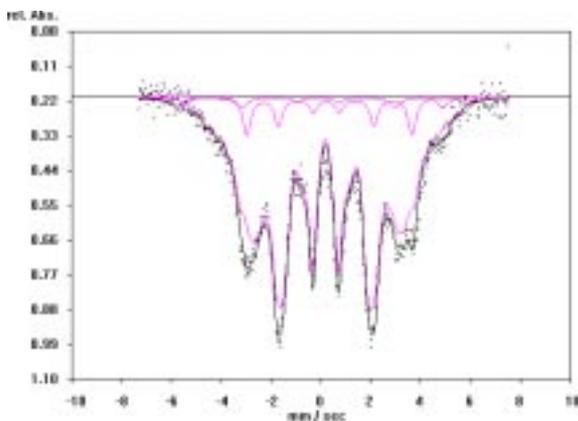


Abb. 5.76.: Zitronensäureabscheidung (AuZT2) ...

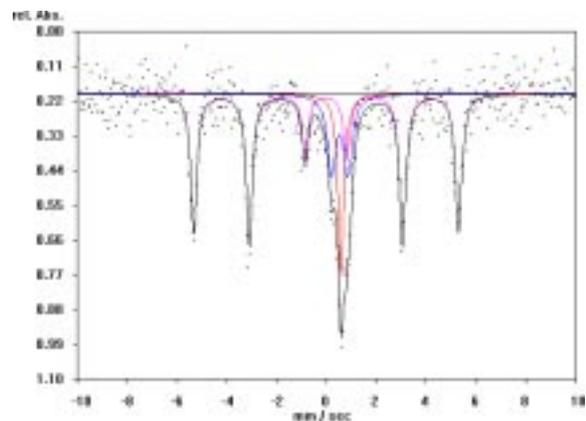


Abb. 5.77.: Oxalsäureabscheidung (AuOT1) ...

... von 1.7 g/m<sup>2</sup> Eisen auf Gold; Temperung bei 450°C für je 0.25 h

Während nach 0.25 h Temperung bei 450°C die Probe aus der Zitronensäureabscheidung noch 83.15% Verteilung im Mößbauerspektrum zeigt (daneben wurden zwei Sextette mit einem Gesamtanteil von 15.93% und ein Singulett mit einem Anteil von 0.88% angepaßt), sind im Mößbauerspektrum der Probe aus der Oxalsäureabscheidung bereits 22.68% Singulett und 11.90% Dublett neben einem Sextett

von 65.42% (HFF=10.63 mm/s) vertreten. Die zusätzlichen Sextettanteile im Spektrum bei Zitronensäureabscheidung (Abb. 5.76.) sind zu einer korrekten Anpassung notwendig, sind aber keinen Eisenzuständen exakt zuzuordnen. Es muß bei diesem Spektrum neben einer Hyperfeinfeldverteilung auch von einer Verteilung der Isomerielagen ausgegangen werden.

Da sich insbesondere bei Proben der Oxalsäureabscheidung schon bei diesen Temperaturen die hohe Löslichkeit von Eisen in Gold bemerkbar machte, wurden Temperungen von Proben sowohl aus Oxal- als auch Zitronensäureabscheidung bei 300°C vorgenommen. Die Temperung wurde jeweils nach 0.25, 0.25, 0.5, 1, und 1 h unterbrochen und Mößbauerspektren aufgenommen. So ergaben sich Gesamttemperdauern von 0.25, 0.5, 1, 2, und 3 h. Nach einer Stunde Temperung bei 300°C unterscheiden sich die Mößbauerspektren wieder deutlich:

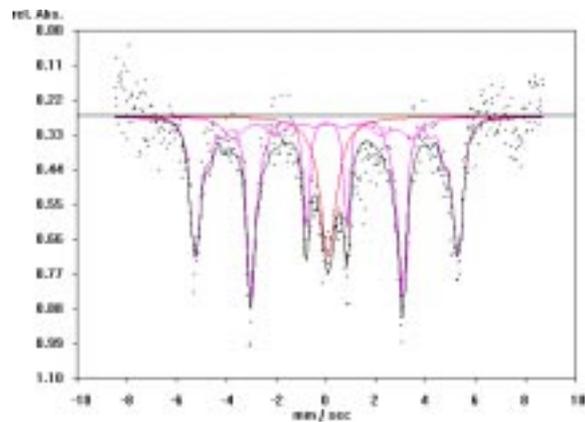
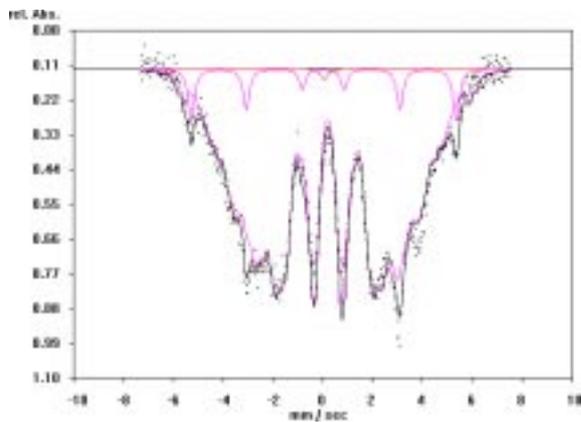


Abb. 5.78.: Zitronensäureabscheidung (AuZT3) ...      Abb. 5.79.: Oxalsäureabscheidung (AuOT2) ...  
 ... von 1.7 g/m<sup>2</sup> Eisen auf Gold; nach 1 h Temperung bei 300°C

Unabhängig von der Art der Herstellung deutet sich die beginnende Lösung von Eisen in Gold in Form eines Singulets in den Mößbauerspektren an. Dessen Anteil beträgt nach einer Stunde Temperung bei 300°C 0.8% (Zitronensäureabscheidung) bzw. 20.03% (Oxalsäureabscheidung). Bei der Probe, die mit Zitronensäure hergestellt wurde (Abb. 5.78.), tritt noch ein Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von 10.62 mm/s im Mößbauerspektrum zu einem Anteil von 4.83% auf, was auf die Bildung von bcc-Eisen deutet. Dominant ist hier jedoch der herstellungsbedingte hohe Anteil an Hyperfeinfeldverteilung von 94.37%.

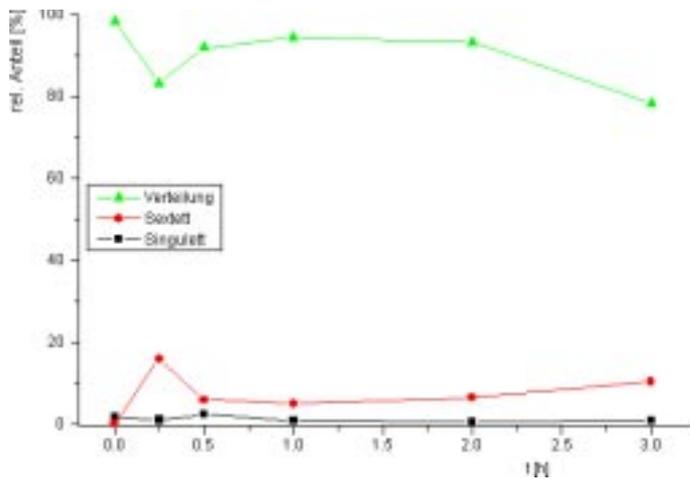


Abb. 5.80.: relative Anteile im Mößbauerspektrum nach Temperungen bei 300°C von Eisen auf Gold (Zitronensäureabscheidung)

Insgesamt ergibt sich bei der Probe aus Zitronensäureabscheidung das nebenstehende Bild (Abb. 5.80.).

Der Anteil an bcc-Eisen-Sextett nimmt bis 3h Temperung auf Kosten der Verteilung zu. Der Anteil an Singulett ist in diesem Zeitrahmen auf einem nahezu konstanten Niveau.

Der Verlauf der Temperungen der mit Oxalsäure hergestellten Probe ergibt kein so klares Bild, weil sich hier zwischenzeitlich auch Dubletts in den Mößbauerspektren zeigten, aber nach weiterer Temperung nicht wieder auftraten.

Untersuchungen von Eisen/Gold-Proben wurden nicht weiter verfolgt. Wie oben dargestellt, ist schon bei relativ niedrigen Temperaturen mit einer Lösung von Eisen in Gold zu rechnen. Bei 300°C getemperten Proben ergibt sich allein der Hinweis auf an der Goldoberfläche verbleibendes Eisen in bcc-Form. Jedoch macht sich auch bei dieser Temperatur die hohe Löslichkeit des Eisens bemerkbar.

### 5.3. Tieftemperaturmessungen

Den Messungen im Mößbauerkryostaten wurde eine Messreihe mit einer Eisenfolie (Fa. Goodfellow; 25  $\mu\text{m}$ ; Reinheit 99.5%) vorangestellt. Die Folie zeigt gemäß *Lugert* und *Bayreuther* [Lug88] ein bulk-Verhalten (vergl. [Küh01] und Abb. 5.86.).

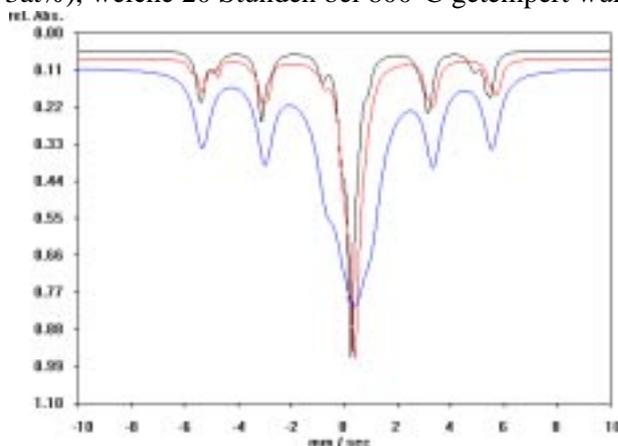
Die Debye-Temperatur wurde über das Verfahren von *Mohr* [Moh94] mittels SOD (vergl. Kap. 2.1.2.1.a und 2.1.2.1.b) bestimmt. Mit einer Levenberg-Marquardt Optimierungsmethode wurde eine Anpassung der gemessenen Isomerielagen an die sich nach dem Debye-Modell ergebende Temperaturabhängigkeit (Kap. 2.1.2.1.a) über das kleinste Fehlerquadrat vorgenommen. Mittels "Kreuzgültigkeitsvergleich" (cross-validation) wurden die Meßwerte, die zu einem schlechteren Anpassungsfehler führen, ermittelt. Dies geschah durch sukzessives Entfernen einzelner Meßwerte und Vergleich der Qualität der Anpassung. Bei Verbesserung dieses Wertes um eine Größenordnung wurde der Meßwert aus der endgültigen Berechnung entfernt. Dieses Vorgehen wurde bei allen nachfolgenden Bestimmungen eingehalten.

Es wurde für die Eisenfolie ein Wert von  $\Theta_D = 475\text{K}$  gefunden. Das entspricht einem Debye-Waller-Faktor von  $f=0.825$  (bei 300K). Der Wert ergab sich sowohl bei einer Kalibrierung mit der bei Raumtemperatur im Kryostaten gemessenen Eisen-Folie, als auch mit einer außerhalb des Kryostaten vermessenen  $\alpha$ -Eisen-Folie. Die Qualität der Anpassung betrug in beiden Fällen  $1.7 \times 10^{-6}$ .

*Mohr* fand für eine 25  $\mu\text{m}$  dicke Eisen-Folie eine Debye-Temperatur von  $\Theta_D = 490\text{K}$  [Moh94; Moh00] und für pyrophores Eisen  $\Theta_D = 470$  [Moh94] bzw. 491K [Moh00]. Der Debye-Waller-Faktor der Folie ist dort  $f=0.834$  (bei 300K).

Die Differenz in der Ermittlung der Debye-Temperatur von  $\alpha$ -Eisen zur Messung von *Mohr* erklärt sich daraus, daß während der Kryostatenmessungen Temperaturschwankungen von bis zu  $2^\circ\text{C}$  auftraten und die Temperaturmessung selber einen Fehler von  $\pm 1^\circ\text{C}$  aufweist.

Die Messung bei verschiedenen Temperaturen ergab für eine Probe von 1.26 g/m<sup>2</sup> Eisen auf Kupfer ( $\cong 3\text{at}\%$ ), welche 20 Stunden bei  $800^\circ\text{C}$  getempert wurde, das folgende Bild:



Bei Raumtemperatur (schwarz) sind neben Sextetten ein Singulett von  $\gamma$ -Eisen, ein Singulett gelösten Eisens und ein Dublett kleiner Eisenbereiche anzupassen. Bei tieferen Temperaturen ist es nur möglich, neben dem Sextett ein breites Singulett anzupassen. Bei 78.5 K (rot) ist die Isomerielage  $IS=0.34\text{ mm/s}$  und die Halbwertsbreite  $HWB=0.79\text{ mm/s}$ .

Abb. 5.81.: Tieftemperaturmessungen Eisen auf Kupfer (20 h bei  $800^\circ\text{C}$  getempert; CuZT25)

Bei 4.5 K (blau) schließlich ist die Linienbreite des Singulettts HWB=1.58 mm/s. Hinzu kommt hier ein Sextett mit einer Isomerielage von IS=0.14 mm/s und einer Hyperfeinaufspaltung von HFF=10.86 mm/s. Eine Anpassung des Singulettts mit mehreren Subsystemen, wie ein Dublett und zwei Singulettten entsprechend dem Raumtemperaturspektrum, gelang nicht. Das Singulett muß mit der großen Halbwertsbreite hier also alle drei Zustände repräsentieren. Eine Ermittlung der Debye–Temperaturen der im Mößbauerspektrum vertretenen Eisenzustände gelang daher mit dieser Probe nicht. Auch bei einer weiteren Probe, die im Raumtemperaturspektrum gelöste, Cluster– und  $\gamma$ –Eisen–Zustände zeigte, konnte eine Bestimmung von Debye–Temperaturen aus den gleichen Gründen nicht vorgenommen werden. Auch hier waren zwei Singulettte und ein Dublett bei Spektren, die unterhalb 240K aufgenommen wurden, nicht vernünftig anzupassen.

Es wurden weiterhin drei fcc–Eisen enthaltende Proben mit Mößbauerkryostatenmessungen untersucht. Alle wurden mehrfach bei Raumtemperatur in Transmission vermessen (vergl. Abb. 5.44. und Abb. 5.56.). Bei allen drei Proben wurde Eisen mit Hilfe von Zitronensäure auf Kupfer abgeschieden und bei 600°C getempert.

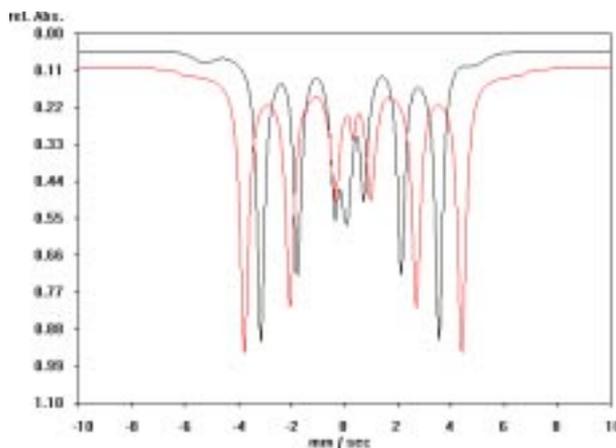


Abb. 5.82.: Raumtemperaturspektrum und 4K–Spektrum CuZT26

Probe CuZT26 (Abb. 5.82.) zeigt im Raumtemperatur–Mößbauerspektrum (schwarz) ein Singulett (IS=0.07 mm/s), ein Sextett von fcc–Eisen und eine Hyperfeinsextettverteilung. Der Anteil des Singulettts im Mößbauerspektrum verringert sich bei tiefen Temperaturen von 13.91% bei Raumtemperatur bis 2.17% bei 4.5 K (rot). Der Anteil der Verteilung nimmt von 10.15% bei Raumtemperatur bis 16.76%

bei 4K zu.

Der Anteil des Sextetts von fcc–Eisen nimmt ebenso von 75.94% (RT) nach 81.07% (4K) zu. Weil die Debye–Waller–Faktoren der hier vorliegenden Systeme nur wenig voneinander abweichen (siehe unten), ist die Zunahme nicht mit den Debye–Waller–Faktoren zu begründen. Eine Zuordnung des superparamagnetischen (vergl. [Mør80]) Singulettts zu Verteilung oder Sextett von fcc–Eisen kann also an dieser Probe nicht eindeutig vorgenommen werden.

Die Debye–Temperatur des fcc–Eisens ließ sich bei dieser Probe zu  $\Theta_D=381$  K anpassen, mit einer Sicherheit der Anpassung von  $2.4 \times 10^{-6}$ .

Eine Bestimmung der Debye–Temperatur des Singulettts und der Verteilung gelang hier nicht.

Ein Zuordnung konnte bei Probe CuZT10 (vergl. Abb. 5.44.) vorgenommen werden. Auch hier besteht das Raumtemperatur-Mößbauerspektrum aus Singulett (IS=0.07 mm/s), Sextett von fcc-Eisen und Hyperfeinsextettverteilung.

	Raumtemperatur	4 K
Singulett	25.26%	1.66%
Verteilung	14.35%	41.26%
Sextett (6.6 mm/s)	60.39%	57.08%

Während der Anteil des fcc-Eisen-Sextetts fast gleich bleibt, verschieben sich die Anteile des Singulett zugunsten der Verteilung. Das Singulett beschreibt also den gleichen Eisenzustand wie die Verteilung, ist jedoch bei Raumtemperatur superparamagnetisch. Die Verteilung läßt sich, insbesondere bei tiefen Temperaturen, mit einem scharfen Sextettsystem einer Hyperfeinaufspaltung von HFF=11.8 mm/s anpassen, wenn auch mit einer Halbwertsbreite von 0.8 mm/s. Diese Hyperfeinaufspaltung entspricht derer, die an Eisen auf Silber bei diesen Temperaturen gemessen werden konnte (siehe unten; Abb. 5.84.).

Bei dieser Probe wurde die Debye-Temperatur zu  $\Theta_D = 354$  K, mit einer Qualität des Fits von  $1.3 \times 10^{-6}$ , angepaßt.

Auch bei dieser Probe gelang die Bestimmung der Debye-Temperatur weder mit dem Singulett noch mit der Verteilung. Da hier ebenso wie in der obigen Probe ein superparamagnetischer Zustand bei tiefer werdenden Temperaturen in einen aufgespaltenen Zustand übergeht, läßt sich die Bestimmung mit der hier verwendeten Methode nicht vornehmen.

Bei einer fcc-Eisen enthaltenden Probe (CuZT11) konnten auch Alterungserscheinungen beobachtet werden (vergl. Abb. 5.57.).

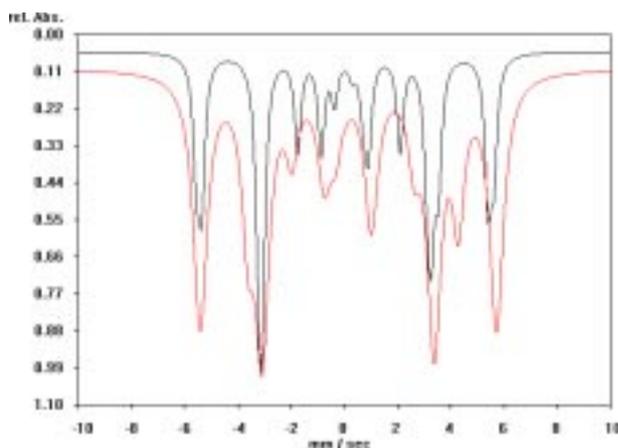


Abb. 5.83.: Raumtemperatur- und 4K-Spektrum CuZT11

In allen Tieftemperaturspektren lassen sich wie beim Raumtemperatur-Mößbauerspektrum ein fcc-Eisen-Sextett und ein weiteres Sextett anpassen (Abb. 5.83.).

Hier wurde die Debye-Temperatur des fcc-Eisens zu  $\Theta_D=335$  K mit einer Anpassungsqualität von  $2.5 \times 10^{-4}$  bestimmt.

Das größere Sextett hat bei Raumtemperatur eine Hyperfeinaufspaltung von HFF=10.9mm/s.

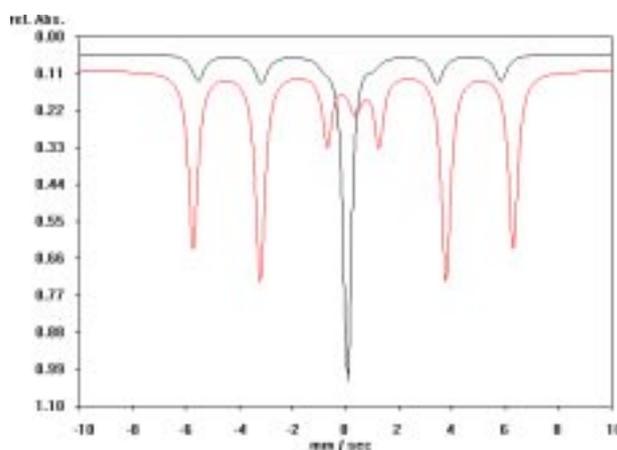
Diesem Sextett kommt nach Anpassung eine Debye-Temperatur von  $\Theta_D=439$  K zu (Anpassungsqualität  $1.4 \times 10^{-5}$ ). Dies entspricht einem Debye-Waller-Faktor von  $f=0.80$ . Wegen seiner Hyperfeinauf-

spaltung ist dieses System mit Einbereichsteilchen zu beschreiben (vergl. [Moh00]). So wird auch eine zu bulk- $\alpha$ -Eisen (siehe oben) deutlich verschiedene Debye-Temperatur bestimmt.

Der Anpassung der Debye-Temperatur von fcc-Eisen in dieser Probe wurde eine weitaus schlechtere Anpassungssicherheit als der der beiden anderen Proben gegeben. Dies resultiert aus einer größeren Unsicherheit in der Anpassung der Mößbauerspektren, da sich die beiden hier vorliegenden Systeme stark überlagern.

Der qualitätsgewichtete Mittelwert der Debye-Temperatur für fcc-Eisen beträgt  $\Theta_D = 365$  K, was einem Debye-Waller-Faktor von  $f_{300\text{ K}} = 0.73$  entspricht.

Drei Silber-Eisen-Proben wurden im Mößbauerkryostaten untersucht. Die Eisenmasse aller drei Proben war  $0.48 \text{ g/m}^2$  (entspr.  $1.25\text{at}\%$ ). Die Proben wurden 45h bei  $750^\circ\text{C}$ , 2h bei  $800^\circ\text{C}$  und 72h bei  $800^\circ\text{C}$  getempert (vergl. Abb. 5.65.).



Die Anteile des Singulett in allen Proben nehmen bei abnehmender Temperatur zugunsten des Sextetts ab.

Eine Bestimmung der Debye-Temperatur gelang daher, ähnlich wie in den oben beschriebenen Kupfer-Eisen-Proben, nur bei den zwei Proben mit bei Raumtemperatur höherem Sextett- oder Singulettanteil (Temperung 45h  $750^\circ\text{C}$  und 72h  $800^\circ\text{C}$ ).

Abb. 5.84.: Raumtemperatur- und 4K-Spektrum AgZT3

Bei der bei  $750^\circ\text{C}$  für 45h getemperten Probe wurde die Debye-Temperatur des dem Sextett zuzuordnenden Eisenzustandes zu  $\Theta_D = 387$  mit einer Qualität von  $2.0 \times 10^{-4}$  angepaßt. Eine Anpassung mit dem Singulett gelang nicht.

Die Debye-Temperatur des gleichen Zustandes der 72h bei  $800^\circ\text{C}$  getemperten Probe wurde mit  $\Theta_D = 379$  K angepaßt (Anpassungsqualität  $1.2 \times 10^{-4}$ ). Der Debye-Waller-Faktor dieses Zustandes ist damit  $f_{300\text{ K}} = 0.75$ .

Dem Zustand, der durch das Singulett repräsentiert wird, konnte nur mittels der Spektren der 72h bei  $800^\circ\text{C}$  getemperten Probe eine Debye-Temperatur von  $\Theta_D = 431$  K zugeordnet werden (Anpassungsqualität  $2.1 \times 10^{-4}$ ). Der Debye-Waller-Faktor ist hier  $f_{300\text{ K}} = 0.79$ .

Mit Hilfe von Oxalsäure abgeschiedenes Eisen auf Kupfer oder Silber zeigt insbesondere nach Tem-

perung in Mößbauerspektren Sextette einer Hyperfeinaufspaltung um  $HFF=10.6$  mm/s und geringen Halbwertsbreiten (vergl. Kap. 5.2.1.).

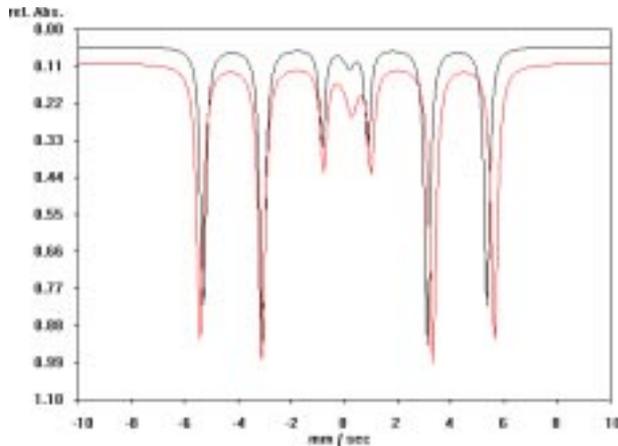


Abb. 5.85.: Raumtemperatur- und 80K-Spektrum CuOT10

Eine Probe von  $0.89$  g/m<sup>2</sup> (entspr. 2at%) Eisen auf Kupfer (Oxalsäureabscheidung) 0.5h bei  $600^{\circ}\text{C}$  getempert wurde im Kryostaten vermessen (Abb. 5.85.). Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Proben nimmt hier der Singulettanteil ( $IS=0.17$  bei RT) bei niedrigen Temperaturen zu.

Eine Anpassung der Debye-Temperaturen der beiden Eisenzustände gelang hier nicht.

Schon die grafische Auftragung der Isomerielagen an einen dem SOD entsprechenden "Debye-Plot" zeigte, daß die einzelnen Isomerielagen mit einem gegenüber dem Plot großen Fehler behaftet waren.

Die Zunahme des Singulettanteils deutet jedoch auf eine geringe Debye-Temperatur bzw. einen kleinen Debye-Waller-Faktor.

Die Hyperfeinfelder der aufspaltenden Eisenzustände nehmen mit abnehmender Temperatur zu.

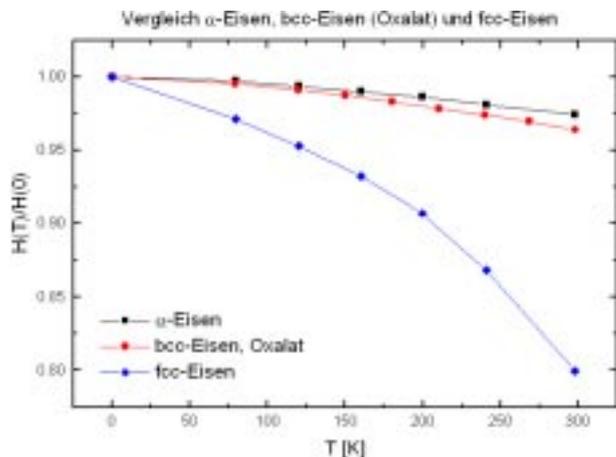


Abb. 5.86.: Hyperfeinfelder (normiert) verschiedener Eisenzustände bei niedrigen Temperaturen [Küh01]

*Kühl* [Küh01] konnte die Parameter  $B$ , entsprechend Blochs Spinwellenausdruck [Lug88], anpassen (Abb. 5.86.). Die  $\alpha$ -Eisen-Folie zeigt hier ein "bulk-Verhalten". Dagegen weicht der Verlauf des Hyperfeinfeldes, welches dem Sextett der mit Oxalsäureabscheidung hergestellten Probe (siehe oben) entspricht, vom bulk-Verhalten ab. Das Hyperfeinfeld des fcc-Eisens verläuft schließlich in einer Art, die

Verhalten" bezeichnen.

*Lugert und Bayreuther* [Lug88] als "surface-

Zusammenfassend ergibt sich für die hier ermittelten Debye-Temperaturen und Debye-Waller-Fak-

toren der verschiedenen Eisenzustände folgendes Bild (vergl. Kap. 5.4.):

	bcc- $\alpha$ -Eisen	Eindomänent. (Sextett 10.9)	bcc-fcc- heterostr. (Singulett)	bcc-bcc- heterostr. (Sextett 11.2)	fcc-nanokrist. (Sextett 6.6)
$\Theta_D$ [K]	474	439	431	383	365
$f_{300\text{K}}$	0.83	0.80	0.79	0.75	0.73

#### 5.4. Charakterisierung der gemessenen Eisenzustände

Die Charakterisierung von Eisenzuständen kann über die Interpretation verschiedener Röntgendiffraktogramme vorgenommen werden. Die Deutung der Mößbauerspektren wird mit herangezogen, da sie einen direkten Vergleich zwischen den strukturellen und magnetischen Materialeigenschaften liefert. Die Zuordnung von verschiedenen Eisenzuständen zu Reflexen im XRD bzw. Subsystemen im Mößbauerspektrum wird durch den Vergleich der relativen Anteile zwischen den beiden Untersuchungsmethoden erleichtert. Außerdem können mikroskopische Darstellungen der Probenoberflächen bei der Charakterisierung behilflich sein.

In den Mößbauerspektren wurden folgende Subsysteme gefunden:

- Singulette gelösten Eisens (in Kupfer und Gold)
- Singulette von  $\gamma$ -Eisen (in Kupfer)
- Singulette mit Isomerielagen um  $IS \approx 0.04$  mm/s
- Dublette von Eisenclustern (in Kupfer und Gold)
- Sextette mit Hyperfeinaufspaltungen zwischen  $HFF=10.45$  und  $10.6$  mm/s
- Sextette mit Hyperfeinaufspaltungen von  $HFF \approx 10.62$  mm/s
- Sextette mit Hyperfeinaufspaltungen von  $HFF \approx 10.9$  mm/s
- Sextette mit Hyperfeinaufspaltungen zwischen  $HFF=11.2$  und  $11.6$  mm/s
- Sextette mit Hyperfeinaufspaltungen von  $HFF \approx 6.6$  mm/s und Isomerielagen von  $IS \approx 0.18$  mm/s
- Hyperfeinsextettverteilungen sowohl bei ungetemperten als auch getemperten Proben.

Singulette gelösten Eisens und  $\gamma$ -Eisens sowie Dublette von Eisenclustern wurden in verschiedenen Arbeiten diskutiert.

In Kupfer gelöstes Eisen wird mit Singulettten einer Isomerielage  $IS=0.21-0.22$  mm/s im Mößbauerspektrum beschrieben [Fra92] [Win70] [Win72]. Eisen-Clustern in Kupfer werden im Mößbauerspektrum Dublette von  $IS=0.15-0.18$  mm/s und  $EQ=0.44-0.57$  mm/s [Win70] [Win72] zugesprochen. In

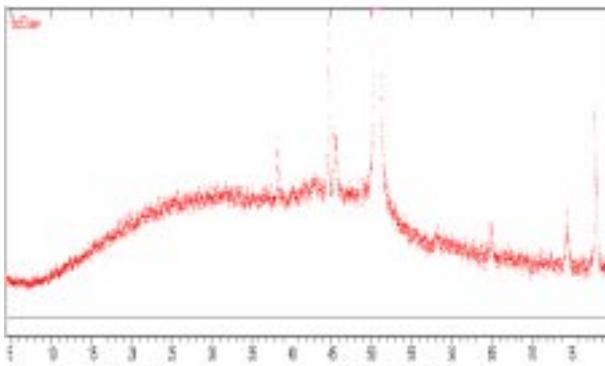
[Fra92] werden diese in Dimere (IS=0.19 EQ=0.64 mm/s) und Trimere (IS=0.16 EQ=0.42 mm/s) unterschieden.  $\gamma$ -Eisen ist in Mößbauerspektren als Singulett mit einer Isomerielage von IS= -0.05 bis -0.09 mm/s vertreten [Fra92] [Kle90].

In Gold gelöstes Eisen zeigt im Mößbauerspektrum ein Singulett mit einer großen Linienbreite und einer Isomerielage von IS=0.63–0.65 mm/s [Rid69] [Win70a]. In Mößbauerspektren von Gold/Eisen-Proben werden wiederum Eisen-Cluster Dubletts mit Isomerielagen von IS=0.4–0.6 mm/s und EQ=0.3–0.7 mm/s zugeordnet [Rid69; Win70a].

Auf diese Systeme wird hier nicht näher eingegangen, da die Interpretation im Vergleich mit den zitierten Literaturstellen hier schlüssig erscheint.

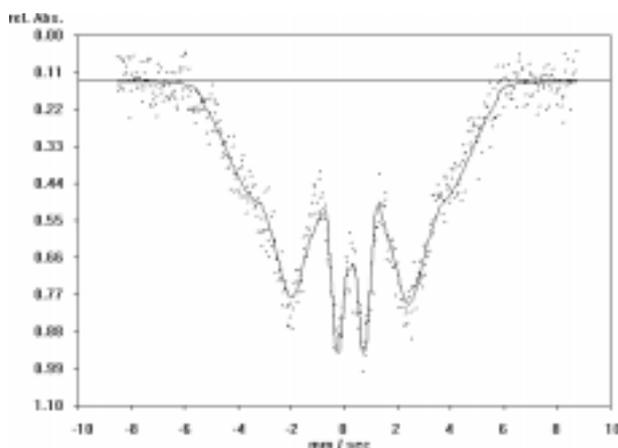
Anhand von Röntgendiffraktogrammen kann eine Charakterisierung der Eisenspezies, die in verschiedenen Proben vorliegen gemacht werden.

Ungetemperte Proben von Eisen auf Kupfer, die mittels Zitronensäureabscheidung hergestellt wurden zeigen im Mößbauerspektrum stets eine Hyperfeinfeldverteilung (Kap. 5.1.).



Eine solche Probe wurde mit XRD vermessen (Abb. 5.87.). Die breite Erhebung der Grundlinie ist mit einem amorphen Eisen zu interpretieren. Es treten darüber Reflexe von Kupfer (111; 200; 220) und bcc-Eisen (110; 200) auf. Diese wurden wegen der Charakteristik des Diffraktogramms nicht angepaßt.

Abb. 5.87.: XRD ungetemperte Probe Eisen auf Kupfer (Zitronensäureabscheidung; CuZ25)



Im Mößbauerspektrum wurde allein eine Hyperfeinsextettverteilung angepaßt (Abb. 5.88.). Diese ist nach XRD also mit einer amorphen Eisenabscheidung zu beurteilen (vergl. [Bja83]). Dies ist mit einer hohen Keimbildungsrate der Zitronensäureabscheidung zu begründen.

Dennoch scheinen sich auch bcc-Eisen-Teilchen bei dieser Elektrolyse zu bilden.

Abb. 5.88.: MB-Spektrum CuZ25 (entspr. Abb. 5.87.)

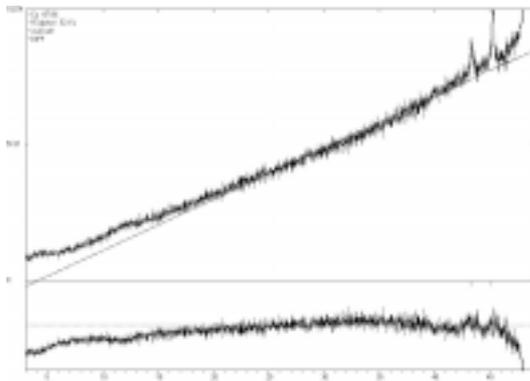


Abb. 5.89.: XRD Eisen auf Kupfer ungetempert  
2.Probe (Zitronensäureabscheidung; CuZ26)

Ein ähnliches Diffraktogramm ergab die Vermessung einer gleich hergestellten Probe (Abb. 5.89.). Das Mößbauerspektrum entspricht etwa dem in Abb. 5.82. dargestellten. Die Messung wurde hier bei  $2\theta=48^\circ$  abgebrochen. Auch hier findet sich der 110-bcc-Eisen-Reflex bei  $2\theta=44^\circ$ .

Nach Temperung ergeben sich in den Mößbauerspektren von Proben aus der Zitronensäureabscheidung Sextette mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=6.6$  mm/s (Kap. 5.2.). Auf Kupferfolien hergestellte wurden zunächst vermessen:

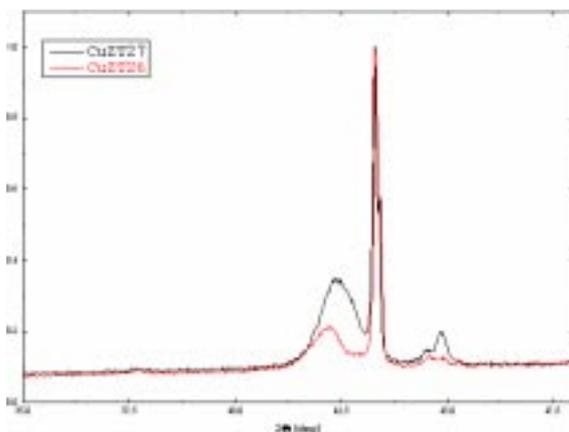


Abb. 5.90.: XRD ...

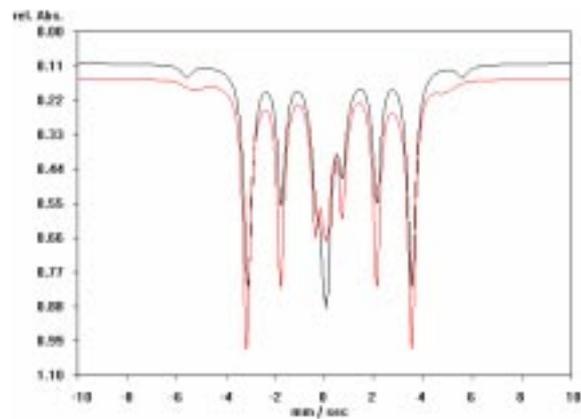


Abb. 5.91.: Mößbauerspektrum ...

... zweier Proben Eisen auf Kupfer (Zitronensäureabscheidung; **CuZT26**, CuZT27) nach Temperung

Probe CuZT27 wurde bei  $600^\circ\text{C}$  1 h getempert und besitzt eine Eisenmasse von  $0.84$  g/m<sup>2</sup>. Sie wurde mit einer Eisenabscheidung hergestellt, die ebenfalls mit XRD vermessen wurde (Abb. 5.89.). Probe CuZT26 wurde bei  $600^\circ\text{C}$  0.5 h getempert wobei die Eisenmasse hier  $0.985$  g/m<sup>2</sup> beträgt. Diese Probe wurde weiterhin im Mößbauerkryostaten vermessen (siehe Abb. 5.82.). Dort zeigt sich eine Abnahme der Singulettanteile zugunsten der Anteile des breiten Sextetts (Verteilung) bei tiefen Temperaturen.

Im XRD konnten neben dem Kupfer(111)-Reflex bei  $2\theta=43.3^\circ$  ein Reflex von fcc-Eisen (111) bei  $2\theta=42.2^\circ$  sowie (110)-Reflexe von bcc-Eisen angepaßt werden. Eine Zuordnung der Subsysteme im Mößbauerspektrum zu den Reflexen im XRD kann über einen Vergleich der Anteile in den Mößbauerspektren und den Diffraktogrammen versucht werden. Die Anteile des Singulett und der Verteilung

werden dabei zunächst zwanglos den bcc-Eisen-Anteilen im XRD zugeordnet:

	XRD (bcc)	Sextett	Singulett	XRD (fcc)	Sextett (6.6 mm/s)
CuZT27	9.3 %	7.23 %	22.07 %	90.7 %	70.70 %
CuZT26	12.83 %	10.15 %	13.91 %	87.17 %	75.94 %

Dieser Vergleich scheint zunächst angebracht, muß hier doch eigentlich eine Korrektur mit Debye-Waller-Faktoren (sowohl im Mößbauerspektrum als auch im XRD) vorgenommen werden. Die Größenordnungen von fcc-Eisen-Reflexen und Sextett bei 6.6 mm/s scheinen diese Annahme zu bestätigen.

Die Gitterkonstanten von bcc-Eisen wurden mit 2.875Å und 2.85Å angepaßt. Dem fcc-Eisen wird eine Gitterkonstante von 3.64 (CuZT27) bzw. 3.69 Å (CuZT26) zugeordnet.  $\gamma$ -Eisen hat hingegen eine Gitterkonstante von 3.43Å.

In beiden Röntgendiffraktogrammen wurden wegen einer Erhebung der Grundlinie – ähnlich Abb. 5.87. – jedoch nur die Reflexe erster Ordnung aufgenommen. Eventuelle Texturierungen konnten hier also ebensowenig berücksichtigt werden wie Teilchengrößenbestimmungen aus den Reflexen zweiter oder dritter Ordnung.

Aus den fcc-Eisen-Reflexen wurden folgende Teilchengrößen ermittelt:

	Debye-Scherrer	Williamson-Hall	Rietveld
CuZT27	8.0 nm	8.5 nm	6.7 nm
CuZT26	9.5 nm	8.7 nm	7.7 nm

Auch thermisch behandelte Proben von Eisen auf Silber können sowohl bcc- als auch fcc-Eisen beinhalten:

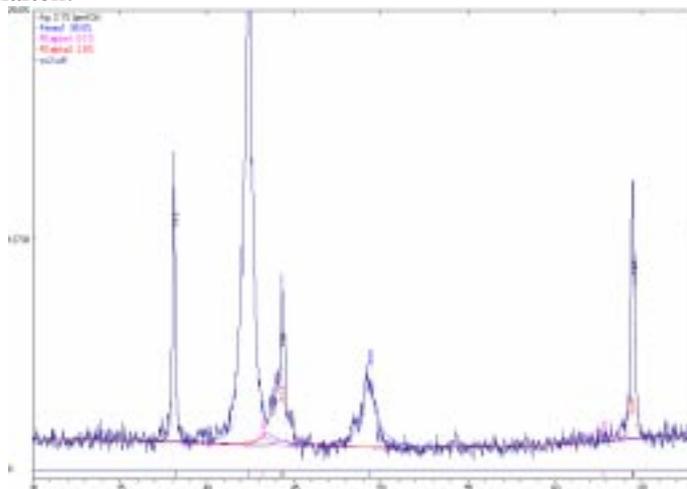


Abb. 5.92.: XRD von Eisen auf Silber getempert (AgZT6; Zitronensäureabscheidung)

Das Mößbauerspektrum zum nebenstehenden Diffraktogramm (Abb. 5.92.) wurde unter Abb. 5.70. dargestellt.

Die Probe (0.941 g/m<sup>2</sup> Eisen auf Silber; Zitronensäureabscheidung) wurde 3 Stunden bei 600° C getempert.

Der Vergleich der Anteile zwischen Mößbauer- und Röntgenexperiment ergibt keine Übereinstimmung:

	XRD (bcc)	Sextett	Singulett	XRD (fcc)	Sextett (6.6 mm/s)
Anteil [%]	9.72	26.57	42.37	90.28	31.06

Aus den bcc-Eisen-Reflexen wurde eine Gitterkonstante von  $2.91\text{\AA}$  ermittelt. Die Gitterkonstante des fcc-Eisens beträgt hier wiederum  $3.68\text{\AA}$ .

Auch bei der Untersuchung einer weiteren Probe von Eisen auf Silber (Temperung für 3 h bei  $600^\circ\text{C}$ ) konnten die bisher gemachten Zuordnungen und Vergleiche nicht bestätigt werden:

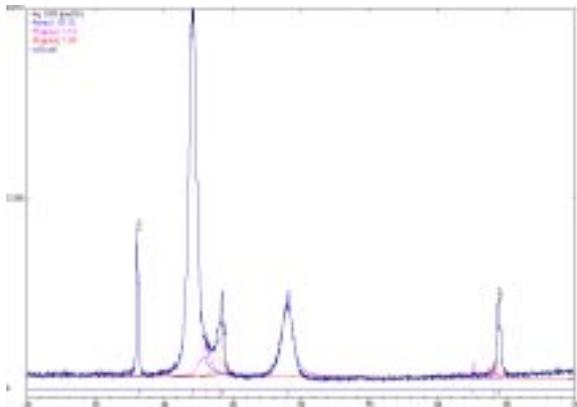


Abb. 5.93.: XRD ...

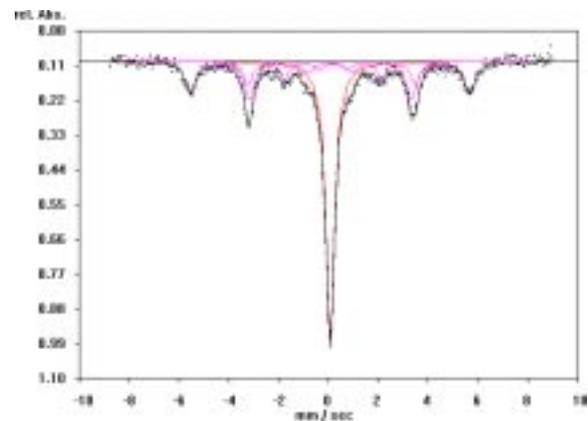


Abb. 5.94.: Mößbauerspektrum ...

Eisen auf Silber getempert (AgZT7; Zitronensäureabscheidung)

Eine Zuordnung der Anteile der Reflexe im XRD respektive der Anteile der Subsysteme im Mößbauerspektrum fällt hier noch schlechter als bei der vorhergegangenen Probe aus:

	XRD (bcc)	Sextett	Singulett	XRD (fcc)	Sextett (6.6 mm/s)
Anteil [%]	17.12	33.33	49.35	82.88	17.32

Die Gitterkonstante des fcc-Eisens wurde mit  $3.67\text{\AA}$  angepaßt. Für bcc-Eisen wurde eine Gitterkonstante von  $2.93\text{\AA}$  gefunden.

Bei einer weiteren untersuchten Probe von Eisen auf Silber (AgZT5; nicht dargestellt), welche durch Zitronensäureabscheidung hergestellt und bei  $600^\circ\text{C}$  1 h getempert wurde, fielen die Abweichungen nicht

so deutlich aus:

	XRD (bcc)	Sextett	Singulett	XRD (fcc)	Sextett (6.6 mm/s)
Anteil [%]	29.56	26.50	16.74	70.44	56.76

Hier wurde für fcc-Eisen eine Gitterkonstante von  $3.72\text{\AA}$  und für bcc-Eisen eine von  $2.91\text{\AA}$  gefunden.

Die Teilchengrößen des fcc-Eisens in den drei oben besprochenen Proben von Silber/Eisen wurden wie folgt bestimmt:

	Debye-Scherrer	Williamson-Hall	Rietveld
AgZT6	13.1 nm	11.2 nm	9.6 nm
AgZT7	10.9 nm	9.1 nm	9.7 nm
AgZT5	10.0 nm	∅	10.4 nm

Die fcc-Eisen-Teilchen besitzen nach diesen Messungen (einschließlich der Kupfer/Eisen-Proben) eine Gitterkonstante von  $3.69\text{\AA}$  und eine Größe von etwa 10 nm.

Das Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $\text{HFF}=6.6\text{ mm/s}$  wird immer mit relativ geringen Halbwertsbreiten von  $\text{HWB}=0.25\text{--}0.33\text{ mm/s}$  angepaßt, was auf ein ungestörtes Gitter schließen läßt. Es kann daher zunächst mit nanokristallinem fcc-Eisen erklärt werden.

In Kap. 5.2.2. wurde die Alterung von Silber/Eisen-Proben besprochen (Abb. 5.68.), die ein Singulett ( $\text{IS}=0.04\text{ mm/s}$ ) und ein Sextett ( $\text{HFF}=11.2\text{ mm/s}$ ) nach Temperung bei höheren Temperaturen enthielten. Der Singulettanteil nimmt bei Alterung zugunsten des Sextettanteils ab. In Tieftemperaturmessungen ist außerdem eine Aufspaltung des Singulett bei tiefen Temperaturen zu beobachten (Kap. 5.3.). Singulett und Sextett haben in den Mößbauerspektren der bei tiefen Temperaturen vermessenen Proben die gleichen Parameter bei Raumtemperatur wie die in den drei Proben von Eisen auf Silber, die hier mit XRD untersucht wurden. Das Singulett kann also dem selben Zustand von Eisen zugesprochen werden, wie das Sextett mit  $\text{HFF}=11.2\text{ mm/s}$ .

Ebenso kann das Singulett in Proben von Eisen auf Kupfer der dort auftretenden Verteilung zugeordnet werden (vergl. Kap. 5.3.). Das Singulett hat sowohl bei Proben von Eisen auf Kupfer als auch auf Silber eine Isomerielage von  $\text{IS}\approx 0.04\text{ mm/s}$ . Es scheint somit in beiden Fällen den gleichen Eisenzustand

zu repräsentieren. Singulett und Sextett werden mit großen Linienbreiten von  $\text{HWB} \geq 0.41 \text{ mm/s}$  (oder darüber im Fall von Kupfer/Eisen-Proben als Verteilung) angepaßt. Dies läßt auf ein uneinheitliches Gitter schließen.

Eine Hyperfeinaufspaltung von  $\text{HFF} = 11.2 \text{ mm/s}$  entspricht 34.8 Tesla. Dieser Wert liegt deutlich über dem, der für Einbereichsteilchen beschrieben wird, nämlich 33.7 Tesla entsprechend  $\text{HFF} = 10.85 \text{ mm/s}$  im Mößbauerspektrum (vergl. [Moh00] S. 45–47). Diese Hyperfeinaufspaltung weicht außerdem deutlich von dem in bulk-Eisen gemessenen von  $\text{HFF} = 10.62 \text{ mm/s}$  ab.

Eine Zuordnung von Sextetten im Mößbauerspektrum zu bcc-Eisen, die jedoch ein von bulk-Eisen abweichendes Hyperfeinfeld besitzen, wurde in vorangegangenen Arbeiten [Küh94] [Köm95] wiederholt vorgenommen. Diese Annahme ist aber mit den hier vorliegenden Messungen nicht zu vertreten. Die in den Diffraktogrammen von Eisen auf Silber bestimmte Gitterkonstante von 2.91 (2.93) Å entspricht nicht der von  $\alpha$ -Eisen (2.86 Å). Singulette ( $\text{IS} \approx 0.04 \text{ mm/s}$ ) und Sextette bzw. Hyperfeinsextettverteilungen mit Hyperfeinaufspaltungen bei  $\text{HFF} = 11.2 \text{ mm/s}$  müßten nach Vergleich von Mößbauer- und XRD-Messungen (siehe oben) Anteile sowohl von bcc- als auch fcc-Eisen zugeordnet werden.

Kühl [Küh01] fand für die hier beschriebenen fcc-Eisen-Teilchen (nanokristallin)  $1.76 \mu_{\text{B}}/\text{Atom}$ , ein gegenüber dem vorhergesagten Wert von  $2.0 \mu_{\text{B}}/\text{Atom}$  für antiferromagnetisches fcc-Eisen der Gitterkonstante 3.69 Å [Zho95] geringerer Wert. Jedoch muß der hier charakterisierte Eisenzustand als ferromagnetisch beschrieben werden. Eine Rückrechnung mit einer Korrektur entsprechend der oben festgestellten Differenz ergibt für einen ferromagnetischen fcc-Zustand (high-spin [Zho95]) von Eisen ein magnetisches Moment von  $2.3 \mu_{\text{B}}/\text{Atom}$  und damit im Mößbauerspektrum eine Hyperfeinaufspaltung von  $11.2 \text{ mm/s}$  [Küh01].

Singulett und Sextett (bzw. Verteilung) lassen sich daher mit einem bcc-fcc-Heterozustand erklären. Da nach Diffraktogrammen die fcc-Eisen-Anteile mit Strukturen von etwa 10 nm beschrieben werden müssen, könnte es sich bei dem Heterozustand um eine Nanostruktur von fcc-Eisen umgeben von bcc-Eisen mit verzerrtem Gitter handeln.

Bei Proben von Eisen auf Kupfer enthält der Heterozustand hier nach XRD mehr bcc-Anteile. Dagegen überwiegt bei den Silber/Eisen-Proben der fcc-Anteil (siehe oben). So lassen sich Verteilungen und Sextette (mit  $\text{HFF} = 11.2 \text{ mm/s}$ ) unterscheiden.

Das Sextett in den Mößbauerspektren mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $\text{HFF} = 6.6 \text{ mm/s}$  kann aus folgenden Gründen nanokristallinen fcc-Eisen-Teilchen zugeordnet werden:

- geringe Halbwertsbreiten in den Mößbauerspektren (besonders im Vergleich mit anderen Spektrensystemen) deuten auf unverzerrtes Gitter
- das Hyperfeinfeld von 20.5 Tesla (entspr.  $\text{HFF} = 6.6 \text{ mm/s}$ ) ist gegenüber  $\alpha$ -Eisen (33 Tesla) deutlich geringer
- "surface-Verhalten" deutet auf ein großes Oberfläche-Volumen-Verhältnis
- die ermittelte Debye-Temperatur (vergl. Kap. 5.3.) ist niedriger als die von bulk-Körpern [Cam93]

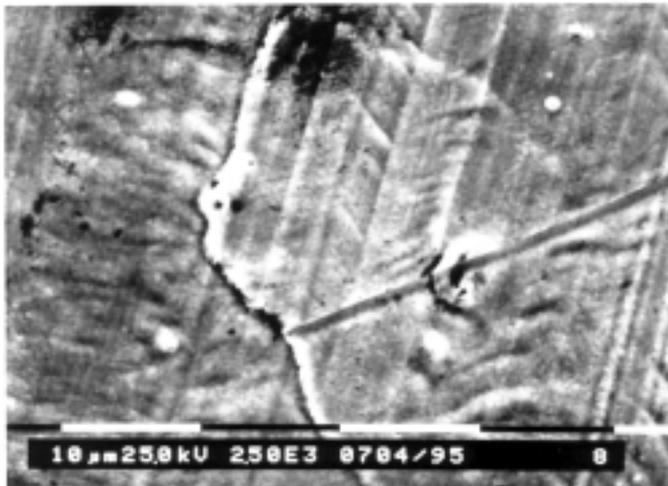
- die ermittelte spez. Magnetisierung [Küh01] liegt unter dem für entsprechende bulk-Körper vorhergesagten Wert
- relative Intensitäten des Sextetts entsprechen immer 3:2:1, was eine statistische Verteilung des Magnetfeldvektors bedeutet

Für die Annahme einer bcc-fcc-Heterostruktur bei Singulett (IS $\approx$ 0.04 mm/s) und Sextetten (HFF=11.2 mm/s auf Silber) bzw. Verteilungen (auf Kupfer) sprechen folgende Beobachtungen:

- die Halbwertsbreiten in Mößbauerspektren sind relativ hoch, oder es liegen Hyperfeinfeldverteilungen vor, was ein verzerrtes Gitter vermuten läßt
- die Debye-Temperaturen der beiden Zustände liegen unter derer für bulk- $\alpha$ -Eisen ermittelten und ließen sich mit einer relativ zu anderen Systemen schlechteren Qualität anpassen (Kap. 5.3.)
- Messungen der spez. Magnetisierung [Küh01] deuten auf ferromagnetisches fcc-Eisen (high-spin)
- aus Vergleichen von XRD- und Mößbauermessungen müssen diesem Eisenzustand bcc- und fcc-Anteile zugerechnet werden

Diese Schlußfolgerungen werden weiterhin durch den Verlauf der Debye-Temperaturen von bulk-bcc-Eisen nach nanokristallinem fcc-Eisen gestützt (vergl. Kap. 5.3.).

Da hier kleine Teilchen auf den Oberflächen vorliegen, wurde versucht, diese mit Hilfe von mikroskopischen Aufnahmen sichtbar zu machen. Zunächst wurde eine Darstellung im REM versucht:



Die Probe von 1.26 g/m<sup>2</sup> Eisen auf Kupfer wurde 1 h bei 600°C getempert und enthielt 15% fcc-Eisen-Sextett im Mößbauerspektrum. Neben den Walzspuren ist eine sich bildende Korngrenze zu beobachten. Weiterhin erscheint die Oberfläche durch das aufliegende Eisen gegenüber reinen Kupferfolien (vergl. Abb. 5.3. und 5.8.) eine Strukturierung zu besitzen.

Abb. 5.95.: REM-Aufnahme von Eisen auf Kupfer  
1h bei 600°C getempert (CuFe4)

Eine bessere Auflösung wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht erreicht, weshalb eine Darstellung mit AFM versucht wurde. Hier wurde eine Probe von Silber/Eisen verwendet, die bereits mit XRD und Mößbauerspektroskopie untersucht wurde (AgZT7; Abb. 5.93. und 5.94.):

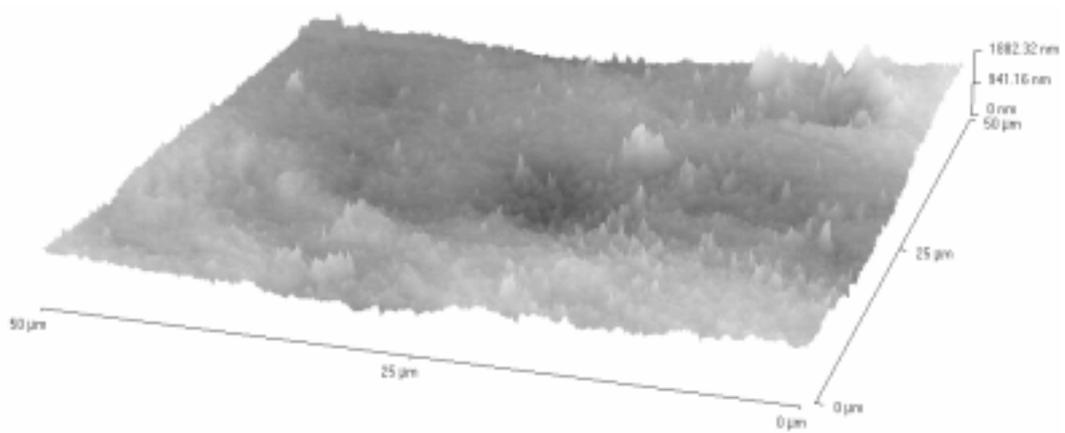


Abb. 5.96.: AFM-Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 50x50 µm

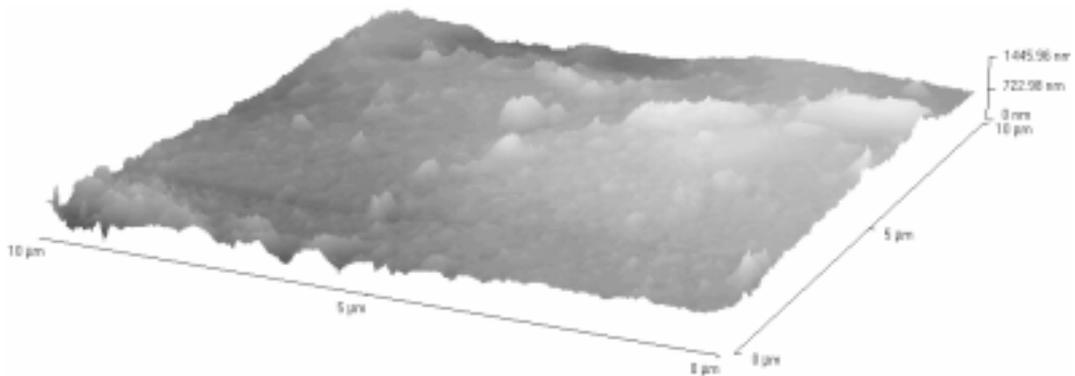


Abb. 5.97.: AFM-Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 10x10 µm

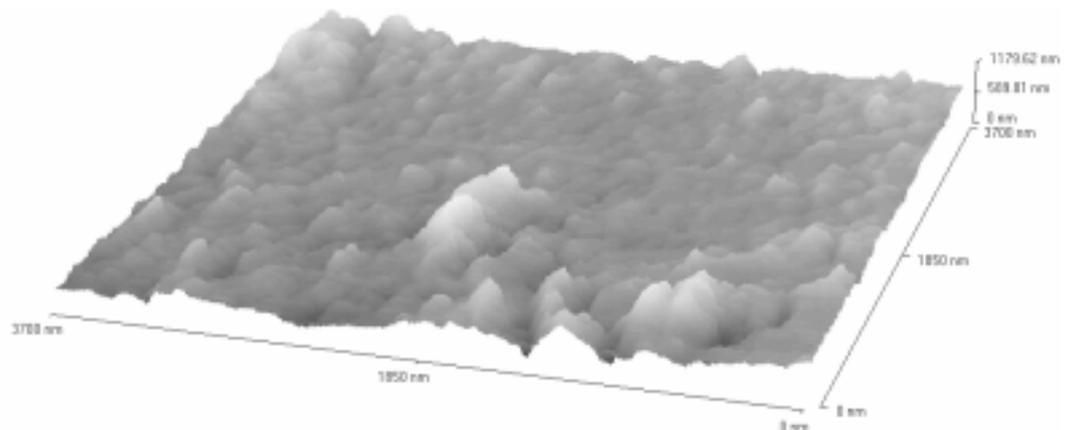


Abb. 5.98.: AFM-Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 3.7 x 3.7 µm

Auch auf den AFM-Bildern von Eisen auf Silber (Ab. 5.96. bis 5.98.) ist eine ähnliche "höckerige" Erscheinung des Eisens wie von Eisen auf Kupfer (Abb. 5.95.) zu erkennen. In dieser Probe sind 17%

fcc-Eisen enthalten (vergl. Abb. 5.94.). Der Abbildungsmaßstab von Abb. 5.95. und 5.97. entsprechen sich.

In allen hier dargestellten mikroskopischen Aufnahmen ist kein Bereich von kleinen Teilchen zu erkennen, der auf eine Teilchengröße von 10 nm, wie sie durch XRD ermittelt wurde (s.o.), hindeutet. Statt dessen sind Bereiche in der Größenordnung von etwa 100–350 nm zu erkennen. Diese Größe weisen auch Eisenbereiche auf Silberfolien auf, die bei höheren Temperaturen getempert wurden (vergl. Abb. 5.69.). In Mößbauerspektren von diesen ist wie in der oben dargestellten Probe ein Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=11.2$  mm/s vorhanden. Das zugrunde liegende Eisen ist mit dem Singulett bei  $IS \approx 0.04$  mm/s bis auf die magnetische Aufspaltung identisch (s.o.). Beide Subsysteme sind in dem Mößbauerspektrum von der Silber/Eisen-Probe der AFM-Aufnahmen mit 82.88% vertreten. So kann hier nur dieser Eisenzustand sichtbar gemacht werden.

Mit Oxalsäureabscheidung hergestellte Proben von Eisen auf Kupfer zeigen nach Temperung im Mößbauerspektrum ein Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $HFF=10.6$  mm/s (vergl. Kap. 5.2.1.).

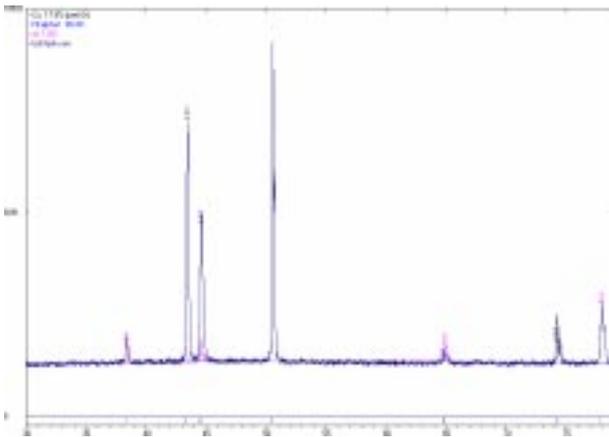


Abb. 5.99.: XRD CuOT9

Auch im XRD kann allein bcc-Eisen identifiziert werden (Gitterkonstante  $2.86 \text{ \AA}$ ). Jedoch ist hier auch immer ein zum Teil hoher Mikrospannungsanteil anzupassen. Im Falle der hier dargestellten Messung (Abb. 5.99.) beträgt dieser 23.7%. Im Mößbauerspektrum dieser Probe (Abb. 5.64.) ist neben dem Sextett ein Dublett mit einem Anteil von 8.38% vorhanden.

Die Mikrospannungen lassen sich also nicht allein durch einen Eisenzustand, der im Mößbauerspektrum ein Dublett zeigt, begründen.

## 6. Diskussion

Die elektrochemische Abscheidung von Eisen auf Kupfer, Silber und Gold wird hier im wesentlichen von den folgenden Faktoren beeinflusst:

- den Eigenschaften des Matrixmaterials
- der Wahl des Komplexbildners
- den elektrochemischen Parametern der Abscheidung.

Der Unterschied in den verwendeten Kathodenmaterialien zeigt sich besonders im Vergleich der Eisenabscheidungen mit Zitronensäure (Kap. 5.1.1.). Da Kupfer in der Form von gewalzten Folien, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, eine starke Textur aufweist (Kap. 5.1.), zeigt sich auf diesem Material im Vergleich mit Silber und Gold eine große Abhängigkeit der abgeschiedenen Eisenspezies von der verwendeten Charge (vergl. Abb. 5.25.). Auf Silber dagegen ist die Abscheidung mit Zitronensäure nicht so sehr von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode, als vielmehr von den bei der Abscheidung verwendeten Stromparameter abhängig (Abb. 5.28.).

Die Kathodentexturierung macht sich bei der Abscheidung mit Oxalsäure kaum bemerkbar. Auch hat die Verwendung von Kupfer, Silber oder Gold keinen entscheidenden Einfluß auf das Abscheidungsverhalten von Eisen (Abb. 5.33.). Es wird hier in jedem Fall Eisen in bcc-Form abgeschieden (Abb. 5.16). Allerdings weist dieses Gitterfehler auf, die auch nach Temperung noch festzustellen sind (Abb. 5.99.). Gleichzeitig bewirkt die Abscheidung in relativ dünnen Schichten eine magnetische Anisotropie (vergl. [Küh01] Kap. 5.4.1. und 5.4.2.), die in Mößbauerspektren Intensitätsverhältnisse der Sextette von 3:4:1 hervorrufen.

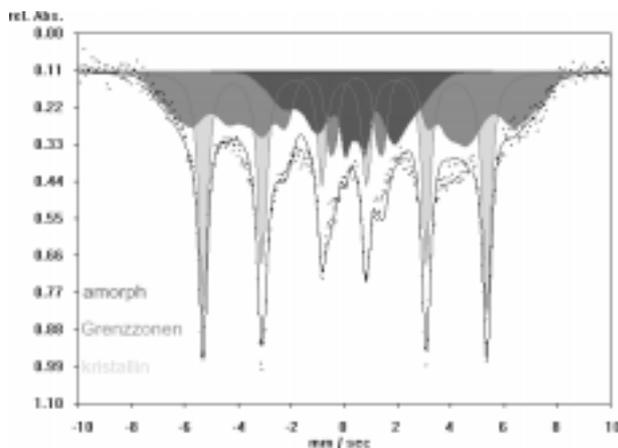
Bei der Abscheidung auf Kupfer scheint gegenüber der Abscheidung auf Silber die Zahl der Aktivstellen höher zu sein, was zunächst bei Verwendung des gleichen Komplexbildners zu einer höheren Abscheidungsrate führt (vergl. Kap. 4.1.). Damit ist die Anzahl an Adionen auf den verwendeten Kupferkathoden größer als auf den Silberkathoden.

Der Chelatkomplex mit Zitronensäure besitzt jedoch eine größere Komplexstabilität als der Oxalsäurekomplex, was sich auch in der größeren Masse an Kohlenwasserstoffen nach der Elektrolyse bemerkbar macht (Kap. 5.1.1. und 5.1.2.). Wegen der Größe von Zitronensäure gegenüber Oxalsäure ist die Abscheidungsrate bei der Zitronensäureabscheidung aus sterischen Gründen geringer. Die Oberflächendiffusion ist bei Zitronensäureabscheidung aufgrund der größeren Affinität zum Kupfer wiederum langsamer.

So ist die Keimbildung bei der Zitronensäureabscheidung begünstigt, hingegen ist bei Oxalsäureabscheidung mit vermehrtem Wachstum zu rechnen (Kap. 4.2.). Daher liegt Eisen auf Silber nach der elektrolytischen Abscheidung immer in bcc-Form vor. Nach der Abscheidung mit Zitronensäure auf Kupfer ist die Eisenschicht dagegen –wegen der bevorzugten Keimbildung– als amorph zu bezeichnen (Kap. 5.4.; Abb. 5.87.–89.).

Alle hier hergestellten Proben wurden bei derselben Temperatur elektrochemisch beschichtet. Damit bleiben die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion (Kap. 4.3.) und der Kristallisation (Kap. 4.2.) während der Elektrolyse hier unberücksichtigt. Auch der Einfluß der Ionenkonzentration der Lösung auf die Komplexstabilität wurde in den Untersuchungen nicht eingegangen.

Ein Vergleich der Herstellungsverfahren wurde mit Proben, die durch Inertgaskondensation hergestellt wurden, vorgenommen [Dim98]. Als Beispiel ist hier eine Probe von 80% Eisen mit 20% Silber dargestellt (Abb. 6.1.). Neben einem scharfen Sextett (HFF=10.65 mm/s) müssen beim Mößbauerspektrum dieser Probe zwei Hyperfeinsextettverteilungen angepaßt werden.



*Grenéche* [Gre97][Gre00] zeigte an nanokristallinen Legierungen die Unterscheidung in amorphe Regionen, Grenzzone und kristallines Material. Diese Zuordnung kann auch an der mittels IGC hergestellten Ag/Fe-Probe vorgenommen werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße wurde hier mit XRD-Messungen zu 9.5 nm ermittelt [Dim98].

Abb. 6.1.: Mit IGC hergestellte Probe von nanokristallinem  $Ag_{20}-Fe_{80}$

Ein Teil der so hergestellten Proben zeigte in den Mößbauerspektren Anteile oxidischer Eisenpartikel (Undichtigkeiten in der Apparatur), weshalb diese Probe nicht als repräsentativ für dieses Verfahren gelten kann.

Die mit "amorph" bezeichneten Eisenzustände lassen sich in diesem Fall mit den elektrochemisch hergestellten amorphen Eisenzuständen aufgrund der Mößbauerspektren vergleichen (z.B. Abb. 5.48., 5.88.). Das Auftreten eines Sextetts mit einer Hyperfeinaufspaltung von HFF=10.65 mm/s im Mößbauerspektrum (rel. Anteil 38.7%) läßt dagegen auf größere Eisenverbände schließen. So muß das Zustandekommen dieses Mößbauerspektrums mit einer größeren Teilchengrößenverteilung erklärt werden. Ein direkter Vergleich zu elektrochemisch hergestellten Proben ist daher nur im Falle des amorphen Eisens möglich.

Bei der Charakterisierung (Kap. 5.4.) konnte gezeigt werden, daß bei Temperung von Proben, bei denen Eisen auf Kupfer oder Silber abgeschieden wurde, in einem Temperaturbereich von 560 bis 620°C fcc-Eisen mit einer Gitterkonstante von  $3.69\text{Å}$  bei einer Kristallitgröße von etwa 10 nm entstehen kann. In Mößbauerspektren von Proben, die solches Eisen enthalten, tritt ein Sextett mit einer Isomerielage von

$IS \approx 0.18$  mm/s und einer Hyperfeinaufspaltung von  $HFF \approx 6.6$  mm/s (entspr. 20.5 Tesla) auf. Diese Parameter im Mößbauerspektrum gleichen denen, die für Eisen–Carbid ( $Fe_3C$ ; Zementit) gefunden wurden.

Vergleichbare Mößbauerspektren von Eisen–Carbid sind von *Shinjo* [Shi64] gemessen worden. Die Linienbreite wird hier nicht angegeben, ist nach Ansicht des abgebildeten Spektrums in der Größenordnung von 1 mm/s. Die Isomerielage ist hier bezogen auf Eisen mit  $IS = 0.15 \pm 0.1$  mm/s und das Hyperfeinfeld mit  $210 \pm 10$  kOe (entspr. 21 Tesla) angegeben. Nach Extraktion von Zementit aus Stählen konnte *Ron* [Ron66] ebenfalls Mößbauerspektren erhalten. Die Isomerielage und die Hyperfeinaufspaltung werden hier mit  $IS = 0.019 \pm 0.005$  mm/s und  $HFF = 208$  kOe (entspr. 20.8 Tesla) angegeben. Die Curietemperatur des ferromagnetischen Zementits wird mit  $T_c \sim 210^\circ C$  beziffert.

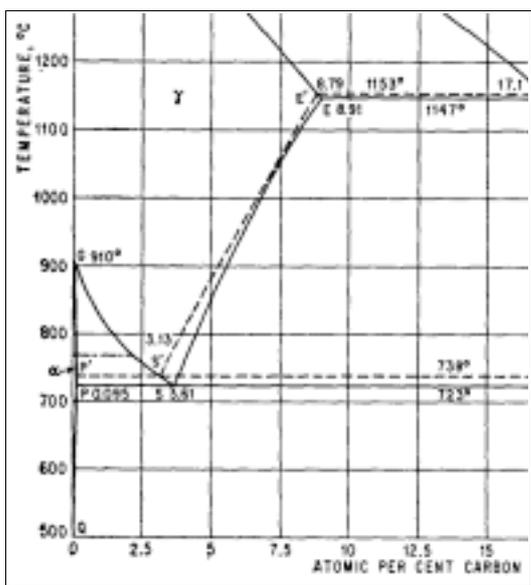


Abb. 6.2.: Ausschnitt Phasendiagramm C–Fe [Han58]

Nach Phasendiagramm [Han58] sollten bis  $723^\circ C$  bei Kohlenstoffkonzentrationen größer als 0.08 at%  $\alpha$ -Eisen neben Carbid vorliegen.

Auch *Zhang* und *Pattyn* [Zha98] gingen bei einer Koimplantation von Eisen und Kohlenstoff in  $SiO_2$  von einer Bildung von Zementit bei Wärmebehandlungen über 0.5 h bei  $600$  und  $650^\circ C$  aus. Die Charakterisierung wurde anhand der Mößbauerparameter vorgenommen. Die Isomerielagen liegen hier mit  $0.18$  mm/s ( $600^\circ C$ ) bzw.  $0.29$  mm/s ( $650^\circ C$ ) deutlich auseinander. Für die Hyperfeinfelder wurden  $20.9$  Tesla ( $600^\circ C$ ) bzw.  $20.2$  Tesla ( $650^\circ C$ ) gefunden. Die aus TEM–Aufnahmen ermittelte Teilchengrößenver-

teilung lag bei  $5$ – $10$  nm.

*Ron* [Ron80] beschrieb die Mößbauerparameter von Zementit zwischen  $IS = 0.17$  mm/s und  $IS = 0.29$  mm/s. Das Hyperfeinfeld wird dort zwischen  $179$  und  $208$  kOe angegeben.

Die in dieser Arbeit ermittelten Parameter für Mößbauerspektren von nanokristallinem fcc–Eisen ähneln den Parametern von Eisen–Carbid.

Bei der Interpretation von Mößbauerspektren ist jedoch Folgendes zu bedenken:

Die Umgebung und die magnetischen Eigenschaften einer Eisenspezies führen im Mößbauerspektrum zu genau einem Parametersatz. Dieser ist bei gleichen Eisenmodifikationen in verschiedenen Proben jeweils der gleiche. Das Auftreten von ähnlichen oder gleichen Parametersätzen in den Subsystemen verschiedener Mößbauerspektren bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß es sich um dieselbe beobachtete Eisenspezies handeln muß!

Wegen der hier vorliegenden XRD–Messungen (vergl. Kap. 5.4.) können die hier in Mößbauerspek-

tren angepaßten Sextette mit Isomerielagen von  $IS \approx 0.18$  mm/s und Hyperfeinaufspaltungen von  $HFF \approx 6.6$  mm/s nicht mit einem Eisen–Carbid, sondern mit fcc–Eisen identifiziert werden. Das XRD von Eisen–Carbid (durchgezogene Linie [Fas65]) hat deutliche Unterschiede zu den hier gemessenen (x) von fcc–Eisen (Abb. 6.3.):

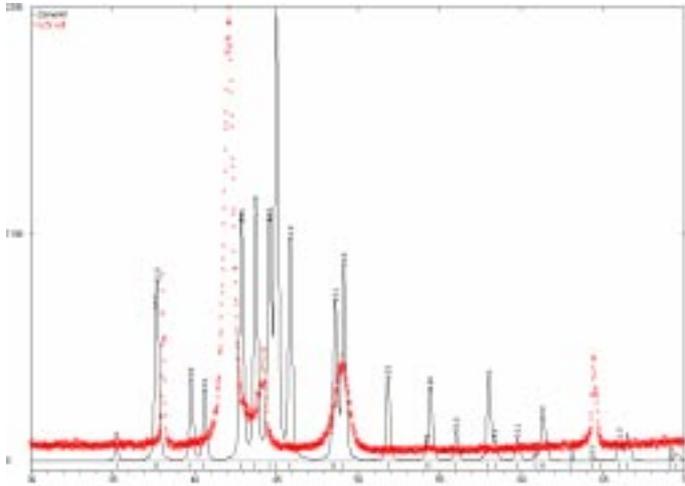


Abb. 6.3.: Vergleich zwischen gemessenem XRD (x) und dem von  $Fe_3C$  [Fas65]

Die aus Wägung und Verbrennungsanalysen ermittelten Gehalte an Kohlenwasserstoffen würden stöchiometrisch die Bildung von Eisen–Carbid erlauben (vergl. Kap. 5.1.1. und 5.1.2.), jedoch gilt Eisencarbid als metastabil ([Moh87] S.48). Oberhalb von  $475^\circ C$  zerfällt  $Fe_3C$  zu  $\alpha$ –Eisen.

Die hier gefundenen Mößbauerparameter liegen zwar dicht bei den in der Literatur für Carbid beschriebenen, können aber nicht einem Carbid zugeordnet werden.

Die Interpretation der Mößbauerspektren von *Zhang* und *Pattyn* [Zha98] erscheint weiterhin nach den obigen Überlegungen nicht zwangsläufig zuzutreffen. Bei den dort vorgestellten Proben von Koimplantierten  $^{57}Fe$  und  $^{12}C$  in  $SiO_2$  wurden Hyperfeinfelder von 20.9 Tesla bei Sextetten im Mößbauerspektrum ( $IS=0.18$  mm/s) in Proben, die bei  $650^\circ C$  getempert wurden, gefunden. Die Teilchengrößenverteilung wurde dort zwischen 5 und 10 nm beziffert (TEM). Auch eine bei  $600^\circ C$  getemperte Probe zeigte im Mößbauerspektrum ein Sextett mit ähnlichen Parametern. Diese Mößbauerparameter könnten dort aber ebenso mit der Bildung von fcc–Eisen interpretiert werden.

Die Schichtdicke der hier hergestellten Eisenabscheidungen –bei einer mittleren Dichte des Eisens von  $\delta \approx 7.7$  g/cm<sup>3</sup>– liegt zwischen 40 nm (entspr. 0.3 g/m<sup>2</sup>) und 221 nm (entspr. 1.7 g/m<sup>2</sup>). Die auf Kupfer oder Silber auftretenden Eisenaggregate haben eine Größe von 350 nm oder darunter (Abb. 5.41. und 5.69.). Das Auftreten von fcc–Eisen ist hier jedoch nicht selbstverständlich. fcc– $\gamma$ –Eisen ist bei bulk–Körpern oberhalb von  $928^\circ C$  zu erwarten [Fal97a]. Die hier eingesetzten Temperaturen sollten also nicht reichen, um diesen Zustand zu erzeugen. Die Schichtdicken und Größen der Eisenverbände liegen außerdem in ihrer Dimension weit über den gefundenen Teilchengrößen des fcc–Eisens.

Die Stabilisierung von fcc-Eisen gelingt hauptsächlich mit drei Methoden:

- Legierungsbildung in austenitische Stählen (mit Cr und Ni)
- Herstellung übersättigter Lösungen in z.B. Fe-Cu-Legierungen
- Herstellung dünner Eisenfilme auf fcc-Substraten (z.B. Kupferoberflächen)

Die Schichtdicken der hier untersuchten Proben entsprechen nicht den wenigen Monolagen (ML) Eisen auf einem einkristallinen Substrat, welche mit epitaxialer Auftragung (MBE) hergestellt werden können. Jedoch lassen sich so stabilisierte fcc-Eisen-Schichten eher mit den hier hergestellten Strukturen vergleichen, als mit übersättigten Mischungen von Eisen mit Kupfer oder Silber, da dort die Mischkristallbildung nicht allein auf der Struktur des Eisens beruht.

*Schatz* [Sch99] stellte bei RHEED-Untersuchungen an fcc-Eisen 2ML auf Cu<sub>(100)</sub> (mit MBE hergestellt) fest, daß das fcc-Eisen einen interatomaren Abstand von 3.592Å (wie für solche Schichten angenommen) einnimmt, aber nie die Abstände des Kupfers (3.615Å).

*Müller* [Mül95] zeigte bei Strukturuntersuchungen (LEED) an fcc-Eisen auf Cu<sub>(100)</sub>, daß unterhalb 5ML ein stark verzerrtes Gitter auftritt (tetragonale Verzerrung in Filmrichtung), welches nicht mit flachem 100-Gitter von Eisen verglichen werden kann. In diesem Dickenbereich ist der Eisenfilm ferromagnetisch.

*Mitani* [Mit93] fand für fcc-Eisen, in Eisen-Kupfer-Sandwichproben, ein magnetisches Moment von 2.0  $\mu_B$ /Atom (VSM und SQUID) mit einer Curietemperatur von  $T_C = 124$  bis 304°C (mit der Anzahl der ML steigend). Bei fcc-Fe/Cu(Au) wurde dort ein magnetisches Moment von 2.7  $\mu_B$ /Atom ermittelt, mit einer starken Abhängigkeit des interatomaren Abstandes von Eisen.

*Krebs* [Kre87] fand wiederum bei dickeren Schichten (90–330Å) von Eisen auf GaAs<sub>(100)</sub> (per MBE hergestellt), daß die durchschnittliche Magnetisierung der Eisenfilme mit abnehmender Schichtdicke sinkt. Weiterhin war dort die Filmoberfläche selbst bei 300Å dicken Schichten nicht flach.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Eisen sowohl von der Schichtdicke als auch von der Oberfläche des Substrats abhängen.

Jedoch deuten andere Experimente an, daß die magnetischen Eigenschaften auch die Struktur beeinflussen können:

Für eine Erhöhung der Gitterkonstante um 1% konnte *Keune* [Keu89], bei epitaxialen Filmen von fcc-Eisen<sub>(100)</sub> auf Kupfer<sub>(100)</sub>, eine Erhöhung des gemessenen Hyperfeinfeldes um  $\sim 1$ T auf einen "magneto-volume effect" zurückführen. *Keune* [Keu96] zeigte, daß bis zu 10 ML Eisen auf Cu<sub>(100)</sub> atomar flach sind (RHEED). Bei Filmen von 3–4 ML Eisen liegt dieses als ferromagnetisches fcc-Eisen (high-spin) vor. Dieses hat ein inneres Feld von 18 Tesla. Im Bereich von 5–8 ML stabilisierte sich Eisen dort als antiferromagnetisches fcc-Eisen (low-spin).

*Kida* und *Matsui* [Kid96] fanden bei mehrschichtigen Proben von Eisen (7ML) und Kupfer (14ML),

daß die magnetischen Momente des Eisens von der Umordnung (durch Oberflächendiffusion) des Materials auf rauhen (hohe Momente; fcc-Struktur des Eisens) respektive flachen (niedrige Momente; gemischte bzw. bcc-Struktur des Eisens) Substraten abhängt.

Zumindest für diese dünnen Schichten stellt sich die Frage, ob die Struktur allein die Ursache für die magnetischen Eigenschaften ist, oder ob strukturelle und magnetische Eigenschaften sich gegenseitig beeinflussen.

Neben den oben beschriebenen Molekularstrahlexperimenten finden sich auch andere Methoden, fcc-Eisen zu stabilisieren:

*Haneda* [Han92] stellte Eisenteilchen in der Größenordnung von  $\sim 8$  nm (vergleichende XRD- und TEM-Messungen) durch Laser-Zersetzung von Eisenpentacarbonyl her. Verfahrensbedingt lag ein Teil der Proben als Oxid vor. Paramagnetisches  $\gamma$ -Eisen wurde dort im Mößbauerspektrum als Singulett einer Isomerielage von  $IS = -0.09$  mm/s gefunden. *Majima* [Maj94] nahm für solche, auf dieselbe Art hergestellte, Proben eine Gitterkonstante von  $3.65 \text{ \AA}$  an. Bei Erwärmung dieser Teilchen setzte eine Umwandlung zu bcc-Eisen ab  $197^\circ\text{C}$  ein. Die vollständige Umwandlung trat zwischen  $377$  und  $417^\circ\text{C}$  ein. Die im Vergleich mit bulk- $\alpha$ -Eisen geringe Curietemperatur von  $T_c = 587^\circ\text{C}$  wurde den kleinen Teilchengrößen zugeschrieben.

*Drbohlav* und *Yavari* [Drb95] stellten mit Kugelmahlen übersättigte nanokristalline fccFe/Cu-Mischungen her. Die Teilchengröße betrug dort  $10$ – $20$  nm. Es wurden eine Gitterkonstante von  $3.63 \text{ \AA}$  und eine Curietemperatur von  $T_c = 204^\circ\text{C}$  gefunden.

*Sumiyama* [Sum90] stellte Legierungen von Eisen und Silber mittels Sputtering her. Zwischen  $55$  und  $80\%$  Eisenanteil hatten die Proben dort sowohl bcc- als auch fcc-Gitter. Die Gitterkonstante dieses "Zwischenbereiches" lag etwa zwischen  $3$  und  $4 \text{ \AA}$ . Mittels Mößbauerspektroskopie wurden dort Hyperfeinfelder bis zu  $35$  Tesla gemessen.

Durch Inertgaskondensation stellte *Larica* [Lar92] Silber-Eisen-Mischungen verschiedener Zusammensetzung her. Bei Eisenkonzentrationen oberhalb  $50\%$  wurden dort in Mößbauerspektren Hyperfeinfelder um  $35$  Tesla gemessen. Die Gitterkonstanten wurden in diesem Konzentrationsbereich zwischen  $\sim 3.78 \text{ \AA}$  und  $\sim 3.65 \text{ \AA}$  ermittelt.

*Nakamura* [Nak88] fand in Mößbauerspektren gesputterter Eisen(92%)-Silber-Proben Singulette einer Isomerielage von  $IS = 0.06$  mm/s, die mit Eisen-Clustern identifiziert wurden.

In den oben dargestellten Aufsätzen finden sich Werte und Mößbauerparameter, die den hier gefundenen von nanokristallinem oder nanostrukturiertem fcc-Eisen gleichen oder wenigstens in derselben Größenordnung anzusiedeln sind:

- eine Gitterkonstante von  $3.69 \text{ \AA}$
- eine Curietemperatur  $T_c \sim 246^\circ\text{C}$  [Küh01]
- magnetische Momente von  $1.76 \mu_B/\text{Atom}$  bzw.  $2.3 \mu_B/\text{Atom}$  [Küh01]

- Isomerielage des superparamagnetischen Singulettts von  $IS \approx 0.04$  mm/s
- innere Felder von 35 Tesla

Da es sich bei den hier dargestellten Proben gegenüber denen in der Literatur vorgestellten um relativ große Eisenverbände handelt, stellt sich die Frage, warum hier fcc–Strukturen mit diesen magnetischen Eigenschaften –und nicht bcc–Eisen– auftreten.

Als Erklärung für das Auftreten der Hyperfeinfelder von 35 Tesla diskutierte *Kühl* eine Gitteraufweitung von Eisen auf Silber, die zu einer Verringerung der Spinwellenanregung führt [Küh94]. Jedoch wurde dort sowohl eine bcc–Stuktur als auch bulk–Verhalten des Eisens vorausgesetzt.

*Jonker* und *Prinz* [Jon86] konnten zeigen, daß diese von vielen Autoren angenommen Gitteraufweitung bzw. –verzerrung des Eisens (insbesondere bei epitaxialen Schichten von Eisen auf Silber<sub>(100)</sub>) nicht zwingend ist. Gerade auf 100–Oberflächen von Silber ist das Mißverhältnis zwischen einem bcc–Eisen–Gitter, welches um 45° gedreht auf der Silberoberfläche liegt, nur 0.08%. Das Mißverhältnis von bcc– und fcc–Eisen auf Kupfer oder fcc–Eisen auf Silber ist demgegenüber deutlich größer. Nachfolgend werden allein die Orientierungen betrachtet, die die geringsten Mißverhältnisse aufweisen:

	bcc–Eisen (2.86Å)	fcc–Eisen (3.69Å)
Silber–Oberfläche	0.08% (Ag <sub>100</sub> –Fe <sub>100(45°)</sub> )	4.1% (Ag <sub>111</sub> –Fe <sub>111</sub> )
Kupfer–Oberfläche	3.25% (Cu <sub>100(45°)</sub> –Fe <sub>111</sub> )	2.01% (Cu <sub>111</sub> –Fe <sub>111</sub> )

Damit scheint eine Verzerrung des Eisengitters (bcc) aufgrund eines "Matrixeffekts" auf Silber unwahrscheinlich. Jedoch ist zu überlegen, ob der vergleichsweise höhere fcc–Anteil bei Eisen–Kupfer–Proben (siehe Kap. 5.4.) als auf Eisen–Silber–Proben zum Teil auch auf den Unterschieden der Gitterkonstanten beruht. So ließen sich die hier gefundenen Eisenstrukturen als substratstabilisiert beschreiben.

Die hier beobachtete Bildung von fcc–Eisen ist bei den Schichtdicken eigentlich nicht zu erwarten. Die Annahme einer bcc–Struktur ist in der Größenordnung der Schichtdicke von 40 bis 221 nm vernünftig, da sich eine Matrixstabilisierung nicht bis zu den obersten Schichten fortsetzen sollte (vergl. [Sch99]). Jedoch wurden auch Gitterverzerrungen bei deutlich dickeren Eisenschichten beobachtet [Kre87].

Da die Herstellung durch Elektrolyse dem Eisen eine Struktur in Abhängigkeit vom Additiv vorprägt, scheint die Bildung von fcc–Eisen von dem Anteil amorphen Eisens abzuhängen. So ist der fcc–Eisen–Anteil bei durch Zitronensäureabscheidung hergestellten Proben (hoher Anteil amorphen Eisens; Abb. 5.50.) höher als der von Proben aus Oxalsäureabscheidung (vergl. Abb. 5.61.).

*Kemény* [Kem83] diskutierte innere Felder von 20 Tesla und magnetische Momente von  $1.8 \mu_B/\text{Atom}$  als reines amorphes Eisen. *Bjarman* und *Wäppling* fanden mit CEMS–Messungen an gesputterten amor–

phen Eisenproben Hyperfeinaufspaltungen von  $HFF \approx 20$  Tesla in Hyperfeinfeldverteilungen, die (vergl. [Bja83]).

Diese Parameter konnten in den Verteilungen der hier gemessenen Mößbauerspektren nicht gefunden werden, der größte Anteil in diesen Verteilungen lag jedoch bei Hyperfeinfeldern weit unterhalb 10.6 mm/s (vergl. Abb. 5.49. und 5.52.).

In einem Temperaturbereich von 580 bis 620°C fand *Nagorny* [Nag67] Minima in Suszeptibilitätsmessungen von ausgelagerten Mischkristallen von zuvor homogenisierten Proben von Kupfer und Eisen (Abb. 6.4. und 6.5.). Dieser Temperaturbereich entspricht dem hier festgestellten von 560 bis 620°C (siehe Kap. 5.2.1.), in dem eine Bildung von fcc-Eisenteilchen nach Temperung zu beobachten ist.

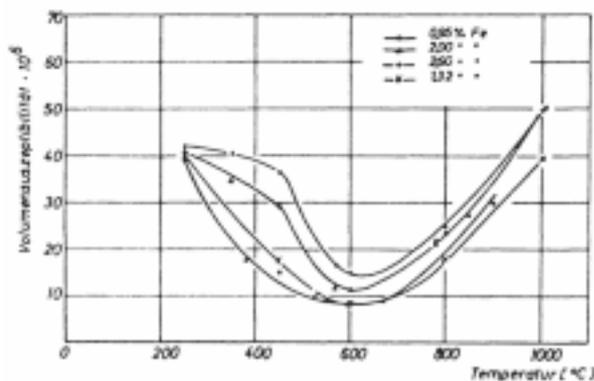


Abb. 6.4.: Suszeptibilitäten von Cu-Fe-Mischkristallen bei verschiedenen Temperaturen bis zum Gleichgewicht ausgelagert (aus [Nag67])

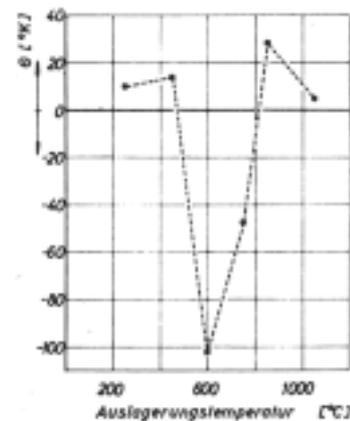


Abb. 6.5.:  $\Theta$ -Werte eines Cu-Fe-Mischkristalls (1.68%Fe) (aus [Nag67])

Neben diesen Minima fand *Nagorny* im gleichen Temperaturbereich der Auslagerung relativ geringere magnetische Momente gegenüber bei anderen Temperaturen ausgelagerten Proben. Diese Beobachtungen wurden mit der Bildung von Ausscheidungen antiferromagnetischen  $\gamma$ -Eisens interpretiert [Nag67].

Zur Bildung von fcc-Eisen scheinen hier drei Faktoren beizutragen:

- eine durch die Elektrolyse vorgeprägte Struktur
- eine Stabilisierung durch das zugrundeliegende Substrat
- die magnetischen Eigenschaften, welche in einem bestimmten Temperaturbereich gleichsam die Struktur beeinflussen

Hier kann zwischen zwei Strukturen unterschieden werden: einer nanokristallinen fcc-Eisen-Struktur (Sextett mit  $HFF \approx 6.6$  mm/s) und einer bcc-fcc-Heterostruktur (Sextett mit  $HFF \approx 11.2$  mm/s).

Der nanokristalline Zustand besteht nach *Campbell* und *Gleiter* [Cam93] aus kleinen Kristalliten verschiedener kristallografischer Orientierungen, welche über Korngrenzen verbunden sind (Abb. 6.6.). Bei

nanostrukturiertem Material wird dagegen eine Minimierung des Gesamtenergieinhalts des Systems dadurch erreicht, daß die Atome in den Korngrenzen andere Gitterplätze als die in den Kristalliten einnehmen (Abb. 6.7.).

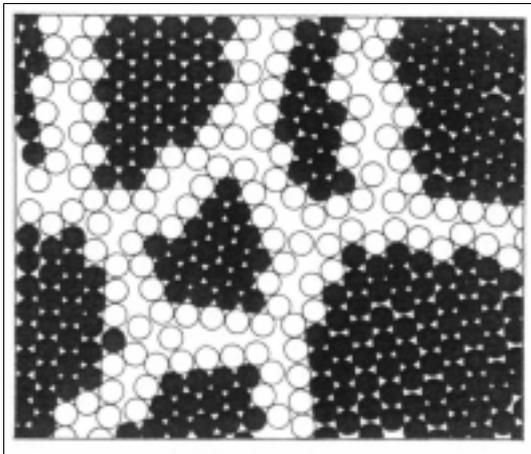


Abb. 6.6.: Zweidimensionale Darstellung eines nanokristallinen Festkörpers (aus [Cam93])

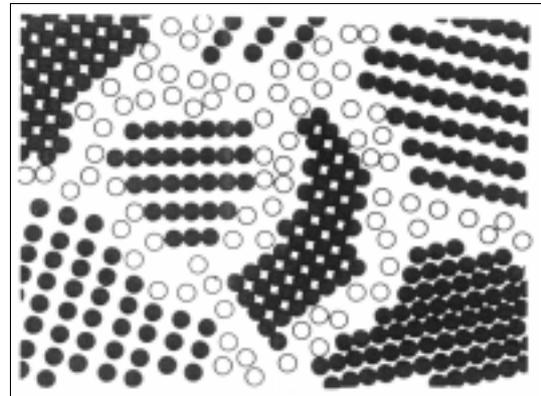


Abb. 6.7.: Zweidimensionale Darstellung einer Nanostruktur (aus [Cam93])

Während der nanokristalline Eisenzustand mit einer geringen Teilchengrößenverteilung behaftet ist (schmale Halbwertsbreite im Mößbauerspektrum), finden sich in den Systemen, die im Mößbauerspektrum die Heterostruktur repräsentieren, relativ große Halbwertsbreiten. Hier ist anzunehmen, daß Eisen in den Korngrenzen sich hauptsächlich in bcc-Struktur zwischen fcc-Kristalliten befindet.

So ergibt sich eine Möglichkeit, die Effekte der Alterung von fcc-Eisen enthaltenden Proben (Abb. 5.57. und 5.68.) zu erklären (Abb. 6.8.):

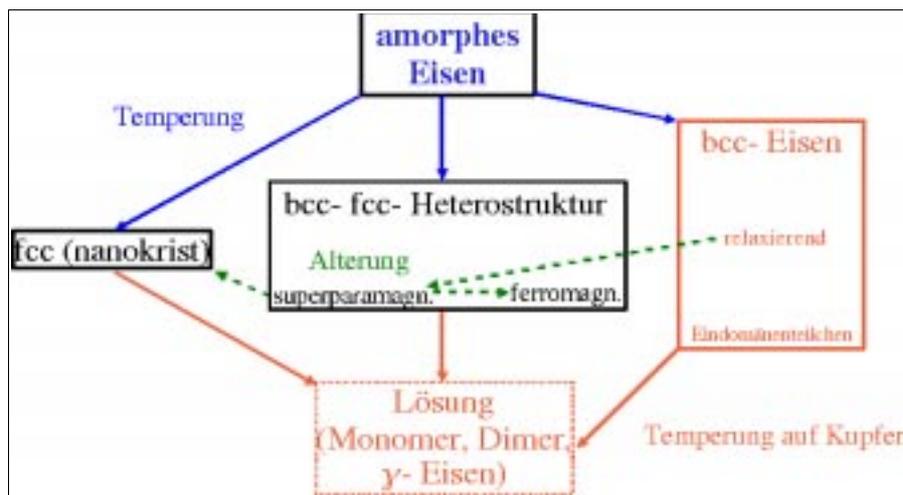


Abb. 6.8.: Die Effekte von **Temperung** und **Alterung** bei Eisenstrukturen auf **Kupfer** und **Silber**

In den Korngrenzen befindliches Eisen könnte bei Alterung fcc-Struktur annehmen. Dabei kann der

Anteil an superparamagnetischem bcc–fcc–Eisen und an nanokristallinem fcc–Eisen durch ein Trennen der Kristallite zunehmen (Abb. 5.57.). Oder aber der Anteil an superparamagnetischem Eisen nimmt durch ein Schließen von Lücken zugunsten nanostrukturiertem Eisen ab (Abb. 5.68.).

Auch hier stellt sich die Frage, ob die magnetischen Eigenschaften der Materialien trotz der geringen thermischen Energie (RT) für diese Umwandlungen mitverantwortlich sind.

Daß ein fcc–Eisen die hier gemessenen hohen Felder ( $\sim 35$  Tesla) und magnetischen Momente ( $2.3 \mu_B/\text{Atom}$ ) besitzt, erscheint nicht erstaunlich und wurde theoretisch vorhergesagt [Zho95]. Jedoch ist für kleine Teilchen, wie das hier gefundene nanokristalline fcc–Eisen, ein superparamagnetisches Verhalten zu erwarten.

*Mørup* schlug für nanokristallines Goethit [Mør83] und nanokristallines Hämatit [Han00] ein "superferromagnetisches Verhalten" vor. Die Idee dieses Modells beruht auf (Austausch– oder Dipol–)Wechselwirkungen der Kristallite, welche zu einer "superferromagnetischen" Ordnung der Magnetisierungsrichtungen der Kristallite führt. Mit diesem Modell läßt sich zwanglos der hier beobachtete Ferromagnetismus des nanokristallinen fcc–Eisen erklären (vergl. [Küh01]).

Die Charakterisierung von in Kupfer gelöstem Eisen, Eisenclustern und  $\gamma$ –Eisen beruht auf einem Vergleich mit in der Literatur angegebenen Parametern von Mößbauerspektren (Kap. 5.4.). Dort konnten verschiedene Clustergrößen bis zu  $\gamma$ –Eisen–Strukturen identifiziert werden:

*Fratzl* [Fra92] konnte gelösten Anteilen von Eisen in Kupfer verschiedene Subsysteme in den Mößbauerspektren zuordnen. Der Übergang von gelösten Monomeren von Eisen nach  $\gamma$ –Eisen stellt sich in einer Abnahme der Isomerielage des entsprechenden Systems im Mößbauerspektrum von  $IS=0.21$  nach  $-0.09$  mm/s dar. Sowohl gelöste Monomere als auch  $\gamma$ –Eisen zeigen im Mößbauerspektrum keine Quadrupolaufspaltung. Dagegen nimmt die Quadrupolaufspaltung der Cluster von Dimeren ( $EQ=0.64$  mm/s) und Trimeren ( $EQ=0.42$  mm/s) ab bis hin zu einer  $\gamma$ –Oberfläche ( $EQ=0.16$  mm/s).

*Clark et al.* [Cla79] konnten dagegen bei ebenfalls kaltgewalzten und getemperten ( $400^\circ\text{C}$ ) Kupfer/Eisen–Proben Dublette in Mößbauerspektren bis zu Eisen mit zwölf nächsten Nachbarn (entsprechend  $\gamma$ –Eisen) zuordnen. Die Isomerielage hatte dort einen Wert von  $IS=-0.25$  mm/s.

Eine solche Anpassung mit differenzierten Dublettanteilen wurde hier nicht vorgenommen (vergl. Kap. 5.2.1.). Zwar gelingt die Anpassung eines Dubletts mit einer Halbwertsbreite von  $HWB=0.21$  bis  $0.33$  mm/s. Die Anpassung dreier Dublette (entspr. [Fra92]) und zweier Singulette, also drei sich überlagernde Systeme, führt jedoch zu keinem vernünftigen Ergebnis. Unabhängig von der Wahl der Startparameter werden die Subsysteme in den Mößbauerspektren nicht angepaßt (rel. Abs. 0) oder Parameter gefittet, die keinem Zustand entsprechend einem Dimer oder Trimer zuzuordnen sind. Werden Isomerielage–

gen und Quadrupolaufspaltungen jedoch in der Anpassung nicht berücksichtigt (statt dessen die von *Fratzl* vorgeschlagenen Parameter übernommen), und nur die relativen Absorptionen und Halbwertsbreiten angefitet, so entspricht das Ergebnis nicht dem gemessenen Spektrum.

Anhand von Mößbauerspektren kaltgewalzter und anschließend getemperter Kupfer/Eisen-Proben konnten *Panek* und *Kansy* [Pan80] ein Modell für Eisenaggregate in Kupfer erstellen. Dort konnte gezeigt werden, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Dimeren, Trimeren und auch größerer Eisenverbände in Kupfer mit der Eisenkonzentration (0.2 bis 2.4at%) im Kupfergitter steigt. Temperung bei 600° an 2.4at% Proben vergrößerte dort bei einer Verlängerung der Temperdauer von 5 auf 30 min. die Wahrscheinlichkeit der Bildung größerer Eisenverbände bis hin zu  $\gamma$ -Eisen.

Die Diffusion von Eisen im Kupfer ist mit einer relativ niedrigen Aktivierungsenergie (84.7 kJ/mol [Köm95]) behaftet. Die Kurzstreckendiffusion von Eisen in Kupfer in Richtung auf  $\gamma$ -Eisen-Präzipitate hat eine Aktivierungsenergie von 57.9 kJ/mol [Kle90], weshalb eine Bildung von Eisenclustern möglich ist. In den hier gezeigten CEM-Spektren der Probe CZT9 ist in oberflächennahen Bereichen  $\gamma$ -Eisen festzustellen (Abb. 5.37.). Rückseitig treten Cluster sowie Eindomänenteilchen auf (Abb. 5.38.). Allein im vergleichenden Transmissionspektrum ist ein Anteil von 30.9% an gelöstem Eisen zu bemerken (Abb. 5.39.).

Der überwiegende Anteil an  $\gamma$ -Eisen scheint sich in oberflächennahen Bereichen der Probe zu befinden. Somit markiert dieser Zustand den Übergang von auf der Kupferoberfläche befindlichem zu gelöstem Eisen. Der rückseitige Austritt von Eisen geschieht wiederum über Eisenaggregate (Trimere nach [Fra92]). Hier bilden sich zunächst Eindomänenteilchen.

Bei der Diffusion durch das Kupfergitter tritt wahrscheinlich allein gelöstes Eisen auf, welches teilweise Dimere im Kupfergitter bildet.

Der Begriff  $\gamma$ -Eisen ist besonders im Falle von Eisenaggregaten in Kupfer nicht ganz zutreffend. Mit  $\gamma$ -Eisen wird die Eisenmodifikation oberhalb von 928°C bezeichnet [Fal97a]. Diese hat zwar fcc-Struktur, ist jedoch eigentlich nicht mit den (fcc-)Aggregaten von Eisen im Kupfergitter zu vergleichen.

Die Löslichkeit von Eisen in Kupfer wird mit 4.5 at% angegeben. Jedoch scheinen die hier vorliegenden Messungen eine geringere Lösung von Eisen in Kupfer anzudeuten als durch das Phasendiagramm beschrieben wird (vergl. [Köm95]).

Die hier ermittelten Debye-Waller-Faktoren verdeutlichen in einer Reihe die Gitterbindungskräfte

der Eisenatome in den verschiedenen Zuständen:

		nach [Nag77]
bcc- $\alpha$ -Eisen	0.83	
Eindomänenteilchen	0.80	
bcc-fcc-Heterostr. (Singulett)	0.79	
bcc-fcc-Heterostr. (Sextett)	0.75	
fcc-nanokrist.	0.73	
<hr/>		
gel. Eisen (in Kupfer)		0.72
Cluster-Eisen (in Kupfer)		0.69 (0.63)
$\gamma$ -Eisen (in Kupfer)		0.70

Eindomänenteilchen haben einen geringeren Debye-Waller-Faktor als bulk- $\alpha$ -Eisen, was mit einem größeren Oberfläche/Volumen-Verhältnis der hier gefundenen Eisensphären (Abb. 5.41.) zu begründen ist. Mit der Zunahme an fcc-Nanoteilchen und damit dem Übergang in eine andere Struktur sinken in dieser Reihe die Debye-Waller-Faktoren.

Nanokristallines fcc-Eisen läßt sich mit gelöstem Eisen in Kupfer vergleichen. Der von *Nagorny* und *Hein* ermittelte Debye-Waller-Faktor [Nag77] entspricht dem hier für fcc-nanokristallines-Eisen gefundenen. Die Werte für  $\gamma$ -Eisen (in Kupfer) bzw. Cluster-Eisen (in Kupfer) liegen noch etwas darunter.

Diese Debye-Waller-Faktoren zeigen auch, daß die in den Mößbauerspektren gefundene Anteile nicht genau den Anteilen der in den Proben befindlichen Eisenzustände entsprechen.

## 7.1. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit verwendete Methode der kathodischen Abscheidung von Eisen ist insbesondere bei quantitativen Analysen länger bekannt. Die Wahl des Kathodenmaterials beeinflusst jedoch die Eisenabscheidung ebenso wie das verwendete Additiv.

Die hier verwendeten Kupferfolien wiesen Texturierungen auf, die sich in einer Abhängigkeit der Qualität der Eisenabscheidung vom verwendeten Material niederschlug.

Kohlenwasserstoffe, die während der Elektrolyse entstehen, lagern sich mit in die abgeschiedene Eisenschicht ein. Zwar konnten Störungen bei der Bildung der Eisenzustände nicht beobachtet werden, jedoch sind diese nicht auszuschließen.

Silberfolien zeigten keine derartige Texturierung wie Kupferfolien, so daß die abgeschiedenen Eisenschichten homogener wirken.

Die verwendeten Goldfolien wurden nicht genauer auf Texturierungen untersucht.

Zitronensäure als Additiv bewirkt im Gegensatz zu Oxalsäure eine bevorzugte Keimbildung auf den Kathoden. Die abgeschiedene Eisenschicht ist hier zu großen Teilen amorph. Oxalsäureabscheidung scheint zwar eine Bildung von bcc-Eisen zu bewirken, jedoch zeigt dieses Gitterstörungen.

Temperungen von Eisenabscheidungen auf Kupfer können vielfältige Eisenzustände hervorrufen. Bei niedrigen Temperaturen schon ist die Lösung von Eisen in Kupfer zu beobachten. Diese läßt sich bei verschiedenen Temperaturen verfolgen, jedoch scheint der Anteil gelösten Eisens insgesamt niedriger zu sein als das Phasendiagramm vorschlägt. Ab 700°C lassen sich durch Mößbauerspektren kleine Eisenverbände (Cluster) nachweisen. Ab etwa 800°C setzt die Bildung von  $\gamma$ -Eisen (besser fcc-Eisen-Aggregate) ein.

In Silber ist die Löslichkeit von Eisen so gering, daß eine Lösung auch bei höheren Temperaturen hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Gold löst Eisen schon bei niedrigen Temperaturen. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Eisenschicht behindert die Diffusion des Eisens in das Goldgitter nicht. Es konnten zwar gelöstes Eisen und Eisencluster im Gold identifiziert werden, jedoch trat hier keine Bildung von Eisenzuständen – wie fcc-Eisen – an der Oberfläche auf, die mit Eisenschichten auf Kupfer oder Silber vergleichbar wären.

Sowohl auf Kupfer als auch auf Silber ist die Bildung nanokristallinen oder nanostrukturierten fcc-Eisens möglich. Die Bildung konnte bei Temperaturen zwischen 560 und 620°C beobachtet werden. Jedoch müssen nach der Eisenabscheidung schon eine Struktur vorgeprägt sein (Zitronensäureabscheidung).

Die Bildung von fcc-Eisen ist bei bulk-Körpern bei höheren Temperaturen das wahrscheinlichste Verhalten.

Die hier hergestellten Eisenbereiche in der Größenordnung von etwa 500 nm oder niedriger und Eisenschichten von etwa 40 bis 220 nm Dicke begünstigen dagegen schon bei relativ niedrigen Temperaturen die Bildung verschiedener fcc-Eisen-Zustände.

Alterungsprozesse führen schließlich zu einer Erhöhung des Anteils an nanokristallinem fcc-Eisen.

Dessen magnetisches Verhalten kann durch das Modell des "superferromagnetischen Verhaltens" erklärt werden.

## **Ausblick**

Die hier verwendeten Kathodenmaterialien besitzen keine einheitliche Oberfläche. So könnte für genauere Untersuchungen die Verwendung einkristalliner Oberflächen vorteilhaft sein. Die elektrochemische Abscheidung auf anderen als den hier verwendeten Materialien könnte weiterhin zum Aufschluß des Abscheidungsmechanismus beitragen.

Es wurden hier nur zwei Additive untersucht. Eine Veränderung der Komplexbildner könnte die Steuerung der Eigenschaften der Eisenschicht verbessern.

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit sollten Untersuchungen der Elektrolyseparameter beitragen.

Die Untersuchungen könnten durch Röntgendiffraktogramme besserer Qualität gestützt werden. Aber auch weitere Mößbauertiefentemperaturmessungen müßten die Untersuchung der magnetischen und strukturellen Eigenschaften zu genaueren Ergebnissen führen.

VSM- und SQUID-Messungen ermöglichen weiterhin den direkten Zugang zur Messung magnetischer Eigenschaften.

Theoretische Betrachtungen könnten die strukturellen und magnetischen Eigenschaften begründen.

## 7.2. Summary

The cathodic deposition of iron as used in this work is known for a longer time, especially in quantitative analyses. The deposition of iron is influenced by the choice of the cathode material as well of the used additive.

The used copper-foils showed textures which caused a dependence of quality of the iron-deposition.

Hydrocarbons that are formed during electrolysis are build in to the iron lattice. Although disturbances at the development of the states of iron could not be observed, they could not be disregarded.

Silver-foils did not show such textures like on copper and the iron deposit seemed to be more homogenous.

The used gold-foils were not examined on textures.

Citric acid as an additive causes preferred nucleation – in opposite to oxalic acid. The iron deposit is amorphous in large parts. Electrodeposition with oxalic acid seems to cause the formation of bcc-iron with disturbed lattice.

Thermal annealing of iron deposits on copper can cause a variety of states of iron. Already at low temperatures the solution of iron in copper can be observed. The solution can be traced at different temperatures, but the fraction of solved iron seems to be smaller than suggested by the phase-diagram. Above 700°C the formation of iron clusters can be proved. Above 800°C the formation of  $\gamma$ -iron (better fcc-iron-aggregates) begins.

The solubility of iron in silver is to neglect so that even at high temperatures no solution could be observed.

Already at low temperatures iron can be solved in gold. The properties of the deposited iron do not prevent the diffusion of iron in the gold lattice. Solved iron and iron clusters could be identified, but no iron states like those on copper- and silver-surfaces (like fcc-iron) were formed.

On copper like on silver the formation of nanocrystalline or nanostructured iron is possible. The formation could be observed at temperatures between 560 and 620°C. However a certain structure of iron has to exist, like after electrodeposition with citric acid.

In bulk-iron the formation of a fcc-structure is the characteristic behaviour at high temperatures. The iron particles of the order below 500 nm and coverages of iron between 40 and 220 nm produced in this work promote the formation of various fcc-iron states in contrast.

Ageing leads to an increase of the fraction of nanocrystalline fcc-iron.

The magnetic behaviour can be explained through the model of „superferromagnetic behavior“.

## 8. Anhang

### 8.1. Literatur

- Ave99 S. Avery, B. Dales: Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens, Ber. d. Chem. Ges., 32, 1899, S. 64 ff
- Bar80 D. Barb: Grundlagen und Anwendungen in der Mößbauerspektroskopie, Akademie Verlag, Berlin, 1980
- Bau90 M. Bauer: Dissertation Universität Hamburg, 1990
- Bja83 S. Bjarman, R. Wüppling: J. Mag. Magn. Mater., 40, 1983, S. 219–223
- Boc67 J.O'M.Bockris, G.A.Razumney: Fundamental Aspects of Electrocrystallisation, New York, 1967, S. 117
- Boc70 J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy: Modern Electrochemistry, Vol. 2, 1970, bes. S. 1173–1231
- Cab95 E.D. Cabanillas et al.: J. Appl. Phys. 78 (4), 1995, S. 2372–2375
- Cam93 S.J. Campbell, H. Gleiter: in Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science, Vol. 1, 1993, S. 241–303
- Cic94 A. Di Cicco et al.: Phys. Rev. B, Vol. 50, No. 17, 1994, S. 12386–12397
- Cla27 A. Classen, H. Daneel: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., Berlin, 1927, S. 306 ff
- Cla79 P.E. Clark et al.: J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 9, No. 2, 1979, S. 379–390
- Con58 B.E. Conway, J.O'M. Bockris: Proc. Roy. Soc., Ser. A 248, 1958, S. 394
- Con61 B.E. Conway, J.O'M. Bockris: Electrochimica Acta, 1961, Vol. 3, S. 340–366
- Cow95 R.P. Cowburn et al.: J. Appl. Phys. 78 (12), 1995, S. 7210–7219
- Dam71 B.B. Damaskin et al.: Adsorption of organic compounds on electrodes, 1971, S. 470
- Dim98 L. Dimesso, et al.: Poster 37, Bunsentagung 1998, Münster
- Dim99 L. Dimesso, et al.: J. Mag. Magn. Mat., vol. 191, no. 1–2, 1999, S. 162–168
- Din95 J. Ding et al.: J. Mag. Magn. Mater., 140–144, 1995, S. 471–472
- Drb95 O. Drbohlav, A.R. Yavari: Acta metall. mater., Vol. 43, No. 5, 1995, S. 1799–1809
- Fal97a J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römp Lexikon Chemie, 10. Aufl. ; Bd.2 (Cm–G); 1997
- Fal97b J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römp Lexikon Chemie, 10. Aufl. ; Bd.3 (H–L); 1997
- Fal98 J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römp Lexikon Chemie, 10. Aufl. ; Bd.5 (S); 1998
- Fas65 E.J. Fasika: Acta Crystallographica, 19, 1965, S. 463–471
- Fis48 H. Fischer: Z. Metallkunde 39, 1948, S. 161–170
- Fis50 H. Fischer: Z. Metallkunde 41, 1950, S. 151–158
- Fis54 H. Fischer: "Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen"; Springer Verlag; 1954
- Fra62 H. Frauenfelder: The Mössbauer Effect, W.A. Benjamin Inc., New York, 1962
- Fra92 P. Fratzl et al.: Phys. Rev. B, Vol. 46, No. 18, 1992, S. 11323–11331

- Ful96 *B. Fultz et al.:* Met. and Mat. Transactions A, Vol. 27A, 1996, S.2934–2946
- Gan97 *J.R. Gancedo et al.:* Hyperfine Interactions, 110, 1997, S. 41–50
- Gle91 *H. Gleiter:* Phys. Bl. 47, Nr. 8, 1991, S. 753–759
- Gme29 *Gmelin:* Reines Eisen, Darstellung, Gmelin, 8.Aufl., Teil A, Abteilung I, S. 196 ff
- Gol68 *V.I. Goldanskii, E.F. Makarov:* Chemical Applications of Moessbauerspectroscopy, 1968
- Gon65 *U. Gonser et al.:* J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 7, 1965, S. 2124–2131
- Gon92 *U. Gonser, F.E. Fujita:* phys. stat. sol. (b) 172, 13, 1992, S. 13–17
- GQTW\* *C.J. Gutierrez et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 80, 1989, S. 299–304  
 Hyperfine Interactions 66, 1991, S. 299–308  
 J. Appl. Phys. 69 (8), 1991, S. 5283–5285  
 J. Mag. Magn. Mater. 93, 1991, S. 326–330  
 J. Mag. Magn. Mater. 99, 1991, S. 215–221  
 Phys. Rev. B, Vol. 44, No. 5, 1991, S. 2190–2197
- Z.Q. Qiu et al.:* Phys. Rev. Letters, Vol. 63, No. 15, 1989, S. 1649–1652  
 J. Appl. Phys. 69 (8), 1991, S. 5286–5291
- H. Tang et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 104–107, 1992, S. 1705–1706
- J.C. Walker et al.:* Hyperfine Interactions 68, 1991, S. 271–274  
 J. Mag. Magn. Mater. 104–107, 1991, S. 1703–1704
- Gre97 *J.–M. Grenéche:* Hyperfine Interactions, 110, 1997, S. 81–91
- Gre00 *J.–M. Grenéche et al.:* Hyperfine Interactions, 126, 2000, S. 27–34
- Gue96 *D. Guenzburger, D.E. Ellis:* J. Appl. Phys. 79 (8), 1996, S. 6429–6431
- Güt78 *P. Gütlich, et al. :* Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer–Verlag, 1978
- Ham81 *C.H. Hamann, W. Vielstich:* Elektrochemie II, Verl. Chemie, 1981
- Han58 *M. Hansen, K. Anderko:* Constitution of binary alloys; 2<sup>nd</sup> ed.; 1958
- Han92 *K. Haneda et al.:* Phys. Rev. B, Vol. 46, No. 21, 1992, S. 13832–13837
- Han00 *M. Hansen et al.:* Phys. Rev. B, Vol. 62, No. 2, 2000, S. 1124–1135
- Hat93 *K.B. Hathaway et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 126, 1993, S. 79–81
- Her90 *U. Herr et al.:* Solid State Communications, Vol. 76, No. 2, 1990, S. 197–202
- Her93 *A. Hernando et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 124, 1993, S. 5–8
- Hum62 *W. Hume–Rothery, G. Raynor:* The Structure of Metals and Alloys; 4<sup>th</sup> ed.; 1962
- Jan85 *G. Jander, E. Blasius:* Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel Verl., 12. Aufl., 1985

\* Der Nutzen mancher Literaturstellen ist zum Teil schwer einzuschätzen, insbesondere wenn wie hier innerhalb eines Jahres (1991) mehrfach in verschiedenen Journalen dieselben Ergebnisse auf verschiedene Art präsentiert werden.

- Jar93 *E. Jartych et al.:* J. Phys.: Condens. Matter **5**, 1993, S. 927–934
- Jen96 *H. Jenniches et al.:* Appl. Phys. Lett. 69 (22), 1996, S. 3339–3341
- Jia94 *J.Z. Jiang et al.:* J. Phys.: Condens. Matter **6**, 1994, S. L227–L232
- JL *R. Jain, G. Longworth:* J. Phys. F: Metal Phys., Vol.8, No.2, 1978, S. 363–374  
*G. Longworth, R. Jain:* J. Phys. F: Metal Phys., Vol.8, No.5, 1978, S. 993–1007  
*G. Longworth, R. Jain:* J. De Physique, C2, supp. N° 3, 1979, S. C2–608–610
- Jon86 *B.T. Jonker, G.A. Prinz:* Surf. Sci., 172, 1986, no.3, S. L568–580
- Kem83 *T. Kemény et al.:* J. Phys. F: Met. Phys. 13, 1983, S. L37–L41
- Keu89 *W. Keune et al.:* Physica B, 161, 1989, S. 269–275
- Keu96 *W. Keune et al.:* J. Appl. Phys., 79 (8), 1996, S. 4265–4272
- Kid96 *A. Kida, M. Matsui:* J. Phys. Soc. Jap., Vol. 65, No. 5, 1996, S. 1409–1412
- Kir83 *S. Kirkpatrick et al.:* Science, Vol. 220, No. 4598, 1983, S. 671–680
- Kle90 *J. Klein et al.:* Hyperfine Interactions 54, 1990, S. 811–816
- Kna52 *A. Knappwost:* Z. Elektrochem., Bd. 56, 1952, S. 840–846
- Kna54 *A. Knappwost:* Z. Elektrochem., Bd. 58, 1954, S. 65–66
- Köm95 *K. Kömpe:* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1995
- Köm96 *K. Kömpe et al.:* Poster 91, Bunsentagung1996, Jena
- Köm99 *K. Kömpe et al.:* Poster 112, Bunsentagung1999, Dortmund
- Kre87 *J.J. Krebs et al.:* J. Appl. Phys., 61 (7), 1987, S. 2596–2599
- Kri52 *C.E. Krill et al.:* J. Mat. Sci., **23**, 1952, S. 497
- Kru96 *S. Krumm:* Acta Universitatis Carolinae Geologica 38, 1996, S. 253–  
261
- Kub82 *O. Kubaschewski:* Iron–binary phase diagramms, Springer–Verlag, 1982
- Kud90 *J. Kudrnovsky et al.:* J. Phys. Soc. Jap., Vol.59, No.12, 1990, S. 4511–4519
- Küh94 *E. Kühl:* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1994
- Küh97 *E. Kühl et al.:* Poster 73, Bunsentagung1997, Darmstadt
- Küh98 *E. Kühl et al.:* Poster 38, Bunsentagung1998, Münster
- Küh00 *E. Kühl et al.:* Poster 90, Bunsentagung2000, Würzburg
- Küh01 *E. Kühl:* Dissertation, Universität Hamburg, 2001
- Lam38 *W. E. Lamb:* Phys. Rev., Vol. 55, 1939, S. 190–197
- Lan94 *T. Lankau:* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1994
- Lan98 *T. Lankau:* Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 102, S. 775–779, 1998
- Lar92 *C. Larica, et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 110, 1992, S. 106–112
- Lau26 *M.v. Laue:* Z. Krist., **64**, 1926, S. 115 f
- Lau01 *K. Lauer, E. Kühl:* Persönliche Mitteilungen (Selbstgespräche), 2001
- Li96a *Y. Li et al.:* J. Phys.: Condens. Mater. 8, 1996, S. 7191–7197
- Li96b *Z. Li et al.:* Mat. Sci. and Engineering, A217/218, 1996, S. 299–302
- Lug88 *G. Lugert, G.Bayreuther:* Phys. Rev. B, Vol. 38, no. 16, 1988, S. 11068–11073

- Lut97 *L. Lutterotti et al.:* EPDIC V, Parma, 1997
- Maj94 *T. Majima et al.:* Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, 1994, S. L223–L226
- Mar85 *J. March:* Advanced Organic Chemistry, Wiley, 3. Aufl., 1985
- Maz96 *G. Mazzone et al.:* Phys. Rev. B, Vol. 54, No. 1, 1996, S. 441–446
- Met53 *N. Metropolis et al.:* J. Chem. Phys., Vol. 21, no 6, 1953, S. 1087–1092
- Mit93 *S. Mitani et al.:* J. Mag. Magn. Mater., 126, 1993, S. 76–78
- Mør80 *S. Mørup et al.:* in Applications of Mossbauerspectroscopy, Vol. II, 1980,  
S. 1–53
- Mør83 *S. Mørup et al.:* J. Mag. Magn. Mater., 40, 1983, S. 163–174
- Mør92 *S. Mørup et al.:* J. Mag. Magn. Mater., 104–107, 1992, S. 1793–1794
- Möb58a *R.L. Mößbauer:* Naturwissenschaften, 45, 1958, S. 538–539
- Möb58b *R.L. Mößbauer:* Z. Phys. 151, 1958, S. 124 ff
- Möb59 *R.L. Mößbauer:* Z. Naturforschg. 14A, 1959, S. 211 ff
- Moh87 *C. Mohr:* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1987
- Moh94 *C. Mohr et al.:* Fresenius J. Anal. Chem. 349, 1994, S. 227–228
- Moh00 *C. Mohr:* Dissertation, Hamburg, 2000
- Mül95 *S. Müller et al.:* Surface Science 331–333, 1995, S. 723–730
- Nag67 *K. Nagorny:* Dissertation, Universität Hamburg, 1967
- Nag77 *K. Nagorny, H. Hein:* Z. Phys. Chem., Bd. 106, 1977, S. 57–64
- Nai87 *A. Naini:* Dissertation, Universität Hamburg, 1987
- Nak88 *Y. Nakamura et al.:* Hyperfine Interactions, 41, 1988, S. 599–602
- Nat96 *K. Natter:* Dissertation, Universität des Saarlandes, 1996
- Nau96 *H. Naumer, W. Heller* Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Aufl., 1996
- Nef62 *H. Neff:* Grundlagen und Anwendung der Röntgen–Feinstruktur–  
Analyse, 2. Aufl., 1962
- Pan80 *T.J. Panek, J. Kansy:* J. Phys. F: Met. Phys., 12, 1980, S. 269–280
- Rid69 *M.S. Ridout:* J.Phys. C (solid state phys.), vol.2, 1969, S. 1258–1271
- Rie69 *H.M. Rietveld:* J. Appl. Cryst. 2, 1969, S. 65–71
- Rie94 *P.H. Rieger:* Electrochemistry, 2<sup>nd</sup> ed., 1994
- Ron66 *M. Ron et al.:* Physics Letters, Vol. 20, No. 5, 1966, S. 481–483
- Ron80 *M. Ron:* in R.L.Cohen, Applications of Mössbauer Spectroscopy,  
Vol.3, 1980, S. 329–392
- Sak95 *M. Sakurai et al.:* Physica B 208&209, 1995, S. 614–616
- Sch99 *A. Schatz, W. Keune:* Surface Science 440, 1999, S. L841–L847
- Shi64 *T. Shinjo et al.:* J. Phys. Soc. Japan **19**, 1964, S. 1252
- Ser94 *P.A. Serena, N. Garcia:* J. Appl. Phys., Vol. 75, No. 10, 1994, S. 6580–6582
- Smi86 *N.A. Smirnova et al.:* Met. Phys. Metall., **61**, 1986, S. 1170
- Sum84 *K. Sumiyama, Y. Nakamura:* phys. stat. sol. (a) 81, 1984, S. K109–K112

- Sum90 *K. Sumiyama:* Vacuum, Vol. 41, No. 4–6, 1990, S. 1211–1214
- Ued96 *Y. Ueda et al.:* Materials Science and Engineering A217/218, 1996, S. 371–375
- Ver99 *H. Verwer, F. Groll:* Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens, Ber. d. Chem. Ges., 32, 1899, S. 806 ff
- Vol26 *M. Volmer, A. Weber:* Z. Phys. Chem. 19, 1926, S. 277–301
- War50 *B.E. Warren, B.L. Averbach:* J. Appl. Phys. 21, 1950, S. 595
- War55 *B.E. Warren, E.P. Warekois:* acta metallurgica 3, 1955, S. 473
- Weg66 *H. Wegener* Der Mößbauer–Effekt, Hochschultaschenbücher–Verlag, Mannheim, 1966
- Wil53 *G.K. Williamson, W.H. Hall:* acta metallurgica 1, 1953, S. 22–31
- Wie77 *H. Wiegand:* Eisenwerkstoffe, Taschentext, 1977, S. 27–43
- Win70 *B. Window:* J. Phys. C: Solid St. Phys., Vol. 3, 1970, S. 922–934
- Win70a *B. Window:* J. Phys. Chem. Solids, Vol. 32, 1970, S. 1059–1066
- Win72 *B. Window:* Philosophical Magazine 26, 1972, S. 681–699
- Yu95 *C. Yu et al.:* Phys. Rev. B, Vol. 52, no. 2, 1995, S. 1123–1132
- Zha91 *Y.X. Zhang et al.:* J. Appl. Phys. 69 (8), 1991, S. 5273–5275
- Zha98 *G. Zhang, H. Pattyn:* Hyperfine Interactions, 113, 1998, S. 165–181
- Zho95 *Y. Zhou et al.:* J. Mag. Magn. Mater. 145, 1995, S. L273–L277

## 8.2. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\alpha$ :	Konversionskoeffizient	M :	Masse
A :	Fläche	MBE :	<u>m</u> olecular- <u>b</u> eam- <u>e</u> pitaxy; Molekularstrahlepitaxie
$A_K$ :	Keimbildungsarbeit	ML :	Monolagen
AFM :	Atomkraftmikroskopie	n :	Zahl der Frenkel-Defekte, der Leerstellen
$\beta$ :	Isotopenhäufigkeit	n :	Teilchendichte
bcc :	<u>b</u> ody- <u>c</u> entered- <u>c</u> ubic; kubisch-raumzentriert	n :	Zahl der Netzebenen
c :	Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum	$ \Psi(0)^2 $ :	Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen am Kernort
$c_x$ :	Konzentration	$\Psi^2$ :	Mistforke-Quadrat [Lau01]
CEMS :	Konversionselektronenmößbauerspektroskopie	Q :	Quadrupolmoment des Kerns
$\delta$ :	Dichte	R :	Gaskonstante
$\delta$ :	Isomerieverschiebung	$R_a^2 - R_g^2$ :	Differenz der Kernradien von angeregtem und Grundzustand
d :	Absorberdicke	REM :	Rasterelektronenmikroskopie
d :	Netzebenenabstand	RHEED :	<u>r</u> eflection- <u>h</u> igh- <u>e</u> nergy- <u>e</u> lectron- <u>d</u> if- <u>f</u> raction
D :	Diffusionskoeffizient	$\sigma$ :	Wirkungsquerschnitt
D :	Linienverbreiterung	$\sigma$ :	spezifische freie Oberflächenenthalpie
$\epsilon$ :	mittlere kinetische Energie	$\sigma_0$ :	maximaler Resonanzquerschnitt
$\eta_K$ :	Kristallisationsüberspannung	SOD :	second-order-doppler shift
e :	Elementarladung	$\tau$ :	mittlere Lebensdauer
e :	Verspannungskoeffizient	$\Theta_D$ :	Debye-Temperatur
$E_A, E_G$ :	Energie des angeregten und Grundzustands	t :	Zeit
$E_D$ :	Dopplerenergie	T :	Temperatur
$E_0$ :	Übergangsenergie $E_A - E_G$	TEM :	Transmissionselektronenmikroskopie
$E_R$ :	Rückstoßenergie	v :	Geschwindigkeit
EQ :	Quadrupolaufspaltung	$\langle v^2 \rangle$ :	mittleres Geschwindigkeitsquadrat
EXAFS :	<u>e</u> xtended <u>X</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>f</u> ine <u>s</u> tructure	V :	Molvolumen
f :	Mößbauer-Lamb-Faktor; Debye-Waller-Faktor	$V_{zz}$ :	Feldgradient am Kernort in z-Richtung
F :	Faradaykonstante	XRD :	Röntgendiffraktometrie
fcc :	<u>f</u> ace- <u>c</u> entered- <u>c</u> ubic; kubisch-flächenzentriert	z :	Ladung
FWHM :	Reflexbreite	Z :	Kernladungszahl
$\Gamma$ :	Energieunschärfe	$Z_{(v_x)}, Z_{(\infty)}$ :	Zählrate bei $v_x, v = \infty$
h :	Plancksche Konstante		
H :	Keimbildungshäufigkeit		
H :	magnetisches Feld		
HFF :	Hyperfeinaufspaltung		
HWB :	Halbwertsbreite		
I :	Kernspin(quantenzahl)		
IC :	innere Konversion		
IGC :	Inertgaskondensation		
$I_A, I_G$ :	Impuls des angeregten und Grundzustands		
IS :	Isomerielage		
$J_D$ :	Transportstromdichte		
$k_B$ :	Boltzmannkonstante		
$K_{\text{scherrer}}$ :	Scherrerkonstante		
$\lambda$ :	Wellenlänge		
$L_{\text{volume}}$ :	volumengewichtete Säulenlänge		
LEED :	<u>l</u> ow- <u>e</u> nergy- <u>e</u> lectron- <u>d</u> iffraction		
$\mu$ :	chemisches Potential		
$\mu$ :	magnetisches Dipolmoment		
$\mu_B$ :	Bohrsches Magneton		
m :	Masse (des Atoms)		
m :	magnetische Spinquantenzahl		

### 8.3. Darstellungsverzeichnis

	Seite	
Abb. 1.1.:	Ausschnitt Phasendiagramm Cu/Fe [Han58]	12
Abb. 1.2.:	Ausschnitt Phasendiagramm Ag/Fe [Kub82]	13
Abb. 1.3.:	Ausschnitt Phasendiagramm Au/Fe [Han58]	13
Abb. 3.1.:	Schematische Darstellung des Ofens	35
Abb. 3.2.:	Beispielspektrum zum Vergleich der Fitverfahren	36
Abb. 3.3.:	Spektrum zur Überprüfung der Halbwertsbreite	37
Abb. 3.4.:	Verteilungen aus verschiedenen Anpassungen des Spektrums aus Abb. 3.3.	37
Abb. 4.1.:	Schematische Darstellung des Ablaufs der Bildung von Adatomen (aus [Ham81] S.86)	41
Abb. 4.2.:	Adsorption an verschiedenen Stellen einer Metalloberfläche	42
Abb. 4.3.:	Diffusionstypen bei Metallen (aus [Wie77])	45
Abb. 5.1.:	Probeneigenschaften und verwendete Untersuchungsmethoden	46
Abb. 5.2.:	Silberoberfläche (Ag1)	47
Abb. 5.3.:	Kupferoberfläche (Cu1)	47
Abb. 5.4.:	XRD einer Silberoberfläche	48
Abb. 5.5.:	XRD einer Kupferoberfläche	48
Abb. 5.6.:	Silberoberfläche 24h bei 600°C ausgeheilt (Ag2)	48
Abb. 5.7.:	Kupferoberfläche 24h bei 800°C ausgeheilt (Cu2)	48
Abb. 5.8.:	Kupferoberfläche 24h bei 600°C ausgeheilt (Cu3)	49
Abb. 5.9.:	Vergleich der Qualität der Eisenabscheidung (mit Zitronensäure) auf ausgeheilten und nicht ausgeheilten Kupferfolie	49
Abb. 5.10.:	Vergleich von gleichen Eisenabscheidungen (CuZ3, CuZ4)	50
Abb. 5.11.:	Vergleich der Mößbauerspektren verschiedener Eisenmassen auf Kupferfolien (CuZ5, 6, 7, 8, 9)	51
Abb. 5.12.:	relative Anteile der Spektrensubsysteme bei verschiedenen Eisenmassen	51
Abb. 5.13.:	Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Kupfer (CuZ10)	53
Abb. 5.14.:	Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Silber (AgZ1)	53
Abb. 5.15.:	Eisenabscheidung mit Zitronensäure auf Gold (AuZ1)	54
Abb. 5.16.:	Eisenabscheidung mit Zitronensäure (CuZ10, AgZ1, AuZ1)	54
Abb. 5.17.:	Vergleich der Verteilungen	55
Abb. 5.18.:	Abscheidungen auf verschiedenen Kupferchargen	56
Abb. 5.19.:	Abscheidung auf Kupfer bei verschiedenen Citratkonzentrationen	56
Abb. 5.20.:	Abscheidung auf Kupfer als Funktion der Stromdichte	57
Abb. 5.21.:	MB-Spektren der Proben aus Abb. 5.20 (CuZ11, CuZ12, CuZ13)	57
Abb. 5.22.:	Verteilungen zu Abb. 5.20.	57
Abb. 5.23.:	Vergleich zweier Eisenabscheidungen mit Zitronensäure von unterschiedlicher Dauer (CuZ14, CuZ15)	58
Abb. 5.24.:	Verteilungen der Spektren aus Abb. 5.23.(CuZ14, CuZ15)	58
Abb. 5.25.:	Spektren zweier unvollständig abgeschiedener Proben (CuZ16, CuZ17)	59
Abb. 5.26.:	Verteilungen der Spektren aus Abb. 5.25.	59
Abb. 5.27.:	Abscheidung auf Silber als Funktion der Stromdichte	59
Abb. 5.28.:	MB-Spektren von Eisenabscheidungen auf Silber bei verschiedener Stromdichte (AgZ2, AgZ3, AgZ4, AgZ5)	60
Abb. 5.29.:	relative Anteile entspr. Abb. 5.28.	60
Abb. 5.30.:	Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Kupfer (CuO1)	60
Abb. 5.31.:	Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Silber (AgO1)	61
Abb. 5.32.:	Eisenabscheidung mit Oxalsäure auf Gold (AuO1)	61
Abb. 5.33.:	Eisenabscheidung mit Oxalsäure (CuO1, AgO1, AuO1)	61
Abb. 5.34.:	Vergleich der Verteilungen (entspr. Abb. 5.33.)	61

	<b>Seite</b>
Abb. 5.35.: Mößbauerspektren von Proben mit 3at% Eisen auf Kupfer, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden (CuZT1–8)	63
Abb. 5.36.: Mößbauerspektrum einer Kupfer/Eisen–Probe 45 h bei 950°C getempert (CuZT8)	64
Abb. 5.37.: CEMS Vorderseite (CuZT9) 20h 800°C	65
Abb. 5.38.: CEMS Rückseite (CuZT9) 20h 800°C	65
Abb. 5.39.: Transmissionspektrum zu Abb. 5.37. und 5.38. (CuZT9)	65
Abb. 5.40.: REM–Aufnahme von einer Kupferoberfläche mit Eisenteilchen (CuFe1)	66
Abb. 5.41.: Eisenbereiche auf einer Kupferoberfläche nach 45 h Temperung bei 800°C (CuFe2)	66
Abb. 5.42.: 0° Darstellung...	67
Abb. 5.43.: 45° Darstellung...	67
...einer eisenbeschichteten Kupferoberfläche 24h bei 800°C getempert (CuFe3)	
Abb. 5.44.: Mößbauerspektren zweier fcc–Eisen enthaltenden Proben (CuZT10, CuZT11)	67
Abb. 5.45.: Entwicklung der Subsysteme bei Temperung mit 600°C	68
Abb. 5.46.: Mößbauerspektren Temperaturreihe 560–620°C (CuZT12–16)	68
Abb. 5.47.: relative Anteile der Spektrensubsysteme	68
Abb. 5.48.: Spektren unget. Proben mit 100% Verteilung (CuZ18, CuZ19, CuZ20)	69
Abb. 5.49.: Verteilungen von Spektren ungetemperter Proben ohne weitere Subsysteme	69
Abb. 5.50.: relative Anteile aus den Verteilungen ungetemperter und der fcc–Sextette getemperter (1h 600°C) Proben	70
Abb. 5.51.: Spektren unget. Proben mit Verteilung und Sextett	70
Abb. 5.52.: Verteilungen von Spektren ungetemperter Proben, die von einem Sextett begleitet sind	70
Abb. 5.53.: MB–Spektrum einer ungetemperten Probe (CuZ24) und nach 3h Temperung (CuZT20)	71
Abb. 5.54.: Entwicklung der Verteilungen (CuZ24, CuZT17–20) entspr. Abb. 5.53.	72
Abb. 5.55.: Spektren zweier Eisenabscheidungen 0.5 h bei 600°C getempert (CuZT21, CuZT22)	72
Abb. 5.56.: MB–Spektren einer Probe mit Alterungseffekten (CuZT11)	73
Abb. 5.57.: Relative Anteile der Systeme aus Abb. 5.56. (CuZT11)	73
Abb. 5.58.: Eisen auf Kupfer 1h bei 600°C getempert (CuZT23)	74
Abb. 5.59.: Temperung 1h bei 600°C ; teilw. Oxidiert (CuZT24)	74
Abb. 5.60.: Eisen auf Kupfer (Oxalsäureabscheidung) bei Temperung mit 600°C (CuO2, CuOT1–3)	74
Abb. 5.61.: Eisen auf Kupfer (Oxalsäureabscheidung) mit einer Entwicklung von fcc–Eisen bei Temperung (450°C) (CuO3, CuOT4–7)	75
Abb. 5.62.: relative Anteile (entspr. Abb. 5.61.) im Verlauf der Temperungen	75
Abb. 5.63.: Singulett (CuOT8) ...	76
Abb. 5.64.: Dublett (CuOT9) ...	76
...in Spektren getemperter Proben (Oxalsäureabscheidung)	
Abb. 5.65.: Verschiedene Eisenbeschichtungen auf Silber; getempert	77
Abb. 5.66.: Zwei Reihen von Temperungen von Eisen auf Silber	78
Abb. 5.67.: Alterung einer Silber/Eisen–Probe (Mößbauerspektrum) (AgZT3)	78
Abb. 5.68.: Alterung von Silber/Eisen–Proben	79
Abb. 5.69.: Eisenbereich auf einer Silberoberfläche nach Temperung (AgFe1)	79
Abb. 5.70.: fcc–Eisen auf Silber nach 1h Temperung bei 600°C (AgZT5)	79
Abb. 5.71.: Singulettanteile...	80
Abb. 5.72.: Sextettanteile...	80
...in Mößbauerspektren von Eisen auf Silber nach Temperung bei 600°C	
Abb. 5.73.: Mößbauerspektrum nach 1h Temperung bei 600°C (Oxalsäureabscheidung) (AgOT1)	80
Abb. 5.74.: Temperung bei 600°C von Eisen auf Silber (Oxalsäureabscheidung;AgOT2–6)	81

	<b>Seite</b>	
Abb. 5.75.:	Eisen auf Gold nach 0.5h Temperung bei 600°C (AuZT1)	81
Abb. 5.76.:	Zitronensäureabscheidung (AuZT2) ...	82
Abb. 5.77.:	Oxalsäureabscheidung (AuOT1) ... ... von 1.7 g/m <sup>2</sup> Eisen auf Gold; Temperung bei 450°C für je 0.25 h	82
Abb. 5.78.:	Zitronensäureabscheidung (AuZT3) ...	83
Abb. 5.79.:	Oxalsäureabscheidung (AuOT2) ... ... von 1.7 g/m <sup>2</sup> Eisen auf Gold; nach 1 h Temperung bei 300°C	83
Abb. 5.80.:	relative Anteile im Mößbauerspektrum nach Temperungen bei 300°C von Eisen auf Gold (Zitronensäureabscheidung)	83
Abb. 5.81.:	Tieftemperaturmessungen Eisen auf Kupfer(20h bei 800°C getempert;CuZT25)	85
Abb. 5.82.:	Raumtemperaturspektrum und 4K–Spektrum CuZT26	86
Abb. 5.83.:	Raumtemperatur– und 4K–Spektrum CuZT11	87
Abb. 5.84.:	Raumtemperatur– und 4K–Spektrum AgZT3	88
Abb. 5.85.:	Raumtemperatur– und 80K–Spektrum CuOT10	89
Abb. 5.86.:	Hyperfeinfelder (normiert) verschiedener Eisenzustände bei niedrigen Temperaturen [Küh01]	89
Abb. 5.87.:	XRD ungetemperte Probe Eisen auf Kupfer (Zitronensäureabscheidung; CuZ25)	91
Abb. 5.88.:	MB–Spektrum CuZ25 (entspr. Abb. 5.87.)	91
Abb. 5.89.:	XRD Eisen auf Kupfer ungetempert 2.Probe(Zitronensäureabscheidung;CuZ26)	92
Abb. 5.90.:	XRD ...	92
Abb. 5.91.:	Mößbauerspektrum ...	92
	...zweier Proben Eisen auf Kupfer (Zitronensäureabscheidung; CuZT26, CuZT27) nach Temperung	
Abb. 5.92.:	XRD von Eisen auf Silber getempert (AgZT6;Zitronensäureabscheidung)	93
Abb. 5.93.:	XRD ...	94
Abb. 5.94.:	Mößbauerspektrum ... ...Eisen auf Silber getempert (AgZT7; Zitronensäureabscheidung)	94
Abb. 5.95.:	REM–Aufnahme von Eisen auf Kupfer 1h bei 600°C getempert (CuFe4)	97
Abb. 5.96.:	AFM–Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 50x50 µm	98
Abb. 5.97.:	AFM–Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 10x10 µm	98
Abb. 5.98.:	AFM–Bild Probe AgZT7 bei einem Ausschnitt von 3.7 x 3.7 µm	98
Abb. 5.99.:	XRD CuOT9	99
Abb. 6.1.:	Mit IGC hergestellte Probe von nanokristallinem Ag <sub>20</sub> –Fe <sub>80</sub>	102
Abb. 6.2.:	Ausschnitt Phasendiagramm C–Fe [Han58]	103
Abb. 6.3.:	Vergleich zwischen gemessenem XRD (x) und dem von Fe <sub>3</sub> C [Fas65]	104
Abb. 6.4.:	Suszeptibilitäten von Cu–Fe–Mischkristallen bei verschiedenen Temperaturen bis zum Gleichgewicht ausgelagert (aus [Nag67])	108
Abb. 6.5.:	Θ–Werte eines Cu–Fe–Mischkristalls (1.68%Fe) (aus [Nag67])	108
Abb. 6.6.:	Zweidimensionale Darstellung eines nanokristallinen Festkörpers(aus[Cam93])	109
Abb. 6.7.:	Zweidimensionale Darstellung einer Nanostruktur (aus [Cam93])	109
Abb. 6.8.:	Die Effekte von Temperung und Alterung bei Eisenstrukturen auf Kupfer und Silber	109

## Verwendete Substanzen

(CAS-)Registry: 67-64-1

Name: **ACETON**

Summenformel: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

Molmasse: 58.08

Pack-Kategorie: A

Dichte: 0.79

Siedepunkt (°C): 56

Schmelzpunkt (°C): -95

Flammpunkt (°C): -20

Brechungsindex: 1.3588 (20 °C)

Entsorgung: 1

WGK: 0 – im allgemeinen nicht

wassergefährdender Stoff

R-Sätze: 11

MAK mg/m<sup>3</sup>: 2400

MAK ml/m<sup>3</sup>: 1000

VbF: B

S-Sätze: 9-16-23.2-33

Gefahrenhinweise: F – Leichtentzündlich

Beilstein: 1,635, I 335, II 692, III 2696, IV 3180

GGVE: 3/3 b

UN-Nummer: 1090

EG-Index-Nummer: 606-001-00-8

(CAS-)Registry: 1336-21-6/10

Name: **AMMONIAKLOESUNG** 5 bis 10 %

Synonyme: AMMONIAK LOESUNG

SALMIAKGEIST

Summenformel: H<sub>3</sub>N

Pack-Kategorie: M

Entsorgung: 13

WGK: 2

R-Sätze: 36/37/38

MAK mg/m<sup>3</sup>: 35

S-Sätze: 7-26-45

Gefahrenhinweise: Xi – Reizend

fruchtschädigender Stoff: C

GGVE: 8/43 C

UN-Nummer: 002672

EG-Index-Nummer: 007001012

(CAS-)Registry: 1336-21-6

Name: **AMMONIAKLOESUNG** > 10 %

Synonyme: AMMONIAK LOESUNG

SALMIAKGEIST

Produkt: 25%

Summenformel: H<sub>3</sub>N

Molmasse: 17.03

Dichte: 0.91

WGK: 2

R-Sätze: 34-37

MAK mg/m<sup>3</sup>: 35

MAK ml/m<sup>3</sup>: 50

S-Sätze: 7-26-45

Gefahrenhinweise: C – Ätzend

fruchtschädigender Stoff: C

GGVE: 8/43 c

UN-Nummer: 2672

EG-Index-Nummer: 007-001-01-2

(CAS-)Registry: 7783-20-2

Name: **AMMONIUMSULFAT**

Summenformel: H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S

Molmasse: 132.14

Schmelzpunkt (°C): 280

therm. Zersetzung (°C): 280

Entsorgung: 14

WGK: 1 – schwach wassergefährdender Stoff

(CAS-)Registry: 7439-92-1

Name: **BLEI**

Produkt: FEIN GEKOERNT

Summenformel: Pb

Molmasse: 207.20

Siedepunkt (°C): 1740

Schmelzpunkt (°C): 327

WGK: 2

R-Sätze: 47-20/22K-33

S-Sätze: 53-13-20/21

Gefahrenhinweise: Xn –

Gesundheitsschädlich

fruchtschädigender Stoff: B

(CAS-)Registry: 77-92-9

Name: **CITRONENSAEURE**

Produkt: KRISTALLWASSERFREI, E 330

Synonyme: ZITRONENSAEURE

Summenformel: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>

Molmasse: 192.13

Schmelzpunkt (°C): 153

WGK: 0

Beilstein: 3,556, I 194, II 359, III 1091, IV 1272

(CAS-)Registry: 7803-57-8

Name: **HYDRAZINIUMHYDROXID**

Produkt: ETWA 100% N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Synonyme: HYDRAZINHYDRAT

Summenformel: H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O

Molmasse: 50.06

Dichte: 1.03

Siedepunkt (°C): 118 – 119

Schmelzpunkt (°C): -51

Flammpunkt (°C): 75

Brechungsindex: 1.4284 (20 °C)

Entsorgung: 9

WGK: 3 – stark wassergefährdender Stoff

R-Sätze: 45.3-E23/24/25-34-43

VbF: AIII

S-Sätze: 53-44

Gefahrenhinweise: T – Giftig

krebserregend: Ja

GGVE: 8/44 b

UN-Nummer: 2030

EG-Index-Nummer: 007-008-00-3

(CAS-)Registry: 333-20-0

Name: **KALIUMTHIOCYANAT**

Synonyme: KALIUMRHODANID

KALIUMSULFOCYANID

Summenformel: CKNS

Molmasse: 97.18

Schmelzpunkt (°C): 175

therm. Zersetzung (°C): 500

Entsorgung: 14

WGK: 1 – schwach wassergefährdender Stoff

R-Sätze: 20/21/22-32

S-Sätze: 2-13

Gefahrenhinweise: Xn –

Gesundheitsschädlich

EG-Index-Nummer: 615-004-00-3

(CAS-)Registry: 7440-50-8

Name: **KUPFER**

Summenformel: Cu

Molmasse: 63.55

Siedepunkt (°C): 2595

Schmelzpunkt (°C): 1083

Entsorgung: 27

WGK: 0 – im allgemeinen nicht wassergefährdender Stoff

(CAS-)Registry: 144-62-7

Name: **OXALSAEURE**

Produkt: WASSERFREI

Summenformel: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dichte: 0.75

Schmelzpunkt (°C): 189

Entsorgung: 4

WGK: 1

R-Sätze: 21/22

S-Sätze: 2-24/25

Gefahrenhinweise: Xn –

Gesundheitsschädlich

EG-Index-Nummer: 607006008

(CAS-)Registry: 7647-01-0/37

Name: **SALZSAEURE 37 %**

Produkt: RAUCHEND

Synonyme: SALZSAEURE RAUCHEND

Summenformel: ClH

Molmasse: 36.46

Wichtige Stoffinformationen: 41

Dichte: 1.19

Siedepunkt (°C): 85

Schmelzpunkt (°C): -25

Entsorgung: 12

WGK: 1 – schwach wassergefährdender Stoff

R-Sätze: 34-37

MAK mg/m<sup>3</sup>: 7

MAK ml/m<sup>3</sup>: 5

S-Sätze: 2-26-45

Gefahrenhinweise: C – Ätzend

fruchtschädigender Stoff: C

GGVE: 8/5 b

UN-Nummer: 1789

EG-Index-Nummer: 017-002-01-X

(CAS-)Registry: 7440-22-4

Name: **SILBER**

Summenformel: Ag

Molmasse: 107.87

Wichtige Stoffinformationen: 64

Siedepunkt (°C): 2212

Schmelzpunkt (°C): 961

Entsorgung: 27

(CAS-)Registry: 1333-74-0

Name: **WASSERSTOFF**

Summenformel: H<sub>2</sub>

Molmasse: 2.02

Siedepunkt (°C): -253

Schmelzpunkt (°C): -259

WGK: 0

R-Sätze: 12

S-Sätze: 9-16-33

Gefahrenhinweise: F+ – Hochentzündlich

GGVE: 2/1b

UN-Nummer: 1049

EG-Index-Nummer: 001-001-00-9

(CAS-)Registry: 7722-84-1

Name: **WASSERSTOFFPEROXID 30 %**

Synonyme: PERHYDROL

WASSERSTOFFPEROXID PERDROGEN

Summenformel: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 34.01

Dichte: 1.12

Siedepunkt (°C): 107

Schmelzpunkt (°C): -26

Entsorgung: 22

WGK: 0 – im allgemeinen nicht

wassergefährdender Stoff

R-Sätze: 34

MAK mg/m<sup>3</sup>: 1.4

MAK ml/m<sup>3</sup>: 1

S-Sätze: 3-28.1-36/39

Gefahrenhinweise: C – Ätzend

GGVE: 8/62 b

UN-Nummer: 2014

EG-Index-Nummer: 008-003-00-9

**Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)**

R 1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich	S 4	Von Wohnplätzen fernhalten
R 2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich	S 5	Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller angeben)
R 3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich	S 6	Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller angeben)
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen	S 7	Behälter dicht geschlossen halten
R 5	Beim Erwärmen explosionsfähig	S 8	Behälter trocken halten
R 6	Mit und ohne Luft explosionsfähig	S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
R 7	Kann Brand verursachen	S12	Behälter nicht gasdicht verschließen
R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen	S13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fern halten
R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen	S14	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller angeben)
R10	Entzündlich	S15	Vor Hitze schützen
R11	Leichtentzündlich	S16	Von Zündquellen fernhalten – nicht Rauchen
R12	Hochentzündlich	S17	Von brennbaren Stoffen fernhalten
R13	Hochentzündliches Flüssiggas	S18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
R14	Reagiert heftig mit Wasser	S20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken
R15	Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase	S21	Bei der Arbeit nicht rauchen
R16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen	S22	Staub nicht einatmen
R17	Selbstentzündlich an der Luft	S23	Gas/ Rauch/ Dampf/ Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller angeben)
R18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/ leicht entzündlicher Dampf-Luft-Gemische möglich	S24	Berührung mit der Haut vermeiden
R19	Kann explosionsgefährliche Peroxide bilden	S25	Berührung mit den Augen vermeiden
R20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen	S26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
R21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut	S27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken	S28	Bei Berührung mit der Haut sofort abspülen mit viel ... (vom Hersteller angeben)
R23	Giftig beim Einatmen	S29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
R24	Giftig bei Berührung mit der Haut	S30	Niemals Wasser hinzugeießen
R25	Giftig beim Verschlucken	S33	Maßnahmen gegen elektrische Aufladung treffen
R26	Sehr giftig beim Einatmen	S34	Schlag und Reibung vermeiden
R27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut	S35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
R28	Sehr giftig beim Verschlucken		
R29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase	S36	Bei Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
R30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden	S37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen
R31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase	S38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
R32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase	S39	Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen
R33	Gefahr kumulativer Wirkungen	S40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (vom Hersteller angeben)
R34	Verursacht Verätzungen		
R35	Verursacht schwere Verätzungen	S41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen
R36	Reizt die Augen	S42	Bei Räuchern/ Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller angeben)
R37	Reizt die Atmungsorgane		
R38	Reizt die Haut		
R39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens	S43	Zum Löschen ... (vom Hersteller angeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: kein Wasser verwenden)
R40	Irreversibler Schaden möglich		
R41	Gefahr ernster Augenschäden		
R42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich	S44	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (Wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
R43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich		
R44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss	S45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
R45	Kann Krebs erzeugen		
R46	Kann vererbare Schäden verursachen	S46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
R47	Kann Mißbildungen verursachen		
R48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition	S47	Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller angeben)
R49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen		
R50	Sehr giftig für Wasserorganismen	S48	Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller angeben)
R51	Giftig für Wasserorganismen		
R52	Schädlich für Wasserorganismen	S49	Nur im Originalbehälter aufbewahren
R53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben	S50	Nicht mischen mit ... (vom Hersteller angeben)
R54	Giftig für Pflanzen	S51	Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden
R55	Giftig für Tiere	S52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume verwenden
R56	Giftig für Bodenorganismen	S53	Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
R57	Giftig für Bienen		
R58	Kann längerfristige Wirkungen auf die Umwelt haben	S54	Vor Ableitung in Kläranlagen Einwilligung der zuständigen Behörden einholen
R59	Gefährlich für die Ozonschicht		
R60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinflussen	S55	Vor Ableitung in die Kanalisation oder in Gewässer nach dem Stand der Technik behandeln
R61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen		
R62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen	S56	Nicht in die Kanalisation oder die Umwelt ableiten, an genehmigte Sondermüllsammelstelle abgeben
R63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen	S57	Durch geeigneten Einschluss Umweltverschmutzung vermeiden
R64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen	S58	Als gefährlichen Abfall entsorgen
		S59	Information zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Händler/ Lieferanten erfragen
<b>Sicherheitsratschläge (S-Sätze)</b>			
S 1	Unter Verschluss aufbewahren		
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen	S60	Dieser Stoff und/ oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 3	Kühl aufbewahren		

- S61 Freisetzung an die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen

#### Allgemeines

Der Wortlaut der R- und S-Sätze sowie die dazugehörigen Kombinationen, entsprechen dem Anhang I Nr. 3 (R-Sätze) und Nr. 4(S-Sätze) der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) vom 26. Oktober 1993.

## Entsorgung:

**1**

Entsorgungsrichtlinien: Organische halogenfreie Lösungsmittel:  
Sammelgefäß A.

Gefäß A: Organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe,  
die keine Halogene enthalten.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!  
Ziehen Sie die Rückgewinnung in Erwägung!

**4**

Entsorgungsrichtlinien: Wässrige Lösungen organischer Säuren  
werden vorsichtig mit Natriumhydrogencarbonat oder  
Natriumhydroxid neutralisiert (Sammelgefäß D). Aromatische  
Carbonsäuren werden mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und  
abgesaugt.

Niederschlag: Sammelgefäß C: wässrige Lösung; Sammelgefäß D.  
Gefäß C: Feste organische Laborchemikalien-Rückstände, sicher  
verpackt in Kunststoffbeutel oder -flaschen oder in Originalgebinden  
des Herstellers.

Gefäß D: Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6–8  
einzustellen. Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen  
Entsorgungsregelungen!

**9**

Entsorgungsrichtlinien: Carcinogene und als "sehr giftig" bzw. "giftig"  
gekennzeichnete brennbare Verbindungen: Sammelgefäß F.

Gefäß F: Giftige brennbare Verbindungen in dicht geschlossenen  
bruchsicheren Gebinden mit deutlich sichtbarer Angabe der  
Inhaltsstoffe.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!  
Ziehen Sie die Rückgewinnung in Erwägung!

**12**

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Säuren werden gegebenenfalls  
zunächst verdünnt, indem man sie vorsichtig (Handschuhe, Abzug!) in  
Wasser einrührt. Anschließend wird mit Natronlauge neutralisiert.

Sammelgefäß D.

Gefäß D: Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6–8  
einzustellen.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

**13**

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Basen werden  
erforderlichenfalls verdünnt, indem man sie vorsichtig (Handschuhe,  
Abzug!) in Wasser einrührt. Man neutralisiert mit Schwefelsäure;  
Sammelgefäß D.

Gefäß D: Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6–8  
einzustellen.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

**14**

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Salze: Sammelgefäß I.

Lösungen dieser Salze: Sammelgefäß E.

Gefäß E: Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze  
und ihre Lösungen in fest verschlossener bruchsischerer Verpackung  
mit deutlich sichtbarer und haltbarer Kennzeichnung.

Gefäß I: Anorganische Feststoffe.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

**22**

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Peroxide und Oxidationsmittel  
sowie Brom und Jod werden mit Natriumthiosulfat-Lösung zu  
gefahrlosen Folgeprodukten reduziert (Sammelgefäß D).

Gefäß D: Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6–8  
einzustellen.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

**27**

Entsorgungsrichtlinien: Rückstände, die wertvolle Metalle enthalten,  
sollten der Wiederverwertung zugeführt werden (Sammelgefäß H).

Gefäß H: Regenerierbare Metallsalz-Rückstände; jedes Metall sollte  
separat gesammelt werden.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

## Gefahrensymbole



C

Ätzend



F(+)

(Hoch-) entzündlich



E

Explosiv



O

Brandfördernd



T(+)

(sehr) giftig



X

<sub>i</sub> Reizend; <sub>n</sub> Gesundheitsschädlich



N

Umweltgefährlich

## Danke

Besonders danken möchte ich meiner Familie: meiner Frau für ihre Geduld und Anteilnahme und meinen Kindern dafür, daß sie oft auf mich verzichten mußten. Meinen Eltern für ihr Interesse an der Arbeit und die vielfältige Unterstützung. Heike und Wolfgang Mühlbauer für ihre "patenschaftliche" Unterstützung der Kinder.

Elmar Kühl danke ich für die freundschaftliche und sehr fruchtbare Zusammenarbeit, zahlreiche Diskussionen und sein großartiges Gedächtnis.

Timm Lankau gilt mein Dank für die vielen Diskussionen, in denen neue Aspekte aufgeworfen wurden und die gemeinsamen Anstrengungen in der Computerpflege.

Prof. Dr. K. Nagorny danke ich für die Möglichkeit, dieses Thema frei bearbeiten zu können. Seine Großzügigkeit hat mir vieles erleichtert und ermöglicht.

Für die Vorsorge, nicht betriebsblind zu werden, danke ich den Praktikanten, die durch ihr Engagement und ihre Unbefangenheit viel zu dieser Arbeit beitrugen:

D. Arrowsmith, S. Bartos, C. Berlin, K. Birkenbeil, B. Bockisch, U. Borchert, C. Dohrn, L. Duong, D. Duttke, I. Gurke, H. Hachmann-Thiessen, I. Heldt, B. Heuer, S. Hirzberger, M. Hoff, D. Klier, R. Köhn, C. v.Lossow, J. Münster, O. Petermann, I. Richter, S. Rost, M. Schäfer, K. Wiemann.

Den Mitarbeitern aus der feinmechanischen Werkstatt, insbesondere J. Brunken, L. Ruth, S. Uselis und M. Voigt, danke ich für die zuverlässige Bereitstellung von fl. Helium, den kleinen aber in großer Anzahl auftretenden Reperaturen und der Herstellung vieler Teile.

R. Eckhardt und G. Wittorf danke ich für die Beseitigung "elektronischer Probleme".

Dr. K.-H. Klaska und Herrn J. Ludwig danke ich für die Anfertigung der Röntgendiffraktogramme. Für ihre Einführung in die Röntgendiffraktometrie danke ich A. Kornowski und K. Riwozki.

Für die Aufnahmen am Atomkraftmikroskop danke ich Dipl. Phys. C. Hinrichs und Dipl. Phys. C. Pels.

T. Krugmann danke ich für die ICP-OES-Messungen.

Für ihre stete Hilfsbereitschaft danke ich Frau D. Lührs und Frau R. Pakula.

M. Karus sei hier für seine Hilfe bei der Ergründung von magnetischen Eigenschaften gedankt.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mir eine Vernachlässigung sozialer Kontakte nicht übelnahmen.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Bisher habe ich noch keine Promotionsversuche unternommen.

Hamburg den 07.03.2001

Karsten Kömpe

# Lebenslauf

Karsten Kömpe

Geboren am 30.10.1964 in Pomona (Kalifornien; USA)

Seit dem 04.10.1994 mit Sybille Kömpe (geb. Herfter) verheiratet

Zwei Kinder, beide am 22.06.1996 geboren

Aug. 1970 Einschulung in die Gorch–Fock–Schule (Hamburg)

Aug. 1974 Umschulung in das Gymnasium Willhöden (Hamburg)

Jun. 1983 Erreichen des Abiturs

Aug. 1983 bis Mai 1984 Tätigkeit als Pflegehelfer im Wohn– und Pflegeheim Tabea

Jun. 1984 bis Jan. 1986 Zivildienst im Allgemeinen Krankenhaus Altona

Sommersemester 1986 Fachhochschule Hamburg; Studiengang Fahrzeugbau

Wintersemester 1986 Universität Hamburg; Studiengang Chemie

Sommersemester 1990 Vordiplomprüfung Chemie

Wintersemester 1994 Diplomhauptprüfung Chemie

Aug. 1995 Abgabe der Diplomarbeit: „Mößbauerspektroskopische Untersuchungen zur Frage der Diffusionskinetik von elektrolytisch aufgetragenem Eisen auf eine Kupfermatrix“

Wintersemester 1995 Beginn einer Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg: „Strukturelle Eigenschaften von Eisen auf und in Kupfer, Silber und Gold“

Nov. 1991 bis Jul. 1993 Tätigkeit an der TU–Hamburg–Harburg im Arbeitsbereich Bauphysik, Werkstoffe im Bauwesen (Forschungsprojekt: „Schutz vor Schadstoffemissionen durch Oberflächenversiegelung“)

Apr. 1997 bis Mär. 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg