

**Hochtemperatur-Mößbauerspektroskopie
am metallischen Eisen und einer Eisen-Molybdän-Legierung
bis 1500°C**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Thorsten Pickardt
aus Hamburg

Hamburg 2003

Gutachter:
Mitgutachter:

Prof. Dr. K. Nagorny
Prof. Dr. K. Dräger

Datum der letzten mündlichen Prüfung:

15. September 2003

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 1996 bis April 2003 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. K. Nagorny angefertigt.

1.	Einleitung	1
2.	Theoretischer Teil	2
2.1.	Mößbauer-Spektroskopie	2
2.1.1.	Resonanzabsorption von γ -Strahlung	3
2.1.2.	Der Mößbauer-Effekt	6
2.1.3.	Debye-Waller-Faktor	8
2.1.4.	Mößbauer-Spektroskopie	11
2.1.5.	Halbwertsbreite	13
2.1.6.	Hyperfeinwechselwirkungen	14
2.1.6.1.	Isomerieverschiebung	15
2.1.6.2.	Elektrische Quadrupolaufspaltung	16
2.1.6.3.	Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung	19
2.1.7.	Dopplerverschiebung zweiter Ordnung	21
2.2.	Magnetismus	25
2.2.1.	Diamagnetismus	26
2.2.2.	Paramagnetismus	28
2.2.3.	Ferromagnetismus	30
3.	Apparativer Teil	34
3.1.	Mößbauer-Spektrometer	34
3.2.	Ofen	36
3.2.1.	Allgemeines	36
3.2.2.	Temperaturregelung	40
3.2.3.	Vakuumsystem	42
3.2.4.	Massenspektrometrische Vakuumkontrolle	43
3.2.5.	Hochtemperaturmeßzelle	45
3.2.6.	Ofenfenster	51
3.2.7.	Probenhalter	52
4.	Experimenteller Teil	54
4.1.	Probenherstellung	54
4.2.	Ausführung der Messungen	56

5.	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1.	Messung am ^{57}Fe im metallischen Eisen	57
5.1.1.	Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung	58
5.1.2.	Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite	65
5.1.3.	Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfelds	68
5.2.	Messung am ^{57}Fe im Eisen-Molybdän-System	74
5.2.1.	Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung	74
6.	Zusammenfassung	77
7.	Summary	79
8.	Anhang	80
8.1.	Mößbauer-Spektren	80
8.1.1.	Messungen zur Curie-Punktbestimmung von metallischem Eisen	80
8.1.2.	Messungen zur Bestimmung des α - γ -Übergangs von metallischem Eisen	83
8.1.3.	Messungen am ^{57}Fe im Eisen-Molybdän-System	87
8.2.	Schaltpläne	89
8.3.	Bildansicht	99
8.4.	Verwendete Substanzen und Entsorgung	100
8.4.1.	Verwendete Substanzen	100
8.4.2.	Gefahrstoffhinweise	102
8.4.3.	Hinweise auf besondere Gefahren und Sicherheitsratschläge	103
8.4.4.	Entsorgungsrichtlinien	104
9.	Literaturverzeichnis	105

1. Einleitung

Die MÖBBAUER-Spektroskopie stellt eine gute Methode für die Phasenanalytik in Festkörpern dar, da sie auf geringste Änderungen im atomaren Bereich empfindlich reagiert. Dabei zeigt das ^{57}Fe auch bei hohen Temperaturen innerhalb des Festkörperzustandes von metallischem Eisen einen DEBYE-WALLER-Faktor, der den Effekt der rückstoßfreien γ -Kernresonanz oberhalb von 1000°C als meßbar erscheinen läßt. Über Hochtemperaturuntersuchungen mit Hilfe der MÖBBAUER-Spektroskopie am ^{57}Fe in metallischem Eisen wurde in der Vergangenheit bereits von verschiedenen Autoren berichtet. KOBEISSI und HOHENEMSER ^[1] führten Messungen bis 824°C aus und PRESTON et al. ^[2] berichteten von Messungen bis 1027°C . KOVATS und WALKER ^[3] untersuchten das metallische Eisen schließlich bis zu einer Temperatur von 1413°C . Dabei ist die Temperaturabhängigkeit einiger Größen, wie die Isomerieverschiebung, die Halbwertsbreite und die Hyperfeinfeldaufspaltung, die beim MÖBBAUER-Effekt in den erhaltenen Spektren beobachtet werden können, von Interesse. Aus den Abhängigkeiten können u. a. die DEBYE-Temperatur, die ferromagnetische CURIE-Temperatur und der zugehörige kritische Exponent bestimmt werden. Ebenso werden die Übergänge bei Phasenumwandlungen von Festkörpern beobachtet.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der erwähnten Größen wurde in Literaturangaben über verschiedene Öfen ^{[3][4][5][6]} berichtet, die neben der kontrollierbaren Temperatur zusätzlich noch andere für die MÖBBAUER-Spektroskopie nützliche Eigenschaften, wie drehbare Probenhalter ^[7], die Möglichkeit ein externes Magnetfeld anzulegen ^[8], eine Temperaturstabilität von 0.1°C ermöglichen ^[9] und einen erweiterten Meßbereich ^[10] von -188°C bis 597°C aufweisen.

Es sollte gezeigt werden, daß Untersuchungen mit Hilfe der MÖBBAUER-Spektroskopie auch oberhalb von 1400°C noch möglich sind. Dazu müssen eine Reihe von Schwierigkeiten überwunden werden. So nimmt der DEBYE-WALLER-Faktor mit steigender Temperatur exponentiell ab. Da er für metallisches Eisen bei 1500°C im Verhältnis zum Wert nahe dem absoluten Nullpunkt unter 20% beträgt, muß der Absorptionsquerschnitt für die verwendete γ -Strahlung der Materialien, die sich im Strahlengang befinden, möglichst klein sein um die Meßdauer gering zu halten (vgl. Kap. 3.2.6). Da bei sehr hohen Temperaturen die Öfen unter Vakuum betrieben werden, sind Maßnahmen erforderlich, welche die Sublimation der Proben verhindern (vgl. Kap. 3.2.5). Um Phasenübergänge hinreichend genau zu erfassen, müssen genaue Temperaturregelungen verwendet werden (vgl. Kap. 3.2.2).

2. Theoretischer Teil

2.1. Mößbauer-Spektroskopie

MÖßBAUER entdeckte 1957 im Rahmen seiner Dissertation ^{[11][12]} den nach ihm benannten physikalischen Effekt. Im Jahr 1961 wurde er schließlich für die Entdeckung und Deutung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Theoretisch wurde der Effekt der γ -Kernresonanz schon 1927 von KUHN ^[13] vorhergesagt und durch MOON ^[14] 1951 bestätigt. Resonanzphänomene von elektromagnetischer Strahlung waren schon bei Vorgängen in der Atomhülle bekannt. WOOD ^[15] gelang der Nachweis der optischen Resonanz bereits 1904. Bei der γ -Kernresonanz findet jedoch, wie die Bezeichnung schon andeutet, das Resonanzereignis im Kern statt. Dabei haben jedoch aufgrund der sehr viel höheren Anregungsenergien Rückstoßeffekte eine große Bedeutung. MOON ^[16] verwendete eine Ultrazentrifuge, um den Energieverlust der γ -Quanten durch Rückstoßeffekte mit Dopplerenergie zu kompensieren. MALMFORS ^[17] gelang es 1953, die durch den Rückstoß verschobenen scharfen Absorptions- und Emissionslinien thermisch so zu verbreitern, daß diese energetisch überlappen konnten. MÖßBAUER selbst untersuchte die Temperaturabhängigkeit der γ -Resonanzfluoreszenz am 129 keV Übergang des ¹⁹¹Ir. Er erkannte, daß die Absorptionsquerschnitte für γ -Quanten bei Kühlung von Quelle und Absorber ansteigen und erklärte dies mit dem Auftreten von rückstoßfreier γ -Kernresonanz ohne Phononenanregung im Festkörper.

Anwendung fand der Effekt zuerst im kernphysikalischen Bereich. Mit ihm konnte beispielsweise die Größe der Kern-ZEEMANN-Aufspaltung bestimmt werden. Weitere Bedeutung erfuhr der Effekt durch die Tatsache, daß die rückstoßfrei emittierten γ -Quanten die in der Physik schärfsten Energielinien mit einer Halbwertsbreite im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} eV liefern.

Die Abhängigkeit der γ -Absorption von der chemischen Umgebung des resonanten Atoms machen aus der MÖßBAUER-Spektroskopie eine hilfreiche Methode für den Chemiker. So können mit ihm Oxidationszustände, Bindungsverhältnisse, Molekülsymmetrien, magnetische und dynamische Eigenschaften von Festkörpern untersucht werden. Von fünfundvierzig bekannten MÖßBAUER-Kernen ^{[18][19]} haben aufgrund der guten Handhabbarkeit Eisen und Zinn die mit Abstand größte Bedeutung.

Weitergehende Einführungen findet man in den Monographien von BARB ^[20], FRAUENFELDER ^[21], GOLDANSKII ^[22], GONSER ^[23], GREENWOOD ^[24], GÜTLICH ^[25], LONG ^[26], VERTES ^[27], WEGENER ^[28] und in den Übersichtsartikeln von MÖßBAUER ^{[11][12]}.

2.1.1. Resonanzabsorption von γ -Strahlung

Unter Abgabe eines γ -Quants kann ein Atomkern von seinem angeregten Zustand mit der Energie E_A und der Kernspinquantenzahl I_A den Grundzustand E_G , I_G , wie in Abb. 2-1 für den Kern K_1 (Quelle) dargestellt, erreichen.

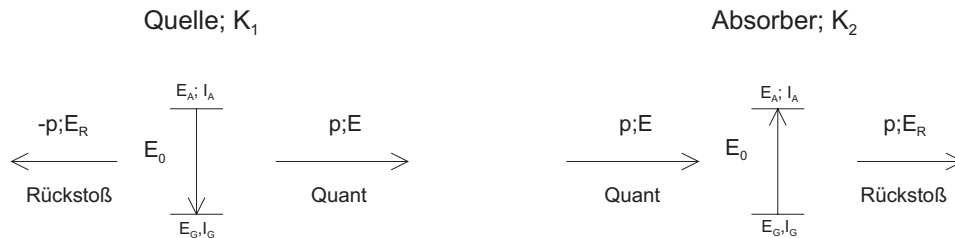


Abb. 2-1 Emission und Absorption von γ -Quanten

Der angeregte Zustand weist eine mittlere Lebensdauer τ auf. Für die Zeitabhängigkeit der Intensität I der Strahlung gilt:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{(-t/\tau)} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Für die Energieabhängigkeit der Intensität um E_0 , mit $E_0 = E_A - E_G$ gilt in guter Näherung:

$$I(E) = I(E_0) \cdot \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Dabei ist Γ die Halbwertsbreite (auch HEISENBERG-Breite) der emittierten Linie. Das Frequenzspektrum stellt eine Lorentzverteilung um E_0 dar, bei der die Halbwertsbreite Γ mit der Lebensdauer des angeregten Zustands nach WEISSKOPF und WIGNER^[29] wie folgt verknüpft ist:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Ein identischer Atomkern kann nun das emittierte γ -Quant absorbieren. Diesen Vorgang nennt man Resonanzabsorption. Siehe auch Abb. 2-1. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(E)$ dafür ist energieabhängig und berechnet sich aus dem maximalen Wirkungsquerschnitt σ_0 und der energieabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte der Absorption $W(E)$ nach:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \cdot W(E) \quad \text{Gl. 2-4}$$

mit dem maximalen Resonanzquerschnitt σ_0 :

$$\sigma_0 = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{2I_A+1}{2I_G+1} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad \text{Gl. 2-5}$$

Dabei ist α der Konversionskoeffizient. I_A, I_G sind die Kernspins des angeregten Zustands und des Grundzustands und λ die Wellenlänge der emittierten γ -Strahlung.

$W(E)$ berechnet sich aus:

$$W(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Der Maximalwert für $W(E)$ ist gleich: $W(E = E_0) = 1$ und der integrale Absorptionsquerschnitt ist gegeben durch:

$$\int \sigma(E) d(E) = \sigma_0 \int W(E) d(E) = \sigma_0 \frac{\pi \Gamma}{2} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Dabei muß berücksichtigt werden, daß der das γ -Quant emittierende Kern einen Rückstoß erleidet. Die Energie des emittierten γ -Quants ist damit um $\Delta E = E_0 - E_R$ verschoben. Das gilt ebenso für den absorbierenden Kern, so daß um Resonanz zu erzeugen das emittierte γ -Quant eine Energie von $E = E_0 + 2E_R$ aufweisen müßte.

Man betrachtet zunächst die Emission eines γ -Quants mit der Energie E_γ durch einen Kern mit der Masse m und macht folgende Annahme: Der Kern sei vor der Emission ruhend und damit Geschwindigkeit v und Impuls p gleich null ($v = 0, p = 0$). Nach der Emission beträgt der Impuls:

$$p_K = -p_\gamma = \frac{-E_\gamma}{c} \quad \text{Gl. 2-8}$$

mit den Impulsen des Kernes p_K und des γ -Quants p_γ und der Energie des γ -Quants E_γ . Aufgrund der Energieerhaltung gilt:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad \text{Gl. 2-9}$$

mit $E_0 = E_A - E_G$ und der Rückstoßenergie E_R .

Da E_R klein gegen E_0 ist und damit $E_\gamma \approx E_0$, kann man schreiben:

$$E_R = \frac{p_k^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Weiter muß berücksichtigt werden, daß der absorbierende Kern ebenso einen Rückstoß der Größe E_R erfährt. Resonanzabsorption ist aber nur möglich, wenn die energieabhängigen Intensitätsverteilungen der Emission und Absorption von γ -Quanten sich energetisch überlappen. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit einer resonanten Absorption η abhängig von der Energie E ist. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe des Überlappungsintegrals von Absorptions- und Emissionslinie beschrieben werden:

$$\eta(E) = \int_0^\infty \frac{I(E)}{I(0)} \left[1 - e^{(-\sigma(E)n_a)} \right] dE \quad \text{Gl. 2-11}$$

mit n_a = Zahl der resonanzfähigen Atome pro Flächeneinheit.

Bei den vorausgegangenen Betrachtungen wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit und damit der Impuls der betrachteten Kerne gleich null waren. Im realen Fall z. B. in einem Gas, aber auch in Flüssigkeiten und Festkörpern, muß die Geschwindigkeit mit der sich die Atomkerne bewegen berücksichtigt werden. In einem Gas befinden sich die Atome in ständiger Bewegung. Wenn sich der Atomkern zum Zeitpunkt der Emission eines γ -Quants mit der Geschwindigkeit v in Richtung der Emission bewegt, erfährt das γ -Quant die Dopplerenergie E_D , welche noch zur Energie des γ -Quants addiert werden muß:

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad \text{Gl. 2-12}$$

E_D ist gegeben durch:

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad \text{Gl. 2-13}$$

Im allgemeinen, wenn abweichend vom bisherigen, die Impulse $\vec{p}_K$ für den Atomkern, und $\vec{p}_\gamma$ für das emittierte γ -Quant nicht mehr parallel sind, dann gilt mit $\alpha = \angle(\vec{p}_K, \vec{p}_\gamma)$ und

$$v_{K,\alpha} = v_K \cdot \cos \alpha :$$

$$E_D = \frac{v_{K,\alpha}}{c} \cdot E_\gamma \quad \text{bzw.} \quad E_D = \frac{\vec{p}_K \cdot \vec{p}_\gamma}{m} = \vec{v}_K \cdot \vec{p}_\gamma \quad \text{Gl. 2-14}$$

mit $\vec{v}_K$ dem Geschwindigkeitsvektor des Atomkerns.

$|\vec{v}_K|$ unterliegt einer Geschwindigkeitsverteilung, die bei Gasen durch die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung beschrieben werden kann. Die resultierende mittlere Dopplerverbrei-

terung $\bar{E}_D$ ergibt sich unter Berücksichtigung des Gleichverteilungssatzes. Für die kinetische Energie E_{kin} eines Atoms in einem einatomigen idealen Gas findet man:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad \text{Gl. 2-15}$$

Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung liefert für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat:

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} \quad \text{Gl. 2-16}$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$\bar{E}_D = E_\gamma \sqrt{\frac{2\bar{E}_{kin}}{mc^2}} = E_\gamma \sqrt{\frac{3k_B T}{mc^2}} \quad \text{Gl. 2-17}$$

mit E_{kin} der kinetischen Energie des Atoms, k_B der BOLTZMANN-Konstanten und T der Temperatur.

Aus der Dopplerenergie ergibt sich zur natürlichen Halbwertsbreite Γ_{nat} die zusätzliche Halbwertsbreite Γ_D . Dabei ist Γ_D viel größer als Γ_{nat} . Dies führt zu einer wesentlichen Verbreiterung von Emissions- und Absorptionslinie. Dadurch wird bei optischen Übergängen die Resonanzwahrscheinlichkeit η um zwei Zehnerpotenzen erniedrigt und bei γ -Übergängen jedoch um sechs Zehnerpotenzen erhöht, welche aber immer noch sehr klein bleibt ^{[20] [22] [30]}.

2.1.2. Der Mößbauer-Effekt

Die Fähigkeit der Atomkerne γ -Strahlung resonant und rückstoßfrei zu absorbieren, bildet die Grundlage der MÖßBAUER-Spektroskopie. Dieser Vorgang wird rückstoßfreie γ -Kern-Resonanz oder MÖßBAUER-Effekt genannt. Aus dem Bereich der Atomhülle ist das Phänomen der resonanten Absorption elektromagnetischer Strahlung hinreichend bekannt. Ein Vergleich der Vorgänge bei Atomkern und Atomhülle zeigt Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf. Für den Übergang in der Atomhülle dient als Beispiel die Anregung der gelben Natriumlinie bei 589 nm Wellenlänge und für den Atomkern die Übergänge des ^{57}Fe und des ^{119}Sn . Die Wellenlänge der gelben Natriumlinie entspricht einer Energie von 2.11 eV. Beim Übergang des ^{57}Fe weisen die Photonen eine Energie von 14.41 keV auf. Die Energie ist damit um vier Größenordnungen höher als beim Übergang in der Elektronenhülle des Natriums. Aus Tab. 2-1 können die Werte für Halbwertsbreite und Rückstoßenergie entnommen werden.

Tab. 2-1 Halbwertsbreite und Rückstoßenergie

Element/Isotop	Energie E [eV]	Halbwertsbreite Γ [eV]	Rückstoßenergie E_R [eV]
Na	2.11	$4.4 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
^{119}Sn	$27.9 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
^{57}Fe	$14.4 \cdot 10^3$	$4.67 \cdot 10^{-9}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$

Bei derart hohen Energien können Rückstoßeffekte, die sowohl beim Emittenten als auch beim Absorber auftreten, nicht vernachlässigt werden, da die aus den Energien resultierenden hohen Rückstoßimpulse den Resonanzprozess unwahrscheinlich werden lassen. Dabei werden Emissions- und Absorptionslinie energetisch soweit verschoben, daß aufgrund der sehr geringen Überlappung der Linien keine meßbare Resonanz auftritt.

Die Kompensation des Rückstoßeffektes wurde auf verschiedenen Wegen beschritten ^{[31][32]}. MALMFORS gelang die thermische Verbreiterung der Linien, so daß diese eine größere Überlappungswahrscheinlichkeit aufwiesen und es zu einer meßbaren Resonanz kam. Andere Methoden beruhten auf der Überlegung dem emittierenden Atomkern kinetische Energie in Form von Dopplerenergie zuzuführen. Dazu mußte der Kern durch geeignete Verfahren beschleunigt werden. MOON realisierte diesen Gedanken durch Beschleunigen der γ -Quelle in einer Ultrazentrifuge. Eine weitere Überlegung ging davon aus, der γ -Emission einen Zerfallsprozeß oder einen Partikeleinfang vorausgehen zu lassen, deren Rückstoßenergie die beim Emissions- und Absorptionsprozeß des γ -Quants auftretenden Rückstoßenergien kompensieren sollte. MÖBBAUER führte seine Untersuchungen an einem natürlichen ^{191}Ir -Kristall durch. Als Quelle benutzte er die γ -Strahlung des ^{191}Os . Sowohl Quelle als auch Absorber lagen als Festkörper vor. Den Ergebnissen vom MALMFORS folgend versuchte MÖBBAUER durch Kühlung von γ -Quelle und Absorber und damit durch die Verschmälerung von Emissions- und Absorptionslinie die beobachtete Resonanz zu zerstören. Seine Untersuchungen führten jedoch zu einem gegenteiligen Ergebnis. Er deutete dieses richtig unter Berücksichtigung der Arbeit von LAMB ^[33] über Resonanzabsorptionsprozesse thermischer Neutronen als Auftreten einer rückstoßfreien γ -Kernresonanz in Verbindung mit einem Null-Phononen-Übergang.

Die Erklärung des MÖBBAUER-Effektes ist nur quantenmechanisch möglich ^[34]. Es ist aber möglich, ein klassisch physikalisches Bild zu entwerfen und dort, wo es nötig ist, quantenmechanische Elemente einzufügen.

Zu Beginn der Überlegung steht die Annahme, daß mit abnehmender Bewegungsfreiheit der Kerne, die Dopplerverbreiterung der Linien teilweise oder sogar ganz verschwindet.

Im Festkörper schwingen die Kerne um ihre Gleichgewichtslage. Ihre Auslenkung ist bei niedrigen Temperaturen sehr klein ($\approx 10^{-10} m$) und damit im Bereich der Wellenlänge λ der emittierten γ -Strahlung, so daß die Dopplerverbreiterung gering ausfallen sollte. Wenn jedoch der Rückstoß nicht vermieden werden kann, bleibt die Resonanzwahrscheinlichkeit gering.

Der Rückstoßimpuls kann von einem im Kristallgitter gebundenen Kern nicht aufgenommen werden, da er den Kristallverbund aufgrund der hohen Bindungsenergie (E_R ist beim Übergang des ^{57}Fe deutlich geringer als die Bindungsenergien im Kristall) nicht verlassen kann. Auch die Gitterschwingung selbst kann keinen Impuls aufnehmen. Nur der Kristall als Ganzes kann daher den Rückstoßimpuls aufnehmen und in Translation umsetzen. Aufgrund der hohen Kristallmasse ist damit nur ein geringer Energietransfer verbunden. Die Rückstoßenergie wird nun als Innere Energie in Form von Kristallschwingungen aufgenommen. Dabei werden Phononen absorbiert oder emittiert. Diese Entkopplung von Impuls- und Energietransfer ist wichtig für das Zustandekommen des MÖBBAUER-Effektes.

Unter Voraussetzung eines Null-Phononen-Übergangs tritt bei einem Emissions- oder Absorptionsvorgang die eigentliche sehr scharfe MÖBBAUER-Linie ($E_0 = \Delta E$) auf, da vom γ -Quant nur die sehr geringe Translationsenergie des Kristalls geliefert werden muß, die aufgrund der hohen Kristallmasse um mehrere Größenordnungen geringer ist als die Halbwertsbreite Γ der γ -Linie. Bei allen anderen Vorgängen mit Phononenabsorption oder Phononenemission erhält man eine γ -Linie mit sehr breiter Energieverteilung, da die Abstände der Gitterfrequenzen gering (Quasikontinuum) sind. Letztlich sieht man die alles überragende unverschobene und scharfe MÖBBAUER-Linie über einem breiten Untergrundspektrum.

2.1.3. Debye-Waller-Faktor

Die Wahrscheinlichkeit, mit der Null-Phononen-Übergänge auftreten können, wird durch den DEBYE-WALLER-Faktor (DWF) oder auch MÖBBAUER-LAMB-Faktor angegeben. Die Herleitung eines quantitativen Ausdrucks erfolgt zum besseren Verständnis mit Hilfe des EINSTEIN-Modells zur Beschreibung der Inneren Energie von Festkörpern. Im EINSTEIN-Modell werden die thermischen Eigenschaften eines Gitters durch Schwingungen der einzelnen Atome um ihre Gleichgewichtslage charakterisiert. Unter der Annahme, daß das Schwingungsverhalten des Festkörpers durch harmonische Oszillatoren, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, dargestellt werden kann, ist die mittlere kinetische Energie $\overline{E_{kin}}$ pro Freiheitsgrad gleich derjenigen für ein ideales Gas, welches ebenso für die mittlere potentielle Energie $\overline{E_{pot}}$ gilt.

Daher ergibt sich für die Gesamtenergie E :

$$E = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{m \overline{v^2}}{2} + \frac{m \omega_E^2 \langle x^2 \rangle}{2} = m \overline{v^2} = m \omega_E^2 \langle x^2 \rangle \quad \text{Gl. 2-18}$$

mit $v_E = \omega_E / 2\pi$ der EINSTEIN-Frequenz und $\langle x^2 \rangle$ der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome in x-Richtung.

Nach PLANCK sind die Energiezustände der Oszillatoren diskreter Natur. Für ihre Energie gilt: $E = \hbar \omega_E$. Daraus ergibt sich aus der Quantentheorie für die Schwingungsenergie des Festkörpers:

$$E = \hbar \omega_E \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl. 2-19}$$

mit n der Schwingungsquantenzahl und $n \in N_0^+$.

Man erhält durch Einsetzen:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega_E} \quad \text{Gl. 2-20}$$

Wenn die Rückstoßenergie des emittierenden Atomkerns sehr viel größer ist als $E = \hbar \omega_E$, erfolgt eine Verschiebung seines Gitterplatzes im Kristall, oder es erfolgt die Besetzung der höheren Schwingungsniveaus durch thermische Anregung. Wenn aber die Rückstoßenergien im Bereich von 5-150 keV liegen, sind sie damit von der Größenordnung der Phononenenergie $\hbar \omega_E$. Ist die Rückstoßenergie sogar kleiner als $\hbar \omega_E$ erfolgen auch Null-Phononen-Übergänge. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit f mit der diese Prozesse ablaufen von Interesse. Man kann für E_R schreiben:

$$E_R = E_{kin} + E_{vib} \quad \text{Gl. 2-21}$$

Dabei wird E_{kin} an den Kristall als Ganzes abgegeben und E_{vib} in Gitterschwingungen umgesetzt. Da E_{kin} aufgrund der hohen Kristallmasse ($E_{kin} \ll E_{vib}$) gering ist, folgt $E_R \approx E_{vib}$. Nimmt man an, daß Multiphononenübergänge ausbleiben, kann man für E_R schreiben:

$$E_R = (1 - f) \hbar \omega_E \quad \text{Gl. 2-22}$$

mit f dem Anteil der Null-Phononen-Übergänge. Durch Umformen nach f erhält man:

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar \omega_E} \quad \text{Gl. 2-23}$$

Eine allgemeinere Formulierung für f lautet:

$$f = e^{(-E_R / \hbar \omega_E)} \quad \text{Gl. 2-24}$$

Mit dem mittleren Auslenungsquadrat des MÖBAUER-Atoms aus seiner Ruhelage $\langle x^2 \rangle$ und der Wellenzahl k ($k = E_\gamma \sqrt{\hbar} \cdot c$) des γ -Quants läßt sich f auch durch folgende Gleichung beschreiben:

$$f = e^{(-k^2 \langle x^2 \rangle)} \quad \text{Gl. 2-25}$$

Das DEBYE-Model setzt nun ein kontinuierliches Phononenspektrum mit einer Verteilung der Frequenzen $w(\omega) \approx \omega^2$ und der größtmöglichen Frequenz ω_D (ω_D ist die DEBYESCHE Abbruchfrequenz) voraus. Mit ihr wird die DEBYE-Temperatur θ_D definiert:

$$\hbar \omega_D = k_B \theta_D \quad \text{Gl. 2-26}$$

Da bei geringen Temperaturen die Oszillatordichte aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Verteilung von ω geringer ist, wird die Anregung von Gitterschwingungen mit abnehmender Temperatur immer unwahrscheinlicher und damit der Anteil der Null-Phononen-Übergänge größer.

Bei höheren Temperaturen ($k_B T > E_R$) oder wenn $E_R > \hbar \omega_D = k_B \theta_D$, kann der MÖßBAUER-Effekt aber auch verschwinden. Aus dem DEBYE-Model ergibt sich für f :

$$f = \exp \left(-\frac{6E_R}{k_B \theta_D} \cdot \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right) \quad \text{Gl. 2-27}$$

Für $T \ll \theta_D$ gilt:

$$f = \exp \left(-\frac{3E_R}{2k_B \theta_D} \right) \quad \text{Gl. 2-28}$$

Dabei ist f unabhängig von T .

Für $T \gg \theta_D$ gilt:

$$f = \exp \left(\frac{-6E_R T}{k_B \theta_D^2} \right) \quad \text{Gl. 2-29}$$

Für einen großen DEBYE-WALLER-Faktor muß also eine niedrige Rückstoßenergie E_R , resultierend aus einem energiearmen γ -Übergang, wirken. Weiter darf die Meßtemperatur nicht zu hoch sein, und die DEBYE-Temperatur sollte möglichst groß sein, da eine hohe DEBYE-

Temperatur auch für hohe Gitterbindungskräfte und damit für ein kleines Auslenkungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ steht.

2.1.4. Mößbauer-Spektroskopie

Auch bei unverschobenen MÖßBAUER-Linien kann durch Zuführen von DOPPLER-Energie die Resonanz hergestellt oder zerstört werden. Dabei sind im Gegensatz zu den mit einem Rückstoß behafteten Prozessen weitaus geringere Energien notwendig. Die verwendeten Relativgeschwindigkeiten zwischen Quelle und Absorber betragen unter 10^{-2} m/s und liegen damit fünf bis sechs Zehnerpotenzen geringer als bei rückstoßbehafteten Prozessen. Werden die Intensitäten der Strahlung hinter dem Absorber als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber aufgetragen, so erhält man ein MÖßBAUER-Spektrum.

Um die 14.41 keV Linie des ^{57}Fe zu erhalten, wird das Zyklotronpräparat ^{57}Co verwendet. Das ^{57}Co wird elektrolytisch auf den entsprechenden Metallfolien (der Matrix) abgeschieden. Anschließend werden die Folien bei bis zu 1000°C unter Sauerstoffausschluß geglüht, so daß das ^{57}Co in die Matrix eindiffundiert.

^{57}Co wandelt sich durch den Einfang eines Elektrons aus der K-Schale (K-Einfang) mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen in ^{57}Fe um. In Abb. 2-2 wird der Zerfall veranschaulicht. ^{57}Co zerfällt dabei zu 99.8% zu ^{57}Fe mit einem Kernspin von $-5/2$. 9% gehen anschließend unter Aussendung eines γ -Quants von 136.48 keV in den Grundzustand über. 91% gehen in den ersten angeregten Zustand mit einem Kernspin von $-3/2$ und einer Energie von 14.41 keV über. Dieser Zustand weist eine Lebensdauer von 97.8 ns auf.

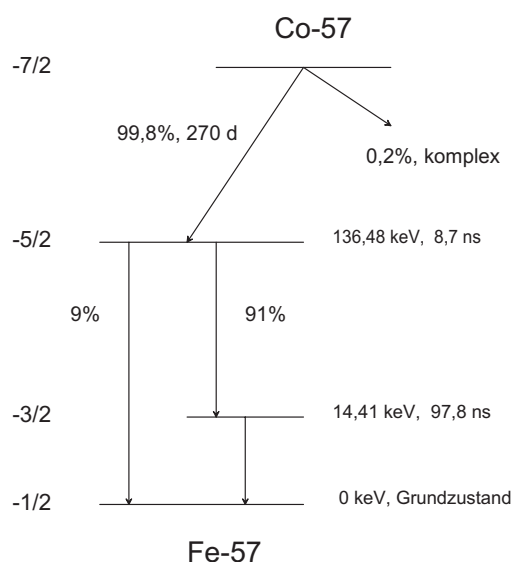


Abb. 2-2 Zerfallsschema des ^{57}Co

Der darauf folgende Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand wird in der MÖßBAUER-Spektroskopie genutzt. Der Konversionskoeffizient α des 14.41 keV Überganges beträgt 8.21 ^[35], so daß nur etwa 11% des Überganges tatsächlich durch Aussendung eines γ -Quants geschehen. Der Rest geht durch innere Konversion in den Grundzustand über. Dabei wird die Anregungsenergie direkt vom Kern auf ein Elektron übertragen, so daß noch charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird.

Um ein Aufspalten der 14.41 keV Linie zu vermeiden, müssen wirksame magnetische Felder und elektrische Feldgradienten am Kernort des ^{57}Co -Kerns vermieden werden. Das Einlinienspektrum erhält man durch Einbetten der ^{57}Co -Kerne in eine nicht magnetische Rhodiummatrix kubischer Symmetrie.

Die hohe Halbwertszeit, der hohe DEBYE-WALLER-Faktor (≈ 0.7 - 0.8) und die geringe Energie des γ -Übergangs machen ^{57}Fe zu einem gut geeigneten Isotop für die MÖßBAUER-Spektroskopie. Ungünstig sind dabei die geringe Isotopenhäufigkeit von 2.17 % und der hohe Konversionskoeffizient α . Die wichtigsten Daten sind in Tab. 2-2 aufgeführt ^[36].

Tab. 2-2 Daten zum γ -Übergang des ^{57}Fe

Energie des MÖßBAUER-Übergangs	E_γ	=	14.412 keV = $2.3091 \cdot 10^{-15}$ J
Wellenlänge des Übergangs	λ	=	$8.6029 \cdot 10^{-11}$ m
Mittlere Lebensdauer	τ	=	$1.411 \cdot 10^{-7}$ s
Natürliche Halbwertsbreite	Γ_{NAT}	=	$4.665 \cdot 10^{-9}$ eV = 0.0970 mm/s
Mittlere Rückstoßenergie	E_R	=	$1.96 \cdot 10^{-3}$ eV
Natürliche Isotopenhäufigkeit	a	=	2.17 %
Totaler Konversionskoeffizient	α	=	8.21
Kernspinkquantenzahl des Grundzustands	I_G	=	1 / 2 ⁻
Kernspinkquantenzahl des angeregten Z.	I_A	=	3 / 2 ⁻
Maximaler Resonanzquerschnitt	σ_0	=	$2.569 \cdot 10^{-22}$ m ²

Die Absorptionseigenschaften werden durch Hyperfeinwechselwirkungen (Wechselwirkungen von Kernniveaus mit Atomhülle) beeinflusst. Dabei werden die Niveaus von Grundzustand und angeregtem Zustand beeinflusst. Bei einer unterschiedlichen Veränderung wird auch ΔE verändert, so daß die Resonanz u. U. nicht mehr bei $v = 0$ zustande kommt. Mit Hilfe der zugeführten Dopplerenergie ist dann ein Abtasten der veränderten Übergangsenergien möglich. Dabei betragen die aufgelösten Energieunterschiede bis hinunter zu $0.1 \Gamma_{\text{nat}}$ (bei ^{57}Fe : 10^{-2} mm/s). Dies entspricht einem Bruchteil von 10^{-13} der Übergangsenergie. Diese enorme Auflösung begründet die Bedeutung der MÖßBAUER-Spektroskopie.

2.1.5. Halbwertsbreite

Aufgrund der HEISENBERGSCHEN Unschärferelation kann die MÖßBAUER-Linie nicht beliebig scharf werden. Für die Energieunschärfe eines angeregten Zustands gilt:

$$\delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad \text{Gl. 2-30}$$

Der angeregte Zustand ist durch die mittlere Lebensdauer τ bestimmt. Die Unschärferelation ergibt dann für δE :

$$\delta E = \Gamma_{nat} = \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{Gl. 2-31}$$

Mit Γ_{nat} der natürlichen Halbwertsbreite der Emissions- oder Absorptionslinie. Dabei ist die Halbwertsbreite Γ definiert als die Linienbreite auf halber Linienhöhe. Die mittlere Lebensdauer τ ist die Zeit, in der die angeregten Zustände auf $1/e$ ihrer ursprünglichen Anzahl abgefallen sind.

Der erste angeregte Zustand des ^{57}Fe (14.4 keV) weist eine mittlere Lebensdauer von $\tau = 1.411 \cdot 10^{-7}$ s auf. Daraus ergibt sich die natürliche Halbwertsbreite $\Gamma_{nat} \approx 4.7 \cdot 10^{-9}$ eV. Da im Experiment mit der Emissionslinie (Halbwertsbreite $\Gamma_{nat,E}$) die Absorptionslinie (Halbwertsbreite $\Gamma_{nat,A}$) mit Hilfe zugeführter Dopplerenergie abgetastet wird, erhält man in MÖßBAUER-Spektren immer eine Halbwertsbreite von mindestens $\Gamma_{nat,A} + \Gamma_{nat,E}$. Diese etwas idealisierte Vorstellung kann durch die Einführung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} korrigiert werden, so daß gilt:

$$\Gamma_{eff} = \frac{\hbar}{\tau_{eff}} \quad \text{Gl. 2-32}$$

Auf die Größe der Halbwertsbreite wirken unterschiedliche Faktoren ein. Bei zu großen effektiven Absorberdicken treten Selbstabsorptionsprozesse auf. Vibrierende Versuchsaapparaturen, Diffusionsprozesse, Relaxationsprozesse, Superparamagnetismus und Fluktuationen in der Nähe von kritischen Temperaturen bei magnetischen Phasenübergängen und Festkörperumwandlungen tragen ebenso zu Linienverbreiterungen bei.

2.1.6. Hyperfeinwechselwirkungen

Einführungen in die physikalische Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkungen findet man bei GOLDANSKII ^[22], GREENWOOD ^[24], VÉRTES ^[27] und eine übersichtliche Zusammenfassung bei BAUER ^[46].

Für die Ladungsdichte $\rho(x)$ eines Atomkerns gilt $\int \rho dx = Ze$ mit $dx = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3$. Die Elektronen der Atomhülle und die Ladungen benachbarter Gitteratome erzeugen am Ort des Kerns ($x_0 = 0$) ein elektrisches Potential $V(x)$. Außerhalb des Kerns gilt $\rho = 0$. Da die betrachteten Entfernungen vom Mittelpunkt des Kerns x gering sind, kann man am Kernort $V(x)$ in eine TAYLOR-Reihe entwickeln:

$$V(x) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \cdot x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \cdot x_i \cdot x_k + \dots \quad \text{Gl. 2-33}$$

Aus ρ und V ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie $E_{el} = \int \rho V dx$. Daraus erhält man durch Einsetzen:

$$E_{el} = ZeV_0 + \sum_{i=1}^3 V_i \cdot \int \rho x_i dx + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 V_{i,k} \cdot \int \rho x_i x_k dx \quad \text{Gl. 2-34}$$

$$\text{mit } V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \text{ und } V_{i,k} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \quad \text{Gl. 2-35}$$

Der erste Term eZV_0 beschreibt die Wechselwirkung der Kernpunktladung mit anderen ihn umgebenden Ladungen in Kristall. Er trägt zur potentiellen Energie des ganzen Kristalls bei, welche bei diesen Betrachtungen keine Bedeutung hat. Der zweite Term leistet keinen Beitrag, da Atomkerne kein elektrisches Dipolmoment besitzen. Terme höherer Ordnung als der dritte weisen zu geringe Energien auf, als daß man diese MÖBBAUER-spektroskopisch auflösen könnte. Nur der dritte Term ist folglich für die MÖBBAUER-Spektroskopie von Bedeutung. Dieser beschreibt die Wechselwirkungsenergie eines Atomkerns endlichen Volumens mit einem elektrischen Feld. Die Größen $V_{i,k}$ bilden den 3x3-Tensor zweiter Ordnung des elektrischen Feldgradienten (EFG). Das Koordinatensystem wird zur Vereinfachung so gewählt, daß alle Tensorelemente $V_{i,k}$ verschwinden ($V_{i,k} = 0$) und nur die diagonale Komponente $V_{i,i}$ der Hauptachsen erhalten bleibt. Mit der LAPLACESCHEN Differentialgleichung gilt für das Potential V :

$$\Delta V = -4\pi e \quad \text{Gl. 2-36}$$

mit dem LAPLACE-Operator: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Da das Potential dem POISSON-Gesetz gehorcht, findet man am Mittelpunkt des Kerns:

$$(\Delta V)_0 = \left(\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right)_0 = 4\pi\rho(0) \quad \text{Gl. 2-37}$$

Dabei ist $\rho = -e|\psi(0)|^2$ die Ladungsdichte der den Kern umgebenden Elektronen im Kernmittelpunkt. Mit $r^2 = \sum x_i^2$ ergibt sich:

$$E_{el} = \frac{2\pi e|\psi(0)|^2}{3} \cdot \int \rho r^2 dx + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho (x_i^2 - \frac{r^2}{3}) dx \equiv E_I + E_Q \quad \text{Gl. 2-38}$$

Der erste Term beschreibt die elektrische Monopolwechselwirkung, wodurch die Energieniveaus des Atomkerns verschoben werden und dadurch die sogenannte Isomerieverschiebung δ_{IS} verursachen. Sie ist eine Folge der Monopolwechselwirkung zwischen dem Atomkern und einer Elektronendichte am Kernort. Der zweite Term beschreibt die elektrische Quadrupolwechselwirkung. Sie spaltet entartete Kernniveaus partiell auf und verursacht damit die sogenannte Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . Sie stellt eine Wechselwirkung einer den Kern umgebenden Elektronendichteverteilung, wenn diese von der Kugelsymmetrie abweicht, und dem Atomkern dar.

2.1.6.1. Isomerieverschiebung

Unter elektrischer Monopolwechselwirkung versteht man die Coulombwechselwirkung zwischen der Kernladung, die sich über einen durch den Kernradius begrenzten endlichen Raum erstreckt und den Elektronen im Kern. Dabei besitzen s-Elektronen ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Atomkern, p, d, f-Elektronen dagegen nur unter Berücksichtigung von relativistischen Effekten. In diesem Fall haben $p_{1/2}$ -Elektronen eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, im Kern angetroffen zu werden. Mit Einführung des Erwartungswertes des quadratischen Kernradius $\langle r^2 \rangle$ und der Kernladung $\int \rho dx = Ze$ kann man schreiben:

$\int \rho r^2 dx = \langle r^2 \rangle Ze$. Man erhält dann für die Wechselwirkungsenergie, durch die die Kernniveaus verschoben sind:

$$E_I = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \quad \text{Gl. 2-39}$$

Bei unterschiedlichen Kernradien für den angeregten Zustand und dem Grundzustand ist auch δE für beide Niveaus verschieden. Dann kann ΔE für den Übergang von angeregtem Zustand zum Grundzustand und umgekehrt wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta E_{Quelle} = E_{Quelle} - E_0 = \delta E_A - \delta E_G = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\psi(0)|^2 \left(\langle r^2 \rangle_A - \langle r^2 \rangle_G \right) \quad \text{Gl. 2-40}$$

Dabei können im MÖBBAUER-Experiment niemals ΔE_{Quelle} oder $\Delta E_{Absorber}$ einzeln gemessen werden. Aber es kann die Differenz dieser Werte festgestellt werden, indem mit Hilfe zugeführter Dopplerenergie die Quellenlinie und Absorptionslinie zur Deckung gebracht werden. Die zusätzliche Dopplerenergie muß immer dann aufgebracht werden, wenn auf Quelle und Absorber Effekte einwirken, die eine unterschiedliche Elektronendichte am Kernort von Quelle und Absorber verursachen.

Man erhält für die Differenz der elektrostatisch verursachten Verschiebungen der Energieniveaus zwischen Quelle und Absorber:

$$\delta = \Delta E_{Absorber} - \Delta E_{Quelle} = \frac{2\pi Ze^2}{3} \left[|\psi(0)|_{Absorber}^2 - |\psi(0)|_{Quelle}^2 \right] \cdot \left[\langle r^2 \rangle_A - \langle r^2 \rangle_G \right] \quad \text{Gl. 2-41}$$

δ wird üblicherweise Isomerieverschiebung genannt. Weiter erhält man mit $R_A - R_G = \delta R$ und $R_A + R_G = 2R$ und Einsetzen von $\langle r^2 \rangle = \frac{3R^2}{5}$ unter der Annahme, daß der Kern eine Kugelform mit konstanter Ladungsdichte aufweist:

$$\delta = \frac{4\pi Ze^2}{5} \left[|\psi(0)|_{Absorber}^2 - |\psi(0)|_{Quelle}^2 \right] \cdot \frac{\delta R}{R} R^2 \quad \text{Gl. 2-42}$$

Da der Koeffizient für die Spin-Bahn-Kopplung mit Z^4 wächst, gilt obige Gleichung nur für leichte Elemente. Für schwere Elemente müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden, in denen die Elektronendichte $|\psi(0)|^2$ am Kernort mit einem dimensionslosen Faktor $S'(Z)$ korrigiert wird (${}_{26}\text{Fe}$: $S'(Z) \approx 1.32$). Man erhält:

$$\delta = \frac{4\pi Ze^2}{5} S'(Z) \left[|\psi(0)|_{Absorber}^2 - |\psi(0)|_{Quelle}^2 \right] \cdot \frac{\delta R}{R} R^2 \quad \text{Gl. 2-43}$$

Da für ${}^{57}\text{Fe}$ gilt: $\frac{\delta R}{R} < 0$ wird also mit zunehmender Elektronendichte am Kernort die Resonanzenergie zu negativen Dopplergeschwindigkeiten verschoben.

2.1.6.2. Elektrische Quadrupolaufspaltung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung entsteht nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von einem Kernquadrupolmoment und einem am Kernort wirkenden elektrischen Feldgradienten-

ten (EFG). Bei gleichmäßiger und kugelförmiger Verteilung der Kernladung wird aufgrund des fehlenden Quadrupolmoments keine Quadrupolaufspaltung beobachtet. Ebenso kann diese bei in kubischer Symmetrie angeordneten Nachbaratomen aufgrund des dadurch fehlenden elektrischen Feldgradienten nicht auftreten. Darüber hinaus muß der Einfluß, der den betrachteten Atomkern direkt umgebenden Elektronen aus seiner Elektronenhülle, berücksichtigt werden. Unter Umständen können nicht voll- oder halbbesetzte Schalen einen Beitrag zum EFG leisten.

Sind Kernquadrupolmoment und EFG vorhanden, so ergibt sich die Quadrupolwechselwirkungsenergie aus:

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho \cdot \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dx \quad \text{Gl. 2-44}$$

Der elektrische Feldgradient weist hier nur zwei voneinander unabhängige Komponenten auf, nämlich:

V_{zz} und $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$. Man erhält dann weiter:

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} \cdot \int \rho (3z^3 - r^2) dx \quad \text{Gl. 2-45}$$

mit

$$\int \rho (3z^3 - r^2) dx = e^2 Q \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad \text{Gl. 2-46}$$

Für die Quadrupolwechselwirkungsenergie ergibt sich schließlich:

$$E_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot [3m_I^2 - I(I+1)] \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad \text{Gl. 2-47}$$

Die Aufspaltung der Energieniveaus in Subniveaus findet nur im Fall von $I > 1$ statt. Daher bleibt der Grundzustand des ^{57}Fe mit $I_G = \frac{1}{2}$ unbeeinflusst.

Der angeregte Zustand ($I_A = \frac{3}{2}$) spaltet jedoch in zwei Niveaus wie in Abb. 2-3 gezeigt mit $m_I = \pm \frac{1}{2}$ und $m_I = \pm \frac{3}{2}$ auf.

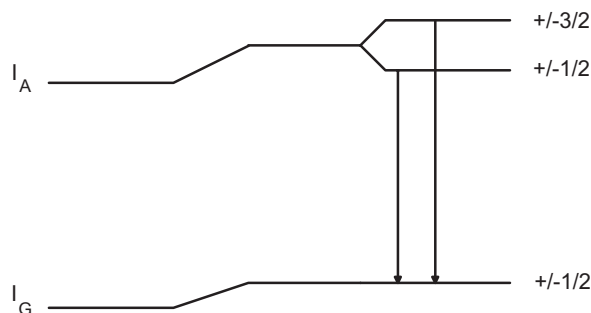


Abb. 2-3 Elektrische Quadrupolaufspaltung des ^{57}Fe

Die Energiedifferenz der Niveaus ist gegeben durch:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q V_{zz} \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad \text{Gl. 2-48}$$

Da die Abstände der Subniveaus gering sind, ist deren Besetzung und damit das Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien eines Dubletts im MÖBBAUER-Spektrum nahezu identisch. Vielmehr ist das Intensitätsverhältnis vom Winkel Θ , den die Fortpflanzungsrichtung der γ -Strahlung mit dem EFG bildet, abhängig. Für das Intensitätsverhältnis m ergibt sich für ^{57}Fe :

$$m = \frac{m_1}{m_2} = \frac{I(3/2 \rightarrow 1/2)}{I(1/2 \rightarrow 1/2)} = \frac{1 + \cos^2 \Theta}{5/3 - \cos^2 \Theta} \quad \text{Gl. 2-49}$$

Liegen polykristalline Proben vor, so müssen alle Winkel zwischen 0 und 180° berücksichtigt werden. Man erhält dann für m :

$$m = \frac{\int_0^\pi m_1(\Theta) f(\Theta) d\Theta}{\int_0^\pi m_2(\Theta) f(\Theta) d\Theta} \quad \text{Gl. 2-50}$$

Nur wenn f von Θ abhängt (GOLDANSKII-KARYAGIN-Effekt) ist $m \neq 1$. Man kann sich dieses Phänomen verdeutlichen, indem man die Abhängigkeit des DWF f vom mittleren Auslenungsquadrat des betrachteten Atomkerns heranzieht. Dieses ist u. U. nicht identisch für alle Raumrichtungen, so daß man je nach Raumrichtung unterschiedliche DWF erhält und damit $m \neq 1$ wird.

2.1.6.3. Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung

Eine Wechselwirkung eines inneren oder äußeren Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment des Atomkerns am Kernort hebt die Entartung der m_I Niveaus des Kerns vollständig auf. Das magnetische Moment μ des Kerns ist gegeben durch:

$$\mu = gI\mu_K \quad \text{Gl. 2-51}$$

mit g dem g -Faktor und I der Drehimpulsquantenzahl und μ_K dem Kernmagneton. Da der g -Faktor für angeregten Zustand und für den Grundzustand unterschiedliche Werte annimmt, ergeben sich voneinander abweichende magnetische Momente:

$$\mu_G = 0.0902\mu_K \text{ und } \mu_A = -0.1547\mu_K.$$

Durch die Aufhebung der Entartung werden im Grundzustand $2I_G + 1$ und im angeregten Zustand $2I_A + 1$ Niveaus erzeugt. Die Komponente von μ in Feldrichtung beträgt dabei $\mu_Z = gm_I\mu_K$. Die Energieniveaus sind um die Wechselwirkungsenergie E_{mag} gegenüber dem feldfreien Fall verschoben:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_Z \cdot B = -\mu \cdot B \cdot \cos(\mu, B) \quad \text{Gl. 2-52}$$

Dann folgt durch Einsetzen:

$$E_{mag} = -g\mu_K m_I B \quad \text{Gl. 2-53}$$

Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge ($\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$) und der Annahme, daß der EFG gleich null ist, ergibt sich für ^{57}Fe das in Abb. 2-4 dargestellte Aufspaltungsmuster:

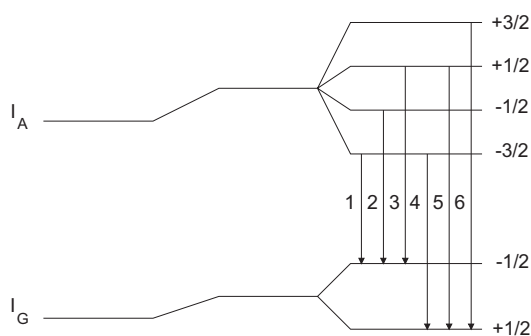


Abb. 2-4 Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung des ^{57}Fe

Die Energieabstände der Niveaus untereinander betragen für den angeregten und den Grundzustand:

$$\Delta E_{mag,A} = \frac{\mu_A B}{I_A} \quad \text{und} \quad \Delta E_{mag,G} = \frac{\mu_G B}{I_G} \quad \text{Gl. 2-54}$$

Im Fall von ^{57}Fe ($\mu_A \neq \mu_G$) ergibt sich ein Spektrum mit sechs Linien. Es können aber auch bei entsprechenden Werten für μ_A, μ_G und I_A, I_G Linien zusammenfallen oder so nah beieinander liegen, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. Darüber hinaus hängen die Linienintensitäten vom Winkel ψ ab, der aus der Fortpflanzungsrichtung der γ -Strahlung und der Achse des wirksamen Magnetfeldes gebildet wird. Die relativen Intensitäten der sechs Linien untereinander ergeben sich zu 3:Z:1:1:Z:3. Dabei gilt für Z:

$$Z = \frac{4 \sin^2 \psi}{(1 + \cos^2 \psi)} \quad \text{Gl. 2-55}$$

Für ein Magnetfeld parallel zur γ -Strahlrichtung ist $Z=0$ und senkrecht dazu ist $Z=4$. In polykristallinen Proben muß über alle Winkel integriert werden und es ergibt sich $Z=2$.

Für ^{57}Fe sind die möglichen Übergänge und ihre Winkelabhängigkeit in Tab. 2-3 aufgeführt.

Tab. 2-3 Magnetische Dipolübergänge des ^{57}Fe

Linie	Übergang	Δm	Übergangswahrscheinlichkeit	Winkelabhängigkeit
6	$+3/2 \rightarrow +1/2$	-1	3	$3/4(1 + \cos^2 \psi)$
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	+1	3	
5	$+1/2 \rightarrow +1/2$	0	2	$\sin^2 \psi$
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	0	2	
4	$-1/2 \rightarrow +1/2$	+1	1	$1/4(1 + \cos^2 \psi)$
3	$+1/2 \rightarrow -1/2$	-1	1	

Aus dem Abstand der Linien eins und sechs erhält man die magnetische Hyperfeinaufspaltung, aus der man das Magnetfeld B_{eff} am Kernort berechnen kann.

Dieses setzt sich aus unterschiedlichen Teilbeiträgen zusammen:

$$B_{eff} = B_{ext} + B_{int} = B_{ext} - \mu_0 DM + B_G + B_L + B_S + B_F \quad \text{Gl. 2-56}$$

Dabei ist $\mu_0 DM$ nur bei Einbereichsteilchen oder bei Vorhandensein eines externen Feldes von null verschieden. B_G berücksichtigt das Dipolfeld der Gitternachbarn. Es entspricht bei kubischen Kristallen dem Lorentzfeld und beträgt für α -Eisen 0.07 T.

B_L gibt die Größe der Dipolwechselwirkung des Atomkerns mit dem Bahnmoment L der Atomhülle an:

$$B_L = -2\mu_0\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle \quad \text{Gl. 2-57}$$

B_S berücksichtigt die Dipolwechselwirkung des Kerns mit dem Spinnmoment der Atomhülle. Es gilt:

$$B_S = -2\mu_0\mu_B \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad \text{Gl. 2-58}$$

mit $\vec{r}$ dem Ortsvektor des Elektrons und $\vec{S}$ dem Tensorvektor des Atomspins.

B_F wird auch FERMI-Kontaktterm genannt. Er beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des Atomkerns und den durch Austauschwechselwirkung mit ungepaarten Valenzelektronen polarisierten s-Elektronen:

$$B_F = \frac{16\pi}{3} \mu_0\mu_B \left\langle \sum \left(|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2 \right) \right\rangle \quad \text{Gl. 2-59}$$

Die letzten drei Terme haben bei der Betrachtung von B_{eff} das größte Gewicht. Für α -Eisen beträgt B_F -47 T. Die anderen Anteile ergeben zusammen +14 T, so daß man für B_{eff} ein Feld von -33 T erhält.

2.1.7. Dopplerverschiebung zweiter Ordnung

Weisen γ -Quelle und Absorber unterschiedliche Temperaturen auf, so muß neben der Isomerieverschiebung (vgl. Kap. 2.1.6.1) noch die temperaturabhängige Dopplerverschiebung zweiter Ordnung δ_{SOD} berücksichtigt werden. Zusammen ergeben sie die totale Isomerieverschiebung δ_{tot} [37]. Die Dopplerverschiebung zweiter Ordnung kann auf die thermische Bewegung der γ -Quanten emittierenden und absorbierenden Atomkerne zurückgeführt werden.

Es gilt für die totale Isomerieverschiebung:

$$\delta_{tot} = \delta_{IS} + \delta_{SOD} \quad \text{Gl. 2-60}$$

Die relativistische Beschreibung der Frequenz ν des emittierten Photons ist gegeben durch:

$$\nu = \nu_0 \frac{1 - \frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{Gl. 2-61}$$

mit ν der Frequenz des emittierten γ -Quants, ν_0 der Frequenz des emittierten γ -Quants bei ruhendem Atomkern und der Geschwindigkeit v in Richtung der Emission des emittierenden Atomkerns.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands des Eisens ist mit $\tau \sim 10^{-7}$ s viel länger als eine Schwingungsperiode des Atomkerns. Atomkerne schwingen mit ca. 10^{13} Hz. Daher erfährt das emittierte Photon nur den zeitlichen Mittelwert der Bewegung des Atomkerns. Da der zeitliche Mittelwert der Geschwindigkeit eines um seine Gleichgewichtslage schwingenden Atomkerns aber gegen null geht, wird der Zähler in oben stehender Gleichung gleich eins. Nur der Nenner bleibt aufgrund der quadratischen Abhängigkeit ungleich eins. Man erhält folglich:

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{Gl. 2-62}$$

Aus einer TAYLOR-Entwicklung des Wurzelausdrucks und der Beziehung $E = h\nu$ folgt:

$$E_\gamma = E_{\gamma,0} \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) \quad \text{Gl. 2-63}$$

Führt man das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\langle v^2 \rangle$ ein, so erhält man:

$$E_\gamma = E_{\gamma,0} \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) = E_{\gamma,0} \left(1 + \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right) \quad \text{Gl. 2-64}$$

Der Zusammenhang mit der inneren Energie U ist gegeben durch:

$$U = -m \langle v^2 \rangle \quad \text{Gl. 2-65}$$

mit der Masse m des betrachteten Atomkerns.

Durch Einsetzen ergibt sich für die relative Verschiebung der Energie:

$$\frac{\Delta E_\gamma}{E_{\gamma,0}} = \frac{E_\gamma - E_{\gamma,0}}{E_{\gamma,0}} = \frac{E_\gamma}{E_{\gamma,0}} - 1 = -\frac{U}{2mc^2} \quad \text{Gl. 2-66}$$

Die DEBYE-Näherung für die innere Energie U lautet:

$$U = U_0 + U_{vib} = \frac{9}{8} k_B \theta_D + 9k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad \text{Gl. 2-67}$$

mit der DEBYE-Temperatur θ_D .

Durch Einsetzen erhält man für die relative Verschiebung der Energie:

$$\frac{\Delta E_\gamma}{E_{\gamma,0}} = -\frac{9k_B\theta_D}{16mc^2} - \frac{9}{2} \frac{k_B T}{mc^2} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad \text{Gl. 2-68}$$

Von Wertheim^[37] et al. wurde folgende Hochtemperaturnäherung für Temperaturen $T > \theta_D/3$ angegeben:

$$\frac{\Delta E_\gamma}{E_{\gamma,0}} = -\left(\frac{3k_B T}{2mc^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{\theta_D^2}{20T^2} \right) \quad \text{Gl. 2-69}$$

Mit Einführung der Dopplerenergie E_D :

$$E_D = \frac{v}{c} E_{\gamma,0} = \Delta E_\gamma \quad \text{Gl. 2-70}$$

erhält man allgemein für den temperaturabhängigen Anteil δ_{SOD} der Isomerieverschiebung

mit $\delta_{SOD}(0) = -\frac{9k_B\theta_D}{16mc}$ folgenden Ausdruck:

$$\delta_{SOD}(T) = \delta_{SOD}(0) - \frac{9}{2} \frac{k_B T}{mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad \text{Gl. 2-71}$$

Damit ergibt sich für $\delta_{tot} = \delta_{IS} + \delta_{SOD}$, wenn man $\delta_{IS}(T) \approx \text{konst.}$ annimmt:

$$\delta_{tot}(T) = \delta_{IS}(0) + \delta_{SOD}(0) - \frac{9}{2} \frac{k_B T}{mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad \text{Gl. 2-72}$$

$\delta_{IS}(0) + \delta_{SOD}(0) = \delta_{tot}(0)$ erhält man aus Messungen nahe am absoluten Nullpunkt.

Aus der Temperaturabhängigkeit von δ_{SOD} kann die DEBYE-Temperatur θ mit numerischen Verfahren bestimmt werden^{[38][39][40]}.

In dieser Arbeit wurde der Ausdruck:

$$z(x) = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{Gl. 2-73}$$

unter dem Integral um $x = 0$ in eine TAYLOR-Reihe überführt und nach dem zehnten Glied abgebrochen. Dabei ist $z(x)$ bei $x = 0$ nach der Regel von DE L'HOSPITAL definiert:^[41]

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad \text{Gl. 2-74}$$

Für $f(x)$ und $g(x)$ gilt auch:

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^3 = \lim_{x \rightarrow 0} e^x - 1 = 0 \quad \text{Gl. 2-75}$$

Man darf dann einsetzen und erhält:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^3}{e^x - 1} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{3}x^2}{e^x} = \frac{0}{1} = 0 \quad \text{Gl. 2-76}$$

Die Reihenentwicklung um $x = 0$ ist folglich erlaubt und man erhält als Ergebnis eine alternierende Reihe, die das LEIBNIZSCHE Konvergenzkriterium für $x \leq 2$ erfüllt:

$$t(x) = -\frac{x^{10}}{1209600} + \frac{x^8}{30240} - \frac{x^6}{720} + \frac{x^4}{12} - \frac{x^3}{2} + \frac{x^2}{1} \quad \text{Gl. 2-77}$$

Die Abweichung $\zeta(x) = z(x) - t(x)$ der Potenzreihenentwicklung beträgt dabei unter $8 \cdot 10^{-4}$.

Durch Einsetzen und Integration ergibt sich schließlich:

$$\delta_{\text{SOD}}(T) \approx -\frac{9}{16} \frac{k_B \theta_D}{mc} - \frac{9}{2} \frac{k_B T}{mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[-\frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{11}}{13305600} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^9}{272160} - \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^7}{5040} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5}{60} - \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4}{8} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3}{3} \right] \quad \text{Gl. 2-78}$$

Die hohe Ordnung der Reihenentwicklung und der dadurch erhöhte Anpassungsbereich ermöglicht eine Auswertung der Meßwerte ab Temperaturen von $T \geq \theta_D/2$.

2.2. Magnetismus

Die magnetischen Zustände der Materie lassen sich einteilen in den Magnetismus der permanent vorherrscht und in den Magnetismus der erst durch Induktion, durch Anlegen eines äußeren Feldes H entsteht (Diamagnetismus). Darüber hinaus können atomare magnetische Momente durch Austauschwechselwirkungen koppeln. Zu dieser Form des kooperativen Magnetismus gehören der Ferromagnetismus, der Antiferromagnetismus und der Ferrimagnetismus. Der kooperative Magnetismus kann nur in Festkörpern auftreten. Einige grundlegende Größen des Magnetismus werden kurz erwähnt.

Bringt man Materie in ein Magnetfeld H , so resultiert im Inneren eine magnetische Induktion B . Für das Vakuum gilt:

$$B_0 = \mu_0 H \quad \text{Gl. 2-79}$$

mit μ_0 der magnetischen Permeabilität.

Zur weiteren Beschreibung kann entweder die relative Permeabilität μ_r ($\mu_r = B / B_0$) oder die Magnetisierung M dienen.

In Materie gilt:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad \text{Gl. 2-80}$$

Es ergibt sich folglich eine zusätzliche magnetische Induktion B , die entweder dem äußeren Feld entgegengerichtet oder parallel zu ihm ist. Dies kann man durch Einführung der magnetischen Polarisation J beschreiben: $J = B - B_0 = \mu_r \mu_0 H - \mu_0 H$. Daraus folgt:

$$J = B - B_0 = \mu_0 H (\mu_r - 1) \quad \text{Gl. 2-81}$$

und mit der magnetischen Suszeptibilität $\chi = \mu_r - 1$ ergibt sich:

$$J = B - B_0 = B_0 \chi \quad \text{Gl. 2-82}$$

Für χ kann man also schreiben:

$$\chi = \frac{J}{B_0} = \frac{J}{\mu_0 H} \quad \text{Gl. 2-83}$$

Etwas anschaulicher wird χ , wenn man die Magnetisierung M einführt. Im Vakuum gilt dabei: $B_0 = \mu_0 H$. In Materie wirkt dann zusätzlich die Magnetisierung M :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{Gl. 2-84}$$

$$\text{mit } \chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} \quad \text{Gl. 2-85}$$

ergibt sich:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{\mu_0 H} = \frac{M}{H} \quad \text{Gl. 2-86}$$

Damit hat man eine anschauliche Beziehung für χ . Man kann die magnetische Suszeptibilität allgemein als das Vermögen magnetische Feldlinien in die entsprechende Materie hineinzuziehen oder aus ihr herauszudrängen betrachten. Mathematisch findet diese Tatsache Ausdruck in Werten von χ größer oder kleiner als null:

Von diamagnetischem Verhalten spricht man wenn $\chi < 0$ und $\mu_r < 1$, von paramagnetischem wenn $\chi > 0$ und $\mu_r > 1$ und von ferromagnetischem Verhalten spricht man wenn $\chi \gg 0$ und $\mu_r \gg 1$.

Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Suszeptibilität nicht nur von der Art des Stoffes, sondern auch von seiner Vorbehandlung abhängt.

2.2.1. Diamagnetismus

Der Diamagnetismus ist nur quantenmechanisch zu verstehen, da nach dem BOHR-VAN-LEUWEN-Theorem die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet. Nur die diskrete Natur der Eigenwerte ergibt eine resultierende Magnetisierung. Der Diamagnetismus wird zunächst für ein Atom berechnet^{[42][43][44]}. Dabei dient das BOHRSCHE Atommodell, bei dem Elektronen sich auf festen Kreisbahnen um den Atomkern bewegen, als Grundlage. Nach LANGEVIN und PAULI müssen dabei Coulomb-Kraft und Zentrifugalkraft im Gleichgewicht stehen. Es gilt also:

$$m\omega_0^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Gl. 2-87}$$

mit Ze der Kernladung und ω_0 ($\omega = 2\pi\nu$) der Umlauffrequenz.

Dann erhält man durch Umformen:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 m}} \quad \text{Gl. 2-88}$$

Ein zur z-Achse paralleles Magnetfeld der Induktion B bewirkt das Auftreten der in der Elektrodynamik beschriebenen Lorentzkraft, die dem äußeren Feld entgegenwirkt.

In der zu B senkrechten x-y-Ebene gilt:

$$m\omega^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + e[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + e\omega r B \quad \text{Gl. 2-89}$$

LAMOR konnte zeigen, daß sich Form und Stellung der Kreisbahn zu B nicht ändern. Dann folgt für die nun abweichende Umlauffrequenz ω :

$$\omega = \frac{eB}{2m} + \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{eB}{2m\omega_0}\right)^2} = \omega_L + \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \frac{\omega_L^2}{\omega_0^2}} \quad \text{Gl. 2-90}$$

Mit der LAMOR-Frequenz $\omega_L = \frac{eB}{2m}$. Gl. 2-91

Bei den in der Praxis erreichbaren Induktionen ist ω_L / ω_0 viel kleiner als eins, so daß gilt:

$$\omega = \omega_0 + \omega_L \quad \text{Gl. 2-92}$$

Für das zusätzlich induzierte magnetische Moment μ muß zunächst der zusätzlich induzierte Kreisstrom j berechnet werden:

$$j = -\frac{e\omega_L}{2\pi} \quad \text{Gl. 2-93}$$

Es folgt für μ mit $F = \pi(x^2 + y^2)$:

$$|\mu| = \mu_0 F j = -\mu_0 \pi (x^2 + y^2) \frac{e\omega_L}{2\pi} \quad \text{Gl. 2-94}$$

Durch Einsetzen erhält man weiter:

$$|\mu| = \frac{e^2 B}{4m} (x^2 + y^2) \mu_0 \quad \text{Gl. 2-95}$$

Nimmt man kugelförmige Elektronenbahnen ($\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \overline{r^2} / 3$) an, so ergibt sich für die Magnetisierung M :

$$M = -N \frac{e^2 B}{6m} \overline{r^2} \quad \text{Gl. 2-96}$$

Für die diamagnetische Suszeptibilität ($\chi = M / H$) erhält man:

$$\chi = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} N \overline{r^2} \quad \text{Gl. 2-97}$$

Wenn alle Elektronenbahnen eines Atoms berücksichtigt werden, muß man schreiben:

$$\chi = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} N \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad \text{Gl. 2-98}$$

Durch Lösen der Schrödingergleichung können für $\overline{r_i^2}$ die jeweiligen Erwartungswerte $\langle r_i^2 \rangle$ eingesetzt werden. Diese Rechnungen ergeben für Atome und Ionen mit vollständig besetzten Elektronenschalen eine negative Suszeptibilität. Praktisch findet man $-10^{-4} \leq \chi_m \leq -10^{-9}$.

Sie ist weitestgehend unabhängig von Feldstärke und Temperatur.

Bei Metallen findet man zusätzlich noch eine Suszeptibilität, die von den Leitungselektronen herrührt. LANDAU berechnete unter der Annahme freier Elektronen (FERMI-Gas) für diese Suszeptibilität:

$$\chi = -\frac{4m\mu_B^2\mu_0}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} (n)^{1/3} \quad \text{Gl. 2-99}$$

mit $\mu_B = e\hbar/2m$ dem BOHRSCHEM Magneton und der Elektronendichte n .

2.2.2. Paramagnetismus

Unter Paramagnetismus versteht man die Erscheinung, daß ein Stoff bei Anlegen eines Magnetfeldes eine Magnetisierung in Richtung dieses Feldes erfährt. In dem betrachteten Stoff liegen ungepaarte Elektronen vor, so daß auch ohne ein wirksames äußeres Magnetfeld permanente magnetische Momente vorhanden sind. Man unterscheidet den temperaturabhängigen LANGEVINSCHEN Paramagnetismus, der unter der Annahme freier Spins ohne interatomare Wechselwirkungen berechnet wurde, den temperaturunabhängigen VAN VLECKSCHEN Paramagnetismus und den ebenfalls temperaturunabhängigen PAULISCHEN Paramagnetismus der Leitungselektronen der Metalle.

Unter der Annahme des Vorhandenseins einer L,S-Kopplung oder auch RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung (der Gesamtdrehimpuls $\hbar J$ läßt sich aufteilen in Bahndrehimpuls $\hbar L$ und Spin $\hbar S$) kann man ein permanentes magnetisches Moment formulieren:

$$\mu_J = -g\mu_B J = \gamma \hbar J \quad \text{Gl. 2-100}$$

mit γ dem magnetomechanischen oder auch gyromagnetischen Verhältnis.

Dabei ist g der Landé-Faktor:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Gl. 2-101}$$

Durch Anlegen eines Magnetfeldes H in z-Richtung werden die einzelnen magnetischen Momente ausgerichtet. Die Quantenmechanik ergibt $2J+1$ mögliche Einstellmöglichkeiten zum äußeren Feld.

Die Energieniveaus der Momente spalten im Magnetfeld ebenso auf. Für die Energie U gilt:

$$U = -\mu_B = m_J g \mu_B B \quad \text{Gl. 2-102}$$

mit m_J der Magnetquantenzahl.

Im einfachsten Fall liegt nur ein Spin ohne Bahndrehimpuls vor. Dann ist $m_J = \pm 1/2$ und $g = 2$.

Daraus folgt für die Energie:

$$U = \pm \mu_B B \quad \text{Gl. 2-103}$$

U ist in diesem Fall in zwei Zustände aufgespalten. Mit Hilfe der BOLTZMANN-Statistik kann man nun die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur bestimmen. Im Gleichgewichtsfall gilt für ein System mit zwei Zuständen:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\mu B}{k_B T}\right)} \quad \text{Gl. 2-104}$$

und

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-\mu B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\mu B}{k_B T}\right)} \quad \text{Gl. 2-105}$$

Dabei ist N_1 die Anzahl der besetzten oberen Niveaus bei N Atomen und N_2 entsprechend die der unteren pro Volumeneinheit. Man erhält für die Magnetisierung bei N Atomen pro Volumeneinheit:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu \tanh x \quad \text{Gl. 2-106}$$

Für $x \ll 1$ gilt: $\tanh x \cong x$ und daraus folgt:

$$M \cong N\mu(\mu_B / k_B T) \quad \text{Gl. 2-107}$$

Betrachtet man nun ein Atom mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J , wodurch es $2J + 1$ äquidistante Energieniveaus besitzt, so erhält man für die Magnetisierung M mit Einführung der BRILLOUIN-Funktion $B_J(x)$:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad \text{Gl. 2-108}$$

$$\text{mit } x = gJ\mu_B B / k_B T. \quad \text{Gl. 2-109}$$

Die BRILLOUIN-Funktion lautet:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad \text{Gl. 2-110}$$

Für $x \ll 1$ (kleine Magnetfeldstärken und hohe Temperaturen) kann man den Kotangenshyperbolicus in eine Reihe entwickeln:

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad \text{Gl. 2-111}$$

Dadurch erhält man für die Suszeptibilität das CURIESCHE Gesetz:

$$\chi = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Gl. 2-112}$$

mit p der effektiven Anzahl BOHRSCHE Magnetonen:

$$p = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{Gl. 2-113}$$

und der CURIE-Konstante C :

$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B}$$

Für $x \gg 1$ (hohe Magnetfeldstärken und kleine Temperatur) geht die BRILLOUIN-Funktion gegen den Grenzwert 1.

An dieser Stelle liegt die paramagnetische Sättigung. Durch Ausrichtung aller magnetischen Momente erhält man die maximale Magnetisierung:

$$M_z = M_0 = Ng\mu_B J \quad \text{Gl. 2-114}$$

2.2.3. Ferromagnetismus

Durch Kopplung permanenter magnetischer Momente einzelner paramagnetischer Atome oder Ionen können kooperative Formen des Magnetismus in Festkörpern oder Flüssigkeiten auftreten. Je nach Stellung der Momente zueinander spricht man von Ferromagnetismus bei paralleler Stellung und von Antiferromagnetismus bei antiparalleler Anordnung. Darüber hinaus existieren verkippete und spiralförmige Anordnungen.

Beim Ferromagnetismus richten sich die magnetischen Momente unterhalb der CURIE-Temperatur T_C parallel zueinander aus. Typische Beispiele sind die Metalle Fe, Co, Ni und Gd aber auch nichtmetallische Verbindungen wie CrBr_3 , EuO und CdCr_2Se_4 .

Als Folge der Kopplung entsteht ohne ein äußeres Feld innerhalb einer magnetischen Domäne oder auch WEIBSCHE Bezirk (Kristallbereiche gleicher Magnetisierung, Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis 1 m) spontan ein makroskopisches Moment. Da aber die Momente der Domänen in einem unbehandelten Ferromagneten statistisch verteilt sind, erhält man bei magnetisch unbehandelten Ferromagneten kein resultierendes Moment außerhalb des Festkörpers.

Für die relative Permeabilitätskonstante gilt $\mu_r \gg 1$ und für die Suszeptibilität $\chi \gg 1$. Durch Anlegen eines äußeren Feldes können die Momente der Domänen bis zur Sättigungsmagnetisierung ausgerichtet werden.

Die Kopplung der magnetischen Momente wurde zuerst durch WEIß unter der Annahme eines inneren Feldes H_i (auch Austauschfeld oder Molekularfeld) beschrieben. H_i ist typischerweise um vier Potenzen größer als das mittlere Magnetfeld der magnetischen Dipole eines Ferromagneten. H_i ist dabei aber kein reales Magnetfeld, da mit ihm keine Stromdichte verbunden ist.

Der ordnenden Tendenz des Molekularfeldes steht die Wärmebewegung entgegen, welche auch die Spinordnung ganz zerstören kann.

Bei der Annahme des Magnetfeldes ist zunächst nichts weiter über das Feld bekannt. Es soll nur proportional zur Magnetisierung sein:

$$H_i = WM \quad \text{Gl. 2-115}$$

mit der Molekularfeldkonstante W .

Jedes magnetische Moment befindet sich folglich in einem Magnetfeld, welches sich aus äußerem Feld H und innerem Feld H_i zusammensetzt.

Im Argument x der BRILLOUIN-Funktion wird das Austauschfeld berücksichtigt. Man schreibt dann für die Magnetisierung M :

$$M = Ng\mu_B JB_J(x) = Ng\mu_B JB_J \left[\frac{g\mu_B J\mu_0}{k_B T} (H + WM) \right] \quad \text{Gl. 2-116}$$

Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes H und der Einführung der maximalen Magnetisierung M_0 kann man schreiben:

$$\frac{M}{M_0} = B_J \left(\frac{g\mu_B J\mu_0 WM}{k_B T} \right) \quad \text{Gl. 2-117}$$

Für die CURIE-Temperatur T_C ergibt sich aus der Theorie:

$$T_C = \frac{J+1}{3k_B} g\mu_B \mu_0 WM_0 \quad \text{Gl. 2-118}$$

Durch Einsetzen erhält man schließlich ^[42]:

$$\frac{M}{M_0} = B_J \left(\frac{3J}{(J+1)} \cdot \frac{M}{M_0} \cdot \frac{T_C}{T} \right) \quad \text{Gl. 2-119}$$

mit der BRILLOUIN-Funktion $B_J(x)$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad \text{Gl. 2-120}$$

Durch graphische Lösung und der Entwicklung der BRILLOUIN-Funktion nach kleinen Argumenten erhält man für die Magnetisierung in der Nähe des CURIE-Punktes:

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad \text{Gl. 2-121}$$

Aus obiger Gleichung folgt dann:

$$\left(\frac{M}{M_0}\right) = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.5} \quad \text{Gl. 2-122}$$

Hieraus ergibt sich die Ermittlung von T_C . Experimentell werden jedoch andere Exponenten als 0.5 für den Temperaturverlauf der Magnetisierung gefunden. In der unmittelbaren Nähe von T_C kann die Magnetisierung mit folgender Gleichung beschrieben werden: ^[45]

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \frac{M}{M_0} = B' \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\beta_{eff}} \quad \text{Gl. 2-123}$$

mit der Korrekturamplitude B' und dem kritischen Exponenten β_{eff} .

Wenn obige Gleichung einen erweiterten Gültigkeitsbereich für T aufweisen und die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes B_{HF} beschreiben soll, kann man mit Einführung eines Korrekturgliedes auch schreiben:

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\beta} \left[1 + A \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\Delta}\right] \quad \text{Gl. 2-124}$$

mit der Korrekturamplitude A .

In der Nähe von T_C wird das Korrekturglied sehr klein, und man erhält als Näherung für obige Gleichung:

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\beta_{eff}} \quad \text{Gl. 2-125}$$

$$\text{mit } \beta_{eff} = \beta - A \cdot \Delta \cdot \left|1 - \frac{T}{T_C}\right|^{\Delta} \quad \text{Gl. 2-126}$$

Der theoretische Wert für Δ für einen dreidimensionalen Ferromagneten mit der Spindimensionalität 3 beträgt $\Delta=0.55$.

Bei Betrachtung eines Ferromagneten oberhalb von T_C nimmt man an, daß ein von null verschiedenes äußeres Feld wirkt. Man erhält dann für die Magnetisierung M :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{J+1}{3J} \frac{g\mu_B J \mu_0}{k_B T} (H + WM) \quad \text{Gl. 2-127}$$

Für die paramagnetische Suszeptibilität erhält man für $T > T_C$:

$$\chi = \frac{C}{T - WC} = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Gl. 2-128}$$

mit der Konstanten C :

$$C = \frac{J(J+1)}{3k_B} N g^2 \mu_B^2 \mu_0 \text{ und } \Theta = T_C \quad \text{Gl. 2-129}$$

Dieses als CURIE-WEIBSCHES bekannte Gesetz gilt nicht bei zu geringem Abstand vom CURIE-Punkt.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, daß nach der obigen Behandlung durch die Molekularfeldtheorie die Temperatur, bei der die Magnetisierung verschwindet, gleich der CURIE-Temperatur ist. Diese Temperaturen müssen aber aufgrund der experimentellen Erfahrung voneinander unterschieden werden. Man spricht von der ferromagnetischen CURIE-Temperatur T_C , bei der $M=0$ wird und von der paramagnetischen CURIE-Temperatur Θ .

Die Molekularfeldtheorie gilt gut unterhalb von T_C und weit oberhalb im paramagnetischen Bereich. Sie liefert schlechte Ergebnisse bei sehr tiefen Temperaturen und direkt oberhalb von T_C .

3. Apparativer Teil

3.1. Mößbauer-Spektrometer

MÖßBAUER-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit ausschließlich in Transmissionsanordnung betrieben. Dabei befand sich die MÖßBAUER-Quelle stets auf Raumtemperatur. Die Temperatur des Absorbers konnte in einem Ofen variiert werden. Dabei wurden Quelle, Absorber und Zählrohr entlang einer vertikalen Achse angeordnet.

Zu einem MÖßBAUER-Spektrometer gehören Antrieb, Funktionsgenerator, Einkanaldiskriminator sowie Vielkanalanalysator und Detektor. Die Funktionsweise des Spektrometers wird anhand von Abb. 3-1 gezeigt.

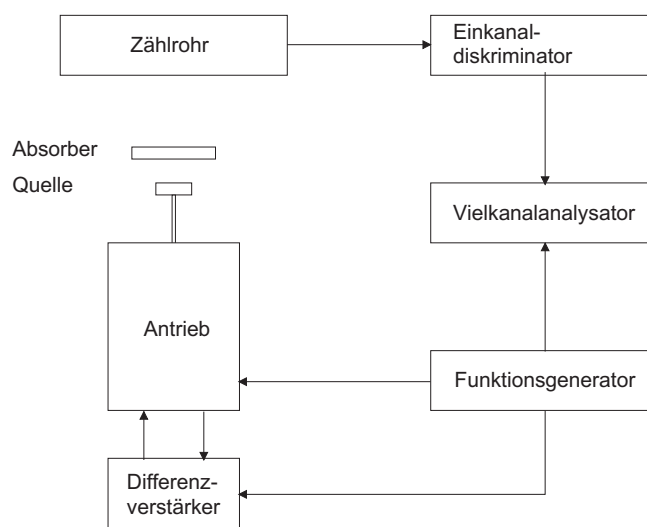


Abb. 3-1 Blockschaltbild Mößbauer-Spektrometer

Der Antrieb erzeugt eine sich periodisch ändernde Geschwindigkeit der Quelle, wobei das Zählrohr die zu jedem Geschwindigkeitsintervall gehörende Zählrate an den Vielkanalanalysator weitergibt, der die Zählereignisse pro Zählkanal summiert. In dieser Arbeit wurden 1024 Kanäle für Hin- und Rückbewegung des Antriebs verwendet.

Der Antrieb funktioniert nach dem Lautsprecherprinzip. Dabei bewegt eine Erregerspule einen Konus, auf dem sich die Quelle befindet, elektromagnetisch mit einer Signalspannung, erzeugt vom Funktionsgenerator. In einer zweiten Spule wird durch die Bewegung des Konus eine Spannung induziert. Aus Signalspannung und induzierter Spannung wird die Differenz gebildet und wenn nötig eine Korrekturspannung der Erregerspule zugeführt. Dabei korrigiert das System kontinuierlich, so daß die Differenz aus Erreger und Korrekturspannung gegen null geht.

Als Funktionsgenerator diente das Gerät FG 351 und als Vielkanalanalysator der Gerätetyp MP 4. Als Antrieb wurde ein Gerät der Fa. Halder (Typ MA250) ausgewählt. Zur Detektion wurden Krypton-Proportionalzählrohre verwendet. Als MÖßBAUER-Quelle diente ^{57}Co in einer kubischen Rhodiummatrix. Die verwendete Quelle wies die in Tab. 3-1 aufgeführten Eigenschaften auf.

Tab. 3-1 Eigenschaften der Mößbauer-Quelle

Dicke	=	8 μm
Durchmesser	=	4.8 mm
Aktivität	=	30.2 mCi ($1.12 \cdot 10^9$ Bq)
DEBYE-WALLER-Faktor	=	0.69
Halbwertsbreite	=	0.112 mm/s bei 273 K

Für die Auswertung der Rohdaten stand ein Faltprogramm zur Verfügung, mit dem die Zählraten pro Kanal für Hin- und Rückbewegung der Quelle relativ zur Probe durch Faltung zur Deckung gebracht werden konnten. Die so erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe einer Kalibriermessung an einem Mehrlinienabsorber geeicht. In dieser Arbeit wurde α -Eisen mit seinen gut bekannten Linienparametern als Eichstandard verwendet. Die Mitte des Spektrums wird mit 0 mm/s definiert, daher liegen alle gemessenen Isomerieverschiebungen relativ zum Standardabsorber. Der Abstand der Kanäle untereinander ergibt sich aus dem genau bestimmten Wert von 10.6248 mm/s ^[20] für den Abstand der äußeren Sextettlinien des α -Eisens. An die so erhaltenen MÖßBAUER-Spektren konnten mit der im Arbeitskreis entwickelten Auswertesoftware ^{[46][47]} Lorenzkurven angepaßt werden. Aus der Anpassung ergaben sich die für die Spektrenbeschreibung notwendigen Daten.

Um bei hohen Meßtemperaturen noch ein ausreichendes Untergrund/Signal-Verhältnis zu erhalten, wurden Proben eingesetzt, die bei Raumtemperatur eine effektive Absorberdicke von bis zu acht aufwiesen. Dabei ist die effektive Absorberdicke t_A durch folgende Gleichung gegeben:

$$t_A = f_A n_A \sigma_0 \quad \text{Gl. 3-1}$$

mit dem DEBYE-WALLER-Faktor des Absorbers f_A , der Anzahl resonanzfähiger Atomkerne pro Flächeneinheit n_A und dem maximalen Resonanzquerschnitt σ_0 .

3.2. Ofen

3.2.1. Allgemeines

Der in dieser Arbeit verwendete Ofen konnte bis zu einer Temperatur von 1950°C betrieben werden. Er besteht aus einem wassergekühlten doppelwandigen Edelstahlgefäß mit mehrschichtigen Wolframschutzschilden zur Reflexion der Wärmestrahlung. Das sich in der Ofenmitte befindende Heizelement aus Wolfram wird mit einem stetigen Gleichstrom von bis zu 12V/500A betrieben. Vor und während den Messungen wird an den Ofen ein Vakuum angelegt. Dabei wird ein Druck von 10^{-4} mbar nicht überschritten. Zur Messung der Temperatur wurde ein Thermoelement Typ C nach ENGELHARDT verwendet. Das System verfügt über mehrere Notabschaltsysteme und eine Flutvorrichtung mit Argon als Inertgas bei Stromausfall. Zu diesen Systemen gehörte u. a. die Überwachung der Kühlwassertemperatur und der Kühlwasserströmung. Dabei wurde bei Überschreiten einer vorgewählten maximal zulässigen Temperatur bzw. bei Unterschreiten einer minimalen Strömung der Heizstrom unterbrochen. Zum Schutz der elektronischen Anlagen und des Gebäudes wurden an mehreren Stellen Feuchtigkeitssensoren angebracht um Flansche und Schläuche bzgl. ihrer Dichtigkeit zu überwachen. Im Notfall konnte der Kühlwasserzulauf gleichzeitig mit dem Heizstrom unterbrochen werden. Bei Überschreiten des Druckes von 10^{-4} mbar wurde der Heizstrom ebenfalls unterbrochen. Eine Übersicht bietet die schematische Abb. 3-2. Das doppelwandige Edelstahlgefäß (9) mißt in Höhe und Breite ca. 25 cm. Es wird durch Deckel und Boden (5) aus eloxiertem Aluminium, die ebenso wie das Gehäuse in die Wasserkühlung miteinbezogen sind, gekühlt. Boden und Deckel werden mit dem Edelstahlgefäß mit je acht M8 Gewindebolzen fest verschraubt. An ihren Innenseiten sind mit Kühlschlangen bestückte Kupferböden angebracht, die auch die Schildpakete (7) und (8) kühlen.

Zur Abdichtung des Ofens an Gehäuseteilen und Fenstern wurden die in der Vakuumtechnik üblichen Materialien aus Perbonan (NBR), ein Nitrilkautschuk, Viton (FPM), Hexafluorpropylenvinylidenfluorid-Copolymer und EPDM-Kautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Copolymer verwendet. Für temperaturgefährdete Dichtungen wurden solche aus Viton verwendet. Viton zeichnet sich durch eine hohe Dauergebrauchstemperatur von ca. 200°C aus.

Die MÖßBAUER-Strahlung verläuft vertikal von unten nach oben durch den Ofen. Dabei gelangt sie durch die im Boden (5) verschraubte Fensterhalterung (14) aus Aluminium durch ein Berylliumfenster (1) in das Ofeninnere. Die Strahlung verläuft dann durch kreisrunde konzentrische Öffnungen in vier Wolframblechen (7) (unteres Schildpaket) parallel und zentral durch sechs zylindrische ineinanderstehende Wolframbleche durch den Probenhalter und trifft auf die Probe. Nach Verlassen der Probe gelangt ein Teil der Strahlung durch kreisrunde konzentrische Öffnungen der sechs Wolframbleche (7) des Zugangs für Probenwechsel (4) (oberes Schildpaket) und verläßt das Gehäuse durch ein wassergekühltes Berylliumfenster (1). Die wassergekühlte Fensterhalterung wurde speziell für diesen Ofen konstruiert. Um die für diese

Arbeit notwendigen hohen Temperaturen zu erreichen und das Gehäuse nicht zu beschädigen, wird der größte Teil, der vom Heizelement emittierten Wärmestrahlung, durch Schutzschilde aus Wolframblechen reflektiert. Die sechs zylindrischen Bleche weisen eine Dicke von 0.127 mm auf. Boden und Deckel werden durch vier- und sechslagige Schildpakete aus Wolframblechen mit einer Stärke bis zu 0.5 mm geschützt. Ihr Abstand von ca. 5 mm voneinander wird durch an ihnen angebrachte spiralförmig gewundene Wolframdrähte als Distanzhalter mit einem Durchmesser von 0.5 mm erreicht.

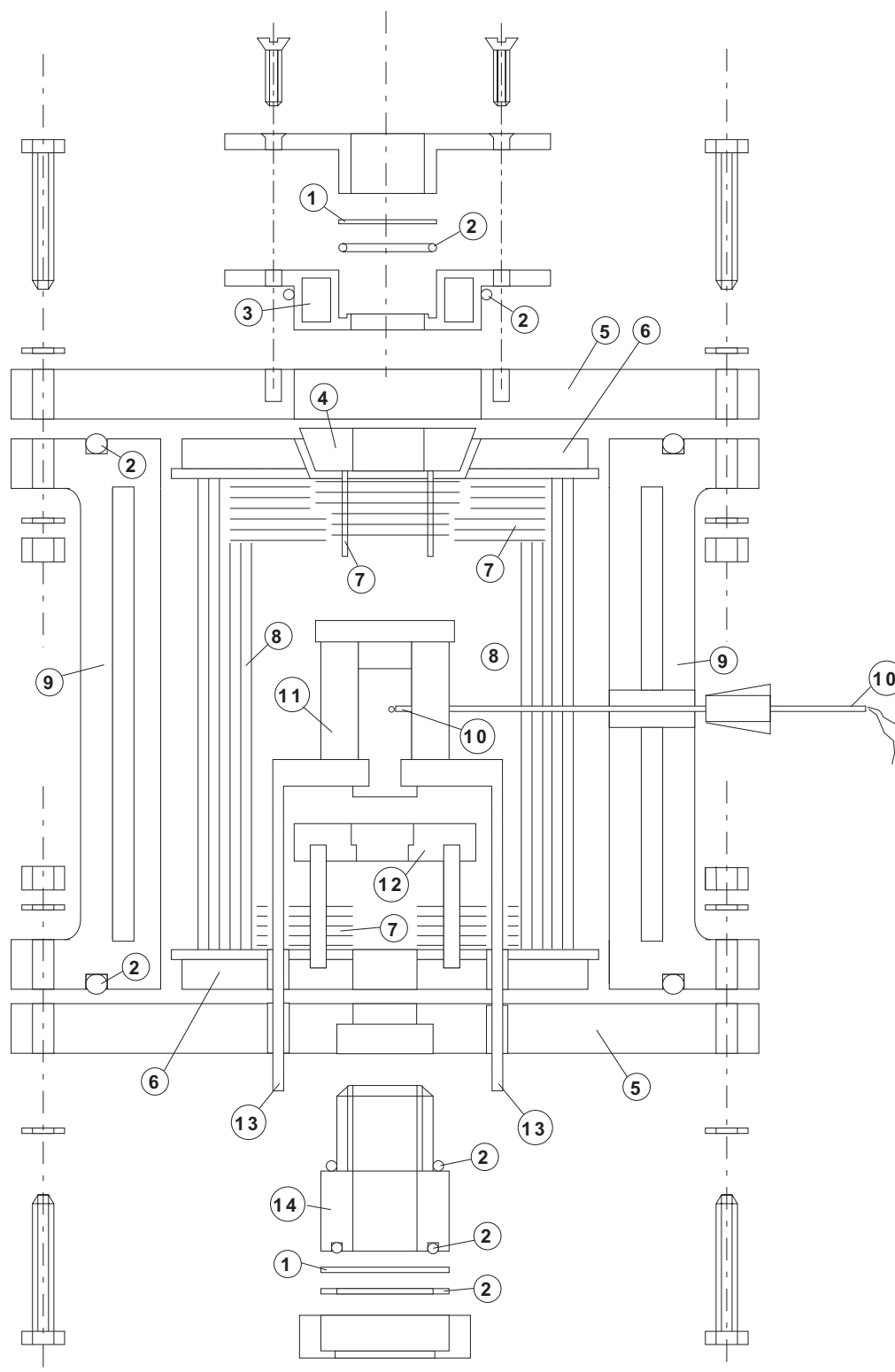


Abb. 3-2 Ofen

Tab. 3-2 Ofenbestandteile

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Fenster aus Beryllium	8	Zylindrische Wärmeschutzschilde aus Wolframblechen
2	Dichtring	9	Doppelwandiges Edelstahlgefäß, wassergekühlt
3	Wasserkühlung	10	Thermoelement Typ C nach Engelhardt
4	Zugang für Probenwechsel (durchbohrter Kupferzylinder mit Wolframschutzschilden)	11	Heizelement aus Wolfram
5	Aluminiumdeckel	12	Probenständer aus Wolfram
6	Kupferplatte, wassergekühlt	13	Stromanschluß für Heizelement
7	Wärmeschutzschilde aus Wolframblechen	14	Fensterhalter

Die Kühlung der unmittelbar am Ofengehäuse angeschlossenen Bauteile und Zuleitungen erfolgte durch Wasser. Auch die stromführenden Leitungen zur Versorgung des Wolframheizelementes mit Gleichstrom sind wie das obere Berylliumfenster wassergekühlt.

Das zur Erzielung der hohen Temperaturen verwendete Wolframheizelement (11) besteht aus zwei stabförmigen Zuleitungen aus Wolfram, die in gekühlten Stromanschlüssen stehend gelagert sind. Die Stäbe sind an ihrem oberen Ende jeweils mit einem halbkreisförmigen Wolframbauteil verschweißt. Aus ihnen ragen je zwei Wolframdrahtgeflechte, bestehend aus ineinandergreifenden rechts- und linksgängigen Wolframdrähten, die an ihrem oberen Ende mit einem durchgehenden Wolframring verbunden sind. Alle Kontaktstellen sind mit Wolfram verschweißt. Einen Eindruck vermittelt Abb. 3-3.

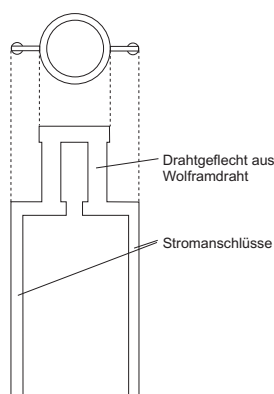


Abb. 3-3 Heizelement

Die Leistungsaufnahme P des Ofens ergibt sich unter Verwendung des beschriebenen Heizelements aus Diagramm 3-1.

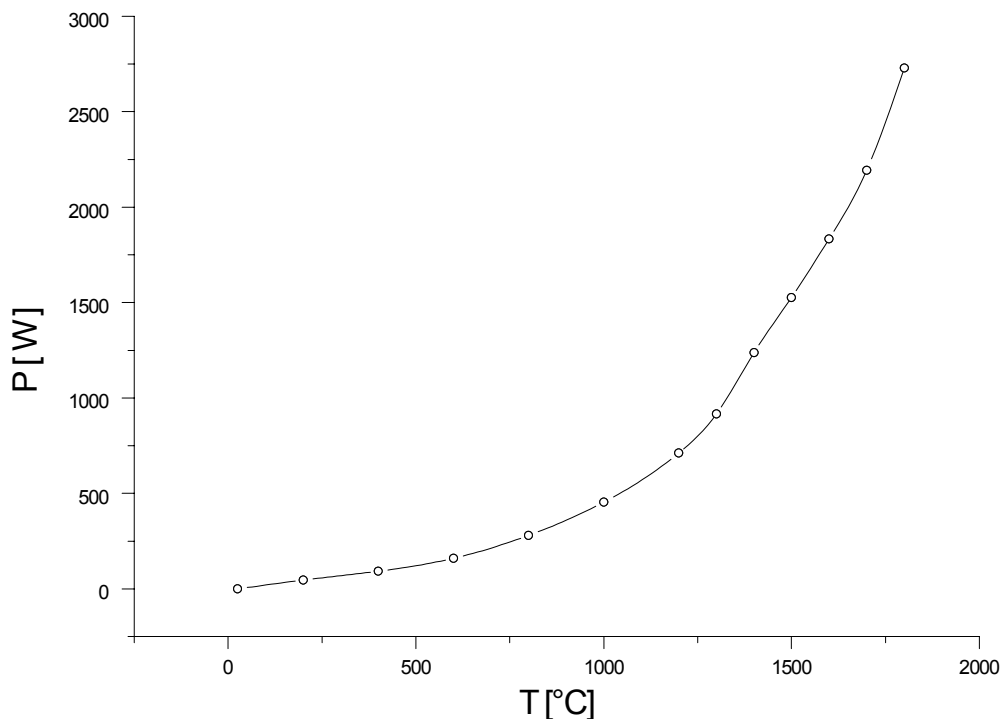


Diagramm 3-1 Leistungsaufnahme des verwendeten Ofens

Zur Spannungsversorgung des Heizelementes wurde ein mit Drehstrom gespeistes, thyristor-gesteuertes Leistungsnetzgerät mit aktiver Luftkühlung verwendet. Das Netzteil weist einen Unterspannungsschutz und einen Anlagenschutzschalter auf. Es lieferte Gleichstrom bis max. 500 A bei 12 V, der noch durch einen ebenfalls luftgekühlten Tiefpaßfilter geglättet wurde, bevor er, durch je zwei sich in einem Kühlwassermantel befindenden und induktions-arm geführten Kupferkabeln von 35 mm² Leitungsquerschnitt für Plus- und Minusleitung, zum Heizelement gelangte. Die gesamte Steuerung und das Netzteil konnten in einem 19“-Schrank untergebracht werden, der nur unter aktiver Luftkühlung betrieben wurde. Einen Eindruck vom apparativen Aufwand vermittelt auch eine Fotografie des Meßsystems in Abb. 8-10 aus Kap. 8.3.

3.2.2. Temperaturregelung

Die Steuerung des Netzteils erfolgte durch einen stetig regelnden Programmregler Typ 2408 der Fa. Eurotherm. Die Temperaturmessung wurde mit einem Thermoelement Typ C Wolfram/5%Rhenium-Wolfram/26%Rhenium nach ENGELHARDT durchgeführt. Trotz

der höheren Empfindlichkeit gegenüber Restgasen wurde Typ C den Thermoelementen aus Platinlegierungen (z. B. Typ S; Platin-Rhodium/10%-Platin) vorgezogen. Der Meßbereich endet für Typ S bei 1700°C. Zudem ist die Steigung der Kalibrierkurve im Temperatur-Spannungs-Diagramm deutlich flacher. Hier wurde eine geringere Meßempfindlichkeit erwartet. Im Diagramm 3-2 sind die Abhängigkeiten der Thermospannung von der Temperatur der Thermoelemente Typ C und Typ S zum besseren Verständnis graphisch dargestellt.

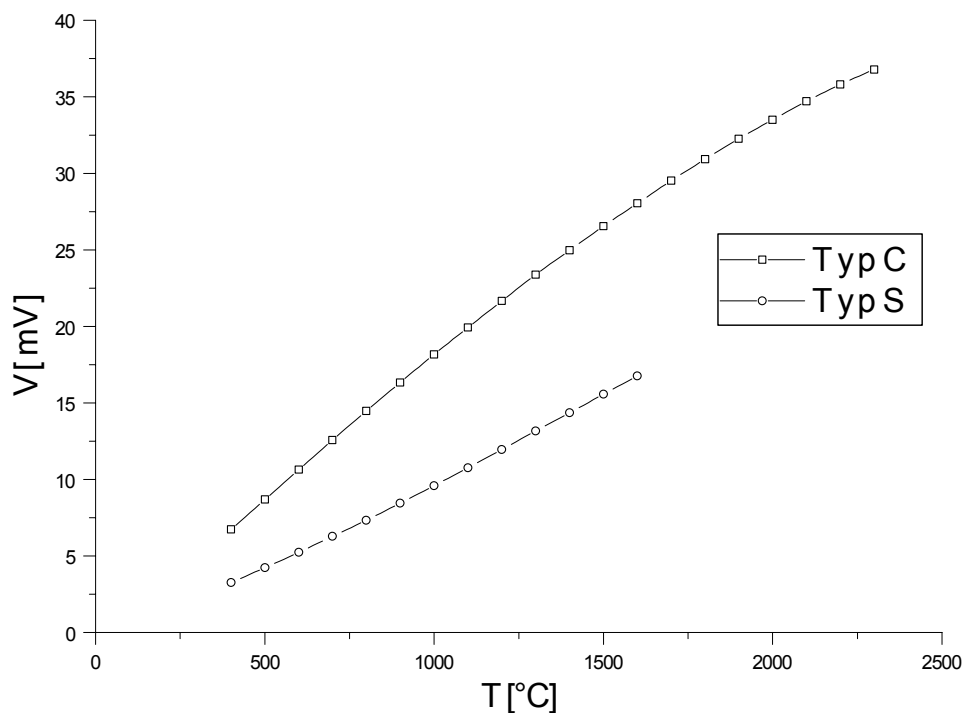


Diagramm 3-2 Thermospannung der Thermoelemente Typ C und Typ S

Der Thermodraht wies einen Durchmesser von 0.5 mm auf und wurde über speziell zum Thermoelement passende und abgeschirmte Ausgleichsleitungen an den Regler angeschlossen. Die Nullstellenkompensation erfolgte intern im Regler über Temperaturmessung der Anschlußkontakte des Thermoelements. Die Unsicherheit dieser internen Nullstellenkompensation wurde von Fa. Eurotherm mit 30:1 angegeben. Dabei bezieht sich die Angabe auf eine Kompensation, bei der die Anschlußkontakte eine Temperatur von 25°C aufweisen. Weisen diese z. B. 55°C auf, so wird die Nullstelle mit einer Abweichung von einem Grad Celsius bestimmt.

Bei hohen Meßtemperaturen wurde davon ausgegangen, daß in den metallischen Proben kein wirksamer Temperaturgradient vorhanden ist. Zur absoluten Kalibrierengenauigkeit des Reglers gibt die Fa Eurotherm +/- 1°C bei 9 Hz Meßrate an. Die Auflösung kann besser als 0.05°C

mit Thermoelement Typ C betragen. Sie ergibt sich rechnerisch aus einer Auflösung von weniger als $1 \mu\text{V}$ im Eingangsbereich von $\pm 100 \text{ mV}$. Für den Nulldrift wird bei Raumtemperatur weniger als $0.1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ und für den Verstärkerdrift weniger als 0.004% bezogen auf die Anzeige in $^\circ\text{C}$ angegeben.

Mit dem verwendeten Meß- und Regelsystem konnten trotz der hohen meßtechnischen Auflösung des Eurotherm-Reglers im Experiment oberhalb von 999°C nur solche Auflösungen von $\pm 1^\circ\text{C}$ und unterhalb von 1000°C von $\pm 0.3^\circ\text{C}$ erhalten werden. Es zeigte sich, daß die tatsächliche Meßtemperatur bei Regelfunktion periodischen Schwankungen unterworfen war, die auch mit manuellen Eingriffen in die Selbstoptimierung des Reglers nicht noch weiter minimiert werden konnten. Dies lag in der geringen erwärmten Ofenmasse und der guten Wärmeableitung über die wassergekühlten Ofenwände begründet, die zu einem dynamischen Temperaturverhalten führten. Geringste Änderungen der Ofenleistung hatten sofortige Temperaturänderungen im Ofen zur Folge.

3.2.3. Vakuumsystem

Zur Erzeugung des für diesen Ofentyp notwendigen Vakuums wurde in üblicher Anordnung eine zweistufige Drehschieberpumpe der Fa. Leybold, Typ Trivac BHV und eine wassergekühlte Turbomolekularpumpe, Typ Turbovac 150 CSV, gesteuert durch Turbotronic, Typ NT 120 in senkrechter Anordnung über einen wassergekühlten kreuzförmigen Anschluß an den Ofen angeschlossen. Eine schematische Darstellung des Systems bietet Abb. 3-4.

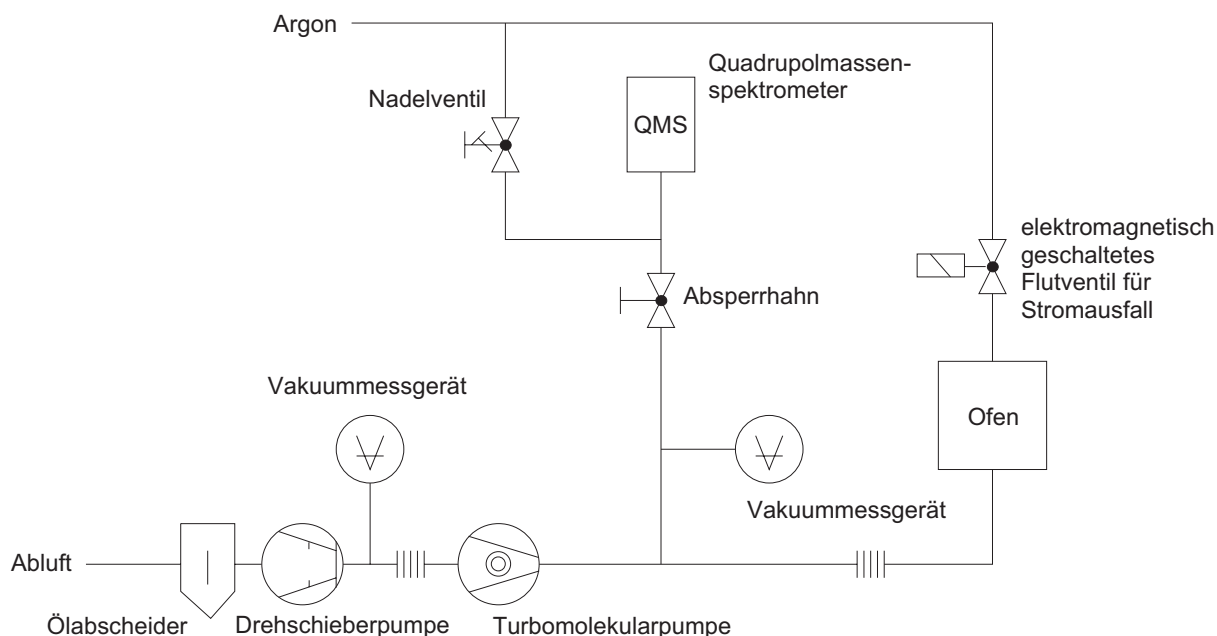


Abb. 3-4 Schematische Darstellung des Vakuumsystems

Um für die Aufnahme von MÖBBAUER-Spektren störende Frequenzen im akustischen Bereich zu eliminieren, wurde der Ofen durch einen Metallwellschlauch schwingungsentkoppelt. Auf dem kreuzförmigen Anschluß wurde senkrecht über der Turbomolekularpumpe ein Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Leybold, Typ C100F installiert. Das Vorvakuum wurde mit einer Thermovac- und das Hauptvakuum mit einer Pennyvac-Meßzelle gemessen. Das gesamte System wurde vor Inbetriebnahme mehrmals mit Argon 4.8 gespült und evakuiert. Für den Notfall wurde ein Stromausfallflutventil installiert, so daß der Ofen automatisch mit Argon geflutet werden konnte. Das System erreichte nach mehrtägigem Pumpen und Ausheizen einen Enddruck von bis zu 10^{-7} mbar. Das Hauptvakuum wurde bei eingeschaltetem Ofen automatisch überwacht und schaltete die Apparatur bei einem Druck über 10^{-4} mbar ab. Zum größten Teil fanden die Messungen bei Drücken zwischen 10^{-6} - 10^{-5} mbar statt.

3.2.4. Massenspektrometrische Vakuumkontrolle

Zur Vakuumkontrolle wurde in der vorliegenden Arbeit ein Quadrupolmassenspektrometer verwendet^{[48][49]}. Die Massentrennung erfolgt bei diesem System durch Anregung von Ionen-Schwingungen in einem elektrischen Quadrupolfeld, welches durch vier kreisförmig angeordnete Stabelektroden, die parallel zueinander liegen, erzeugt wird.

Die Spannung ϕ an den Elektroden setzt sich additiv aus einer Gleichspannung U und einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cos \omega t$ zusammen. Die zu trennenden Ionen werden als feiner Strahl in Richtung der Längsachse in das Feld eingeschossen. Unter dem Einfluß des hochfrequenten Feldes vollführen die Ionen auf ihrem Weg durch das System Schwingungen senkrecht zur Längsachse. Die Schwingungsform der Ionen ist bei vorgegebenen Feldgrößen U , V , ω und r_0 massenabhängig. Nur für Ionen eines bestimmten Masse-Ladung-Verhältnisses erhält man begrenzte Schwingungsamplituden, so daß diese Ionen das Quadrupolfeld passieren können, vorausgesetzt, daß die Maximalamplituden kleiner als der Feldradius r_0 bleiben. Die Schwingungsamplituden aller übrigen Ionen wachsen zeitlich rasch an, und sie treffen daher auf die Stabelektroden und werden dadurch ausgefiltert. Das Massenspektrum wird durch proportionale Änderungen von U und V durchfahren. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen den Spannungen U , V und m/z wird die Ionenmasse ermittelt.

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist im wesentlichen von der Einschußenergie der Ionen unabhängig. Gewöhnlich benutzt man Einschußenergien zwischen 30 und 150 eV^[50]. Das Auflösungsvermögen ist umgekehrt proportional zur Transmission. Es läßt sich durch Veränderung des Spannungsverhältnisses U/V kontinuierlich variieren. Bei einem Auflösungsvermögen von 100 können noch Transmissionswerte von ca. 10 % erreicht werden. Bei verminderter Auflösung kann man eine Transmission von nahezu 100 % erreichen. Durch

diese hohe Ionennachweisempfindlichkeit eignet sich der Massenfilter besonders für Ultra-hochvakuum-Untersuchungen. Das Massenspektrum kann durch Änderung der Gleichspannungs- und Hochfrequenzamplitude mehrmals in kurzer Zeit (im Sekundenbereich) durchfahren und dargestellt werden.

Zur massenspektrometrischen Vakuumüberwachung wurde in dieser Arbeit ein Quadrupol-massenspektrometer der Fa. Leybold, Typ Transpector C100F, verwendet. Bei diesem System wird das zur Trennung der Ionen notwendige Quadrupolfeld durch ein einteiliges mit Platin beschichtetes Keramiksystem erzeugt. Es kann mit einer Temperatur von bis zu 400°C ausgeheizt werden. Das System erreicht eine Empfindlichkeit für Stickstoff von $3.12 \cdot 10^{-4}$ A/mbar. Zur Ionenerzeugung dient eine offene Extraktorionenquelle. Sie weist eine hohe Transparenz für alle Teilchen und eine geringe Gasabgabe auf. Der Gesamtionenstrom auf die Extraktorblende ist während der Messungen jederzeit erhältlich. Dieser entspricht bei entsprechender Kalibrierung dem Totaldruck im Meßkopf des Quadrupol-massenspektrometers.

Im Falle des vorliegenden Typs, C100F dient eine mit Thoriumoxid beschichtete Iridium-elektrode als Kathode. Sie zeichnet sich durch Beständigkeit bei Lufteinbruch aus, während hohe Partialdrücke von reduzierenden Gaskomponenten, wie beispielsweise Wasserstoff, zu einer Zerstörung der Elektrode führen können.

Die Detektion erfolgte mit einem Faraday-Cup-Detektor.

Vor und während der Messungen wurde jeweils das Restgasspektrum nach Abpumpen der Ofenatmosphäre kontrolliert. Ein typisches Restgasspektrum wird in Abb. 3-5 gezeigt.

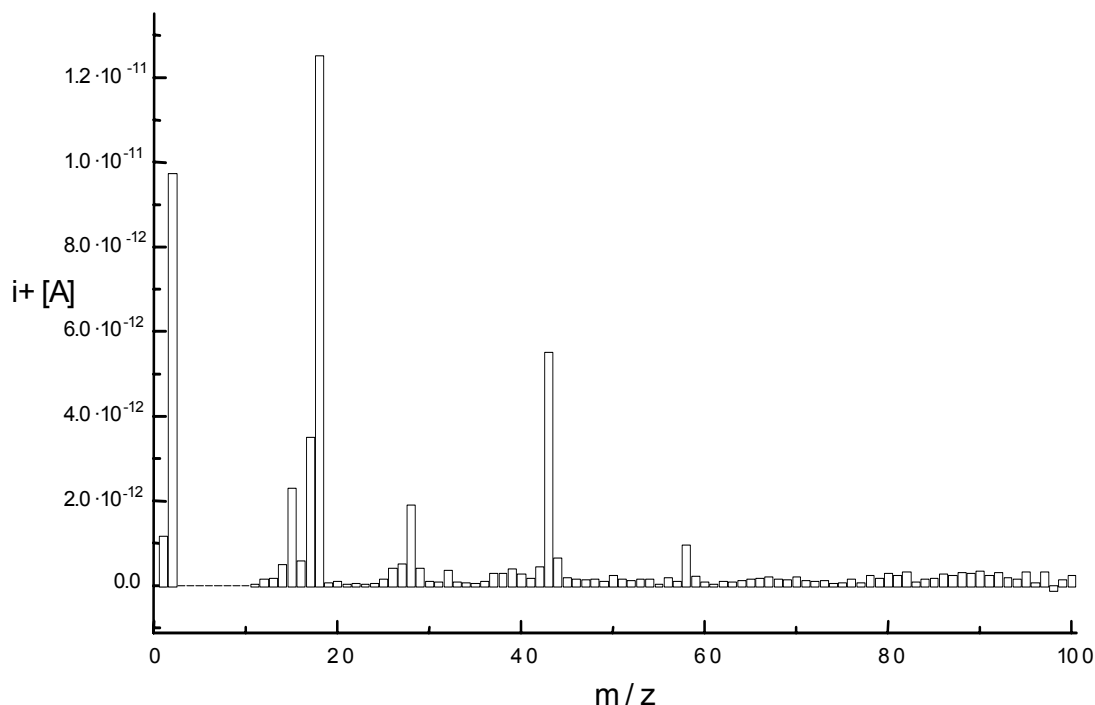


Abb. 3-5 Typisches Restgasspektrum

Das System bietet unter anderem die Möglichkeit die zeitliche Abhängigkeit der Intensität ausgewählter Massenpeaks darzustellen. Im Experiment wurde im sogenannten Leak-Modus des Steuerungsprogramms der Massenpeak des Heliums $m/z = 4$ (${}^4\text{He}^+$) bei der Lecksuche verwendet. Dazu wurde nacheinander auf die Verbindungsflansche des Systems Helium gegeben und jeweils die zeitliche Änderung der Intensität des Heliumpeaks $m/z = 4$ (${}^4\text{He}^+$) verfolgt um Undichtigkeiten lokalisieren zu können.

3.2.5. Hochtemperaturmeßzelle

Aufgrund des Vakuums mit einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar während der Messungen und den hohen Meßtemperaturen konnten die Proben sublimieren. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Eisens kann aus Diagramm 3-3 entnommen werden.

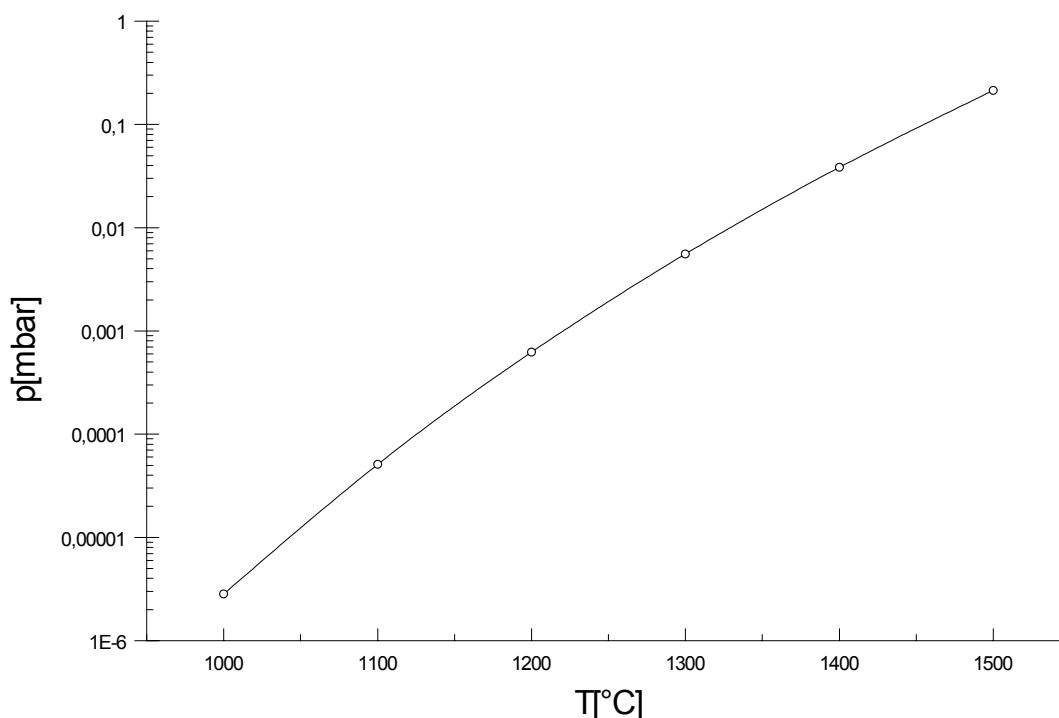


Diagramm 3-3 Dampfdruckabhängigkeit des Eisens von der Temperatur

Um die Sublimation der Proben zu verhindern, wurden geeignete Meßzellen entwickelt. An die Meßzelle mußten eine Reihe von Anforderungen gestellt werden. Zunächst sollte die Zelle die Proben vor der Sublimation schützen. Dazu mußte die Zelle vakuumbeständig sein. Die Zelle durfte die eingesetzte γ -Strahlung nur wenig abschwächen. Dies mußte insbesondere für Messungen im hohen Temperaturbereich gewährleistet sein, da mit hohen Temperaturen der DEBYE-WALLER-Faktor der Proben stark abnimmt und damit die Größe des MÖßBAUER-Effektes sinkt.

Zudem sollten die Proben vor Restsauerstoff in der Ofenatmosphäre geschützt sein, um Oxidation zu verhindern.

Die eingesetzten Werkstoffe mußten ihrerseits inert gegenüber den Proben sein. Gute Handhabbarkeit für einen Probenwechsel mit nicht zu hohem Aufwand stand ebenso am Anfang der Überlegungen.

Eine bis 1397°C brauchbare Meßzelle schlugen KOVATS und WALKER^[51] vor. Die von KOBEISSI und HOHENEMSER^[52] benutzte Anordnung wurde nur bis ca. 800°C eingesetzt und ist zudem nicht vakuumfest. Für sichere Messungen über 1397°C wurde eine neuartige Zelle entworfen. Als Werkstoff wurden Molybdän, Berylliumoxid, HD-Bornitrid (HD= Hochdruck

steht für das Herstellungsverfahren, engl.: HIP= high isostatic pressure), Saphir und Tonerde in Betracht gezogen. Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften zeigt Tab. 3-3.

Tab. 3-3 Physikalische Eigenschaften eingesetzter Werkstoffe

Werkstoff	Bornitrid	HD-Bornitrid	Beryllium-oxid	Tonerde	Saphir	Molybdän
Chemisches Symbol	BN	(HD)-BN	BeO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mo
Smpkt. [°C]	-	-	-	-	-	2617
Dauergebrauchs-Temperatur [°C]	2000	2400	1800-1900	1700	1800-1950	-
Wärmeleitfähigkeit [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	15-40	20-50	260-300	26-35	35-40	145
Dampfdruck bei 1500°C [mbar]	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	3.1 (1600°C)	-	-	10 ⁻⁸
maschinelle Bearbeitbarkeit	konventionell, Absaugung	konventionell, Absaugung	schwer, Diamant-Werkzeug	schwer, Diamant-Werkzeug	schwer, Diamant-Werkzeug	schwer
Korrosionseigenschaften	keine	Kontamination der Probe mit B ₂ O ₃	keine	keine	keine	über 600°C Bildung von MoO ₃
chemischer Widerstand gegen Metalle	gut	gut	gut	gut	gut	Legierungsbildung
Toxizität	keine	keine	kanzerogen	keine	keine	keine

Berylliumoxid wurde aufgrund der schwierigen mechanischen Bearbeitbarkeit und seiner kanzerogenen Wirkung als Material zur Herstellung von Meßzellen nicht verwendet.

Die ersten in dieser Arbeit verwendeten Zellen bestanden aus dünnen Saphirplatten und Zylindern aus Alsint. Eine einfache Variante einer Meßzelle bot die von KOVATS und WALKER^[51] erwähnte. Zwei Saphirplättchen bedeckten jeweils die Seiten der metallischen Probenfolie. Die Plättchen wurden am Rand mit einem Zement verschlossen. In dieser Arbeit wurden die Plättchen mit der Probenfolie in einen Zylinder aus Alsint einzementiert. Abb. 3-6 gibt eine Übersicht.

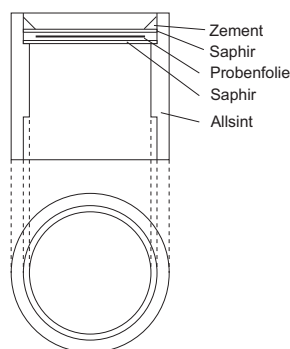


Abb. 3-6 Meßzelle mit Saphirplatten

Die so hergestellten Zellen konnten jeweils auf einen Probenständer gesteckt werden. Oberhalb von Temperaturen von 1397°C barsten jedoch die Zellen wie von den Autoren und auch in dieser Arbeit beobachtet. Nach dem Bersten verlor die Probe schnell an Masse. Die verbleibende Meßzeit war jedoch ausreichend um bei bis zu 1400°C zu messen.

Eine Weiterentwicklung dieses Zellentyps zeigt Abb. 3-7. Hier wurde die Probenfolie nicht direkt in Kontakt mit den Saphirplatten gebracht, sondern auf Distanzhalter gestellt. Bei den folgenden Messungen erwies sich der benutzte Zement als nicht vakuumfest. Die Probe sublimierte durch feine Poren und Kanäle. Nach einer Messung bei einer Temperatur von 1400°C war die Folie vollständig sublimiert. Im Zement zeigten sich dunkle Poren, in denen die Probe kondensiert war.

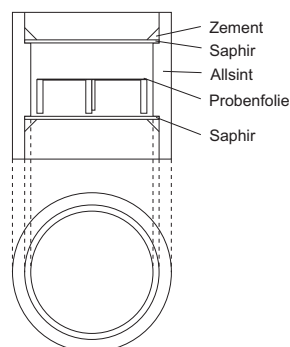


Abb. 3-7 Schematische Darstellung einer Meßzelle bestehend aus Alsint und Saphir

Die Herstellung der Keramikzylinder gelang durch Drehen mit gehärtetem Drehstahl unter Wasserkühlung. Die benutzte Keramik Alsint, Typ AL 23 und der Zement, Typ Degussit 4860 wurden von Fa. Degussa bezogen.

Bei der im folgenden beschriebenen Zelle wurde Bornitrid eingesetzt. Es wurde von Fa. Henze bezogen.

Zunächst wurde eine verschraubbare Meßzelle entworfen. Sie besaß eine Vakuumdichtlippe aus Bornitrid, wie sie üblicherweise bei Ultrahochvakuum aus Edelstahl eingesetzt wird. Dort kommen Edelstahl und Kupfer als Dichtung zum Einsatz. Diese Materialien können aber aufgrund der hohen Meßtemperaturen und ihres hohen Einfangsquerschnitts für γ -Strahlung nicht eingesetzt werden.

Die Verarbeitung von Bornitrid erfolgte auf klassischem Wege durch Drehen unter einer Absaugvorrichtung für den anfallenden Staub. Die Bearbeitung muß ohne Wasserkühlung erfolgen. Bei entsprechender Sorgfalt ist eine Bearbeitung gut möglich. Auch Gewinde können hergestellt werden. Die Meßzelle ist in Abb. 3-8 abgebildet.

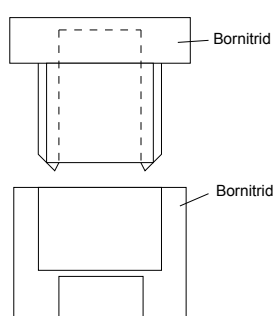


Abb. 3-8 Schematische Darstellung einer Meßzelle bestehend aus Bornitrid

Die scharf ausgezogene Kante am Ende der Schraube dient als Dichtkante. Nach den Hochtemperaturversuchen zeigte sich, daß die Zelle nicht immer vakuumdicht war. Nach mehrmaligem Gebrauch konnte sie nicht mehr verwendet werden. Vor dem ersten Einsatz der Meßzellen wurden diese einer Prozedur unterzogen, um das beim Fertigen der Sinterkörper hinzugefügte Flußmittel B_2O_3 zu entfernen. Dabei wurden diese bis zu $1000^\circ C$ unter Vakuum erhitzt. Die Haltezeit betrug bei $150^\circ C$, $400^\circ C$ und $1000^\circ C$ ca. 1 h pro mm Wandstärke.

Nach sehr hohen Meßtemperaturen oberhalb von $1200^\circ C$ wurden die metallischen Probenfolien trotz Ausheizen der Meßzellen zum Teil als metallische oder glasartige Kügelchen wiedergefunden. Die Kügelchen wurden nicht weiter untersucht. Die daraufhin entwickelte Zelle preßte zwei Saphirplatten so aufeinander, daß diese mit ihren polierten Oberflächen vakuumdicht abschlossen. Dabei wies eine der Saphirplatten eine konzentrische Vertiefung auf, um die Probenfolie aufzunehmen. Bei starker Erhitzung auf $1400^\circ C$ jedoch traten Spannungen auf, die einen Riß in einer der Platten zur Folge hatte. Gleichwohl konnte mit diesem Zelltyp eine Eisen-Molybdän-Legierung bis $1450^\circ C$ vermessen werden. Der Zelltyp ist in Abb. 3-9 dargestellt.

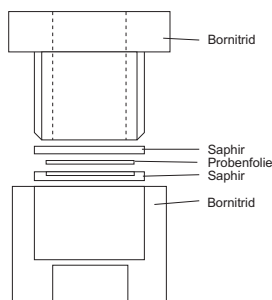


Abb. 3-9 Schematische Darstellung einer Meßzelle bestehend aus Bornitrid und Saphir

Um sicher bei hohen Temperaturen oberhalb von 1350°C messen zu können, wurde erwogen die Probenfolie zwischen zwei Metallfolien einzuschweißen. Dabei sollten nur Metalle mit einem hohen Schmelzpunkt, einem niedrigen Dampfdruck und einem geringen Absorptionsquerschnitt für die verwendete γ -Strahlung Verwendung finden.

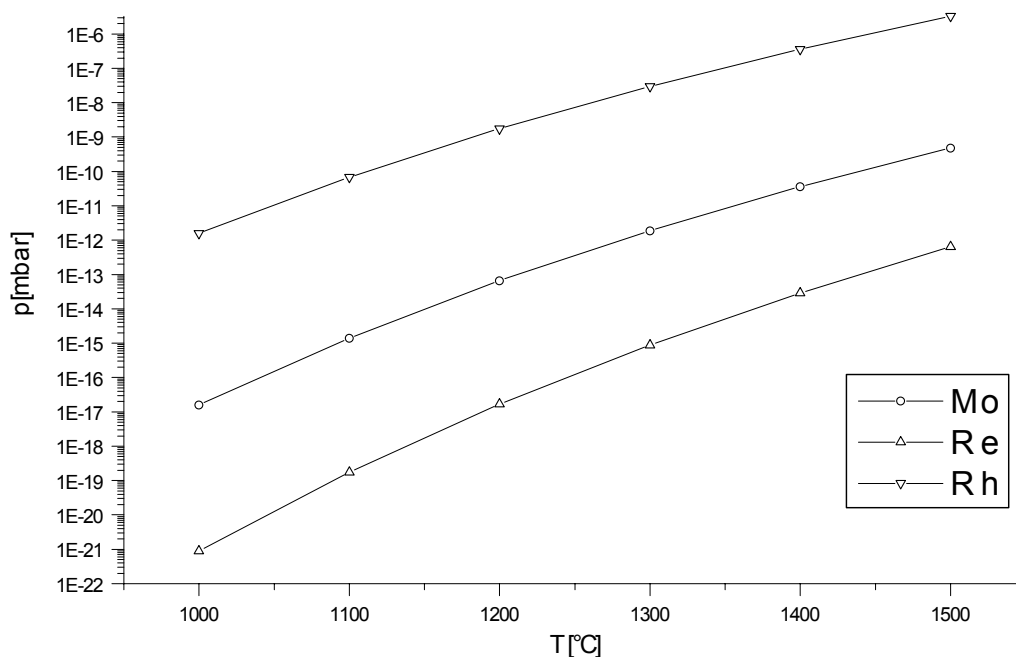


Diagramm 3-4 Dampfdruckkurven von Molybdän, Rhenium und Rhodium ^[53]

Geeignet schienen die Metalle Molybdän, Rhenium und Rhodium, deren physikalischen Daten für Schmelzpunkt und Absorptionsquerschnitt σ in Tab. 3-4 zusammengestellt und deren Dampfdruckkurven in Diagramm 3-4 abgebildet sind.

Tab. 3-4 Schmelzpunkt und Absorptionsquerschnitt für Eisen, Molybdän, Rhenium und Rhodium ^[53]

	Eisen	Molybdän	Rhenium	Rhodium
Smpkt. [°C]	1535	2623	3186	1964
σ [cm ² /g] bei $E_\gamma = 10$ keV	$1.71 \cdot 10^2$	$8.58 \cdot 10^1$	$1.01 \cdot 10^2$	$1.05 \cdot 10^2$

Molybdän wurde aufgrund des ausreichend hohen Schmelzpunkts, des im Vergleich niedrigsten Absorptionsquerschnitts und einem ausreichend geringen Dampfdruck für die Anfertigung der Meßzelle verwendet.

Dabei wurden die Folien im Schutzgasverfahren bei einer Stromstärke von unter 3 A an deren Außenrändern verschweißt. Siehe auch Abb. 3-10.

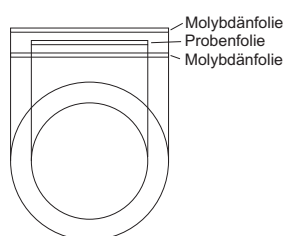


Abb. 3-10 Schematische Darstellung einer Molybdänmeßzelle

Die Hochtemperaturversuche ergaben, daß die Probe mit der Molybdänfolie eine Legierung bildete. Unterhalb von 900°C konnte diese Zelle gut verwendet werden. Sie wird für Messungen an oxidationsempfindlichen Proben mit hohen Dampfdrücken empfohlen. Für weitere Arbeiten oberhalb von 900°C sollten metallische Proben durch zwei dünne Saphirplättchen vor Legierungsbildung geschützt werden.

3.2.6. Ofenfenster

Für MÖBBAUER-Spektren mit hoher Absorptionstiefe, wie sie in der vorliegenden Arbeit aufgrund des mit höheren Temperaturen abnehmenden DEBYE-WALLER-Faktors benötigt werden, müssen Ofenfenster mit ausgewählten Eigenschaften benutzt werden. Dabei müssen Kriterien wie Gasdichtigkeit und Festigkeit, da der Ofen unter Vakuum betrieben wird, Absorptionsquerschnitt für γ -Strahlung und Dichte berücksichtigt werden. Darüber hinaus wurden Schmelzpunkt und Dauergebrauchstemperatur, aufgrund der starken Wärmestrahlung, Toxizität, für den Fall des Berstens, Eisenhaltigkeit, für unverfälschte Spektren und Wärmeleitfähigkeit, um die Fenster gut kühlen zu können, betrachtet.

Aus dem Bereich der Kunststoffe wurde Polybenzimidazol, Polycarbonat und Polyetheretherketon aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften als Spezialkunststoffe verwendet.

Polycarbonat (PC) zeichnet sich durch hohe Schlagfestigkeit, geringe Wasserdurchlässigkeit und Beständigkeit gegenüber radioaktiver Strahlung aus.

Polybenzimidazol (PBI) wird als Metallkleber, Spezialfaser und Verbundwerkstoff in Militär- und Raumfahrttechnik verwendet.

Polyetheretherketon (PEEK) ist hochtemperaturbeständig und resistent gegenüber radioaktiver Strahlung. Nach MÖßBAUER-spektroskopischen Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß der Kunststoff eisenhaltig bezogen wurde.

Im keramischen Sektor wurden HD-Bornitrid und Berylliumoxid betrachtet. In Tab. 3-5 sind die Eigenschaften der untersuchten Materialien zusammengefaßt.

Tab. 3-5 Materialeigenschaften der Ofenfenster

Werkstoff	PBI	PC	PEEK	Be	BeO	HD-BN
Smpkt. [°C]	-	-	-	1278	-	-
Dauergebrauchs-Temperatur [°C]	260-400	115-130	-	oberhalb von 650°C spontane Entzündung möglich !	1800-1900	2400
Wärmeleitfähigkeit [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	0,41 (23°C)	-	-	-	260-300 (20°C)	20-50
Maschinelle Bearbeitbarkeit	konventionell	konventionell	konventionell	schwer, Diamant-werkzeug	schwer, Diamant-werkzeug	konventionell absaugen
Dichte [g/cm ³]	1.3	1.2	1.26-1.32	1.85	2.86	2.05
Toxizität	-	-	-	kanzerogen bei Oxidation	kanzerogen	-

Schließlich wurden Ofenfenster aus Beryllium eingesetzt. Diese erfüllen nahezu alle oben geforderten Eigenschaften.

3.2.7. Probenhalter

Im Laufe der Arbeit wurden unterschiedliche Probenhalter aus Molybdän, amorphem Aluminiumoxid (Alsint) und Bornitrid gefertigt. Für geringere Temperaturen wurden solche aus Kupfer verwendet. Die hochtemperaturbeständigen Materialien können alle sicher bis zu einer Dauergebrauchstemperatur von 1800°C benutzt werden. Bei Probeläufen bis zu 1950°C schmolz das verwendete Alsint.

Die Probenhalter selbst befinden sich stehend auf einem Wolframring, der seinerseits auf drei senkrecht angeordneten Wolframstäben gelagert ist. Diese ruhen in einer wassergekühlten

Kupferplatte. Die γ -Strahlung wird vertikal von unten nach oben durch Ofen und Probenhalter geführt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Probenherstellung

Die elektrolytische Abscheidung von Eisen auf Molybdän gelang durch ein von Naini ^[54] beschriebenes Verfahren zur Abscheidung von Eisen auf Silber, welches auf dem Verfahren zur Abscheidung von Eisen auf Gold nach RIDOUT ^[55] basierte, und wurde analog angewendet.

Die Folienbeschichtung wurde in einer speziellen Elektrolysezelle durchgeführt. Die Zelle ist in Abb. 4-1 schematisch dargestellt.

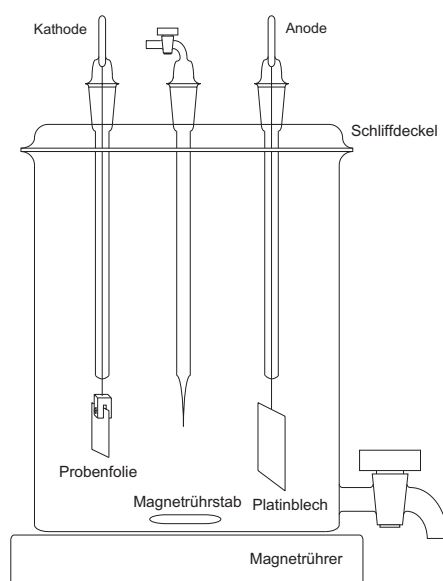


Abb. 4-1 Elektrolysezelle zur elektrolytischen Abscheidung von ⁵⁷Fe auf Molybdän

Die Zelle besteht aus einem zylindrischen Glasbehälter und einem Schliffdeckel mit Ablaufhahn. Mit einem Magnetrührer wird während der Elektrolyse ständig gerührt. Zum Schutz gegen Oxidation durch Luftsauerstoff wurde ein Schliffdeckel, ausgestattet mit drei 14,5 NS Anschlüssen aufgesetzt. In die Kernschliffe wurden jeweils die in Glasdurchführungen eingeschmolzenen Elektroden eingesetzt. In den mittleren Kernschliff wurde ein 14,5 NS Hahn zur Argonzugabe eingeführt. Die Anode besteht aus einem zwei mal zwei cm messenden Platinblech. Als Molybdänfolien wurden solche verwendet, wie sie die Fa. GoodFellow mit einer Dicke von 25 µm und einer Reinheit von 99.99% liefert.

Aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit von ⁵⁷Fe in natürlichem Eisen (2.17%) wurde zur Abscheidung auf der Molybdänfolie eine Lösung von reinem ⁵⁷Fe verwendet. So konnten geringe Meßzeiten bei guter Absorptionstiefe erreicht werden.

Die Darstellung der Stammlösung erfolgte durch Zugabe von 15 mg ^{57}Fe in konzentrierte Salzsäure. Um eine vollständige Oxidation zu erhalten, wurden einige Tropfen 30%-iger wss. Wasserstoffsuperoxidlösung zugesetzt. Anschließend wurde mit Aqua dest. auf 250 ml aufgefüllt.

Die Elektrolytlösung wurde durch Zugabe von 1.2 g Ammoniumsulfat und 1.2 g Ammoniumcitrat in 250 ml Aqua dest. hergestellt. Anschließend wurde die Lösung durch Zugabe von 25%-iger wss. Ammoniaklösung auf pH 10 eingestellt.

Zunächst wurde die Elektrolytlösung in die Elektrolysezelle eingefüllt. Dann erfolgte die Zugabe der benötigten Menge ^{57}Fe -haltiger Stammlösung. Danach erfolgte eine Kontrolle des pH-Wertes und ggf. wurde auf pH 10 erneut mit 25%-iger wss. Ammoniaklösung eingestellt. Zur Verhinderung von Oxidationsprozessen wurden 2 ml Hydrazinhydrat hinzugefügt.

Die zu beschichtende Molybdänfolie wurde mit der Teflonklemme befestigt und elektrisch leitend mit dem Minuspol verbunden. Der Schliffdeckel wurde anschließend mit den Elektroden abgesenkt und die Elektroden in die Lösung eingetaucht. Die Lösung wurde mit Aqua dest. aufgefüllt bis Anode und Kathode mit Lösung bedeckt waren. Gegen Oxidation wurde ein leichter Argonstrom in die Lösung geleitet.

Während der Elektrolyse wurde mit einem Magnetrührer homogenisiert. Die Spannung wurde auf 5 V bei 0.2 bis 0.3 A eingestellt. Die Elektrolyse wurde nach 20 h abgebrochen. Die Folie wurde dann mit Aceton und anschließend mit Aqua dest. gespült.

4.2. Ausführung der Messungen

Alle durchgeführten Messungen wurden ausschließlich in dem für die Arbeit konzipierten und beschriebenen Ofen ausgeführt. Dabei wurde immer nur die Temperatur des Absorbers variiert. Die MÖßBAUER-Quelle befand sich auf Raumtemperatur.

Aus Eisenfolien mit natürlicher Isotopenzusammensetzung, wie sie die Fa. GoodFellow mit einer Dicke von 10 µm oder 25 µm und einer Reinheit von 99.9 % oder 99.5 % liefert, wurden mit einem Skalpell kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 14-15.5 mm ausgeschnitten. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß diese nicht kontaminiert wurden. Die Proben wurden anschließend in den verschiedenen Meßzellen fixiert. Gemeinsam mit dem Probenhalter wurden sie nach Abschirmung der γ -Strahlung und dem Entfernen des oberen Ofeneinlasses auf den Probenständer gesteckt. Die Proben bildeten mit ihrer Fläche einen rechten Winkel zur Ausbreitungsrichtung der γ -Strahlung. Nach Verschließen des Ofendeckels und Anfahren aller Versorgungs- und Sicherheitssysteme wurde mit der Evakuierung des Rezipienten begonnen. Gemessen wurde größtenteils bei einem Druck von 10^{-6} - 10^{-5} mbar. Bei höheren Temperaturen als 1200°C wurde der Druck durch Zugabe von Argon 4.8 über ein Nadelventil auf bis zu 10^{-2} mbar erhöht. Zuvor wurde zum Schutz das zur Vakuumüberwachung dienende Quadrupolmassenspektrometer abgeschaltet und vom Vakuumsystem getrennt.

Nach mehrstündiger Evakuierung wurde zunächst zwei Stunden bei 500°C ausgeheizt. Danach wurde die Meßtemperatur am Regler eingestellt, der sich selbständig einregelte. Bei Bedarf wurden die Regelparameter manuell nachjustiert. Die Meßzeit betrug in der Regel einen Tag. Bei Messungen am Eisen-Molybdän-System betrug die Meßzeit oberhalb von 1000°C ca. zwei Stunden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Messung am ^{57}Fe im metallischen Eisen

Bei Raumtemperatur zeigt die α -Phase von Eisen ein Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von 33 T ^{[56] {1}}. Oberhalb der ferromagnetischen CURIE-Temperatur T_C von ≈ 770 K zeigt das MÖßBAUER-Spektrum nur ein Singulett für das paramagnetische Eisen. Bei den Messungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung von Eisen oberhalb von T_C wurden Spektren erhalten wie in Abb. 5-1 dargestellt. Um 0.0 mm/s ist zusätzlich noch ein schwaches Resonanzsignal erkennbar.

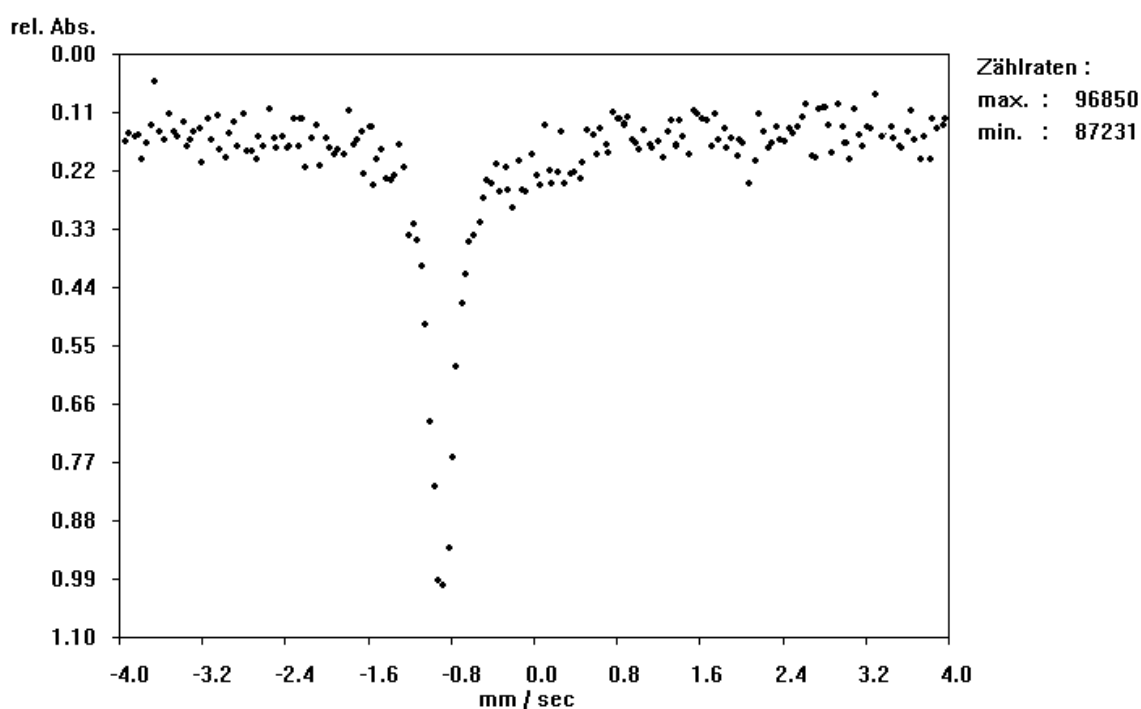


Abb. 5-1 Mößbauer-Spektrum des Eisen bei 1218°C

Dies konnte auf Verunreinigungen der Ofenfenster mit Eisen zurückgeführt werden. Die Verunreinigungen stammen aus den bei Hochtemperaturmessungen verwendeten Eisenfolien, die zum Teil sublimierten und sich auch auf den Ofenfenstern niederschlugen. Um einen Einfluß dieses Signals auf die Lage des Signals der Probe auszuschließen, wurde auch bei $\delta = 0.0$ mm/s ein weiteres Singulett mit Hilfe der Auswertesoftware angepaßt. Es zeigte sich jedoch, daß die Anpassung keinen Einfluß auf die Lage des Probensignals hatte. Zum Vergleich findet man zwei bei 1218°C aufgenommene MÖßBAUER-Spektren in Abb. 5-1 aus dieser Arbeit und in Abb. 5-2 aus einer früheren von KOVATS und WALKER ^[51].

^{1} Für die Raumtemperatur wurden 293.9 K (20.75°C) angegeben.

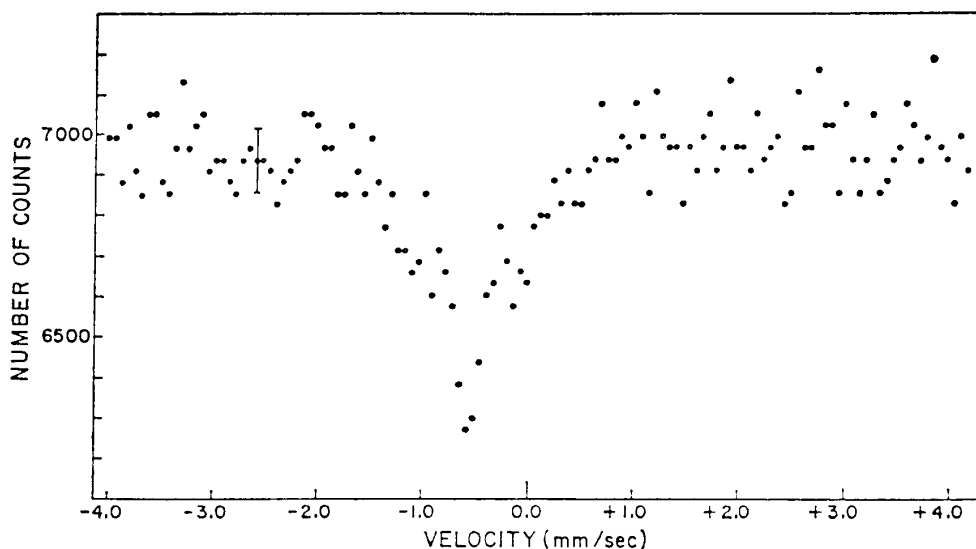


Abb. 5-2 MÖßBAUER-Spektrum des Eisen bei 1218°C ^[51]

Das bei der vorliegenden Arbeit erhaltene bessere Verhältnis von Signal zu Untergrund der Messung ist auf die längere Meßdauer und damit auch auf die höhere Zählrate zurückzuführen. Zudem standen eine größere Anzahl Meßkanäle zur Verfügung, so daß eine höhere Auflösung zu erwarten war.

5.1.1. Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung wurden insgesamt sechsundzwanzig Messungen zwischen 20°C und 1400°C durchgeführt. Die Daten hierzu sind in Abb. 5-3 dargestellt und in Tab. 5-1 zusammengefaßt. Die einzelnen Spektren sind im Anhang in Abschnitt 8.1.2 abgebildet.

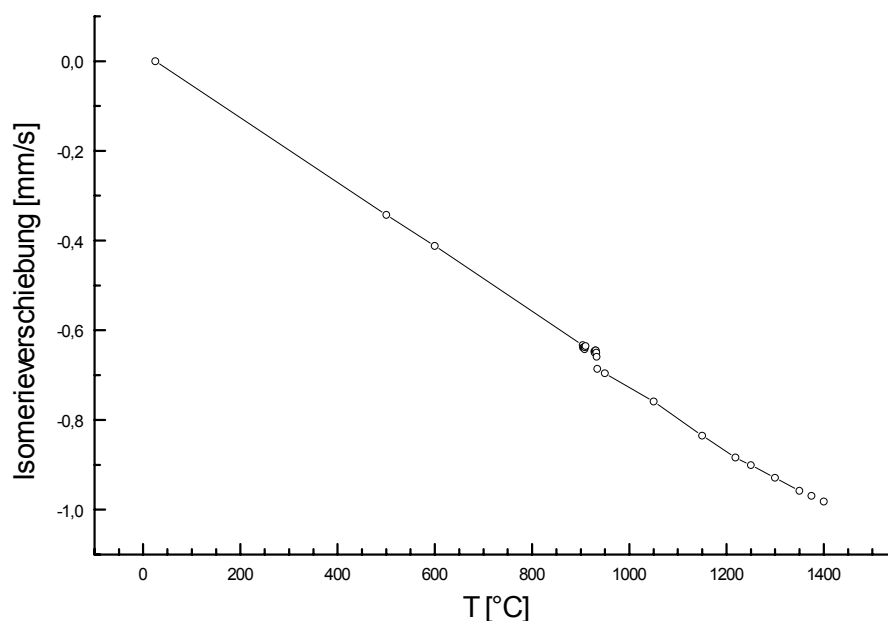


Abb. 5-3 Totale Isomerieverschiebung von Eisen

T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]
25	0	908	-0.642	932	-0.650	1250	-0.901
500	-0.343	909	-0.638	933	-0.659	1300	-0.929
600	-0.412	910	-0.635	934	-0.686	1350	-0.958
904	-0.630	928	-0.647	950	-0.696	1375	-0.969
905	-0.639	929	-0.647	1050	-0.759	1400	-0.982
906	-0.638	930	-0.645	1150	-0.835		
907	-0.638	931	-0.645	1218	-0.884		

Tab. 5-1 Totale Isomerieverschiebung von Eisen

Zur genaueren Untersuchung des Überganges der α -Phase (kubisch raumzentriert, krz, Gitterkonstante: $2.87 \cdot 10^{-10}$ m) in die γ -Phase (kubisch flächenzentriert, kfz, Gitterkonstante: $3.59 \cdot 10^{-10}$ m) des Eisens wurden um 906°C und 932°C Spektren in Schritten von 1°C aufgenommen. Bei 906°C liegt die durch ältere Messungen^[57] bestimmte Umwandlungstemperatur der Phasen und 928°C wird in jüngeren Quellen für die Temperatur am Phasenübergang angegeben^[58].

Bei 932°C hatten KOVATS und WALKER ^[51] einen Sprung in der Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung gefunden, der durch diese Arbeit bestätigt wird. Vgl. auch Abb. 5-3 und Abb. 5-4. In beiden Abbildungen ist ein deutlicher Sprung der totalen Isomerieverschiebung um 930°C zu erkennen.

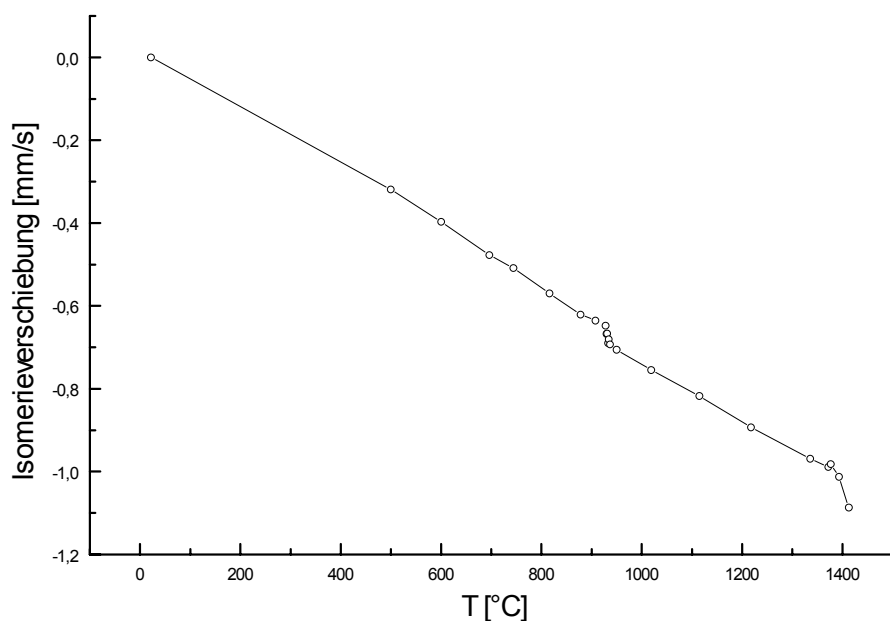


Abb. 5-4 Totale Isomerieverschiebung von Eisen ^[51]

T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]
22	0	878	-0.621	934	-0.681	1336	-0.969
500	-0.319	908	-0.636	937	-0.693	1372	-0.989
600	-0.397	928	-0.648	950	-0.706	1377	-0.982
696	-0.477	930	-0.668	1019	-0.755	1393	-1.013
744	-0.509	931	-0.667	1115	-0.818	1413	-1.087
816	-0.570	933	-0.690	1218	-0.893		

Tab. 5-2 Totale Isomerieverschiebung von Eisen ^[51]

Zwischen 25°C und 932°C konnte die Steigung des Temperaturverlaufs mit $-7.23 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ bestimmt werden und zwischen 934°C und 1400°C beträgt sie $-6.48 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ °C}^{-1}$.

Durch eine nicht lineare Anpassung (least square fit) nach LEVENBERG-MARQUARDT von folgender Gleichung (vgl. auch Kap.2.1.7)

$$\delta_{tot}(T) \approx \delta_{tot}(0) - \frac{9}{2} \frac{k_B T}{mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[-\frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{11}}{13305600} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^9}{272160} - \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^7}{5040} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5}{60} - \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4}{8} + \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3}{3} \right] \quad \text{Gl. 5-1}$$

an die Meßwerte unter Verwendung des Wertes für $\delta_{tot,\alpha\text{-Fe}}(0) \approx \delta_{tot,\alpha\text{-Fe}}(4.5) = 0.116 \text{ mm/s}$ aus Messungen von Kömpe^[59], konnte die DEBYE-Temperatur der α -Phase von Eisen im Bereich zwischen 25°C und 930°C bestimmt werden.

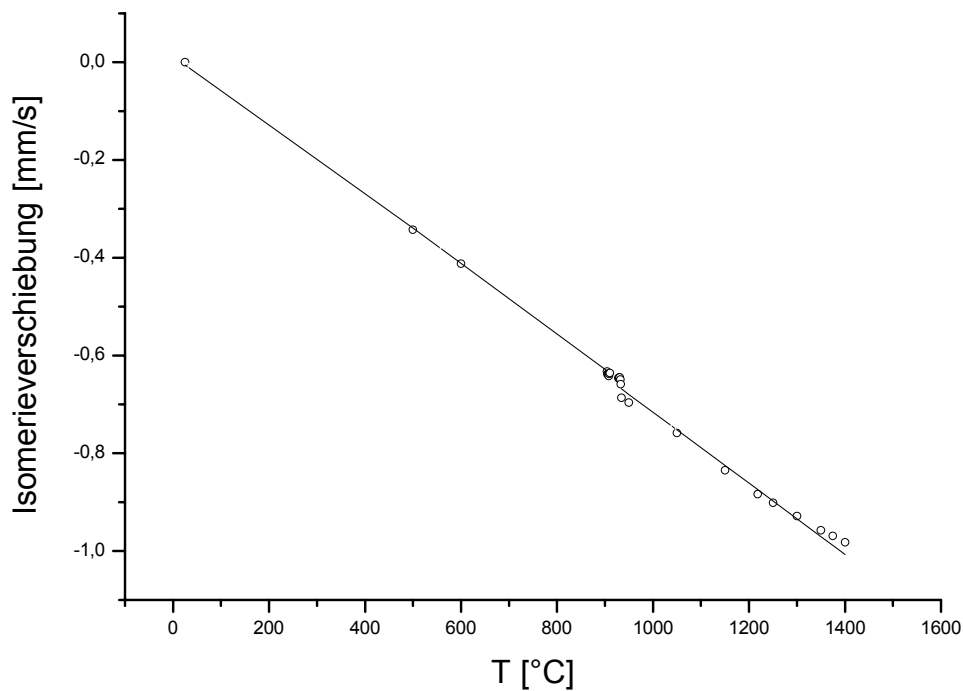


Abb. 5-5 Ermittlung der DEBYE-Temperatur aus dem Temperaturverlauf von δ_{tot}

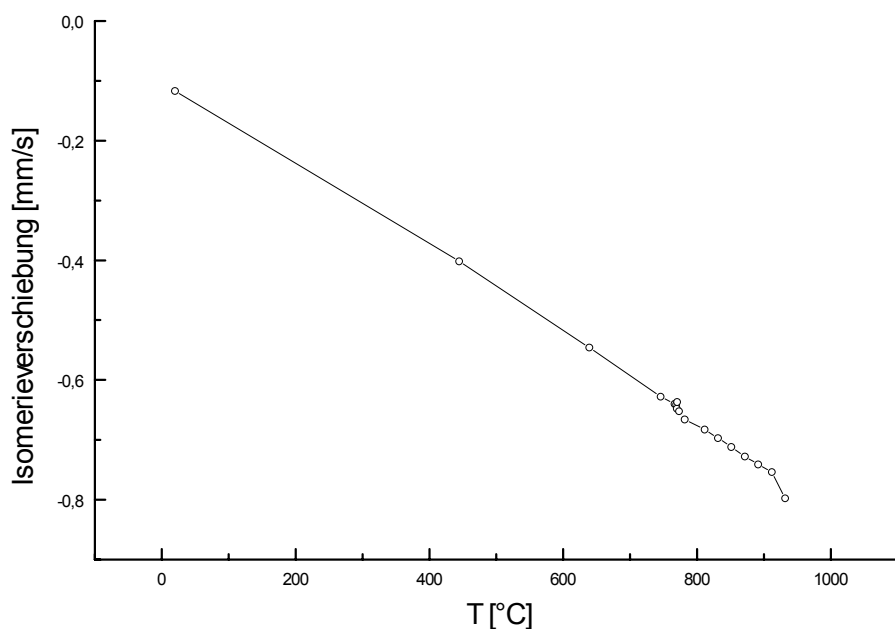
Die durch lineare Regression erhaltenen Werte, mit $\delta_{\text{tot}} = A + BT$, und die DEBYE-Temperatur aus der nicht linearen Anpassung sind in Tab. 5-3 angegeben.

Tab. 5-3 Regressionswerte für die Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung von Eisen

T [°C]	Achsenabschnitt A [mm/s]	σ_A [mm/s]	Steigung B [mm/(s°C)]	σ_B [mm/(s°C)]	Regressions- koeffizient	DEBYE- Temperatur [K]	Quelle
25-932	$1.764 \cdot 10^{-2}$	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$-7.23 \cdot 10^{-4}$	$4.33 \cdot 10^{-6}$	-0.99976	428+/-9	diese Arbeit
934-1400	$-8.348 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$-6.48 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-0.99830	-	diese Arbeit
25-1400	$2.02 \cdot 10^{-2}$	$8.25 \cdot 10^{-2}$	$-7.28 \cdot 10^{-4}$	$8.22 \cdot 10^{-6}$	-0.99847	413+/-4	diese Arbeit
$T > \theta, \delta_{\text{SOD}}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	-	$-7.29 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	theor. [60]
22-928	$2.766 \cdot 10^{-2}$	$9.13 \cdot 10^{-3}$	$-7.3 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-0.99896	-	[51]
933-1393	$-5.152 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$-6.9 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-0.99883	-	[51]
20-912	$-9.259 \cdot 10^{-2}$	$6.51 \cdot 10^{-3}$	$-7.2 \cdot 10^{-4}$	$8.59 \cdot 10^{-6}$	-0.99901	400+/-30	[61]
20-912	$2.441 \cdot 10^{-2}$	$6.51 \cdot 10^{-3}$	$-7.2 \cdot 10^{-4}$	$8.59 \cdot 10^{-6}$	-0.99901	400+/-30	[61], korr.
20-824	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$2.64 \cdot 10^{-3}$	$-6.99 \cdot 10^{-4}$	$3.62 \cdot 10^{-6}$	-0.99961	-	[60], korr.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten in Steigung und Achsenabschnitt im Temperaturbereich zwischen 25°C und α - γ -Phasenübergang, während sie für den Bereich zwischen α - γ -Phasenübergang und 1400°C beträchtliche Differenzen aufweisen.

In Abb. 5-6 sind die Meßwerte von PRESTON aus Tab. 5-4 graphisch dargestellt. Da PRESTON^[61] nicht α -Eisen als Referenzsubstanz verwendete, zeigen diese Daten eine starke Abweichung im Achsenabschnitt.

Abb. 5-6 Totale Isomerieverschiebung von Eisen ^[61]

T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	T [°C]	δ_{tot} [mm/s]
20.0	0.117	769.1	0.641	811.6	0.683	911.9	0.754
444.6	0.402	769.8	0.648	831.7	0.697	932.0	0.798
639.3	0.546	770.3	0.637	851.3	0.712		
746.0	0.628	773.1	0.652	871.7	0.728		
766.4	0.640	781.6	0.666	891.8	0.741		

Tab. 5-4 Totale Isomerieverschiebung von Eisen ^[61]

PRESTONS Daten wurden entsprechend umgerechnet, um mit den anderen Messungen vergleichbar zu sein. Das Ergebnis der Auswertung der korrigierten Daten ist in Tab. 5-3 angegeben und stimmt nach erfolgter Korrektur gut mit den anderen Messungen überein. Für eine bessere Übersicht über die verschiedenen Messungen sind diese in Abb. 5-7 zusammengestellt.

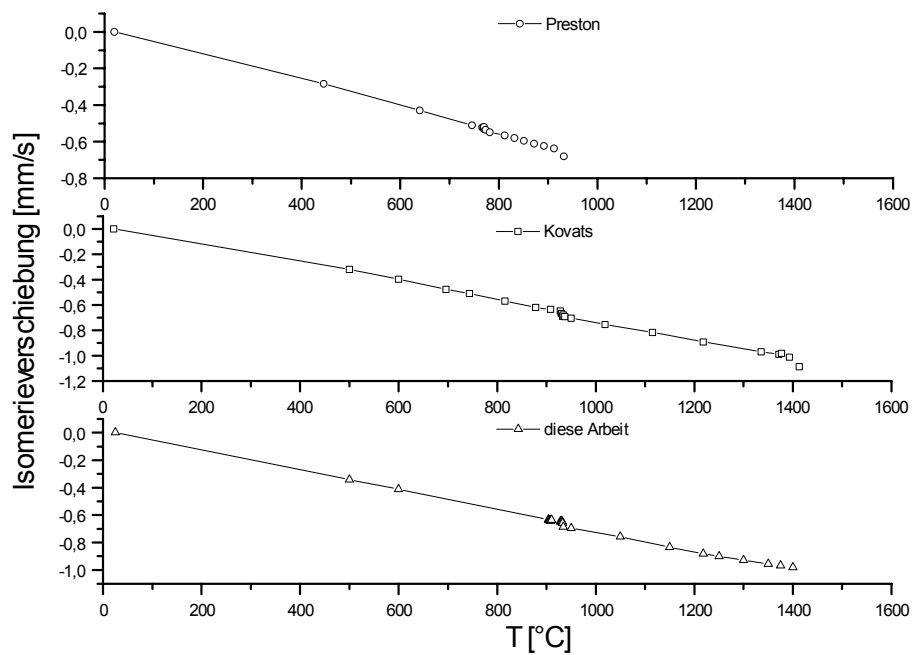


Abb. 5-7 Übersicht über die Messungen von PRESTON ^[61], KOVATS und WALKER ^[51] und dieser Arbeit

Um den Sprung der totalen Isomerieverschiebung deutlicher hervorzuheben, sind die Messungen um den Umwandlungspunkt von α - in γ -Phase mit einem kleinerem Temperaturabschnitt dargestellt.

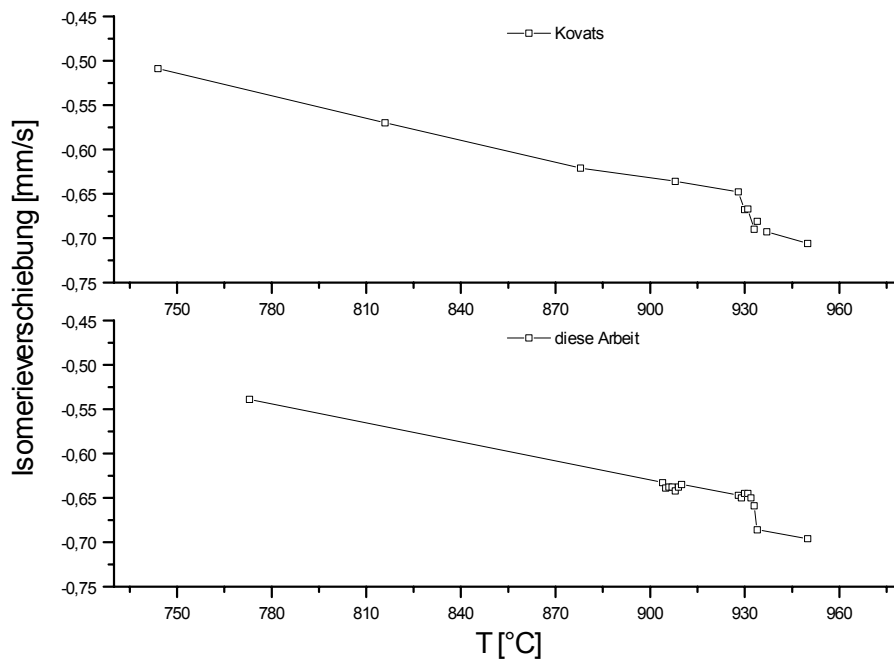


Abb. 5-8 Ausschnitt der totalen Isomerieverschiebung von Eisen um den α,γ -Übergang

Abb. 5-8 zeigt die Ergebnisse dieser Arbeit und die von KOVATS und WALKER^[51]. Der Sprung der totalen Isomerieverschiebung zwischen 932°C und 934°C weist eine Größe von -0.036 ± 0.004 mm/s auf. Dabei zeigen die Meßunsicherheiten der Einzelmessungen, welche in die Differenzbildung eingehen, bei einem Konfidenzlevel von 99.7%^{[62] {1}} keine Überlappung. KOVATS und WALKER^[51] fanden -0.041 ± 0.004 mm/s für den Sprung der totalen Isomerieverschiebung zwischen 928°C und 933°C. Um 906 °C wird lediglich eine geringe Abweichung der totalen Isomerieverschiebung von -0.012 mm/s ± 0.01 zwischen 906°C und 908°C in dieser Arbeit beobachtet. Die Meßunsicherheiten der Einzelmessungen, welche in diese Differenzbildung eingehen, überlappen bei einem Konfidenzlevel von 99.7%^{1}.

Der sehr geringe Anstieg der totalen Isomerieverschiebung, wie in dieser Arbeit gemessen, könnte mit einer Gitteraufweitung, die dem eigentlichen Phasenübergang der α -Phase (kubisch raumzentriert, krz, Gitterkonstante: $2.87 \cdot 10^{-10}$ m) in die γ -Phase (kubisch flächenzentriert, kfz, Gitterkonstante: $3.59 \cdot 10^{-10}$ m) vorgelagert ist, gedeutet werden.

Das negative Vorzeichen der Diskontinuität am Phasenübergang kann, obwohl die Gitterkonstante ansteigt, mit einer Dichtezunahme mit dem Übergang in das γ -Eisen erklärt werden, da sich nunmehr vier (γ -Phase, kfz) statt zwei (α -Phase, krz) Eisenatome in der Elementarzelle befinden.

5.1.2. Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite

Neben der Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung δ_{tot} des Eisens wurde auch die der Halbwertsbreite Γ untersucht. In Abb. 5-9 ist ihre Temperaturabhängigkeit zwischen 600°C und 1400°C dargestellt und in Tab. 5-5 sind die Werte zusammengefaßt. Deutlich ist der sprunghafte Anstieg der Halbwertsbreite am Umwandlungspunkt von α -Eisen in γ -Eisen zu erkennen. Der Anstieg beträgt zwischen 928°C und 933°C $\Delta\Gamma = 0.046 \pm 9.9 \cdot 10^{-3}$ mm/s.

^{1} Die hier angegebenen Fehler für die Diskontinuitäten stellen $\sigma(\delta_{tot})$ dar. $\sigma(\delta_{tot})$ ergibt sich bei den angegebenen Werten durch einfache Fehlerfortpflanzung in der Differenzbildung zweier Werte. Diese wurden mit ihren statistischen Meßunsicherheiten aus der Anpassung der Lorentzfunktion an die Meßwerte erhalten. Einen Konfidenzlevel von 99.7% erhält man dann durch Bildung des Produktes $3 \cdot \sigma(\delta_{tot})$.

Da der Wert außerhalb der statistischen Meßunsicherheit bei einem Konfidenzlevel von 99.7% liegt, kann er neben der sprunghaften Änderung der totalen Isomerieverschiebung δ_{tot} zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur herangezogen werden.

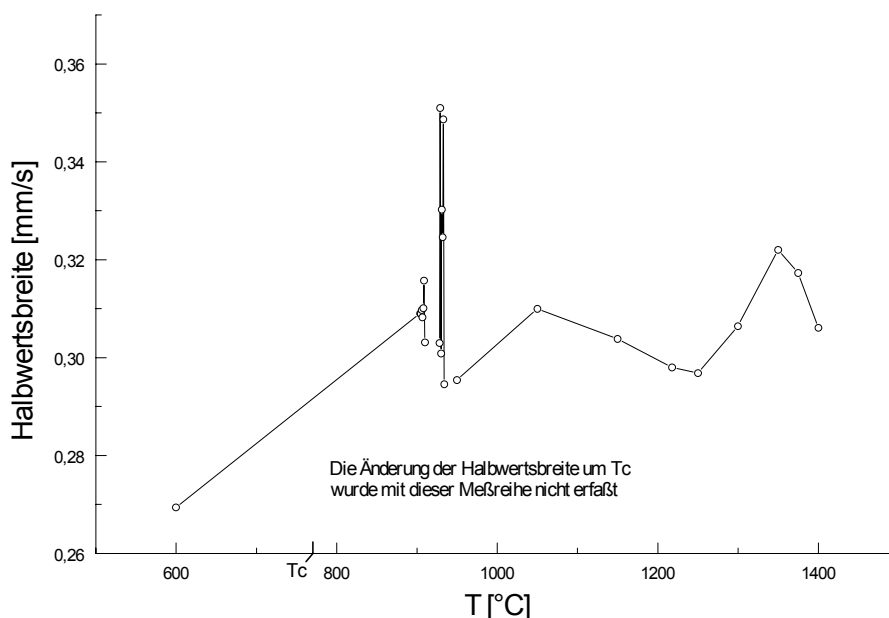


Abb. 5-9 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Eisen

T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]
600	0.269	909	0.316	932	0.325	1218	0.299
904	0.309	910	0.302	933	0.348	1250	0.297
905	0.309	928	0.303	934	0.295	1300	0.308
906	0.309	929	0.350	950	0.295	1350	0.322
907	0.309	930	0.301	1050	0.310	1375	0.318
908	0.310	931	0.330	1150	0.305	1400	0.306

Tab. 5-5 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Eisen

Noch deutlicher ist der Anstieg der Halbwertsbreite Γ am CURIE-Punkt T_C in Abb. 5-10 zu erkennen.

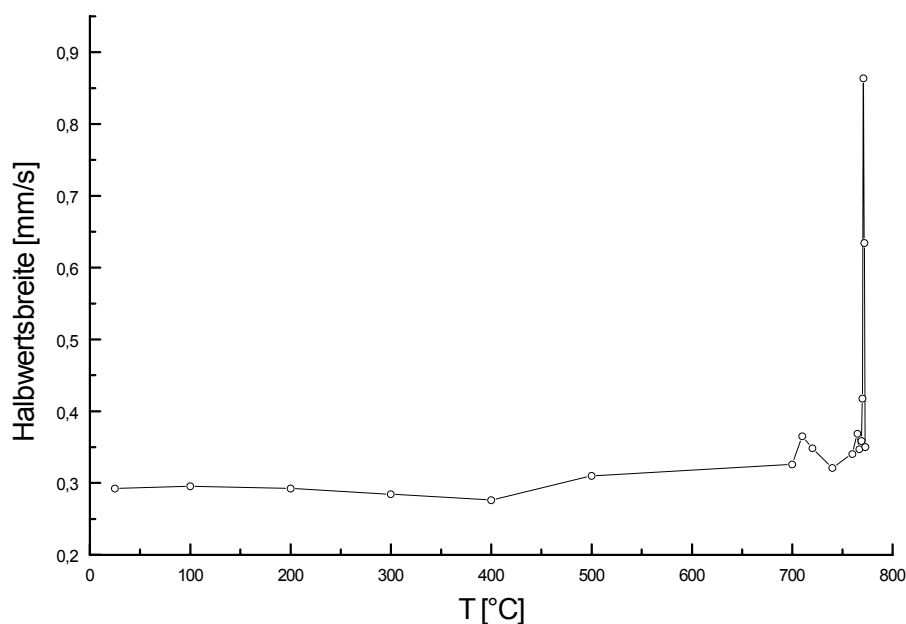


Abb. 5-10 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Eisen bis zum CURIE-Punkt

T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]	T [°C]	Γ [mm/s]
25	0.292	500	0.31	760	0.340	771	0.863
100	0.295	700	0.326	765	0.369	772	0.634
200	0.292	710	0.365	767	0.347	773	0.350
300	0.284	720	0.348	769	0.358		
400	0.276	740	0.321	770	0.417		

Tab. 5-6 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Eisen bis zum CURIE-Punkt

Die Halbwertsbreite unterliegt unter der Temperaturzunahme von 25°C bis 769°C nur einem sehr geringem Anstieg, um dann zwischen 769°C und 771°C um 0.506 mm/s anzusteigen. Dieser beträchtliche Anstieg am CURIE-Punkt wird durch Spinfluktuationen, die dem magnetischen Übergang überlagert sind, verursacht.^{1}

^{1} Mißt man direkt oberhalb von T_C die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur, so erhält man durch Anpassung von $\Delta\Gamma = D(T/T_C - 1)^{-n}$ an die Meßwerte D , T_C und den kritischen Exponenten n .

5.1.3. Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfelds

Aus der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfeldaufspaltung von metallischem Eisen wurde die CURIE-Temperatur T_C bestimmt. Dazu wurden verschiedene Ansätze aus Kap. 2.2.3 verwendet. Hierbei wurden die entsprechenden Gleichungen aus den theoretischen Ansätzen durch ein nicht lineares Verfahren (least square fit) nach LEVENBERG-MARQUARDT an die Meßwerte angepaßt. In Abb. 5-11 ist zunächst die gemessene Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes von Eisens abgebildet. Die einzelnen Spektren dazu sind im Anhang in Kapitel 8.1.1 abgebildet. Mit dem Wert für T_C wurde auch die Temperaturskala der Meßapparatur überprüft.

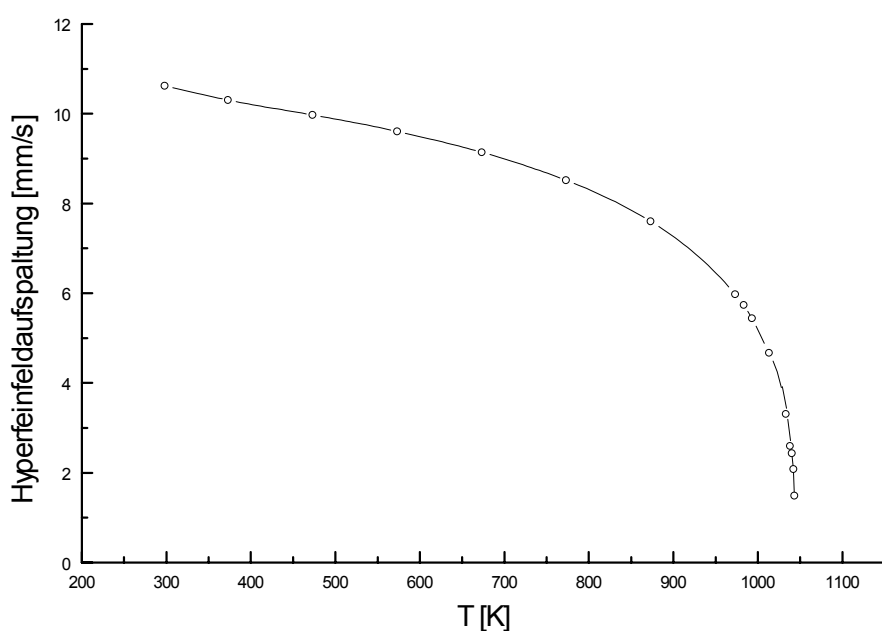


Abb. 5-11 Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfeldaufspaltung von Eisen

T [K]	HF [mm/s]	B_{HF} [T]	T [K]	HF [mm/s]	B_{HF} [T]
298.15	10.625	33	983.15	5.74	17.828
373.15	10.305	32.007	993.15	5.439	16.893
473.15	9.971	30.969	1013.15	4.676	14.523
573.15	9.604	29.829	1033.15	3.313	10.29
673.15	9.141	28.391	1038.15	2.601	8.079
773.15	8.522	26.469	1040.15	2.432	7.554
873.15	7.604	23.618	1042.15	2.084	6.423
973.15	5.978	18.567	1043.15	1.486	4.615

Tab. 5-7 Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfeldaufspaltung von Eisen

Zur Bestimmung des maximalen Hyperfeinfeldes B_{HF} , der CURIE-Temperatur T_C und des Gesamtdrehimpulses J wurde an die Meßwerte folgende Gleichung für die Temperaturabhän-

gigkeit der spontanen Magnetisierung M mit dem vollständigen BRILLOUIN-Ausdruck angepaßt.

Für M gilt folgende Beziehung ^[42]:

$$\frac{M}{M_0} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \frac{M}{M_0} \frac{T_C}{T} \right) \quad \text{Gl. 5-2}$$

$$\text{Mit } B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right) \quad \text{Gl. 5-3}$$

$$\text{und } \frac{M}{M_0} = \frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

ergibt sich dann für B_{HF} :

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{2J+1}{J+1} \cdot \frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} \cdot \frac{T_C}{T} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{J+1} \cdot \frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} \cdot \frac{T_C}{T} \right) \quad \text{Gl. 5-5}$$

Durch Auftragung von $B_{HF}(T)$ über $B_{HF}(T)/T$ erhält man den Verlauf des Hyperfeinfeldes $B_{HF}(T)$, wie in folgender Abbildung dargestellt. Das Resultat der Anpassung mit den freigehaltenen Parametern $B_{HF,0}$, T_C , J wird in Abb. 5-12 graphisch gezeigt.

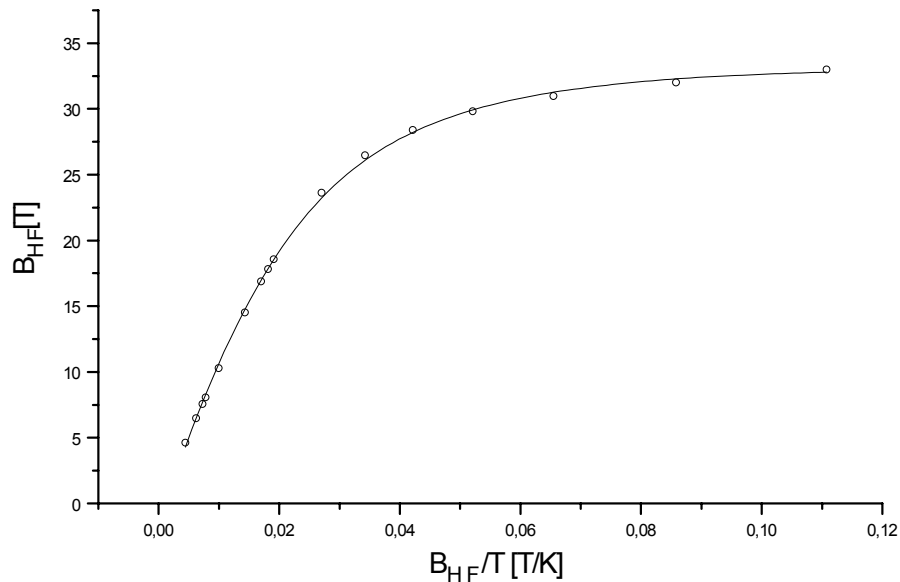


Abb. 5-12 Anpassung I

Die durch die Anpassungen der unterschiedlichen theoretischen Ansätzen erhaltenen Werte sind in Tab. 5-8 zusammengestellt.

Durch Entwicklung der BRILLOUIN-Funktion nach kleinen Argumenten ($T \rightarrow T_C$) erhält man für den Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung M in der Nähe von T_C :

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad \text{Gl. 5-6}$$

und mit $\frac{M}{M_0} = \frac{B_{HF}}{B_{HF,0}}$ Gl. 5-7

ergibt sich für den Temperaturverlauf des Hyperfeinfeldes nahe bei T_C :

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = \left(\frac{10}{3} \cdot \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2}\right)^{0.5} \left(\frac{T}{T_C}\right) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.5} \quad \text{Gl. 5-8}$$

und daraus:

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.5} \quad \text{Gl. 5-9}$$

Bei dieser Anpassung wurde $B_{HF,0} = 33.97$ T aus Literaturangaben entnommen. Anpassung II liefert für T_C zu hohe Werte. Siehe auch Tab. 5-8.

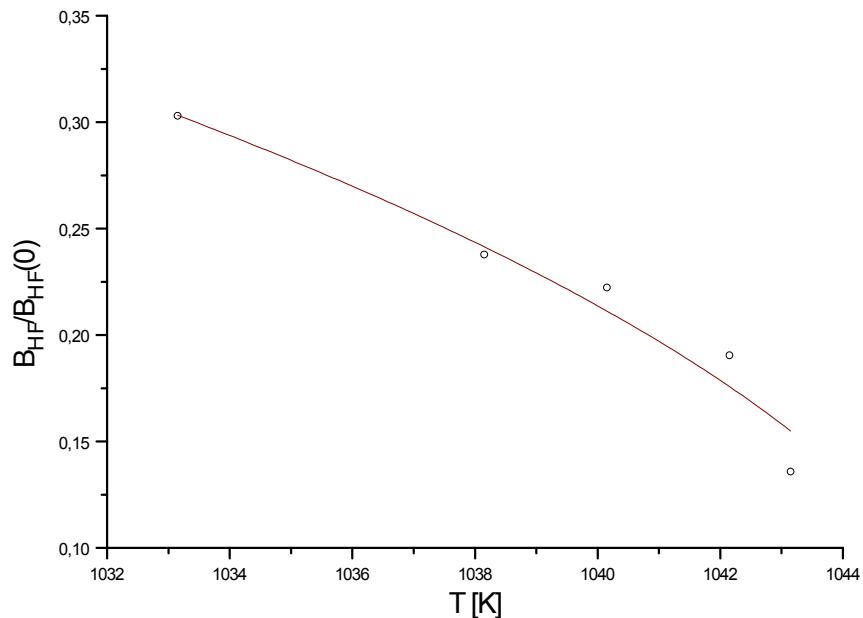


Abb. 5-13 Anpassung II

Zur Bestimmung des kritischen Exponenten β wurde an die Meßwerte folgende Funktion angepasst:

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \left(1 + A \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\Delta\right) \quad \text{Gl. 5-10}$$

Die Anpassung liefert den in Abb. 5-14 gezeigten Verlauf der Funktion.

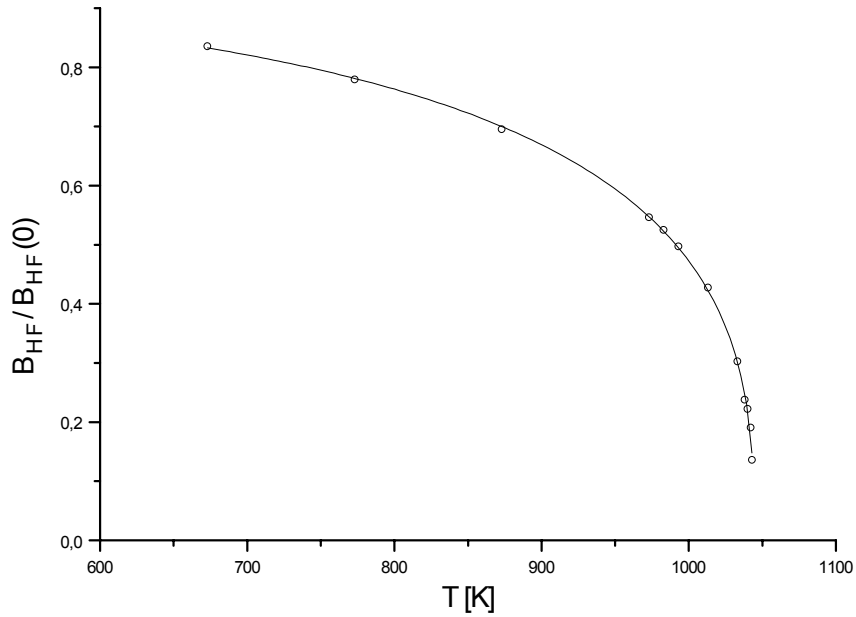


Abb. 5-14 Anpassung III

In der Nähe von T_C kann dann mit ^[45]

$$\frac{B_{HF}}{B_{HF,0}} = B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\left[\beta - A \cdot \Delta \cdot \left|1 - \frac{T}{T_C}\right|^\Delta\right]} \quad \text{Gl. 5-11}$$

β genau bestimmt werden. Dabei wurden T_C und A aus Anpassung III übernommen und konstant gehalten. Δ wurde mit einem Wert von 0.55 aus der Theorie von HEISENBERG für dreidimensionale Ferromagneten mit einer Spindimensionalität von drei und $B_{HF,0} = 33.97$ T aus Literaturdaten entnommen. Nur β und B wurden bei dieser Anpassung freigegeben. Das Ergebnis ist in Abb. 5-15 graphisch dargestellt.

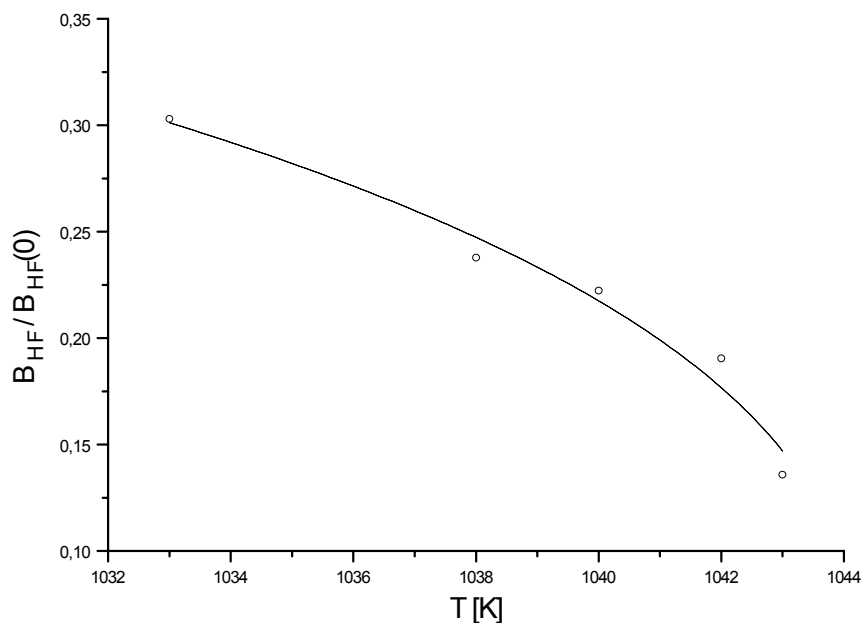


Abb. 5-15 Anpassung IV

In Tab. 5-8 sind die Werte für die Anpassungen und deren Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 5-8 Werte aus den nicht linearen Anpassungen

	Anpassung I	Anpassung II	Anpassung III	Anpassung IV	Literaturangaben ^[60]
T_C [K]	1108	1046.7	1044.6	(1044.6)	1042.4
$\sigma(T_C)$	14	0.8	0.5	(0.5)	-
$B_{HF,0}$ [T]	32.7	{33.97} ^[39]	{33.97}	{33.97}	{33.97}
$\sigma(B_{HF,0})$	0.3	-	-	-	-
J	$1.06 \pm 2/2$	-	-	-	-
σ_J	0.32	-	-	-	-
β	-	[0.5]	0.36	0.37	0.367 [0.365]
σ_β	-	-	0.02	0.02	-
A	-	-	-0.42	(-0.42)	-0.458
σ_A	-	-	0.09	(0.09)	-
B	-	2.69	1.59	1.77	1.67
σ_B	-	0.2	0.1	0.1	-
Δ	-	-	[0.55]	[0.55]	[0.55]
χ^2	0.1	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	-

In runden Klammern stehen Werte, die aus der vorangegangenen Anpassung übernommen wurden und in der jeweiligen Anpassung konstant gehalten worden sind. Werte in geschweiften Klammern stellen experimentelle Werte aus Literaturangaben dar. Werte in eckigen Klammern folgen aus der theoretischen Behandlung des Problems.

Mit der Bestimmung von $T_C = 1044.6$ K liegt das Ergebnis dieser Arbeit an der oberen Grenze von den in der Literatur erwähnten Werten. ($T_C = 1041$ - 1045 K). Der in dieser Arbeit bestimmte universelle kritische Exponent $\beta = 0.37$ stimmt gut mit dem theoretischen Wert aus der HEISENBERG-Theorie ($\beta_{\text{theor.}} = 0.365$) überein.

5.2. Messung am ^{57}Fe im Eisen-Molybdän-System

5.2.1. Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung

MÖBBAUER-spektroskopische Messungen in der Nähe des Schmelzpunktes von reinem Eisen (Smpkt.=1535°C) konnten an einer Eisen-Molybdän-Legierung durchgeführt werden. Dazu wurden 10 At-% ^{57}Fe auf einer Molybdänfolie elektrolytisch abgeschieden. Vgl. auch Kap. 4.1. Anschließend wurden die so erhaltenen Proben 24 h bei 1000°C getempert. Die Abkühlung bis auf Raumtemperatur betrug etwa zwei Stunden. Die einzelnen Spektren und Daten sind im Anhang in Kapitel 8.1.3 zusammengefaßt. Bei Raumtemperatur zeigten die Spektren der Proben wie in Abb. 5-16 gezeigt zwei deutlich ausgeprägte Singulets, die bis zu einer Temperatur von 1100°C beobachtet werden konnten.

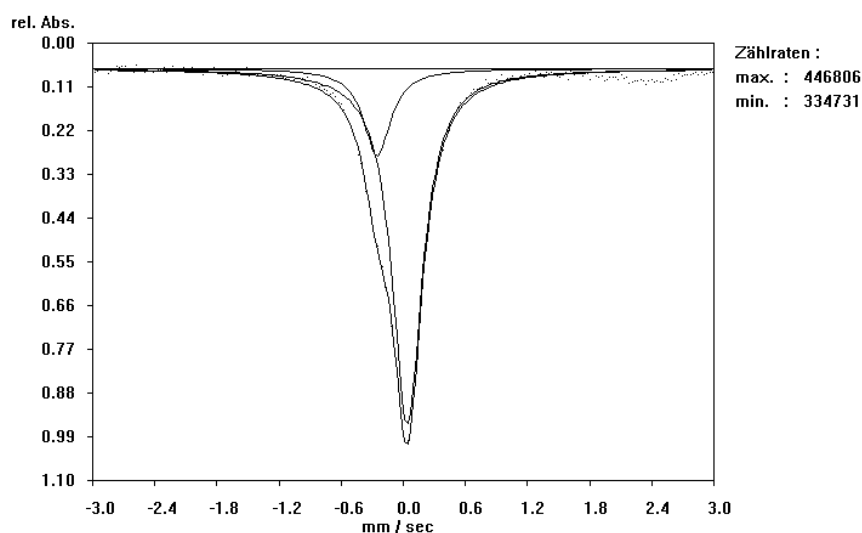


Abb. 5-16 Mößbauer-Spektrum einer Eisen-Molybdän-Legierung mit 10 At-% ^{57}Fe bei RT

Dabei wird das Singulett I mit einer totalen Isomerieverschiebung δ_{tot} von 0.037 mm/s dem Eisen-Molybdän-Mischkristall und das Singulett II mit einer totalen Isomerieverschiebung δ_{tot} von -0.252 mm/s der intermetallischen Verbindung Fe_3Mo_2 zugeordnet. In Abb. 5-17 ist der temperaturabhängige Verlauf der totalen Isomerieverschiebung dargestellt.

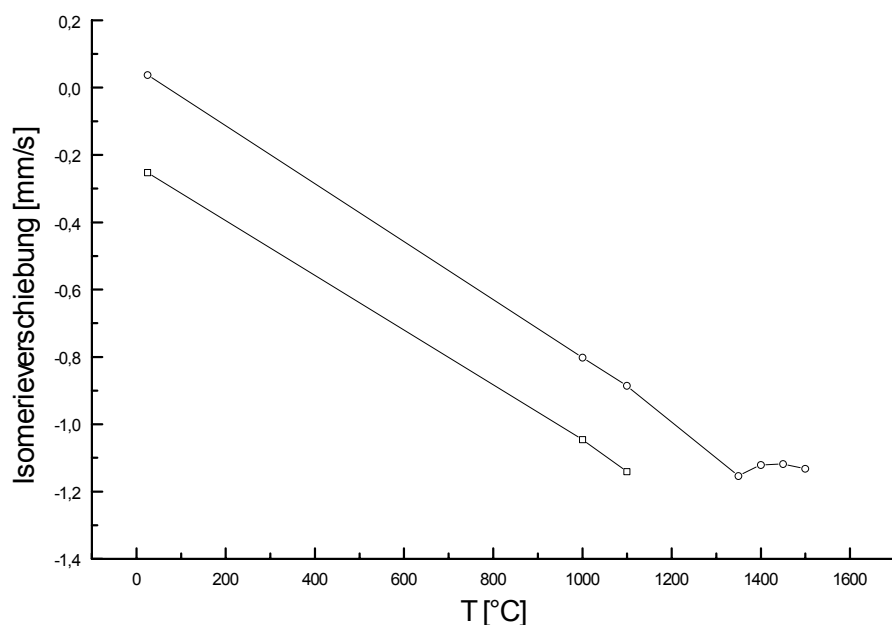


Abb. 5-17 Totale Isomerieverschiebung einer Fe-Mo-Legierung mit 10 At-% ^{57}Fe

$T [^{\circ}\text{C}]$	Singulett I $\delta_{\text{tot}} [\text{mm/s}]$	Singulett II $\delta_{\text{tot}} [\text{mm/s}]$
25	0.037	-0.252
1000	-0.802	-1.046
1100	-0.887	-1.141
1350	-1.154	-
1400	-1.121	-
1450	-1.118	-
1500	-1.133	-

Tab. 5-9 Totale Isomerieverschiebung einer Fe-Mo-Legierung mit 10 At-% ^{57}Fe

Bei Meßtemperaturen oberhalb von 1100°C konnte im jeweiligen Spektrum nur ein Singulett für den Eisen-Molybdän-Mischkristall angepaßt werden. Vgl. auch Abb. 5-17 und Tab. 5-9. Dies entspricht nahezu dem Schmelzdiagramm aus Abb. 5-18. Nach der vorliegenden Messung verläuft die Trennungslinie der Phasengebiete jedoch etwas steiler als in Abb. 5-18 angegeben.

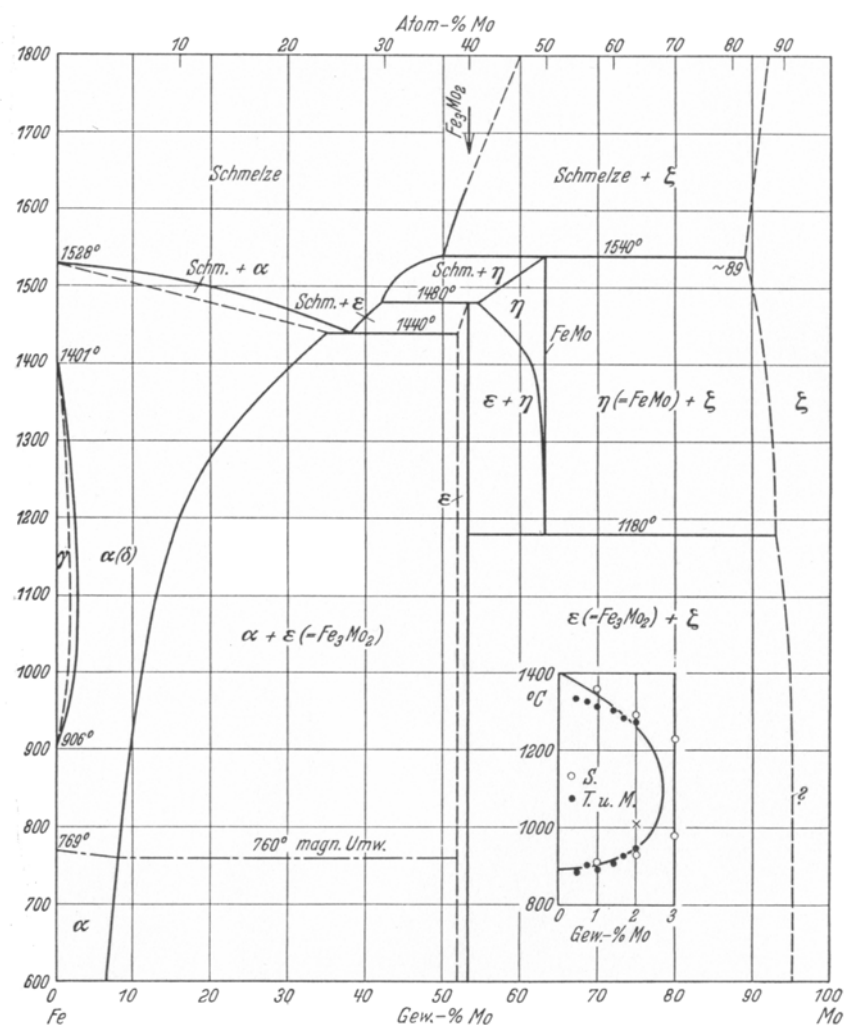


Abb. 5-18 Schmelzdiagramm des Eisen-Molybdän-Systems ^[57]

Über 1350°C nimmt die totale Isomerieverschiebung wie in Abb. 5-17 dargestellt mit zunehmender Temperatur nicht weiter ab. Diese steigt bis 1450°C geringfügig an, um dann bis 1500°C nur noch leicht abzufallen. Die Werte für Steigungen und Achsenabschnitt sind in Tab. 5-10 angegeben.

Tab. 5-10 Regressionswerte für die Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung

Komponente	Temperatur $T [^{\circ}\text{C}]$	Achsenabschnitt $A [\text{mm/s}]$	$\sigma_A [\text{mm/s}]$	Steigung $B [\text{mm}/(\text{s}^{\circ}\text{C})]$	$\sigma_B [\text{mm}/(\text{s}^{\circ}\text{C})]$	Regressions- koeffizient
$\delta_{\text{tot}} = A + B \cdot T$						
Mischkristall	25-1350	0.067	0.027	$-8.85 \cdot 10^{-4}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$	-0.99911
Fe_3Mo_2	25-1100	-0.231	0.009	$-8.21 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	-0.99992

Die Ursache für diesen Verlauf wird mit der Anreicherung des Mischkristalls oberhalb von 1100°C mit Eisen, welche durch das Fehlen der intermetallischen Verbindung Fe_3Mo_2 ab 1100°C verursacht wird, erklärt.

6. Zusammenfassung

Für MÖBBAUER-spektroskopische Hochtemperaturuntersuchungen am ^{57}Fe in Transmissionsanordnung wurde ein Strahlungsofen mit einem Heizelement aus Wolfram konzipiert. Der Ofen konnte zwischen Raumtemperatur und 1950°C mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$ über mehrere Tage betrieben werden. Die Temperaturen des Absorbers im Ofen wurden mit Thermoelement Typ C nach ENGELHARDT gemessen und durch einen stetig arbeitenden Temperaturregler mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ eingehalten. Bei den untersuchten metallischen Proben ging man von einem gegen null gehenden Temperaturgradienten aus. Nahezu alle Messungen wurden aufgrund der Bauart des verwendeten Ofens unter Vakuum bei Drücken um 10^{-6} mbar ausgeführt. Der Probendurchmesser betrug bis zu 15.5 mm. Um die Intensität der γ -Strahlung nicht zu stark zu schwächen, wurden Ofenfenster aus Beryllium und Meßzellen aus Saphir, Molybdän und HD-Bornitrid verwendet. Aufgrund der hohen Meßtemperaturen wurde die Apparatur mit umfangreichen Sicherheitssystemen ausgerüstet, die bei Abweichungen der überwachten Parameter in der Lage waren eine Notabschaltung einzuleiten.

Unter Verwendung des oben beschriebenen Ofens wurden MÖBBAUER-spektroskopische Hochtemperaturuntersuchungen am ^{57}Fe im metallischen Eisen mit einem natürlichen ^{57}Fe -Gehalt von 2.17 % zwischen Raumtemperatur und 1400°C durchgeführt. So konnten die ferromagnetische CURIE-Temperatur, der α - γ -Phasenübergang und der Bereich bis zum γ - δ -Phasenübergang bei 1398°C gemessen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der totalen Isomerieverschiebung, die einen linearen Verlauf mit einer Steigung von $-7.23 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ aufwies, wurde die DEBYE-Temperatur zwischen 25°C und 930°C mit $428 \pm 9 \text{ K}$ erhalten. Die totale Isomerieverschiebung zeigt zwischen 932°C und 934°C einen Sprung von -0.036 mm/s . Die Halbwertsbreite zeigt zwischen 929°C und 933°C einen Anstieg um bis zu 0.046 mm/s .

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes wurde die ferromagnetische CURIE-Temperatur mit $T_C = 1044.6 \pm 0.5 \text{ K}$ erhalten. Der universelle kritische Exponent wurde mit $\beta = 0.37 \pm 0.02$ und der Korrekturamplitude $A = -0.42 \pm 0.09$ erhalten. Der Gesamtdrehimpuls wurde mit $J \approx 2/2$ bestimmt.

Durch elektrolytische Abscheidung von ^{57}Fe auf Molybdänfolien und anschließende Temperung über 24 h bei 1000°C und Abkühlung über 2 h bis auf Raumtemperatur wurde eine 10 At-%-ige Eisen-Molybdän-Legierung hergestellt. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum zwei Singulets mit einer totalen Isomerieverschiebung von 0.037 mm/s und -0.252 mm/s für den Eisen-Molybdän-Mischkristall und die intermetallische Verbindung Fe_3Mo_2 . Die Steigungen für die temperaturabhängigen totalen Isomerieverschiebungen zwischen Raumtemperatur und 1350°C betragen für den Mischkristall $-8.21 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ und für

Fe_3Mo_2 $-8.85 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}\text{°C}^{-1}$. Oberhalb von 1350°C ist die totale Isomerieverschiebung nahezu temperaturunabhängig.

7. Summary

To observe Moessbauer absorption in ^{57}Fe at high temperatures in transmission arrangement a furnace with a tungsten heating element was conceived. The furnace could be used within a temperature range from room temperature up to 1950°C with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$ over a period of several days. The absorber temperature inside the furnace was measured with a type C (ENGELHARDT) thermocouple and regulated with a continuously operating temperature regulator with a precision of $\pm 1^\circ\text{C}$. When metallic absorbers were used a temperature gradient of nearly zero was assumed. Due to the design of the furnace, most of all measurements were taken in a near vacuum with pressure in a range of about 10^{-6} mbar. The samples' diameter did not exceed 15.5 mm. To avoid a decrease of the γ -radiation intensity, beryllium furnace windows and measuring cells made of sapphire, molybdenum and HIP-boronnitride were applied. On account of the high measuring temperatures the apparatus was equipped with an extensive safety system, capable of initiating an emergency shutdown in case of deviation from the supervised parameters.

Using the furnace as described high temperature Moessbauer-spectroscopic investigations in ^{57}Fe in metallic iron with a natural ^{57}Fe concentration of 2.17 % between room temperature and 1400°C were performed. Thus, the ferromagnetic CURIE temperature, the α - γ phase transition and the range up to the γ - δ phase transition at 1398°C could be determined. From the temperature dependence of the total isomeric shift, showing a linear slope of $-7.23 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$, the DEBYE temperature between 25°C and 930°C was obtained as $\theta_D = 428 \pm 9 \text{ K}$. Between 932°C and 934°C in the total isomeric shift a discontinuity of -0.036 mm/s occurred. The half width between 929°C and 933°C also shows a discontinuity of 0.046 mm/s .

The ferromagnetic CURIE temperature was received by measurement of the temperature dependence of the hyperfine field as $T_C = 1044.6 \pm 0.5 \text{ K}$. The universal critical exponent was obtained as $\beta = 0.37 \pm 0.02$ and the correction amplitude $A = -0.42 \pm 0.09$. The total angular momentum was determined with $J \approx 2/2$.

^{57}Fe was electrolytically deposited on molybdenum foils. Over 24 h, the foils were annealed at 1000°C and then cooled over 2 h down to room temperature. Thus, an iron-molybdenum alloy with a content of 10 at-% ^{57}Fe was obtained. The Moessbauer spectrum shows two single lines at room temperature. A single line with a total isomeric shift of 0.037 mm/s belongs to the iron-molybdenum mixed crystal alloy and the other one with a shift of -0.252 mm/s belongs to the intermetallic compound Fe_3Mo_2 . The slopes of the temperature dependent total isomeric shifts between room temperature and 1350°C amount for the mixed crystal alloy to $-8.21 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$ and for the intermetallic compound to $-8.85 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$. Above 1350°C , the total isomeric shift was found virtually independent from temperature.

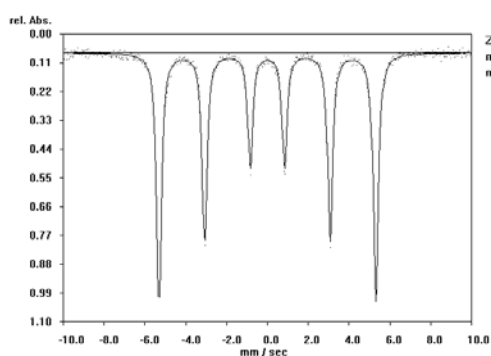
8. Anhang

8.1. Mößbauer-Spektren

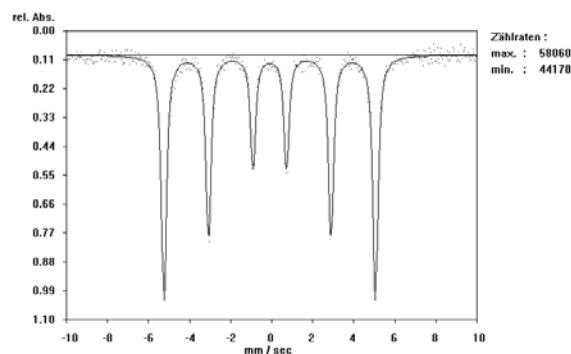
8.1.1. Messungen zur CURIE-Punktbestimmung von metallischem Eisen

Nr.	$T [^{\circ}\text{C}]$	$T [\text{K}]$	Isomerielage $\delta_{\text{tot}} [\text{mm/s}]$	Hyperfeinfeld $HF [\text{mm/s}]$	Halbwertsbreite $\Gamma [\text{mm/s}]$	rel. Int. Mitte	rel. Int. Außen
1	25	298.15	0.000	10.625	0.292	1.650	2.176
2	100	373.15	-0.097	10.305	0.295	1.625	2.192
3	200	473.15	-0.170	9.971	0.292	1.605	2.210
4	300	573.15	-0.230	9.604	0.284	1.640	2.215
5	400	673.15	-0.289	9.141	0.276	1.810	2.216
6	500	773.15	-0.350	8.522	0.310	2.040	2.319
8	700	973.15	-0.483	5.978	0.326	2.401	2.408
9	710	983.15	-0.489	5.740	0.365	2.627	2.529
10	720	993.15	-0.494	5.439	0.348	2.684	2.393
11	740	1013.15	-0.504	4.676	0.321	2.796	2.369
12	760	1033.15	-0.524	3.313	0.340	3.019	2.358
13	765	1038.15	-0.528	2.601	0.369	2.369	2.535
18	767	1040.15	-0.528	2.432	0.347	3.504	2.619
19	769	1042.15	-0.531	2.084	0.358	3.815	2.770
14	770	1043.15	-0.521	1.486	0.417	1.297	0.563
15	771	1044.15	-0.528	0.000	0.863	-	-
16	772	1045.15	-0.535	0.000	0.634	-	-
17	773	1046.15	-0.539	0.000	0.350	-	-

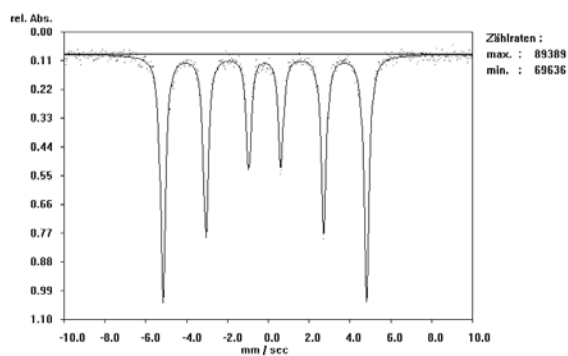
Tab. 8-1 Messungen zur CURIE-Punktbestimmung von Eisen



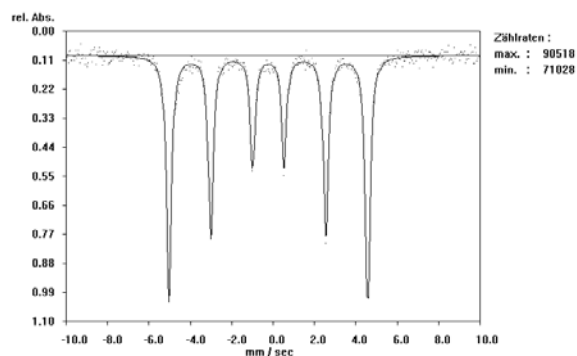
Mößbauer-Spektrum 8-1, 25°C



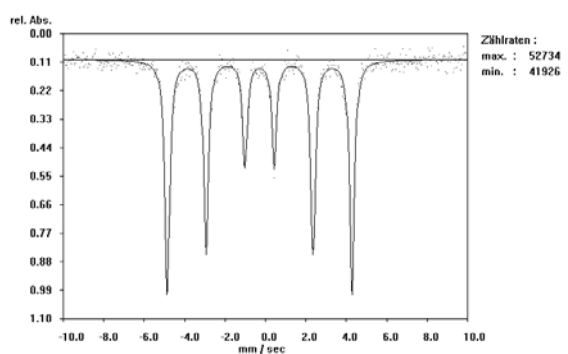
Mößbauer-Spektrum 8-2, 100°C



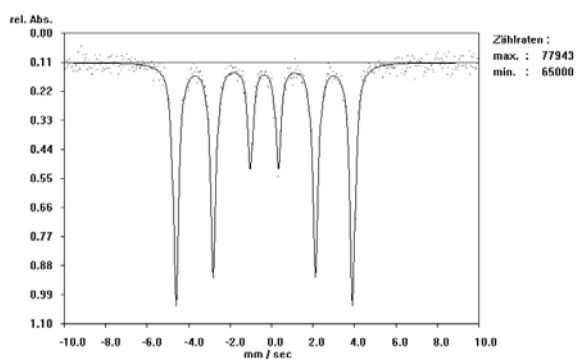
Mössbauer-Spektrum 8-3, 200°C



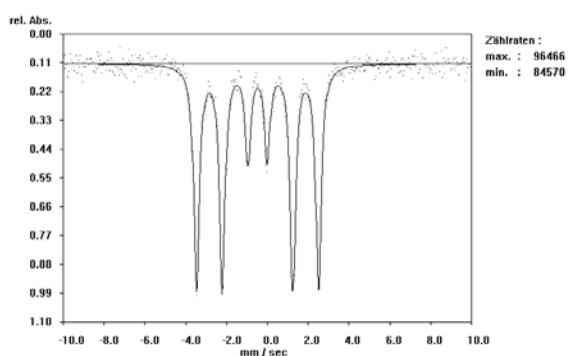
Mössbauer-Spektrum 8-4, 300°C



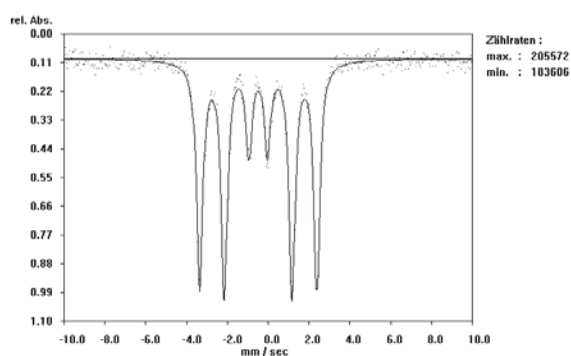
Mössbauer-Spektrum 8-5, 400°C



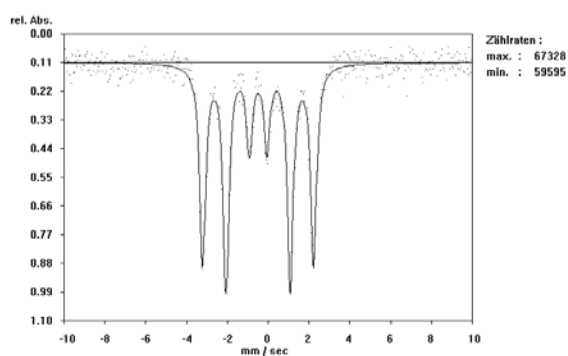
Mössbauer-Spektrum 8-6, 500°C



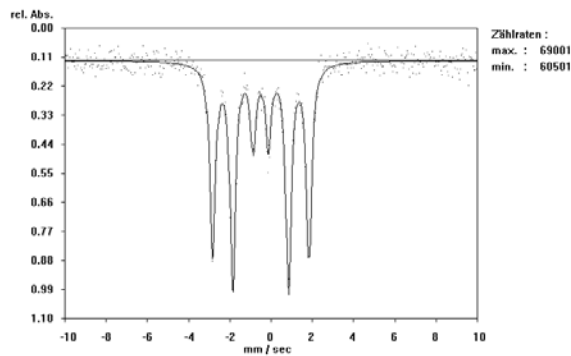
Mössbauer-Spektrum 8-7, 700°C



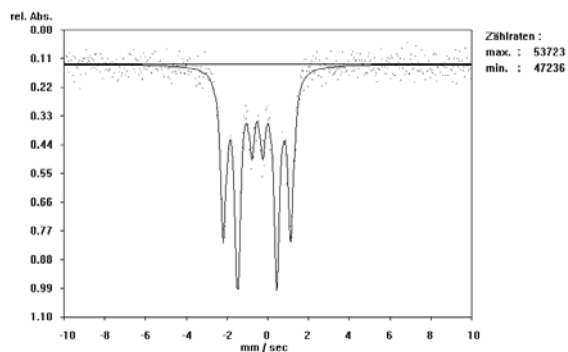
Mössbauer-Spektrum 8-8, 710°C



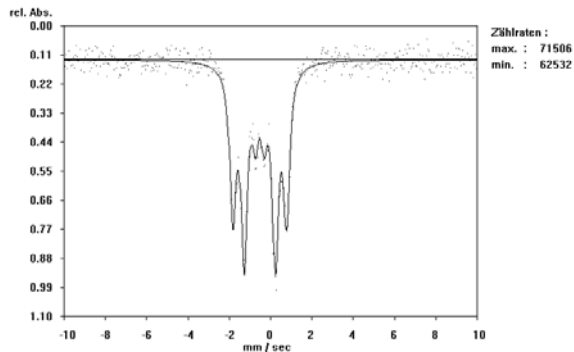
Mössbauer-Spektrum 8-9, 720°C



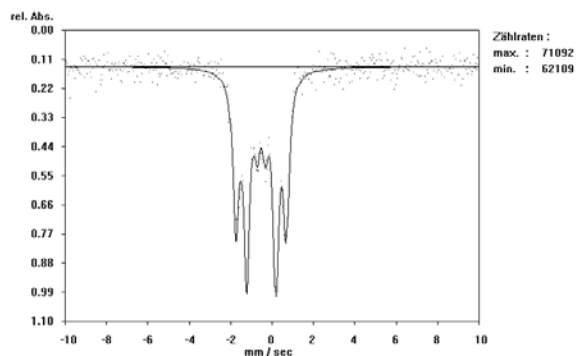
Mössbauer-Spektrum 8-10, 740°C



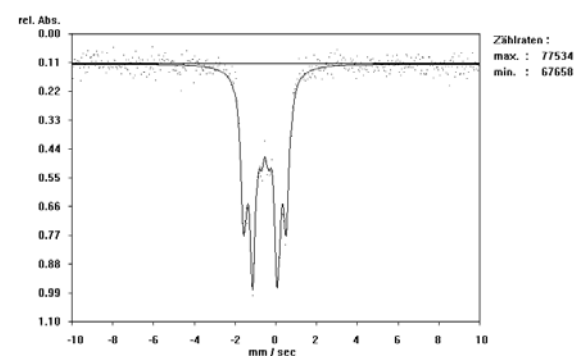
Mössbauer-Spektrum 8-11, 760°C



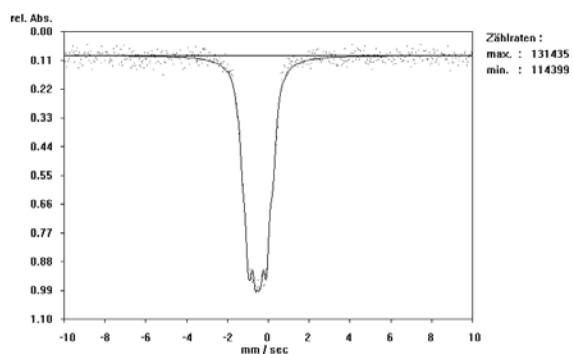
Mössbauer-Spektrum 8-12, 765°C



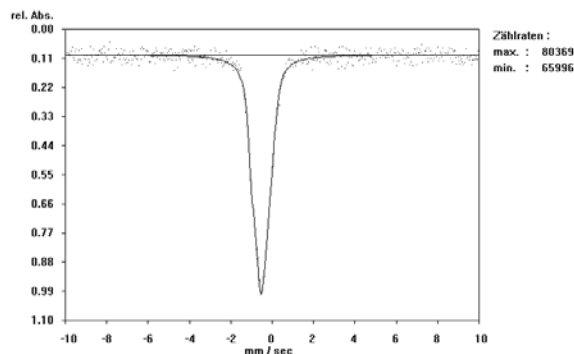
Mössbauer-Spektrum 8-13, 767°C



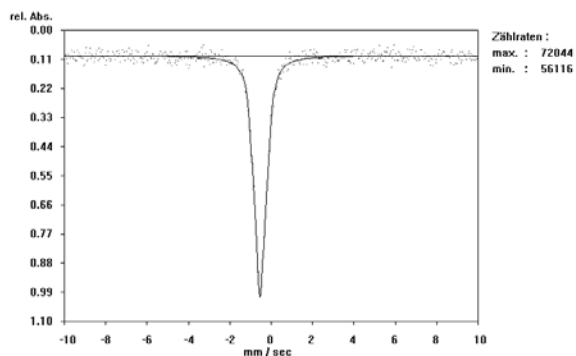
Mössbauer-Spektrum 8-14, 769°C



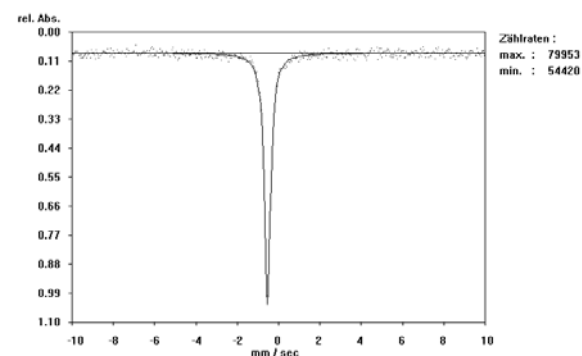
Mössbauer-Spektrum 8-15, 770°C



Mössbauer-Spektrum 8-16, 771°C



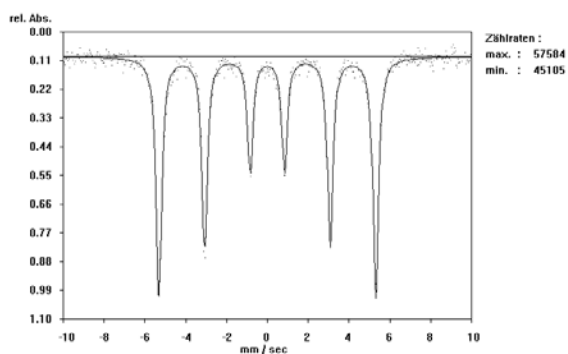
Mössbauer-Spektrum 8-17, 772°C



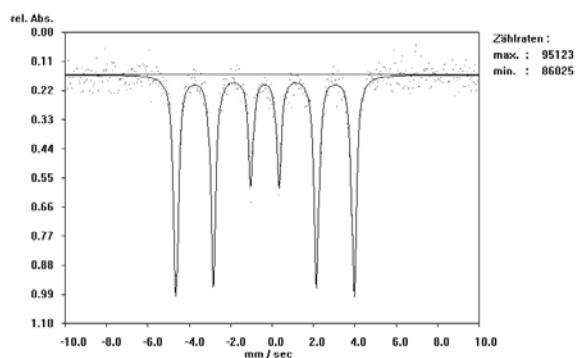
Mössbauer-Spektrum 8-18, 773°C

8.1.2. Messungen zur Bestimmung des α - γ -Übergangs von metallischem Eisen

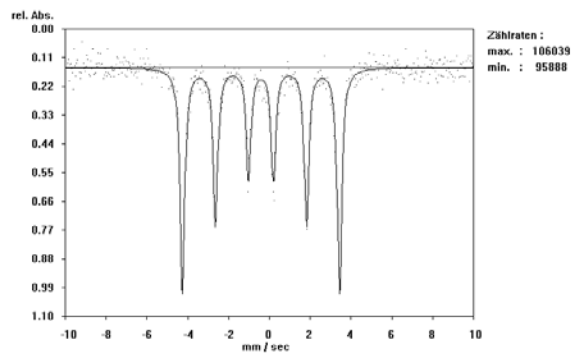
Nr.	T [°C]	Isomerielage δ_{tot} [mm/s]	Hyperfeinfeld HF [mm/s]	Halbwertsbreite Γ [mm/s]	rel. Int. Mitte	rel. Int. Außen
1	25	0.000	10.625	0.328	1.658	2.122
12	500	-0.343	8.609	0.273	1.915	1.990
13	600	-0.412	7.702	0.269	1.393	2.017
19	904	-0.630	-	0.309	-	-
18	905	-0.639	-	0.309	-	-
17	906	-0.638	-	0.309	-	-
16	907	-0.638	-	0.309	-	-
15	908	-0.642	-	0.310	-	-
14	909	-0.638	-	0.316	-	-
9	910	-0.635	-	0.302	-	-
20	928	-0.647	-	0.303	-	-
21	929	-0.647	-	0.350	-	-
22	930	-0.645	-	0.301	-	-
23	931	-0.645	-	0.330	-	-
24	932	-0.650	-	0.325	-	-
25	933	-0.659	-	0.348	-	-
26	934	-0.686	-	0.295	-	-
7	950	-0.696	-	0.295	-	-
6	1050	-0.759	-	0.310	-	-
11	1150	-0.835	-	0.305	-	-
27	1218	-0.884	-	0.299	-	-
8	1250	-0.901	-	0.297	-	-
10	1300	-0.929	-	0.308	-	-
3	1350	-0.958	-	0.322	-	-
4	1375	-0.969	-	0.318	-	-
2	1400	-0.982	-	0.306	-	-
5	1425	keine Anpassung möglich	-	-	-	-

Tab. 8-2 Messungen zur Bestimmung des α - γ -Übergangs

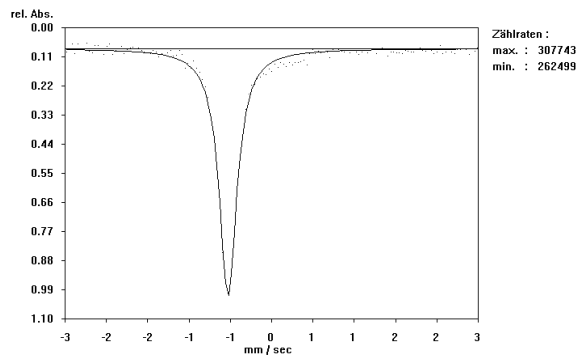
Mössbauer-Spektrum 8-19, 25°C



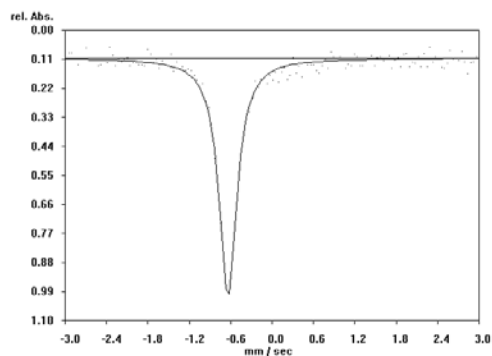
Mössbauer-Spektrum 8-20, 500°C



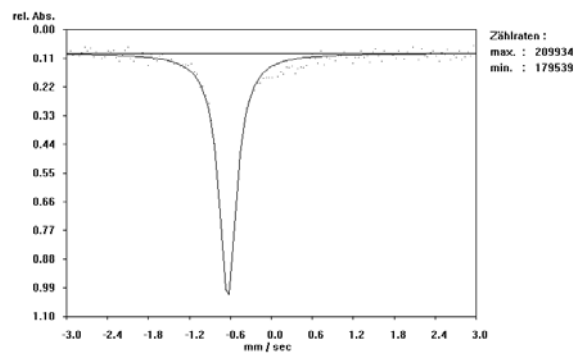
Mössbauer-Spektrum 8-21, 600°C



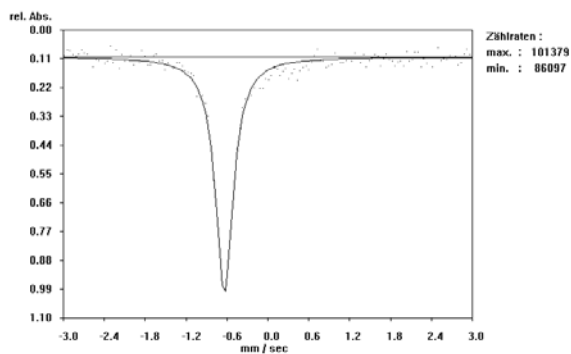
Mössbauer-Spektrum 8-22, 904°C



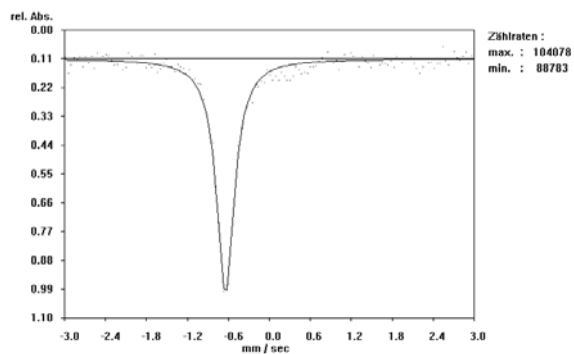
Mössbauer-Spektrum 8-23, 905°C



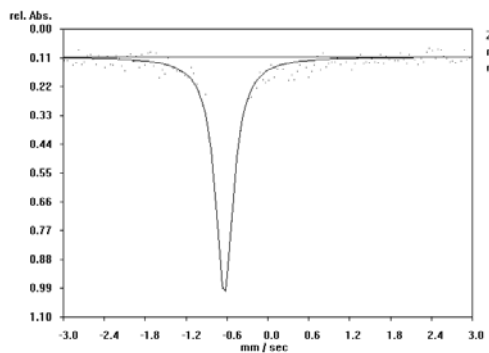
Mössbauer-Spektrum 8-24, 906°C



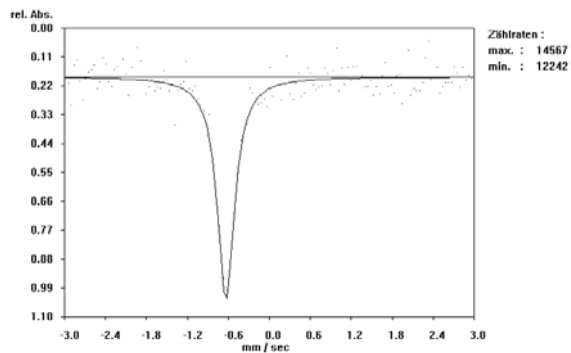
Mössbauer-Spektrum 8-25, 907°C



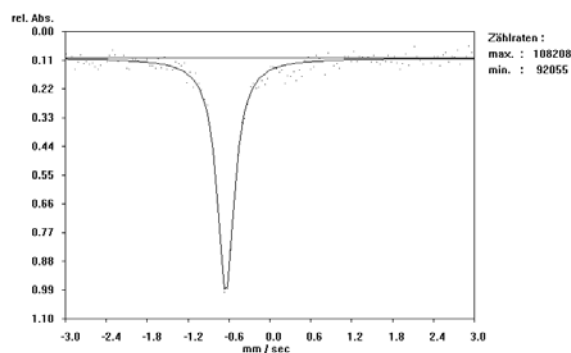
Mössbauer-Spektrum 8-26, 908°C



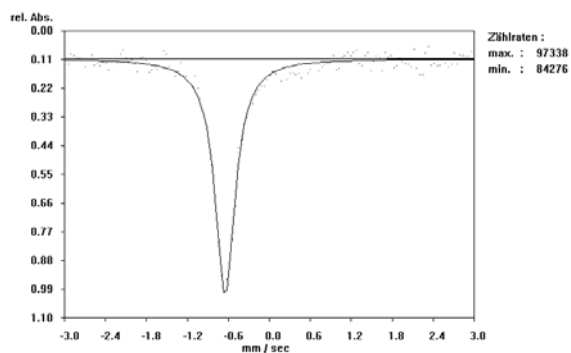
Mössbauer-Spektrum 8-27, 909°C



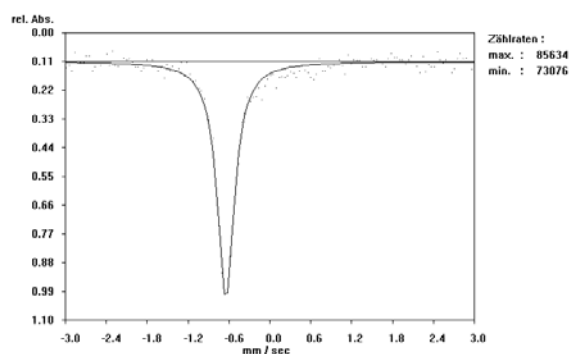
Mössbauer-Spektrum 8-28, 910°C



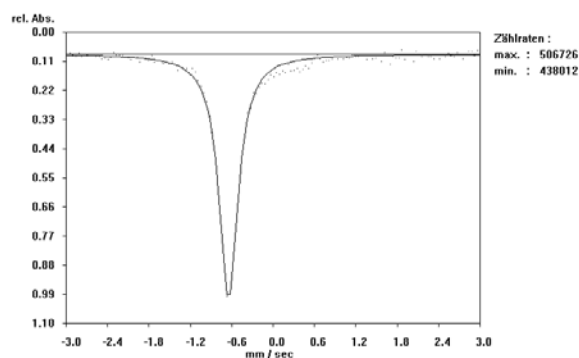
Mössbauer-Spektrum 8-29, 928°C



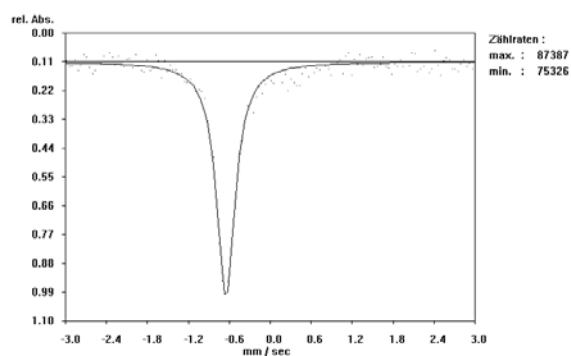
Mössbauer-Spektrum 8-30, 929°C



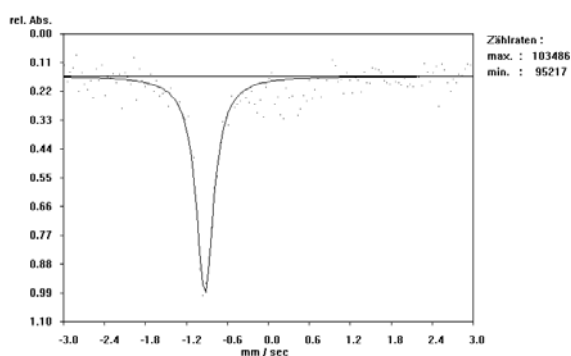
Mössbauer-Spektrum 8-31, 930°C



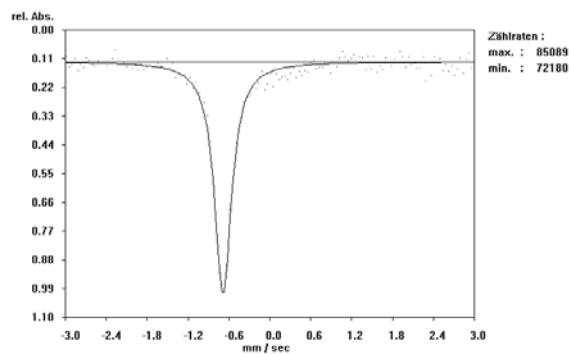
Mössbauer-Spektrum 8-32, 931°C



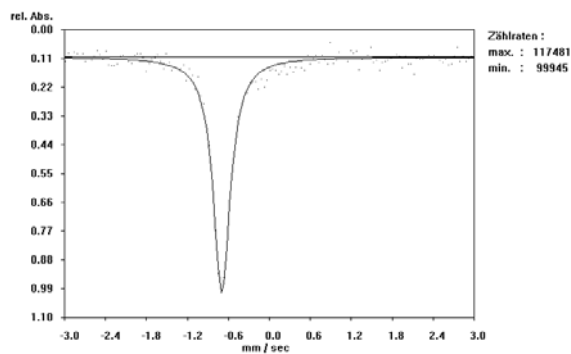
Mössbauer-Spektrum 8-33, 932°C



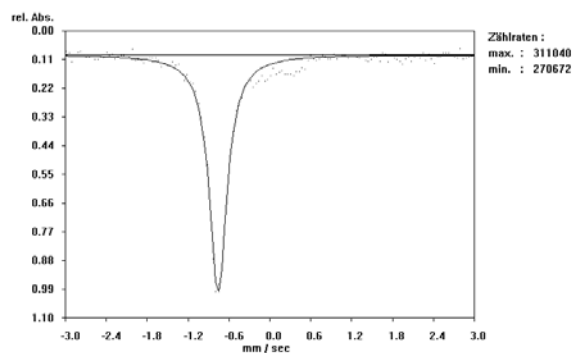
Mössbauer-Spektrum 8-34, 933°C



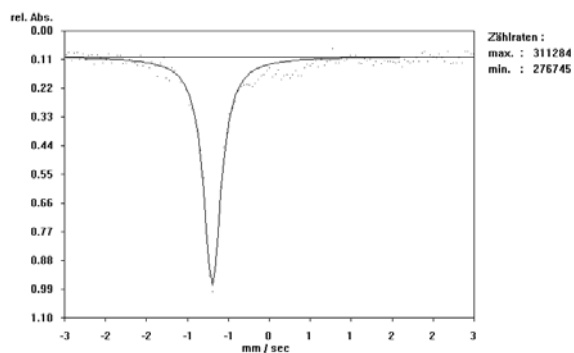
Mössbauer-Spektrum 8-35, 934°C



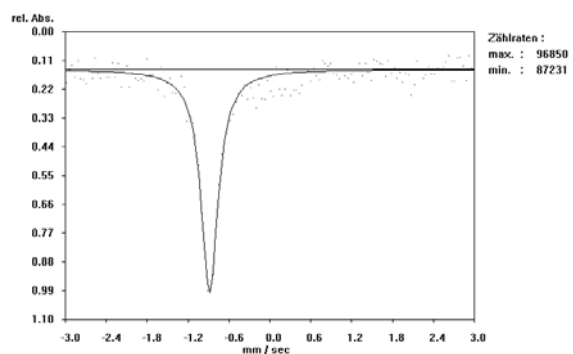
Mössbauer-Spektrum 8-36, 950°C



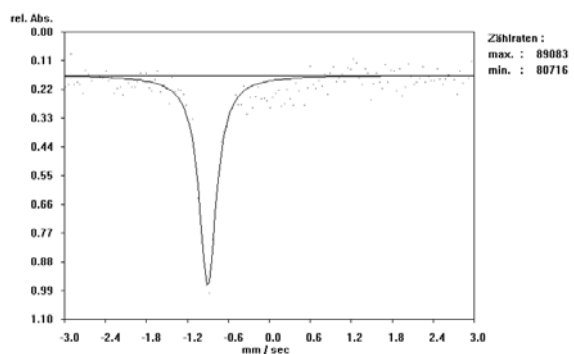
Mössbauer-Spektrum 8-37, 1050°C



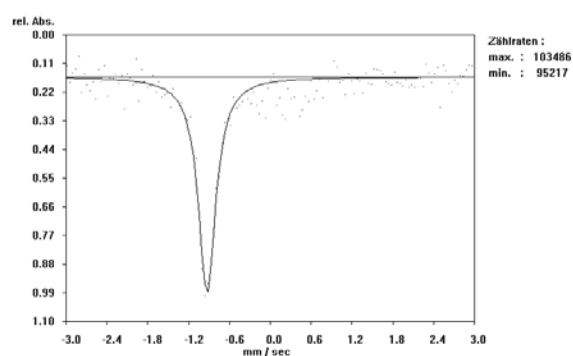
Mössbauer-Spektrum 8-38, 1150°C



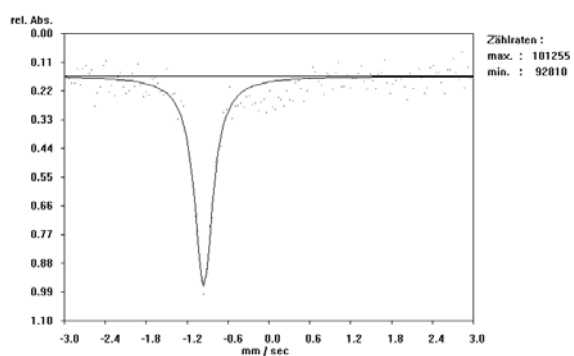
Mössbauer-Spektrum 8-39, 1218°C



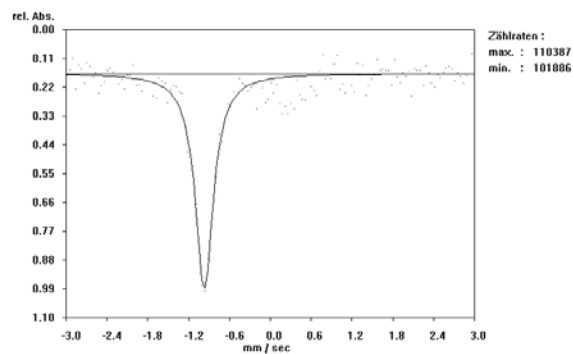
Mössbauer-Spektrum 8-40, 1250°C



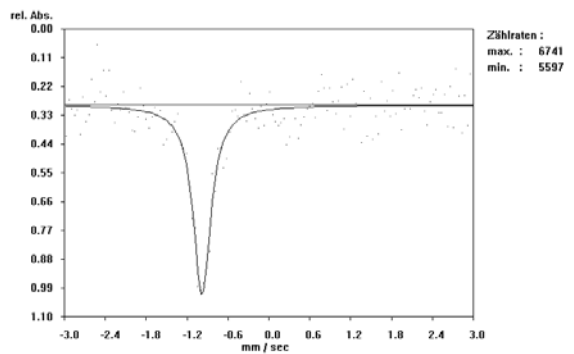
Mössbauer-Spektrum 8-41, 1300°C



Mössbauer-Spektrum 8-42, 1350°C



Mössbauer-Spektrum 8-43, 1375°C



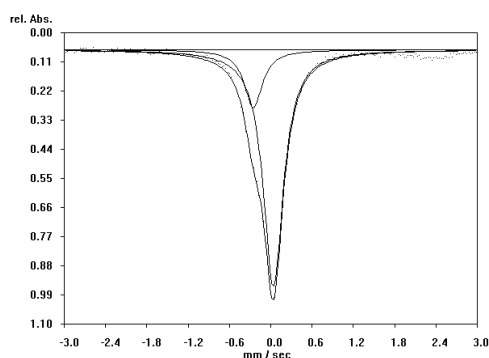
Mössbauer-Spektrum 8-44, 1400°C

8.1.3. Messungen am ^{57}Fe im Eisen-Molybdän-System

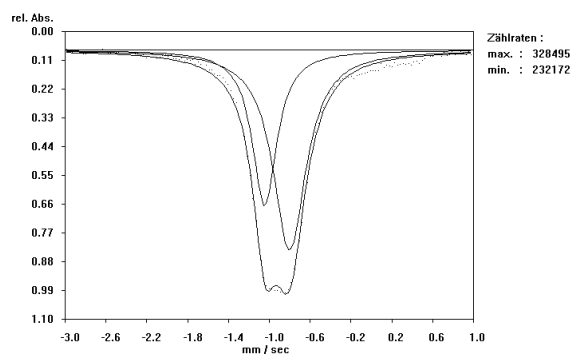
Die hier aufgeführten Spektren stammen aufgrund von Meßproblemen ab 1350°C aus unterschiedlichen Meßserien. Eine Legierungsbildung mit den die Probe umschließenden Molybdänfolien ist nicht auszuschließen.

System	Singulett I		Singulett II	
T [°C]	δ_{tot} [mm/s]	Halbwertsbreite Γ [mm/s]	δ_{tot} [mm/s]	Halbwertsbreite Γ [mm/s]
25	0.037	0.350	-0.252	0.318
1000	-0.802	0.393	-1.046	0.290
1100	-0.887	0.364	-1.141	0.261
1350	-1.154	0.507	-	-
1400	-1.121	0.498	-	-
1450	-1.118	0.459	-	-
1500	-1.133	0.425	-	-

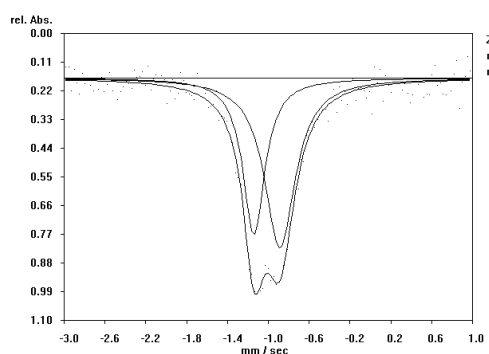
Tab. 8-3 Messungen am Eisen-Molybdän-System



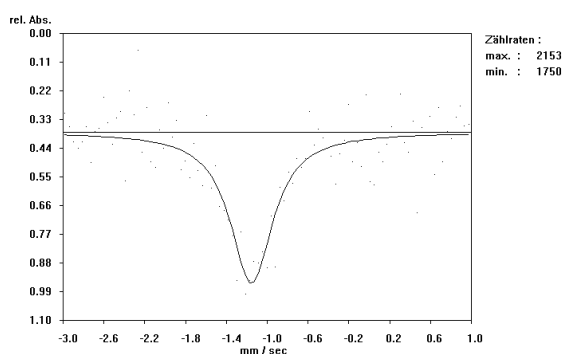
Mössbauer-Spektrum 8-45, 25°C



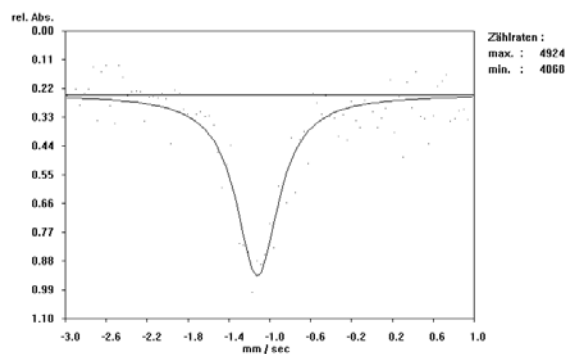
Mössbauer-Spektrum 8-46, 1000°C



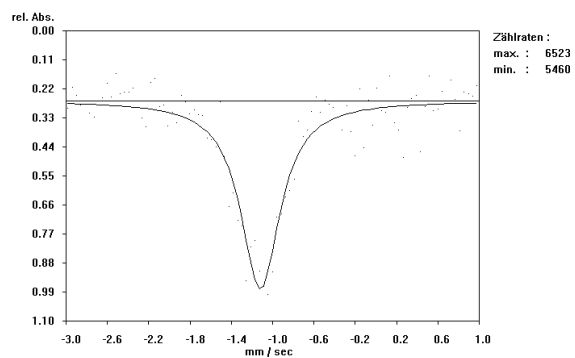
Mössbauer-Spektrum 8-47, 1100°C



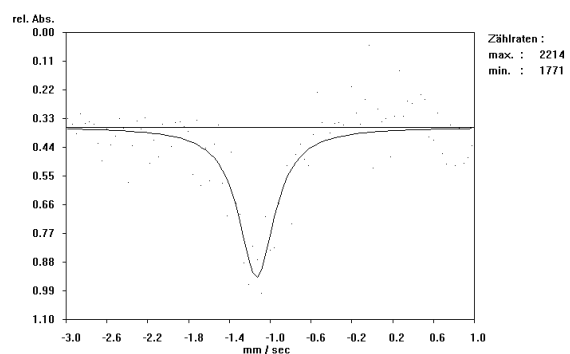
Mössbauer-Spektrum 8-48, 1350°C



Mössbauer-Spektrum 8-49, 1400°C



Mössbauer-Spektrum 8-50, 1450°C



Mössbauer-Spektrum 8-51, 1500°C

8.2. Schaltpläne

Die im Anhang abgebildeten Pläne geben die elektronischen Schaltungen der für diese Arbeit entwickelten Bauteile zur Steuerung und Überwachung des Hochtemperatur-Mößbauer-Ofens wieder. Alle Schaltungen und Bauteile wurden im Elektroniklabor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Hamburg durch Herrn Dipl. Ing. G. Wittorf nach den Vorgaben des Autors entwickelt und umgesetzt.

- 90 -

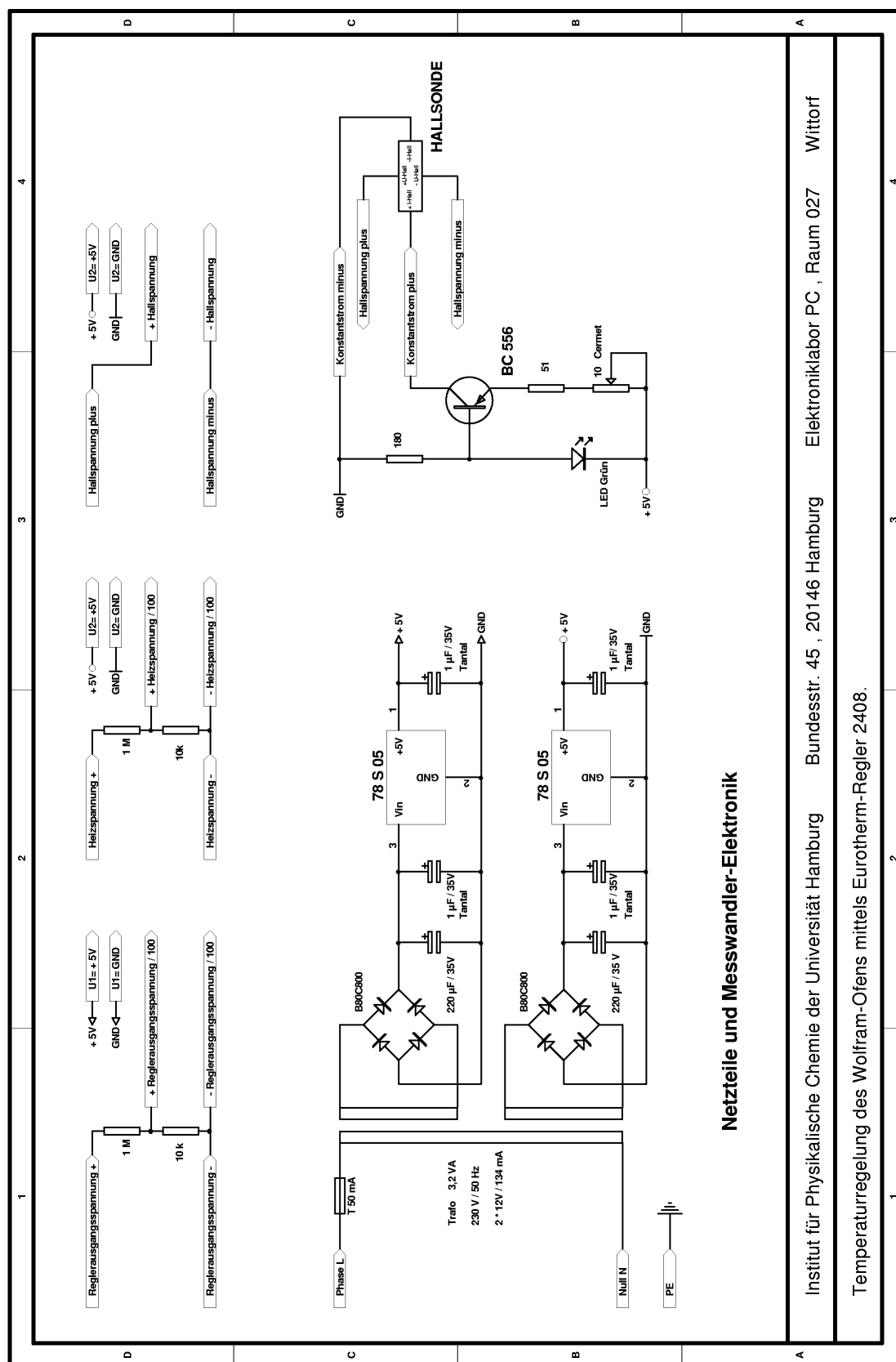


Abb. 8-2 Netzteile und Messwandler-Elektronik

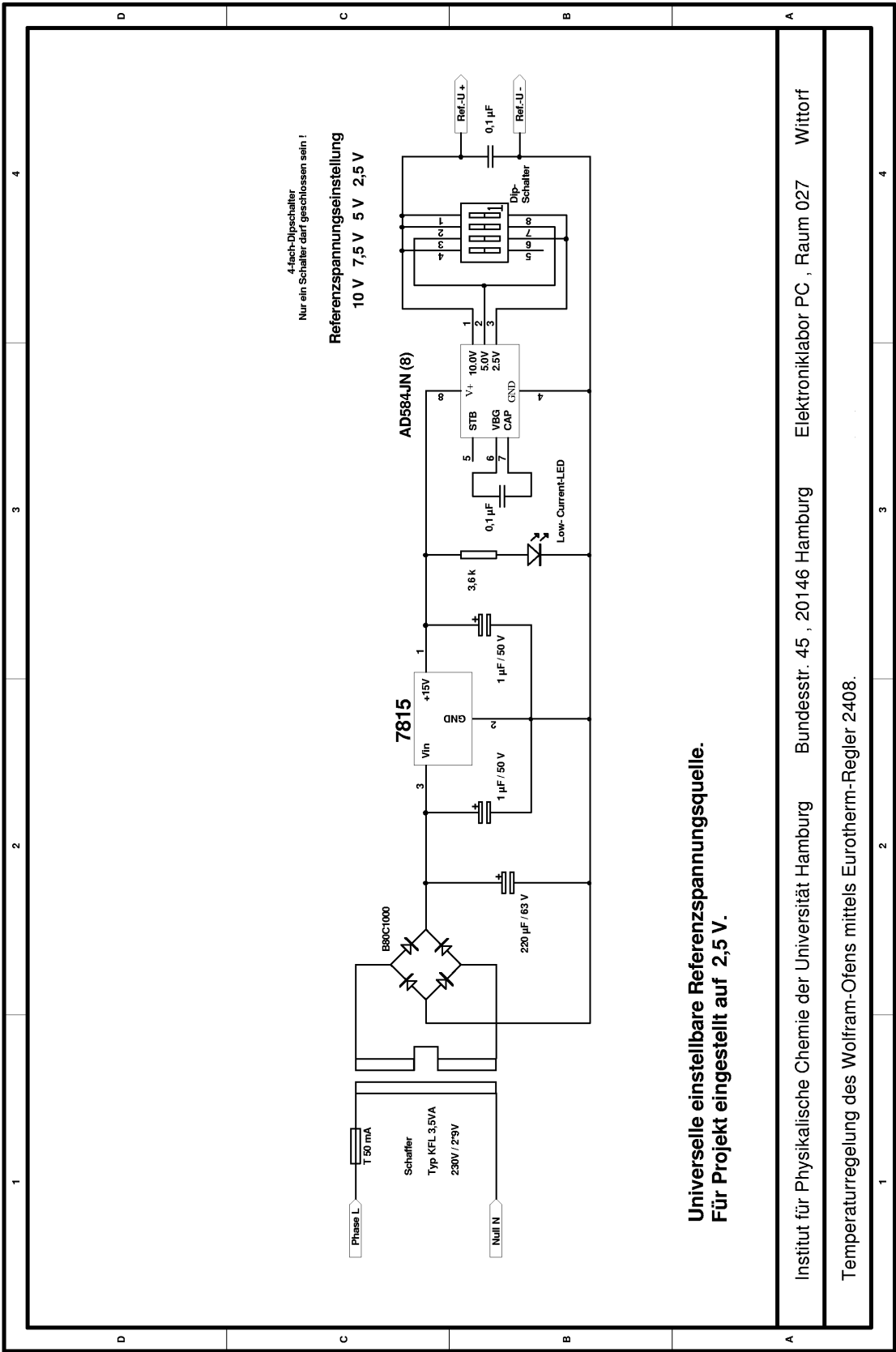


Abb. 8-3 Referenzspannungsquelle

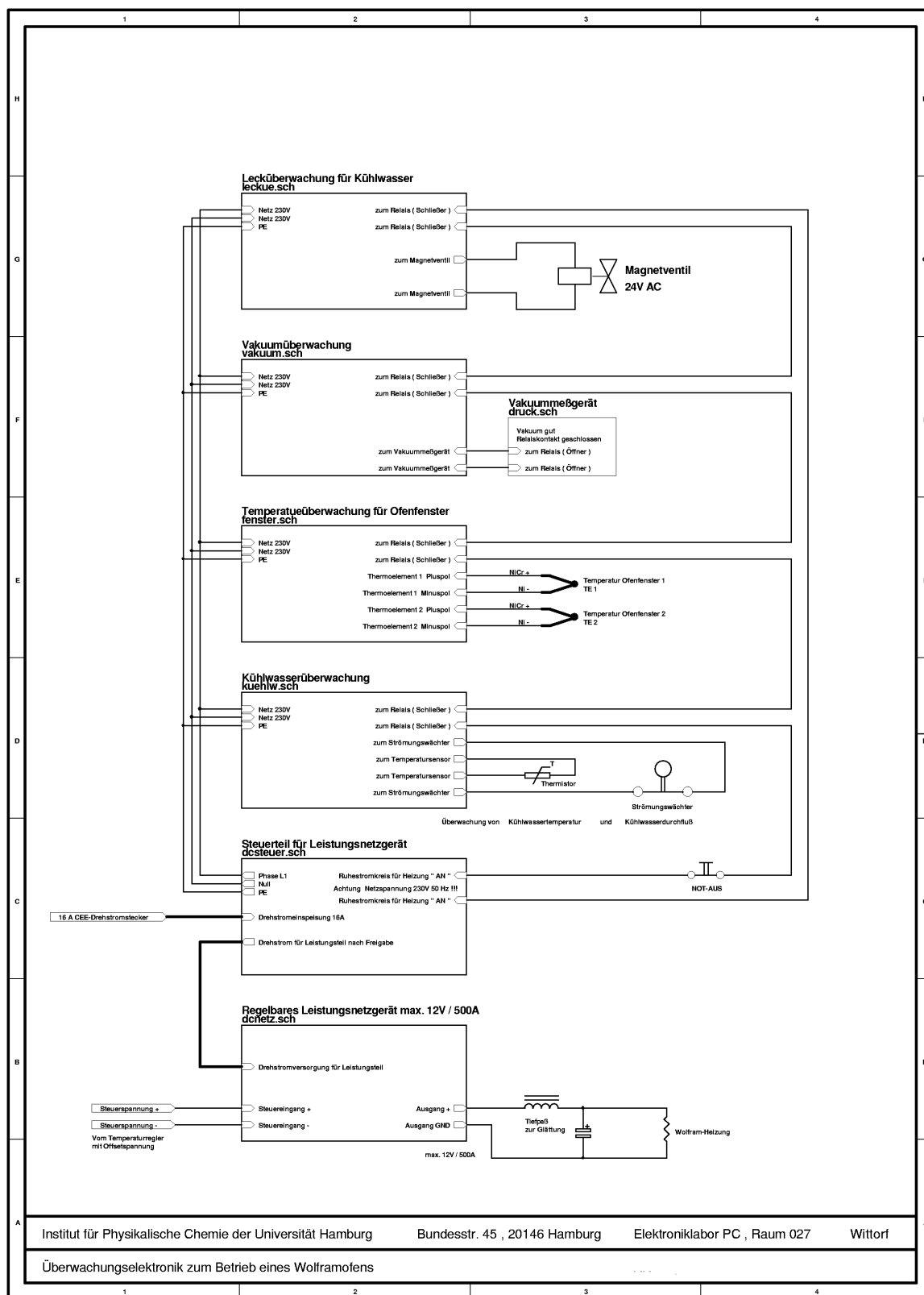


Abb. 8-4 Überwachungselektronik



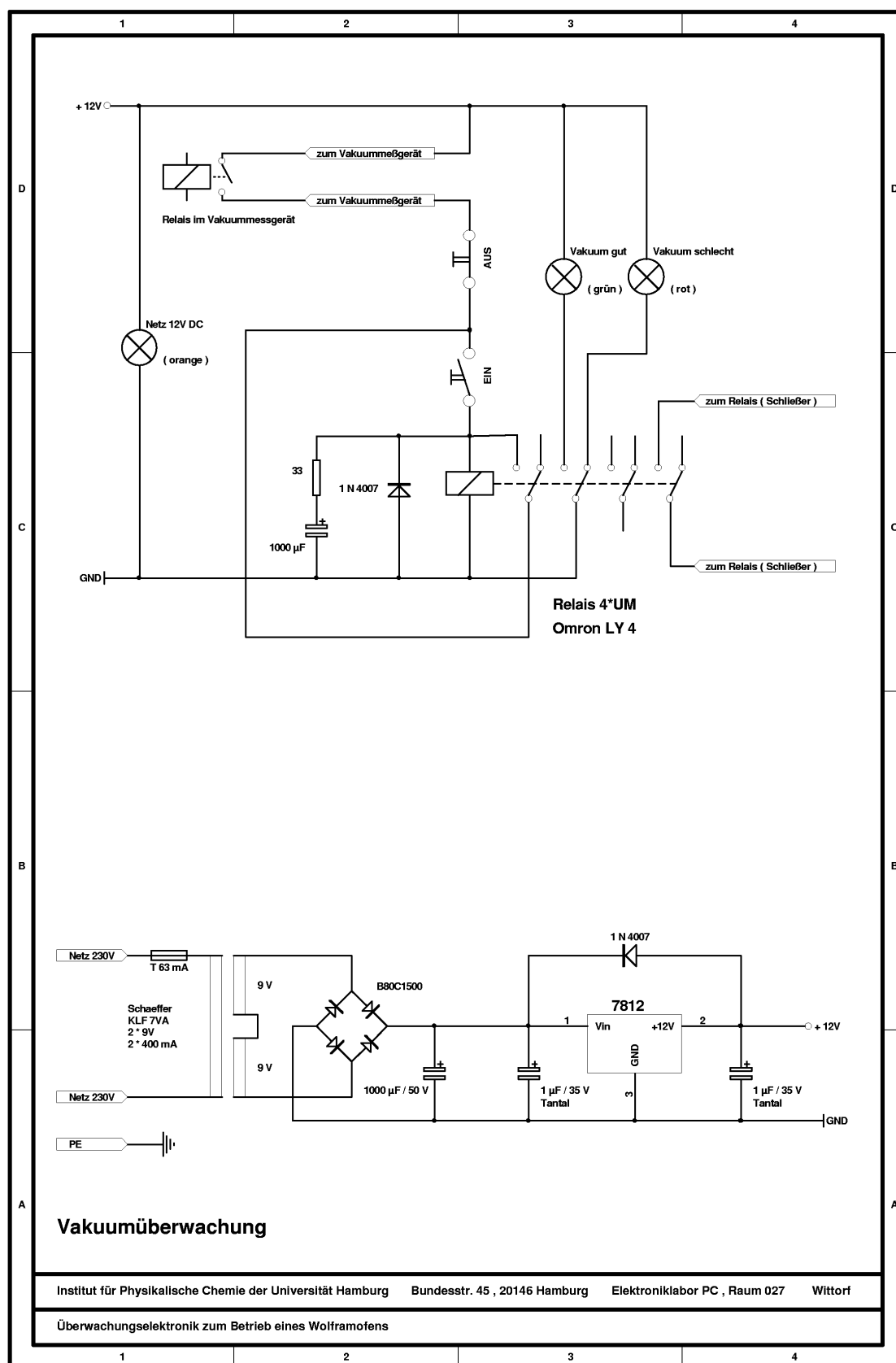


Abb. 8-6 Vakuumüberwachung I

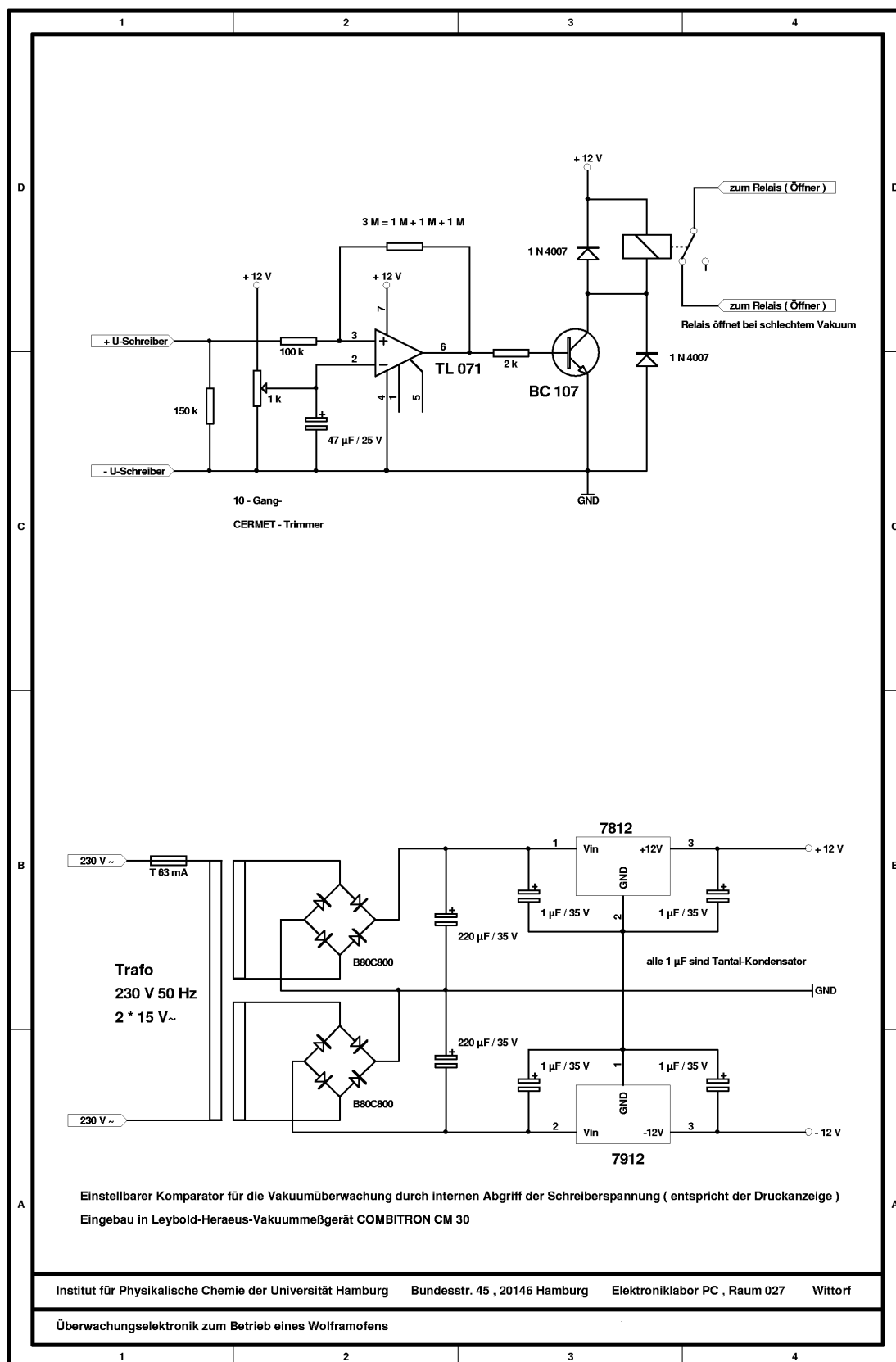


Abb. 8-7 Vakuumüberwachung II

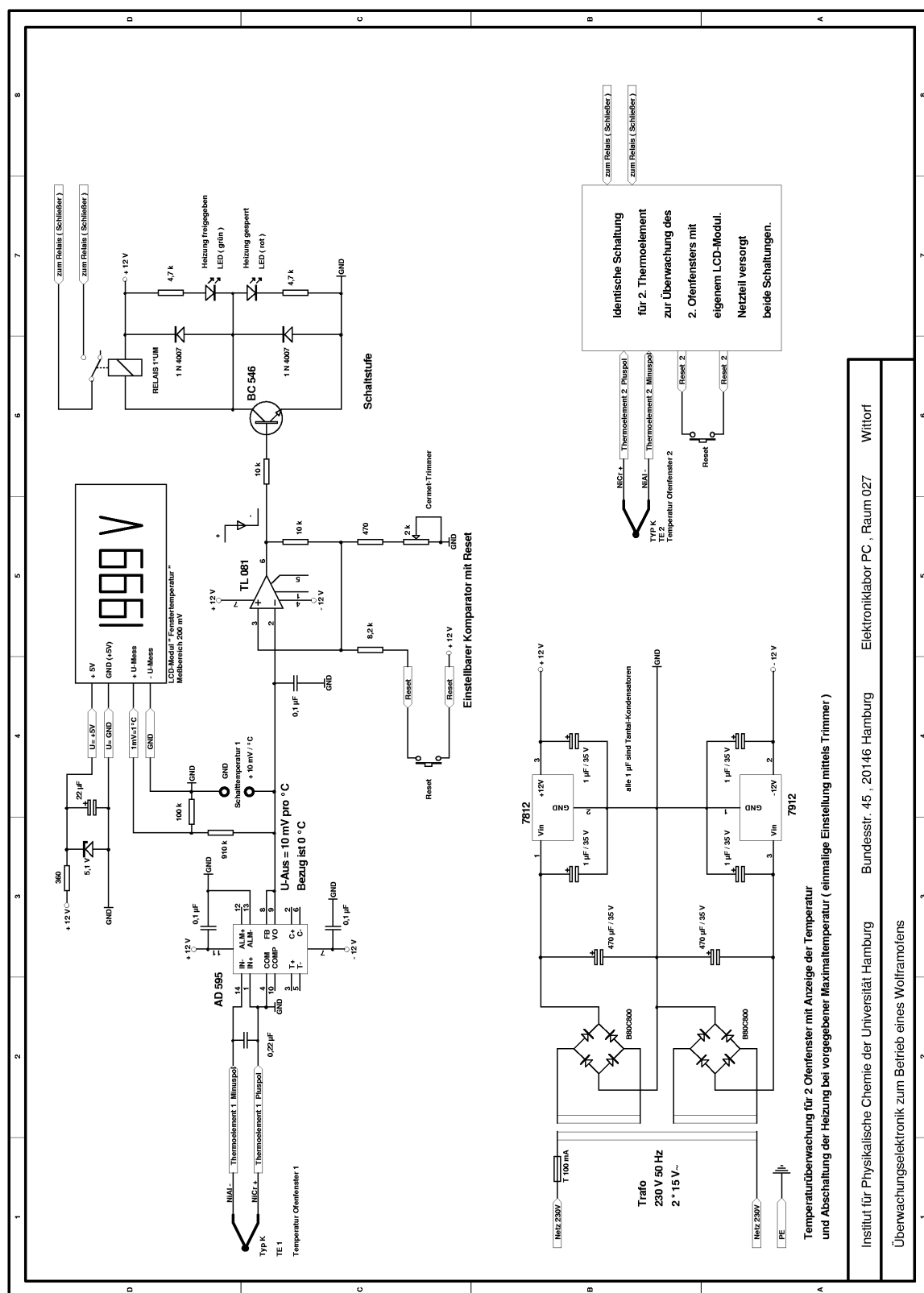
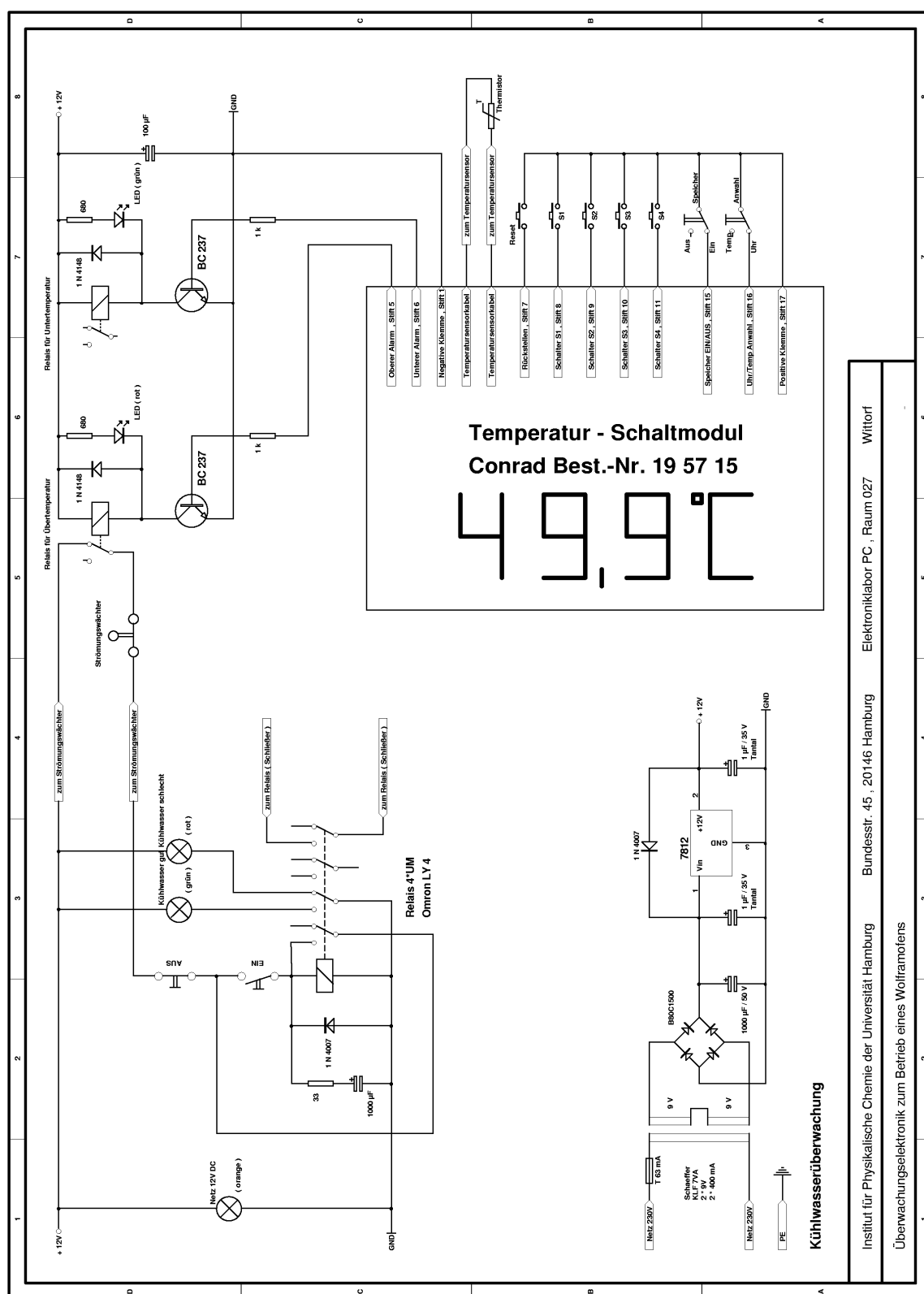


Abb. 8-8 Temperaturüberwachung für Ofenfenster

Abb. 8-9 Kühlwassertemperaturüberwachung



8.3. Bildansicht

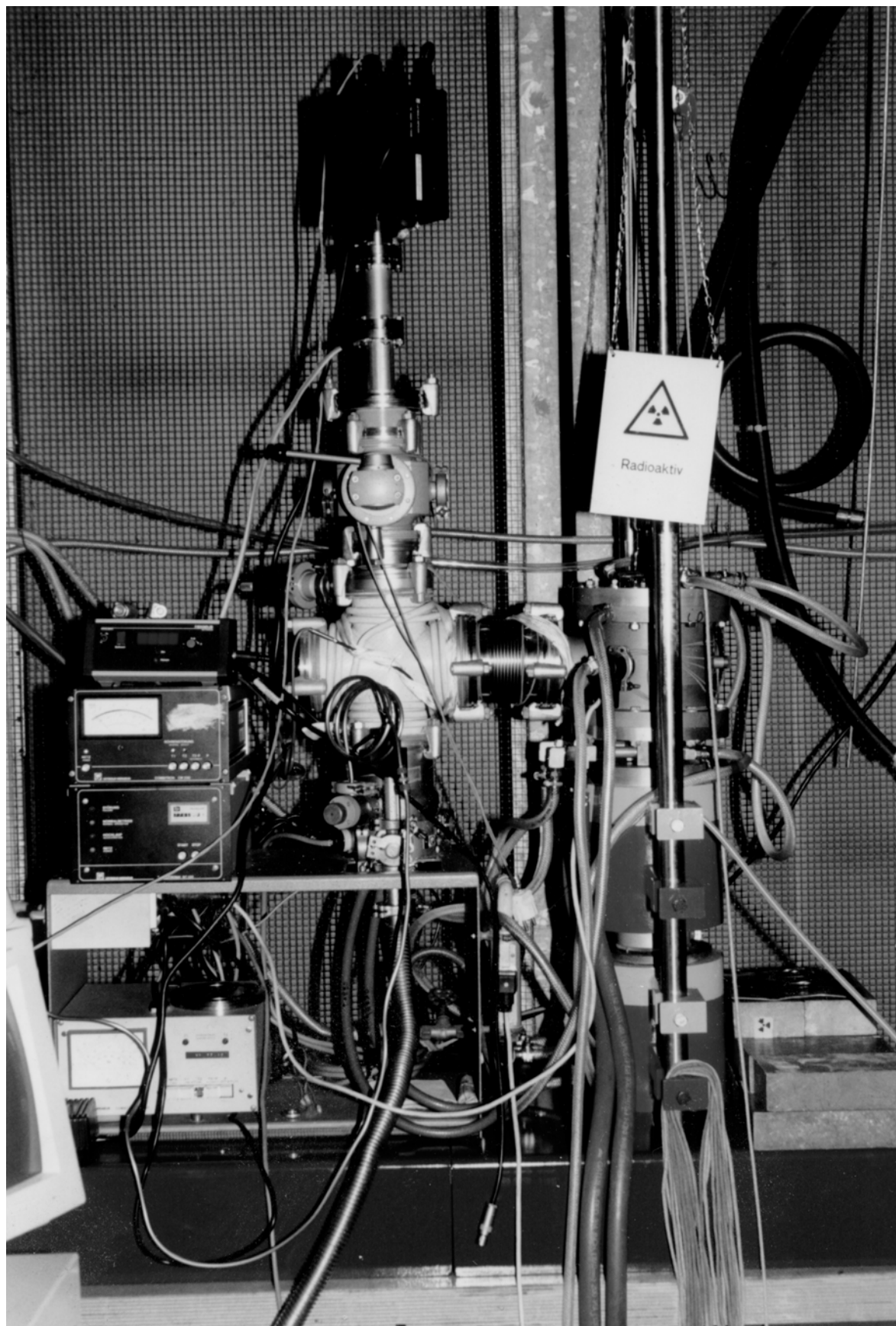


Abb. 8-10 Blick auf Ofen und Vakuumsystem mit Quadrupolmassenspektrometer

8.4. Verwendete Substanzen und Entsorgung

8.4.1. Verwendete Substanzen

(CAS-)Registry: 67-64-1
 Name: ACETON
 Summenformel: C₃H₆O
 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/m³: 2400
 MAK ml/m³: 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
 Name: AMMONIAKLOESUNG > 10 %
 Synonyme: AMMONIAK LOESUNG
 SALMIAKGEIST
 Produkt: 25%
 Summenformel: H₃N
 Molmasse: 17.03
 Dichte: 0.91
 WGK: 2
 R-Sätze: 34-37
 MAK mg/m³: 35
 MAK ml/m³: 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: H₈N₂O₄S
 Molmasse: 132.14
 Schmelzpunkt (°C): 280
 therm. Zersetzung (°C): 280
 Entsorgung: 14
 WGK: 1 - schwach wassergefährdender Stoff

(CAS-)Registry: 3012-65-5
 Name: DI-AMMONIUMHYDROGENCITRAT
 Synonyme: SEK. AMMONIUMCITRAT
 DIAMMONIUMHYDROGENCITRAT
 AMMONIUMHYDROGENCITRAT
 Summenformel: C₆H₁₄N₂O₇
 Molmasse: 226.19
 Entsorgung: 14
 WGK: 1 - schwach wassergefährdender Stoff

(CAS-)Registry: 7440-41-7
 Name: BERYLLIUM
 Summenformel: Be
 Molmasse: 9.01
 Siedepunkt (°C): 2970
 Schmelzpunkt (°C): 1285
 Entsorgung: 18
 WGK: 3 - stark wassergefährdender Stoff
 R-Sätze: 49-25K-26K-36/37/38-4
 S-Sätze: 53-45
 Gefahrenhinweise: T+ - sehr giftig
 krebserregend: Ja
 GGVE: 6.1/54 b
 UN-Nummer: 1567
 EG-Index-Nummer: 004-001-00-7

(CAS-)Registry: 10043-11-5
 Name: BORNITRID
 Summenformel: BN
 Molmasse: 24.82
 Dichte: 0.20
 Schmelzpunkt (°C): 2700 - 3000
 Entsorgung: 28

(CAS-)Registry: 7803-57-8
 Name: HYDRAZINIUMHYDROXID
 Produkt: ETWA 100% N₂H₅OH
 Synonyme: HYDRAZINHYDRAT
 Summenformel: H₆N₂O
 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: 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/m³: 7
 MAK ml/m³: 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: 7722-84-1
Name: WASSERSTOFFPEROXID 30 %
Synonyme: PERHYDROL
WASSERSTOFFPEROXID
PERDROGEN
Summenformel: H₂O₂
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/m³: 1.4
MAK ml/m³: 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

8.4.2. Gefahrstoffhinweise

E – Explosionsgefährlich

Wirkung der Stoffe:

können durch Schlag, Reibung, Erwärmung, Feuer oder andere Zündquellen auch ohne Beteiligung von Luftsauerstoff explodieren

F+ - Hochentzündlich

Wirkung der Stoffe:

haben als Flüssigkeiten einen extrem niedrigen Flammpunkt ($< 0\text{ °C}$) und einen niedrigen Siedepunkt bzw. Siedebeginn ($< 35\text{ °C}$); als Gase können sie unter Normalbedingungen mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch bilden

F – Leichtentzündlich

Wirkung der Stoffe:

können sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erhitzen und entzünden, oder haben einen niedrigen Flammpunkt ($< 21\text{ °C}$), oder bilden unter Feuchtigkeit eine gefährliche Menge hochentzündlicher Gase

O – Brandfördernd

Wirkung der Stoffe:

sind in der Regel selbst nicht brennbar, können aber bei Berührung mit brennbaren Stoffen die Brandgefahr und die Heftigkeit eines Brandes beträchtlich erhöhen

T+ - Sehr giftig

Wirkung der Stoffe:

können in sehr geringen Mengen beim Einatmen, Verschlucken oder Berühren mit der Haut schwere akute oder chronische Gesundheitsschäden erzeugen oder zum Tode führen

T - Giftig und/oder krebserzeugend

giftig

Wirkung der Stoffe:

können in geringen Mengen beim Einatmen, Verschlucken oder

Berühren mit der Haut akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen oder zum Tode führen

krebserzeugend

Wirkung der Stoffe:

können durch Einatmen, Verschlucken oder Berühren mit der Haut Krebs erregen, bzw. die Krebshäufigkeit erhöhen

Stoffe mit den Gefahrenbezeichnungen "fortpflanzungsgefährdend" und "erbgutverändernd" sind mit den gleichen Gefahrensymbolen wie krebserzeugende Stoffe zu kennzeichnen.

Xn – Gesundheitsschädlich

Wirkung der Stoffe:

können durch Einatmen, Verschlucken oder durch Hautaufnahme akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen oder zum Tode führen

Verdacht auf krebserzeugend

Wirkung der Stoffe:

steht im Verdacht, durch Einatmen, Verschlucken oder Berühren mit der Haut Krebs zu erregen

Xi – Reizend

Wirkung der Stoffe:

können bei Kontakt mit der Haut zu Entzündungen führen

C – Ätzend

Wirkung der Stoffe:

zerstören lebendes Gewebe (z.B. bei Säuren mit $\text{pH} < 2$, oder Laugen mit $\text{pH} > 11.5$)

N – Umweltgefährlich

Wirkung der Stoffe:

können Wasser, Boden, Luft, Klima, Pflanzen oder Mikroorganismen derart verändern, daß Gefahren für die Umwelt entstehen

8.4.3. Hinweise auf besondere Gefahren und Sicherheitsratschläge

<u>Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)</u>		S 53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen	<u>Kombination der S-Sätze</u>	
R 11	Leichtentzündlich	S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
R 25	Giftig beim Verschlucken		
R 26	Sehr giftig beim Einatmen		
R 34	Verursacht Verätzungen		
R 37	Reizt die Atmungsorgane		
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich		
R 45	Kann Krebs erzeugen		
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen		
<u>Kombination der R-Sätze</u>			
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut		
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut		
<u>Sicherheitsratschläge (S-Sätze)</u>			
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen		
S 3	Kühl aufbewahren		
S 7	Behälter dicht geschlossen halten		
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren		
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen		
S 23.2	Dampf nicht einatmen		
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren		
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel abwaschen (vom Hersteller anzugeben):		
S 28.1	Wasser		
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen		
S 44	(veraltet) Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen; wenn möglich dieses Etikett vorzeigen		
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen; wenn möglich dieses Etikett vorzeigen		

8.4.4. Entsorgungsrichtlinien

Richtlinie:1

Entsorgungsrichtlinien: Organische halogenfreie Lösungsmittel:
Sammelgefäß A.

Gefäß A: Organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe, die keine Halogene enthalten.

Richtlinie:9

Entsorgungsrichtlinien: Carcinogene und als "sehr giftig" bzw. "giftig" gekennzeichnete brennbare Verbindungen:
Sammelgefäß F.

Gefäß F: Giftige brennbare Verbindungen in dicht geschlossenen bruch sicheren Gebinden mit deutlich sichtbarer Angabe der Inhaltsstoffe.

Richtlinie: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.

Richtlinie:14

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Salze: Sammelgefäß I.

Gefäß I: Anorganische Feststoffe.

Lösungen dieser Salze:

Sammelgefäß E.

Gefäß E: Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze und ihre Lösungen in fest verschlossener bruch sicherer Verpackung mit deutlich sichtbarer und haltbarer Kennzeichnung.

Richtlinie:18

Entsorgungsrichtlinien: Beim carcinogenen Beryllium und seinen Salzen ist besondere Vorsicht geboten: Sammelgefäß E.

Gefäß E: Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze und ihre Lösungen in fest verschlossener bruch sicherer Verpackung mit deutlich sichtbarer und haltbarer Kennzeichnung.

Richtlinie: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.

Richtlinie:28

Entsorgungsrichtlinien: Wässrige Lösungen: Sammelgefäß D.

Gefäß D: Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6-8 einzustellen.

9. Literaturverzeichnis

- ¹ M. A. KOBEISSI, Phys. Rev. B **24**, 2380 (1981)
- ² R. S. PRESTON, S. S. HANNA, J. HEBERLE, Phys. Rev. **128**, 2207 (1962)
- ³ T. A. KOVATS, J. C. WALKER, Phys. Rev. **181**, 612 (1969)
- ⁴ M. A. KOBEISSI, C. HOHENEMSER, Rev. Sci. Instr. **49** (5), 601 (1978)
- ⁵ J. M. DUBOIS, G. LE CAER, J. Phys. E: Sci. Instr. **13**, 1002 (1980)
- ⁶ V. S. SUNDARAM et al., The Rev. Sci. Instr. **42**, 1616 (1971)
- ⁷ S. ASENOV et al., Nuc. Instr. Meth. **180**, 137 (1981)
- ⁸ J. M. D. COEY et al., The Rev. Sci. Instr. **43**, 54 (1972)
- ⁹ F. VAN DER WOUDE, G. BOOM, The Rev. Sci. Instr. **36**, 800 (1965)
- ¹⁰ B. SHARON, D. TREVES, The Rev. Sci. Instr. **37**, 1252 (1966)
- ¹¹ R. L. MÖßBAUER, Z. Physik **151**, 124 (1958)
- ¹² R. L. MÖßBAUER, Z. Naturforschung **14a**, 211 (1959)
- ¹³ K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-ray spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1955
- ¹⁴ P. B. MOON, Proc. Phys. Soc. **64**, 76 (1951)
- ¹⁵ R.W. WOOD, Physical Optics, New York, McMillen, 1954
- ¹⁶ P. B. MOON, Proc. Phys. Soc. **63**, 1189 (1950)
- ¹⁷ K. G. MALMFORS, Ark. Fysik **6**, 49 (1952)
- ¹⁸ G. J. LONG, Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Vol.1, Plenum Press, New York, 1984
- ¹⁹ U. GONSER (Hrsg.), „Mössbauer Spectroscopy“ in Topics in applied physics, Vol. 5, Springer Verlag Berlin, 1975
- ²⁰ D. BARB, Grundlagen und Anwendung der MÖßBAUER-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin, 1980
- ²¹ H. FRAUENFELDER, The Mössbauer Effekt, W. A. Benjamini Inc., New York, 1962
- ²² V. I. GOLDANSKII, R. H. HERBER (Hrsg.), Chemical applications of Mössbauer spectroscopy, Academic Press, New York, 1968
- ²³ U. GONSER, (Hrsg.), „Mössbauer Spectroscopy“ in Topics in applied physics, Vol. 5, Springer Verlag Berlin, 1975

- 24 N. N. GREENWOOD, T. C. GIBB, Mössbauer spectroscopy, Chapman and Hall,
London, 1971
- 25 P. GÜTLICH, R. LINK, A. TRAUTWEIN, Mössbauer spectroscopy and transition
and metal chemistry, Springer Verlag, Berlin, 1978
- 26 G. J. LONG, Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Vol.1,
Plenum Press, New York, 1984
- 27 A. VERTES, L. KORECZ, K. BURGER, Mössbauer spectroscopy, Elsevier,
Amsterdam, 1979
- 28 H. WEGENER, Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie
BI-Hochschultaschenbuch, Mannheim, 1966
- 29 V. WEISSKOPF, E. WIGNER, Z. Physik **63**, 54 (1930)
- 30 U. GONSER (Hrsg.), „Mössbauer Spectroscopy“ in Topics in applied physics, Vol. 5,
Springer Verlag Berlin, 1975
- 31 K. C. MALMFORS, Resonant scattering of γ -rays in “Beta and γ -ray spectroscopy”,
K. Siegbahn (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam, 1955
- 32 F. R. METZGER, Proc. Nucl. Phys. **7**, 53 (1959)
- 33 W. E. LAMB, Phys. Rev. **55**, 190 (1939)
- 34 H. FRAUENFELDER, The Mössbauer Effekt, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962
- 35 G. J. LONG, Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Vol.1,
Plenum Press, New York, 1984
- 36 A. VERTES, L. KORECZ, K. BURGER, Mössbauer Spectroscopy, Elsevier,
Amsterdam, 1979
- 37 WERTHEIM et al., Phys. Rev. B **2** (5), 1392 (1970)
- 38 MOHR et al., Fresenius J. Anal. Chem. **349**, 227 (1994)
- 39 KÜHL, E., Dissertation, Universität Hamburg, 2001
- 40 MOHR, C., Dissertation, Universität Hamburg, 2000
- 41 TEUBNER-Taschenbuch der Mathematik, Teubner, Stuttgart, 1996, S. 252
- 42 E. JÄGER, Magnetische Eigenschaften von Festkörpern, Akad. Verlag, Berlin, 1996
- 43 D. WAGNER, Einführung in die Theorie des Magnetismus, Vieweg, Braunschweig,
1966
- 44 A. WEISS, H. WITTE, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- 45 KOBEISSI, M. A., Phys. Rev. B **24**, 2380 (1981)

- 46 BAUER, M., Doktorarbeit, Hamburg, 1990
- 47 LANKAU, T., Diplomarbeit, Hamburg, 1994
- 48 PAUL und STEINWEDEL, Z. Naturforschung **8a**, 448 (1953)
- 49 PAUL, REINHARD und ZAHN, Z. Phys. **152**, 143 (1958)
- 50 BRUNÉE und VOSSHAGE, Massenspektrometrie, Verlag Karl Thiemig KG,
München, 1964, S. 47 ff.
- 51 T. A. KOVATS, J. C. WALKER, Phys. Rev. **181**, 612 (1969)
- 52 M. A. KOBEISSI, C. HOHENEMSER, Rev. Sci. Inst. **49** (5), 601 (1978)
- 53 Handbook of Chemistry and Physics, **81**, CRC Press, New York, 2001
- 54 A. NAINI, Dissertation, Inst. f. Phys. Chem., Hamburg, 1987
- 55 M. S. RIDOUT, J. Phys./C **2**, 1258 (1969)
- 56 R. S. PRESTON, S. S. HANNA, J. HEBERLE, Phys. Rev. **128**, 2207 (1962)
- 57 M. HANSEN, Zweistofflegierungen, Julius Springer, Berlin, 1936, S. 689
- 58 RÖMPP, Chemie Lexikon, **2**, 8. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, 1981, S. 1056 f.
- 59 KÖMPE, C., persönliche Mitteilung (2000)
- 60 KOBEISSI, M. A., Phys. Rev. B **24**, 2380 (1981)
- 61 R. S. PRESTON, S. S. HANNA, J. HEBERLE, Phys. Rev. **128**, 2207 (1962)
- 62 J. R. TAYLOR, Fehleranalyse, VCH, Weinheim, 1988, S. 103

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Nagorny für die Überlassung des Themas, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und dem regen Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Dr. E. Kühl danke ich für den Beistand bei meßtechnischen Problemen und für die Unterstützung bei der Fertigung elektrolytisch beschichteter Molybdänfolien.

Bei Herrn Dr. T. Lankau bedanke ich mich für die Hinweise zur computergestützten Datenauswertung.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre freundliche Aufnahme.

Mein Dank gilt Herrn Dipl. Ing. G. Wittorf für das engagierte Umsetzen der elektronischen Überwachungs- und Regelungsschaltungen.

Bei den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt, insbesondere bei ihrem Leiter Herrn Ruth, bedanke ich mich für die Anfertigung der unzähligen Bauteile aus Keramiken, Molybdän und Wolfram.

Weiterhin danke ich meinem Kommilitonen Dr. R. Hedelt für viele anregende Gespräche.

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe ausgeführt und keine anderen als die genannten Quellen benutzt zu haben. Ich habe keine vorhergehenden Promotionsversuche unternommen.