

Diplomarbeit

# CEMS investigation of the phase transition of metastable FeSi thin films

Friedrich Gröstlinger

Mat.Nr.: a0206873

Stud.kz.: A411

Wien, am 09.10. 2008

angestrebter akademischer Grad  
**Magister der Naturwissenschaften**  
(Mag. rer. nat.)

betreut von Prof. Dr. Bogdan Sepiol



Mein Dank gilt vor allem meinen direkten Betreuern Dr. Markus Rennhofer und Prof. Dr. Bogdan Sepiol für die mehr als engagierte Hilfestellung, aber auch für die interessanten Gespräche innerhalb der Gruppe über die vielen anderen Themen die die Welt bewegen.

Die XRD-Messungen wären ohne die Unterstützung und Bereitstellung der Anlage durch Dr. Erhard Schafner nicht möglich gewesen. Speziell für die Auswertung der GINRS-Messungen geht mein Dank an Dr. Ewa Partyka. Weiters bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mich auf meinem Weg bis hier hin immer unterstützt haben. Nicht zu vergessen, mein Freundeskreis in Oberösterreich und Wien für diverse ausseruniversitäre Aktivitäten in der Natur oder anderen Lokalitäten, die die nötige Abwechslung zum interessanten aber zu einem großen Teil im Kopf stattfindenden Studium gebracht haben.



## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es den Phasenübergang der epitaktisch auf MgO gewachsenen B2-Phase  $c$ -FeSi in die stabile Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi (B20) zu untersuchen, und Kenngrößen wie den Avrami-Exponent und die Aktivierungsenergie des selben zu bestimmen. Der Kern der Arbeit besteht aus den CEMS-Messungen der sukzessiven Ausheizschritte bei 4 verschiedenen Temperaturen. Der Zeitverlauf führt über die JMAK-Theorie auf den Avrami-Exponenten und weiters auf die Aktivierungsenergie dieser Transformation. Durch längere Auslagerungszeiten bei niedrigen Temperaturen wurden jedoch bei 2 der 4 Proben die für die Nukleation wichtigen Defekte reduziert, womit eine Umwandlung in angemessener Zeit nicht möglich war. Aus den anderen 2 Proben konnte ein Avrami-Exponent von  $n = 1.075 \pm 0.029$  gewonnen werden, was laut Theorie auf eine 1-dimensionale, also nadelförmige Transformation hinweist. Die Aktivierungsenergie ergab sich zu einem vergleichsmäßig hohen Wert von  $E_a = (3.29 \pm 0.32)$  eV. Eine zweite Probenserie ohne die Schichtenstruktur der Fe-Isotope und dadurch bedingt durch den Herstellungsprozess mit einer geringeren Defektdichte blieb erstaunlicherweise stabil bis  $600^\circ\text{C}$ , was Diffusionsmessungen mittels Synchrotronquellen ermöglichen würde. Die Auswertung der XRD-Messungen weisen eindeutig eine Mosaizität der Kristallite aus und lassen darüberhinaus Abschätzungen über die jeweiligen Korngrößen zu. Dabei ist klar, dass größere Domänen und damit meist bessere Ordnung deutlich bessere Stabilität der epitaxialen  $c$ -Phase bewirken, bis hin zu einer um über  $250^\circ\text{C}$  höheren Transformationstemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sogar die Möglichkeit einer Untersuchung des Tiefenprofils der dünnen Schichten an einem der 3 weltweit führenden Synchrotrons, was Strahlbrilliance betrifft, dem ESRF genutzt. Die Ergebnisse hiervon waren nicht vollständig konsistent, lassen aber die Aussage zu, dass sich die stabile Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi zumindest in der Nähe oder direkt an der Oberfläche zu bilden beginnt. Die Information über diese FeSi-Dünnschichtsysteme ist nach dieser Arbeit jedoch keinesfalls vollständig. Aufgrund der auch zu Anfang beschriebenen Wichtigkeit solcher intermetallischen Phasen und deren Verhalten in dünnen Schichten auf Substraten, insbesondere durch die fortschreitende Miniaturisierung der auf Si basierenden Halbleiterindustrie, sollte weitere Arbeiten zu diesem Thema gerechtfertigt sein.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                     |           |
|----------|-----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation . . . . .                                | 1         |
| 1.2      | Struktur der Phasen B20 bzw. B2 . . . . .           | 2         |
| 1.3      | Weitere Informationen über B20 bzw. B2 . . . . .    | 4         |
| 1.4      | Herstellung der Proben . . . . .                    | 5         |
| 1.5      | Probenvorgeschichte der alten Probenserie . . . . . | 6         |
| <b>2</b> | <b>Theorie der Phasenumwandlung</b>                 | <b>9</b>  |
| 2.1      | Phasenumwandlung und JMAK-Gleichung . . . . .       | 9         |
| 2.2      | Martensitische Phasenumwandlung . . . . .           | 11        |
| 2.2.1    | Keimbildung . . . . .                               | 15        |
| <b>3</b> | <b>Theorie der Methoden</b>                         | <b>16</b> |
| 3.1      | CEMS . . . . .                                      | 16        |
| 3.1.1    | Mößbauer-Effekt . . . . .                           | 16        |
| 3.1.2    | Quadrupolaufspaltung . . . . .                      | 19        |
| 3.1.3    | Isomerieverschiebung . . . . .                      | 22        |
| 3.2      | XRD . . . . .                                       | 23        |
| 3.2.1    | Strukturfaktor . . . . .                            | 23        |
| 3.2.2    | Winkel und Intensität für B2 bzw. B20 . . . . .     | 25        |
| 3.3      | GINRS . . . . .                                     | 27        |
| 3.3.1    | Grundlagen . . . . .                                | 27        |
| 3.3.2    | Kernresonante Streutheorie . . . . .                | 28        |
| 3.3.3    | Tiefensensitive Methode . . . . .                   | 29        |
| <b>4</b> | <b>Experimenteller Aufbau</b>                       | <b>32</b> |
| 4.1      | Aufbau CEMS . . . . .                               | 32        |
| 4.1.1    | Quelle und Mößbauerantrieb . . . . .                | 32        |
| 4.1.2    | Detektor . . . . .                                  | 33        |
| 4.1.3    | Meßelektronik . . . . .                             | 34        |
| 4.1.4    | Kalibration . . . . .                               | 35        |
| 4.2      | Aufbau XRD . . . . .                                | 36        |
| 4.3      | Aufbau GINRS . . . . .                              | 38        |
| 4.4      | Ofen für den Ausheizprozess . . . . .               | 39        |

---

|          |                                             |           |
|----------|---------------------------------------------|-----------|
| 4.5      | Vakuumsystem . . . . .                      | 40        |
| <b>5</b> | <b>Messchronologie</b>                      | <b>42</b> |
| 5.1      | Alte Probenserie . . . . .                  | 42        |
| 5.1.1    | Probe F1 . . . . .                          | 42        |
| 5.1.2    | Probe F5 . . . . .                          | 42        |
| 5.1.3    | Probe F4 . . . . .                          | 44        |
| 5.1.4    | Probe F3 . . . . .                          | 45        |
| 5.1.5    | Parameter und Aktivierungsenergie . . . . . | 46        |
| 5.2      | Rücktransformierte Probe . . . . .          | 48        |
| 5.3      | Neue Probenserie . . . . .                  | 49        |
| 5.4      | XRD . . . . .                               | 50        |
| 5.5      | GINRS . . . . .                             | 53        |
| <b>6</b> | <b>Fazit und Ausblick</b>                   | <b>58</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                 | <b>61</b> |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                | <b>64</b> |
|          | <b>Tabellenverzeichnis</b>                  | <b>68</b> |

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Intermetallische Verbindungen und geordnete intermetallische Phasen finden weitreichende Anwendungen als Hochtemperaturstrukturmaterialien, funktionale Materialien für magnetische Anwendungen, Diffusionsbarrieren, elektrische Kontakte und Verbindungen in der Mikroelektronik [SM99]. Daher ist es notwendig über Diffusion, Phasenumwandlung und damit Stabilität, elektrische und magnetische Eigenschaften in Volums- oder Dünnschichtproben den Wissensstand zu erweitern.

Da Silizium das Basismaterial in der Halbleiterindustrie darstellt, finden die Silizide in den letzten Jahren besondere Beachtung. In diesem Zusammenhang sind Metall-Halbleiter-Verbindungen, Schottky-Sperrschicht Dioden und auf Metallen basierende Transistoren von großem Interesse.

Die in dieser Arbeit untersuchten Phasen  $\alpha$ -FeSi und  $\epsilon$ -FeSi bzw. deren Übergang ineinander decken speziell diese Anforderungen ab. Während  $\alpha$ -FeSi ein durch epitaxiales Wachstum auf Si(111) bzw. MgO(100) stabilisierter metallischer Leiter ist, weist  $\epsilon$ -FeSi, die stabile Volumsphase, eine schmale Bandlücke (Halbleiter) auf. Bei hohen Temperaturen kann diese Phase allerdings als ein Metall gesehen werden, da ausreichend Elektronenanregungen über die Bandlücke stattfinden.

Weiters wurde diese  $\alpha$ -Phase ebenfalls nach Ionenimplantation und in durch MBE gewachsene Fe/FeSi/Fe Schichtsysteme beobachtet, welche durch starke antiferromagnetische Kopplung der  $\alpha$ -FeSi Zwischenschicht besonders interessant für Anwendungen in der Magnetoelektronik sind. Die Volumsphase B20-FeSi zeigt bei hohen Temperaturen ungewöhnliche magnetische Eigenschaften, wobei das Maximum der Suszeptibilität hier bei 500 K liegt.

Darüberhinaus erstreckt sich  $\epsilon$ -FeSi im Phasendiagramm über einen sehr schmalen Bereich mit hohem Schmelzpunkt bei 1410 °C. Die Ordnung bleibt dabei bis in hohe Temperaturen erhalten.

Um das Gesamtbild des Systems zu vervollständigen wird der Phasenübergang bzw. die Stabilität der Phasen bei ausgewählten Temperaturen in dünnen Schichten untersucht. Zusätzlich werden Informationen über die bevorzugten Startpositionen des Phasenwachstums gewonnen und Aussagen über die Mosaizität bzw. Domänenbildung innerhalb der Proben getroffen. Die Stabilität der neuen Probencharge bis in ungewöhnlich hohe Temperaturen würde zudem erstmals an diesem System Diffusionsmessungen mittels Synchrotronquellen ermöglichen.



## 1.2 Struktur der Phasen B20 bzw. B2

Die stabile Festkörper-Phase im Volumen bei ausgewogenem Atomverhältnis von Fe und Si kristallisiert in der B20-Struktur. Die Einheitszelle besteht dabei aus jeweils 4 Atomen jeder Sorte, mit der Struktur in Tab. 1.1. Die sortenspezifischen Werte  $u$  ergeben sich für unsere FeSi-Legierung aus [PS48] zu  $u_{\text{Fe}} = 0.137$  und  $u_{\text{Si}} = 0.842$  mit einer Gitterkonstante der Zelle von  $a = 4.489 \text{ \AA}$ . Dieser Struktur mit der Raumgruppe  $P2_13$  ist durch eine 8-fache Einheitszelle in Abbildung 1.1(b) und (c) zur Veranschaulichung dargestellt.

Tabelle 1.1: Atompositionen in der Einheitszelle der B20-Struktur für jeweils Fe mit  $u_{\text{Fe}} = 0.137$  und Si mit  $u_{\text{Si}} = 0.842$

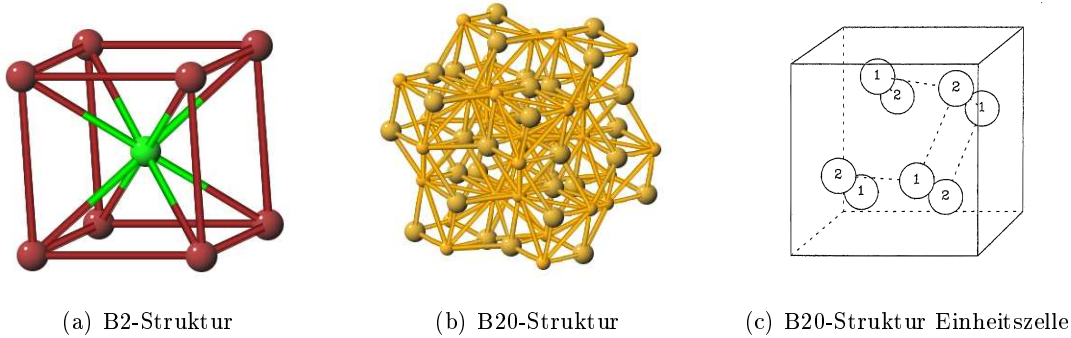
| $x$       | $y$       | $z$       |
|-----------|-----------|-----------|
| $u$       | $u$       | $u$       |
| $u + 1/2$ | $1/2 - u$ | $-u$      |
| $-u$      | $u + 1/2$ | $1/2 - u$ |
| $1/2 - u$ | $-u$      | $u + 1/2$ |

Die allgemeine Symmetrie gegenüber einem beliebigen Fe-Atom ist trigonal. 7 Atome der jeweils anderen Atomsorte bilden die nächsten Nachbarn, darauf folgen 6 übernächste Nachbaratome der eigenen Sorte (siehe Tab. 1.2). Erstaunlich dabei ist, dass die Distanz zu den übernächsten Nachbarn lediglich um 10 % größer ist als der weiteste Abstand der nächsten Nachbarn. Dies lässt auch eine Leerstellendiffusion über nnn-Sprünge plausibel erscheinen, zumal auch eine hohe Ordnungsenergie angenommen wird [WYI63, SM99]. Die untersuchte Selbstdiffusion wäre dadurch entkoppelt und daher getrennt voneinander zu bestimmen. Als zweite Möglichkeit wird ein Leerstellen Mechanismus mit einem nn-Sprung auf das Fremdgitter und einem folgenden Sprung auf das eigene Gitter in Erwägung gezogen. Diese dazugehörigen komplizierten Leerstellenwege würden ebenfalls die niedrigen Diffusionskoeffizienten erklären, aber einer hohen Ordnungsenergie eher widersprechen. Aus dem Bericht von [SM99] erhält man diese niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten mit dem beidseitigen Maximum für  $^{59}\text{Fe}$  bzw. für  $^{71}\text{Ge}$  (als Ersatz für fehlendes, geeignetes Si-Tracerisotop) von  $D(T_m) \sim 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei  $T_m = 1683 \text{ K}$ , was als erstes Indiz für einen anderen Phasenumwandlungsmechanismus als Diffusion gesehen werden kann. Zudem kann man diese niedrigen Werte eher mit Halbleitern vergleichen, also spielen kovalente Bindungen in FeSi eine Rolle.

Das Phasendiagramm des binären FeSi-Systems ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Man erkennt, dass sich die  $\epsilon$ -Phase mit der kubischen B20-Struktur von ungefähr 49.0 bis 50.8 at. % Si, also über einen sehr schmalen Bereich erstreckt. Der Schmelzpunkt dieser Phase liegt bei  $1410^\circ\text{C}$ , wobei sich FeSi durch Ordnung bis ziemlich hohen Temperaturen auszeichnet. Dies würde auf eine hohe Ordnungsenergie hinweisen [SM99]. Der

Tabelle 1.2: Abstände in Einheiten der Gitterkonstante  $a = 4.489 \text{ \AA}$  der nächsten und übernächsten Nachbarn zu einem beliebigen Atom einer Sorte

| Fe  | Atome | Distanz | Si  | Atome | Distanz |
|-----|-------|---------|-----|-------|---------|
| nn  | 1 Si  | 0.511   | nn  | 1 Fe  | 0.511   |
| nn  | 3 Si  | 0.521   | nn  | 3 Fe  | 0.521   |
| nn  | 3 Si  | 0.560   | nn  | 3 Fe  | 0.560   |
| nnn | 6 Fe  | 0.613   | nnn | 6 Si  | 0.620   |

Abbildung 1.1: Strukturen der Phasenumwandlung: (a) die epitaxial favorisierte  $c$ -Phase (B2- bzw. CsCl-Struktur) mit der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , (b) die 8-fache Einheitszelle der Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi (B20-Struktur), (c) B20-Einheitszelle mit 8 Atomen mit Raumgruppe  $\text{P2}_13$ , Fe- bzw. Si-Atome mit 1 bzw. 2 markiert

hier zitierte Artikel vervollständigt außerdem das Datenmaterial zu Diffusion, indem er die oben aufgeführten Werte zu den bereits existierenden Werten der reinen Elemente, sowie der eisenreichen Phasen ergänzt. Informationen der letztgenannten Phasen findet man also zu  $\gamma$ , ein fcc-Mischkristall und  $\alpha$ , ein bcc-Mischkristall (A2-Struktur).  $\alpha_2$  (B2) und  $\alpha_1$  ( $\text{D0}_3$ ) können als geordnete bcc-Phasen gesehen werden.

Die epitaxial favorisierte (Gründe siehe unten) Phase  $c$ -FeSi (B2- bzw. CsCl-Struktur) mit Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  wurde erfolgreich auf durch MBE (Molecular Beam Epitaxy) auf Si(111)- [vKMM<sup>+</sup>92] und MgO(100)-Substraten [DVDL95] aufgewachsen. Weiters wurde diese Phase ebenfalls nach Ionenimplantation von Reuther [Reu95, Reu04] und in durch MBE gewachsene Fe/FeSi/Fe Schichtsysteme beobachtet [CAL<sup>+</sup>05], welche durch starke antiferromagnetische Kopplung der  $c$ -FeSi Zwischenschicht besonders interessant für Anwendungen in der Magnetoelektronik sind [WKT<sup>+</sup>06]. Diese Konfiguration weist ein Atom auf dem Gitterursprung  $(0,0,0)$  und ein Atom der anderen Sorte auf der raumzentrierten Position der Einheitszelle  $(1/2, 1/2, 1/2)$  (siehe Abb. 1.1(a)) auf, also besitzt jedes Atom für sich acht nächste Nachbarn der anderen Sorte.

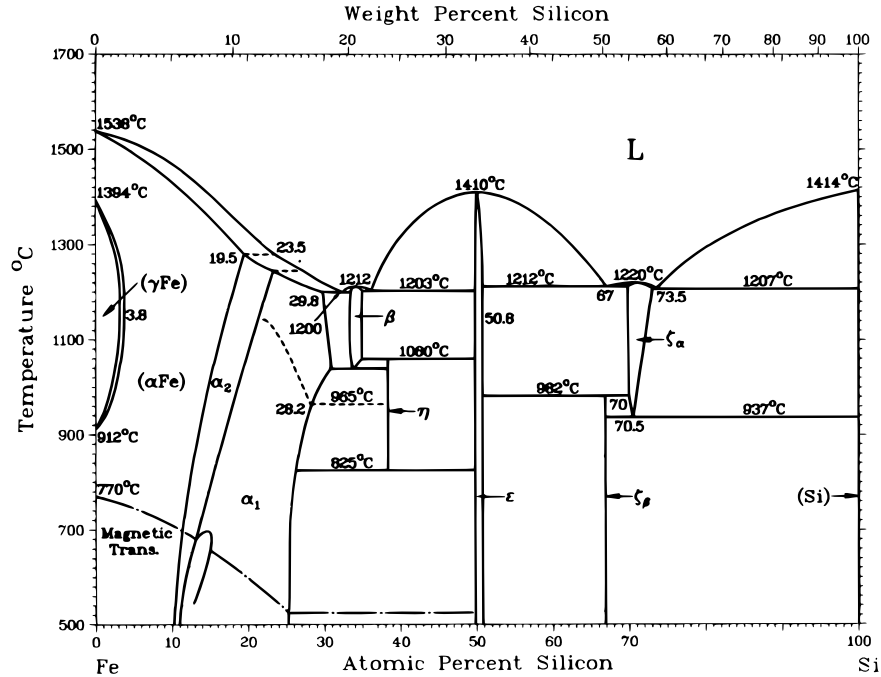


Abbildung 1.2: Phasendiagramm FeSi nach Kubaschewski [Kub82] mit der für uns wichtigen  $\epsilon$ -FeSi-Phase (B20 Struktur)

### 1.3 Weitere Informationen über B20 bzw. B2

Die Volumsphase B20-FeSi zeigt bei hohen Temperaturen ungewöhnliche magnetische Eigenschaften, wobei das Maximum der Suszeptibilität hier bei 500 K liegt. Dagegen wird erstaunlicherweise bei niedrigen Temperaturen eine Bandlücke von 50 meV gemessen, welche in Ref. [MH93] theoretisch in Form von Bandstrukturberechnungen behandelt wurde. Die  $\epsilon$ -Phase kann demnach als eine verzerrte NaCl-Struktur (B1) aufgefasst werden, die zwischen den 3d-Bändern ebenfalls eine Lücke aufweist. Trotzdem kann  $\epsilon$ -FeSi bei moderaten Temperaturen  $T \approx 300$  K als ein Metall gesehen werden, da ausreichend Elektronenanregungen über die Bandlücke stattfinden.

Im Rahmen des Papers von Moroni, Wolf, Hafner, Podloucky [MWH99] wird eine *ab-initio*-Berechnung der elektronischen Struktur und der Gesamtenergie der Volumsphase und anderer metastabiler bzw. nicht stabiler Phasen von  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  und  $\text{FeSi}_2$  beschrieben. Darin trennt, innerhalb einer DOS-Analyse,  $\epsilon$ -FeSi mit einer kleinen optischen Lücke, die Halbleiter Si und  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  von den metallisch und ferromagnetisch geordneten Fe und  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wird dabei mit einer GGA-DFT-Methode (generalized gradient approximation density functional theory) erreicht (lokale Theorie in dem Sinn, dass das Funktional nur von

der Dichte am Ort der Auswertung abhängt).

Dazu bevorzugen die Ergebnisse der Gesamtenergie-Studien konsistent mit dem experimentellen Phasendiagramm die B20-Struktur als die stabilste Phase (Abb. 1.3). Die Energiedifferenz im Bezug auf die B2-Phase ist jedoch mit 0.1 bis 0.3 eV pro Strukturereinheit sehr gering. Die größere Symmetrie der Fe und Si Atome in der B2 Struktur im Vergleich mit B20 erklärt auch das kleinere Gleichgewichtsvolumen  $V_{B2} < V_{B20}$ , wodurch unter anderem B2-FeSi durch Kompressionsspannungen auf Substraten wie Si(111) und MgO(100) epitaxial bevorzugt wird [MWHP99].

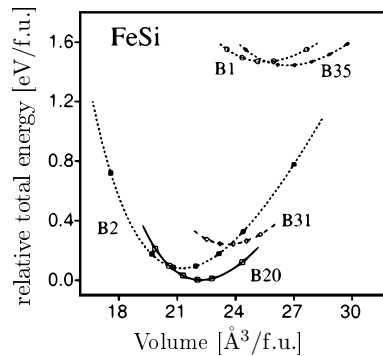


Abbildung 1.3: Gesamtenergie gegen Gleichgewichtsvolumen von FeSi. Die Gesamtenergie der stabilen Volumsphase (B20-FeSi) ist durch die durchgezogene Linie, die nicht stabilen Legierungen durch die gepunktete (B2) bzw. die strichlierte Linie (B31) dargestellt [MWHP99].

## 1.4 Herstellung der Proben

Die Proben für diese Arbeit stammen von einer Gruppe des »Department of Physics and Astronomy« der K. U. Leuven in Belgien. Dazu ist zu erwähnen, dass ein Probenlos bereits einer flüchtigen Analyse unterzogen worden ist und die zweite Serie extra für dieses Projekt angefertigt wurde.

Die FeSi-Schichten der ersten, bereits vorhandenen Probencharge, wurden auf ein poliertes MgO-Substrat (100) in der Form  $\text{Fe}(30 \text{ Å})/[\text{FeSi}(40 \text{ Å})/^{57}\text{FeSi}(30 \text{ Å})]_{10}$ , also als Multilayer, mittels »Molecular-Beam-Epitaxy« (MBE) gewachsen. Die Temperatur des Substrats wurde während des Aufwuchsprozesses bei  $150^\circ\text{C}$  gehalten, der Druck überschritt nie  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Wachstumsraten beliefen sich für Fe bzw. Si auf  $0.052 \text{ Å/s}$  bzw.  $0.088 \text{ Å/s}$ <sup>1</sup>. Die Prozedur der Herstellung wurde über »Reflection High Energy Electron Diffraction« (RHEED) kontrolliert.

Zusätzlich wurde die Güte des Multilayers der Probe F1 über *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) getestet<sup>2</sup>. Dabei werden durch Ag-Ionenbeschuss Atome abgesput-

<sup>1</sup>Information von B. Laenens und N. Planckaert, K. U. Leuven, Belgien

<sup>2</sup>Z. Erdélyi und G. A. Langer, Department of Solid State Physics, University of Debrecen

tert, diese über Massenspektrometrie identifiziert und so ein Tiefenprofil ( $\propto$  Zeitprofil) erstellt. Die schwarze Line in Abbildung 1.4 stellt  $^{56}\text{Fe}$  dar, welches gleich die erste Pufferschicht nach dem Substrat  $\text{MgO}$  bildet (rechts). Danach folgt der Multilayer ( $^{57}\text{Fe}$ : blau) mit  $[\text{FeSi}(40 \text{ \AA})/^{57}\text{FeSi}(30 \text{ \AA})]_{10}$ , der eine gute Periodizität aufweist. Die Si-Konzentration bleibt weitgehend konstant über die gesamte Schichtdicke. An der Oberfläche herrscht anscheinend eine erhöhte Konzentration von Fe.

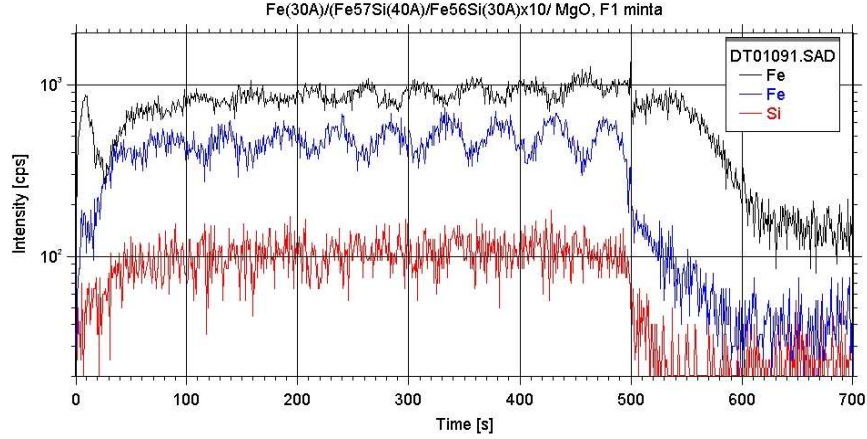


Abbildung 1.4: SIMS-Tiefenprofil ( $\propto$  Zeitprofil) der Probe F1. Blaue, schwarze bzw. rote Linien stellen  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  bzw. Si dar. Von rechts nach links sehen wir zuerst eine Fe-Pufferschicht, dann den Multilayer mit  $[\text{FeSi}(40 \text{ \AA})/^{57}\text{FeSi}(30 \text{ \AA})]_{10}$  und eine erhöhte Oberflächenkonzentration von  $^{56}\text{Fe}$ .

Im Gegensatz dazu wurde bei der zweiten Probengruppe nicht zwischen Fe und  $^{57}\text{Fe}$  mittels Shutter gewechselt, also nur  $^{57}\text{Fe}$  in der sonst ähnlichen Konstellation  $\text{MgO}(100)/\text{Fe}(30 \text{ \AA})/^{57}\text{FeSi}(700 \text{ \AA})$  verwendet. Daher wurde zumindest die Gesamtschichtdicke der FeSi-Schicht von  $700 \text{ \AA}$  im Vergleich zur ersten Probe eingehalten. Auch die weiteren Eckdaten wie Temperatur, Wachstumsrate und Druck wurden im selben Bereich angesetzt und der Prozessverlauf abermals über RHEED verfolgt.

## 1.5 Probenvorgeschichte der alten Probenserie

Vor dieser angestrebten Untersuchung der Phasenumwandlung wiesen die Proben der ersten Probenserie eine gewisse Ausheizgeschichte auf, die in Tabelle 1.3 wiedergegeben ist.  $T_i$ ,  $t_i$  sind dabei die Ausheiztemperatur bzw. -zeit der Vorgeschichte der Proben, nach der die ersten Charakterisierungsmessungen erfolgt sind. Für die weitere Untersuchung wurden zuerst die mit  $T$  bezeichneten Temperaturen gewählt. Die ersten CEMS-Spektren dieser Ausgangszustände sind in Abb. 1.5 dargestellt. Diese dienen in erster Linie dazu, dass der Leser eine erste Ahnung von einem CEMS-Spektrum

Tabelle 1.3: Probenvorgeschichte vor Beginn der Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit

| sample | $T_i$ [°C] | $t_i$ [h] | $c$ [%] | $L_2$ [%] | $\epsilon$ [%] | $T$ [°C] |
|--------|------------|-----------|---------|-----------|----------------|----------|
| F1     | 250        | 50.0      | 87.8    | 7.7       | 4.5            | 250/350  |
| F21    | 350        | 1.0       | 39.2    | 12.9      | 47.9           | 150/200  |
| F22    | 350        | 2.0       | 0.1     | 7.9       | 92.0           | 150      |
| F3     | 200        | 182.0     | 84.1    | 12.0      | 3.9            | 300      |
| F4     | 270        | 11.5      | 85.6    | 7.7       | 6.7            | 270      |
| F5     | 225        | 70.0      | 88.9    | 7.3       | 3.8            | 325      |

erhält, und erkennt, dass die verschiedenen Phasenkompositionen der Proben deutlich unterschieden werden können.

Man kann daher schließen, dass Probe F21 bzw. F22 bereits halb bzw. ganz in die stabile Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi (B20) bei einer Temperatur 350 °C in einer bzw. zwei Stunden umgewandelt wurden.

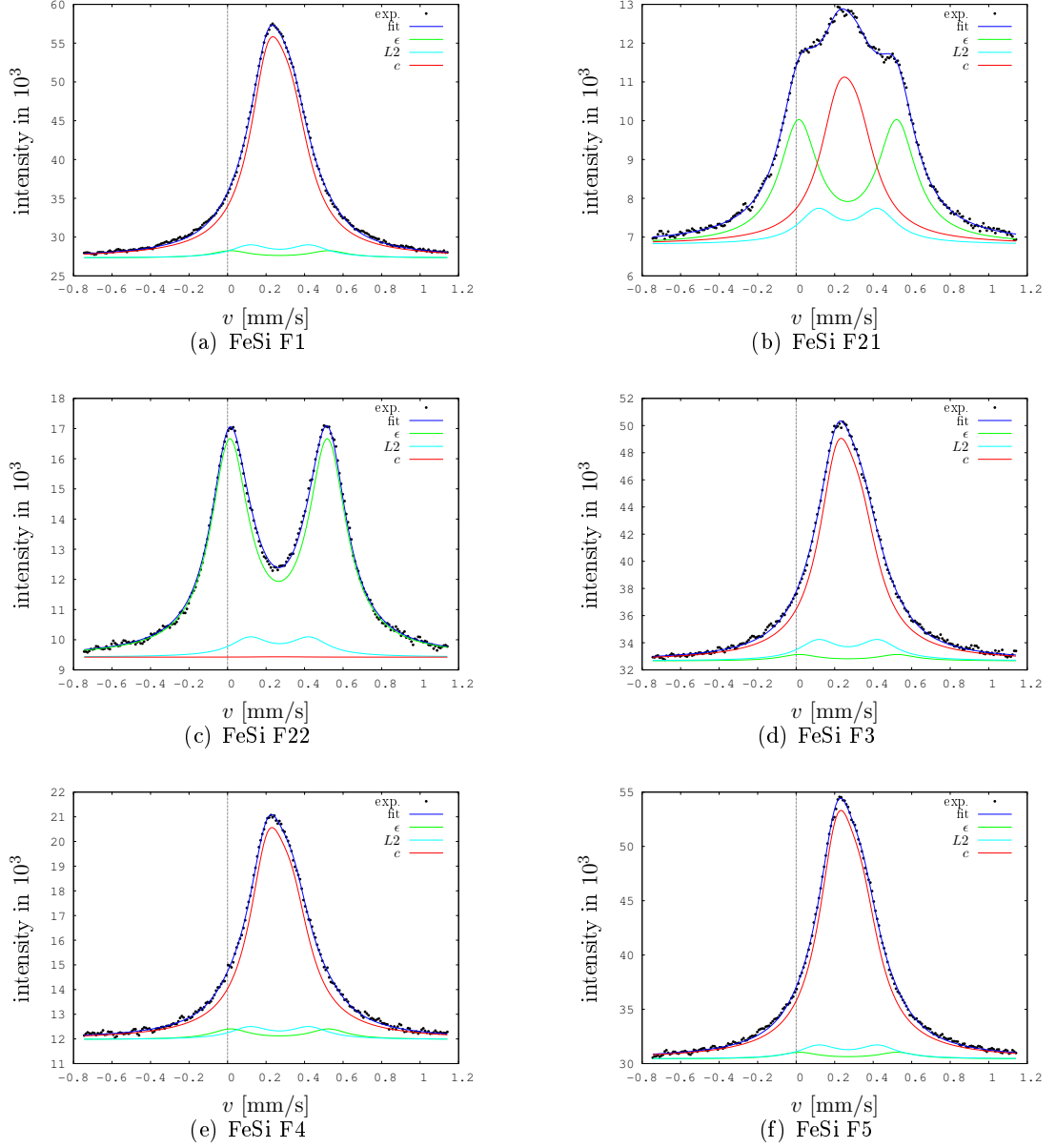


Abbildung 1.5: Anteile der Phasen charakterisiert durch CEMS: (a) Probe F1 fast komplett  $c$ -Phase, nicht umgewandelt, (b) Probe F21 halb umgewandelt in  $\epsilon$ -Phase nach 1 h bei 350 °C, (c) Probe F22 beinahe ganz umgewandelte Probe, nach 2 h bei 350 °C, (d)–(f) Proben F3, F4, F5 keine Umwandlung vor Untersuchung

## 2 Theorie der Phasenumwandlung

### 2.1 Phasenumwandlung und JMAK-Gleichung

Durch CEMS lassen sich die Anteile der Phasen in einer dünnen Schicht im Mittel über das bestrahlte Volumen bestimmen. Die Theorie zur Kinetik des transformierten Phasenvolumens  $V(t)$ , unter Einbeziehung von Keimbildung und Wachstumsraten, trägt den Namen der vier Pioniere auf dem Gebiet Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), deren Leistungen zu diesem Thema hauptsächlich in Ref. [Avr41, Avr40, Avr39, JM39, Kol37] zu finden sind. Die Allgemeinheit der JMAK-Theorie spiegelt sich in der großen Zahl der Zitierungen wieder. Sie findet weitreichende Anwendungen in der Interpretation von Kristallisationsprozessen und in der Entwicklung verfeinerter Kristallisationsmechanismen.

Die folgende theoretische Ableitung wurde Ref. [WBIS97] entnommen, wobei bemerkt werden muss, dass in den meisten materialwissenschaftlichen Büchern die adequate Behandlung dieses Themas nicht oder nur mangelhaft wiedergegeben wird.

Die folgende JMAK-Gleichung gilt dann, wenn die nachstehenden Annahmen für den Phasenumwandlungsprozess gelten

- i. unendlich großes System,
- ii. gleichmäßige, aber zufällige, Keimbildung,
- iii. das Wachstum stoppt bei Punkten des Zusammenstosses, aber setzt das Wachstum überall sonst fort,
- iv. kugelförmige Domänen und
- v. grenzflächenkontrollierter Wachstumsmechanismus.

Die JMAK-Gleichung für isotherme Umwandlungen kann dann gemäß den Autoren oben geschrieben werden als

$$V(t) = 1 - \exp(-V_{\text{ext}}(t)) \quad , \quad (2.1)$$

wo  $t$  die Zeit bezeichnet und  $V_{\text{ext}}(t)$  das erweiterte transformierte Volumen darstellt. Typischerweise ist  $V_{\text{ext}}$  gegeben durch  $V_{\text{ext}} = kt^n$  mit einer im allgemeinen von der Temperatur abhängigen Konstante  $k$  und einer ganzen (oder auch halbzahligen) Zahl  $n$ . Der Exponent  $n$  wird Avrami-Exponent genannt und kann als Steigung aus einem Diagramm  $\ln(\ln(1 - V(t)))$  gegen  $\ln(t)$ , sogenannter Avrami-Plot, extrahiert werden.



Ein Punkt  $x'$  wird zu einer Zeit  $t$  bereits umgewandelt sein, wenn eine Domäne ausreichend Zeit, um nach  $x'$  zu wachsen, hatte. Diese Domänen sind in einer Kugel mit dem Radius  $s_i$ , gegeben durch

$$s_i = \int_{\tau_i}^t dt' g(t') \quad (2.2)$$

mit der Wachstumsrate  $g(t')$ , enthalten, wenn man nur Keime betrachtet, die im Zeitintervall  $\tau_i$  und  $\tau_i + \Delta\tau_i$  gebildet wurden. Daher berechnet sich die Wahrscheinlichkeit, dass  $x'$  aufgrund von Keimen aus dem  $i$ -ten Zeitintervall umgewandelt wurde mit der Keimbildungsrate  $I(\tau_i)$  zu  $I(\tau_i) \Delta\tau_i (4\pi/3) s_i^3$ . Demgegenüber steht die Wahrscheinlichkeit, dass keine Umwandlung von  $x'$  stattgefunden hat

$$P_i = 1 - \frac{4\pi}{3} I(\tau_i) s_i^3 \Delta\tau_i. \quad (2.3)$$

Die gesamte Wahrscheinlichkeit, dass  $x'$  aufgrund von Keimen aus allen Zeitintervallen *nicht umgewandelt* wurde, ist demzufolge das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten

$$Z(t) = 1 - V(t) = \prod_i \left( 1 - \frac{4\pi}{3} I(\tau_i) s_i^3 \Delta\tau_i \right) = \exp \left( \sum_i \ln \left( 1 - \frac{4\pi}{3} I(\tau_i) s_i^3 \Delta\tau_i \right) \right). \quad (2.4)$$

Die Summe oben wird mit  $\lim_{\Delta\tau_i \rightarrow 0}$  in ein Integral übergeführt, daher kann auch der Logarithmus nach Taylor entwickelt werden  $\ln(1-x) = -x - x^2/2 - x^3/3 - \dots$  und nach dem ersten Term abgebrochen werden

$$Z(t) = \exp \left( -\frac{4\pi}{3} \sum_i I(\tau_i) s_i^3 \Delta\tau_i \right). \quad (2.5)$$

Als letzten Schritt wird noch die Summe in ein Integral übergeführt und so erhält man die JMAK-Gleichung in der Darstellung

$$Z(t) = 1 - V(t) = \exp \left( -\frac{4\pi}{3} \int_0^t d\tau I(\tau) \left( \int_\tau^t dt' g(t') \right)^3 \right). \quad (2.6)$$

Zu dieser Gleichungen gibt es bereits mehrere Modifikationen zu Korrekturen für endliche Systeme, nicht gleichmäßige Keimbildung (beide in Ref. [Wei91, WK89]), anisotropes Domänenwachstum [BIW96]. Auch muß bei zeitabhängiger Keimbildung gleichzeitig die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Teilchengröße berücksichtigt werden, um keine unphysikalischen Ergebnisse zu erhalten [SW92]. Die Korrekturen

dazu findet man in Ref. [SW93]. Eine gute Übersicht über das Thema, sowie der Spezialfall der Oberflächenumwandlungen wird in Ref. [FT98] wiedergegeben.

Gehen wir von einem konstanten Teilchenwachstum  $g(t) \equiv g_0$  und einer konstanten Nukleationsrate  $I(t) \equiv I_0$  aus, finden wir

$$Z(t) = \exp\left(-\frac{\pi I_0 g_0^3}{3} t^4\right). \quad (2.7)$$

Der Avrami-Exponent ergibt sich hier bei 3-dimensionalen Wachstum zu  $n = 4$ . Da dieser Exponent einen Hinweis auf die Dimensionalität des Domänenwachstums gibt und bei martensitischen Phasenumwandlungen meist nadelförmiges Wachstum beobachtet wird, erwarten wir für  $n$  in unserem Fall eine kleinere Zahl. Umgekehrt können wir über  $n$  wiederum auf den Prozeß des Phasenübergangs schließen.

## 2.2 Martensitische Phasenumwandlung

Wie in Abschnitt 1.2 bereits erwähnt, wurde von Salomon und Mehrer [SM99] mit  $D(T_m) \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ein sehr niedriger Selbstdiffusionskoeffizient beider Atomsorten Fe bzw. Si gefunden. Dies suggeriert einen »diffusionslosen« Prozess der Phasenumwandlung. Anders ausgedrückt sprechen wir von einer Phasenumwandlung ohne langreichweitige Atombewegung, also im Bereich eines interatomaren Abstands, und kontinuierlicher Wechselwirkung mit den Nachbaratomen [CH96]. Wir beschreiben in diesem Kapitel also die *martensitische Phasenumwandlung*, bei der alle Atome kooperativ in eine neue Struktur übergehen, daher ist diese Transformation auch stark strukturabhängig [Pfe07]. Auch die folgenden acht charakteristischen Eigenschaften dieses Prozesses sind der hier zitierten Quelle entnommen:

- i. »Diffusionslose« Phasenumwandlung: Atombewegungen  $<$  interatomarer Abstand, daher muss auch die martensitische Endphase die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsphase aufweisen. Die Phasenumwandlung wird durch eine kooperative Bewegung vieler Atome realisiert. Geordnete Legierungen bleiben geordnet, daher nur kleine Änderung der Konfigurationsentropie. Transformationsentropie stammt von Änderungen der Vibrations- und magnetischen Eigenschaften.
- ii. Meistens wird »platten-« (dünn) oder »nadelförmiger« Martensit beobachtet. Abhängig von der Zusammensetzung liegen sie auf bestimmten kristallographischen Ebenen der Ausgangsphase, bevorzugt in der sogenannten *Habitusebene*. Diese Platten können mit Geschwindigkeiten bis zur Schallgeschwindigkeit wachsen. Gestoppt wird das Wachstum an Korngrenzen, der Probenoberfläche oder anderen Martensitplatten (Abb. 2.1).

- iii. Der Volumenanteil des Martensits ist eine Funktion der Temperatur, wobei eine »start«-Temperatur  $M_s$  und eine »finish«-Temperatur  $M_f$  (komplett transformiert) existiert. Andererseits ist die Abhängigkeit von der Zeit nicht immer gegeben. Im *isothermen* Fall nimmt der Martensitanteil mit der Zeit zu, wogegen sich bei *athermischer*, martensitischer Phasenumwandlung die Anteile beinahe instantan an die Temperatur  $T$  im Bereich  $M_s > T > M_f$  anpassen.
- iv. Es besteht definitiv ein kristallographischer Zusammenhang zwischen Martensit und Austenit. Die beiden dichtest gepackten Ebenen des Austenits  $\gamma$  (fcc) und Martensits  $\alpha'$  (bcc) liegen parallel  $(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$ ,  $[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
- v. Eine homogene Scherdeformation bewirkt eine makroskopische Formänderung, die an der Probenoberfläche aufgrund eines relativen Winkels einer zuvor aufgetragenen Rasterung erkannt werden kann. Die Kontaktflächen zwischen den beiden Phasen sind Ebenen ohne makroskopische Verformung, was wiederum impliziert, dass die Martensitplatten mikroskopische Scherung oder Zwillingsgrenzen aufweisen müssen.
- vi. Martensitische Phasenumwandlungen sind oft thermisch reversibel. Werden die Temperaturen des inversen Prozesses mit  $A_s$  bzw.  $A_f$  bezeichnet, so wird meist eine Hysterese mit  $A_s > M_f$  und  $A_f > M_s$  beobachtet. Dazu kommt, dass sich die zuletzt gebildeten Platten zu Beginn zurücktransformieren, *vice versa*.
- vii. Neben thermischer Aktivierung kann eine martensitische Phasenumwandlung auch durch ein externes Spannungsfeld oder hohe magnetische Felder initiiert werden.
- viii. Wird eine Probe für längere Zeit bei einer mittleren Temperatur gehalten, also unter  $M_s$ , aber über  $M_f$ , danach in einem zweiten Schritt auf eine Endtemperatur gebracht, so wandelt sich die Probe nicht unmittelbar zu einem der Endtemperatur entsprechenden Anteil in Martensit um. Erst bei einer durch diesen Prozess bedingten neuen Starttemperatur  $M_{s'}$  findet die Umwandlung, allerdings in reduziertem Ausmaß, statt. Dieser Effekt wird *Stabilisation* genannt.

Die Struktur der Grenzfläche zwischen der martensitischen Phase und der Ausgangsphase muss die Forderung nach einem diffusionlosen Prozess mit hohen Wachstumsraten erfüllen. Die niedrige thermische Aktivierungsenergie wird durch eine gleitfähige Grenzfläche realisiert. Dazu reicht bei kohärenter oder zumindest teilkohärenter Grenzfläche die Deformationsenergie durch Bewegung dieser aus, um die Strukturänderung zu ermöglichen. Kristallographisch charakteristisch ist vor allem der kooperative, auch »militärisch« genannter, Austausch von Atomen durch die idealerweise ebene Grenzfläche, wodurch eine Habitusebene unverändert und unverzerrt bleibt, welche sich aber im allgemeinen nicht durch einfache, ganzzahlige Millerindizes ausdrücken

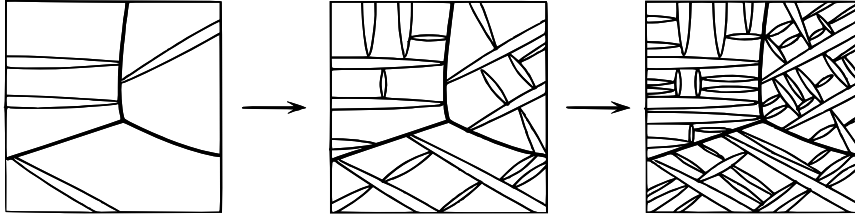


Abbildung 2.1: Ablauf einer plattenförmigen martensitischen Phasenumwandlung. Das Wachstum stoppt an Korngrenzen und anderen Martensitplatten [Pfe07].

lässt. Dazu kommen kleine Inhomogenitäten wie Zwillings Ebenen, abgescherte Ebenen oder Gitterfehler (auch *inhomogene* oder *komplementäre Deformationen* genannt), um die makroskopische Gestalt des Kristalls beizubehalten und dazu die Bedingungen der Gleitfähigkeit und der Teilkohärenz zwischen den beiden Phasen zu erfüllen [CH96], dargestellt in Abb. 2.2.

Durch die oben genannten inhomogenen Deformationen lassen sich zwar die Hauptdehnung und die invariante Ebene herstellen, diese befinden sich allerdings noch nicht in der geforderten Lage, wodurch zusätzlich eine starre Drehung für die vollständige Beschreibung der martensitischen Transformation notwendig wird. Diese kann mathematisch als eine Matrixoperation

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R}\bar{\mathbf{P}}\mathbf{B} \quad (2.8)$$

dargestellt werden, wobei  $\mathbf{B}$  die Bain-Transformation,  $\bar{\mathbf{P}}$  die inhomogene Scherung oder Zwillingsbildung und  $\mathbf{R}$  die starren Drehung bezeichnet. Bain hat dabei 1924 entdeckt, dass ein fcc-Gitter (Austenit) durch eine homogene Verzerrung in ein bcc-Gitter (Martensit) umgewandelt werden kann. Diese Transformation kann formal als

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}a/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a/a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c/a_0 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

mit dem Gitterparametern  $a$  des fcc-Gitters und  $a_0, c$  des noch bcc-Gitters geschrieben werden. Sie ist zwar nicht eindeutig, verlangt aber die geringst möglichen Hauptachsen-Dehnungen. Für die in dieser Arbeit beschriebene Umwandlung B2 in B20 wird zwar eine wesentlich komplexere Transformation notwendig sein, die nach Literaturstudium auch noch nicht bekannt zu sein scheint, das Beispiel hier soll jedoch lediglich als Veranschaulichung einer im allgemeinen auch für unseren Fall gültigen fundamentalen Theorie stehen.

Obwohl in Gl. (2.8) die inhomogene Scherung  $\bar{\mathbf{P}}$  mathematisch nach der Bain-Deformation stattfindet, wird das selbe Ergebnis erzielt, wenn diese beiden Operationen

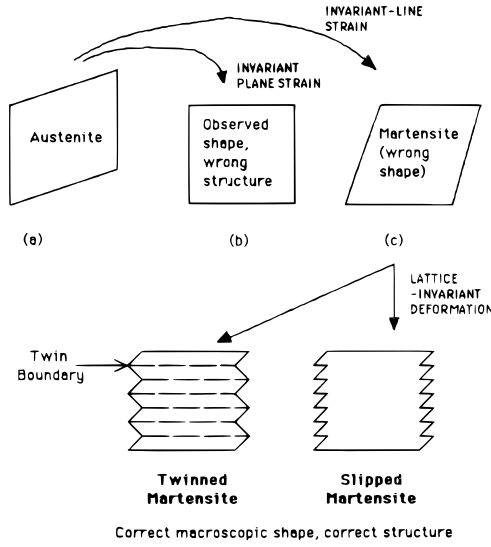


Abbildung 2.2: Aus makroskopischen Beobachtungen lässt sich eine Deformationsmatrix ableiten, die eine Ebene (habit plane) zwischen ursprünglicher Phase und Martensit unverändert und unverzerrt (invariant-plane strain deformation) lassen würde (a)→(b), was aber nicht zur Martensitstruktur der Endphase führt. Stattdessen führt eine Bain-Transformation  $B$  und eine starre Rotation  $R$  zu einer Deformation mit invarianter Richtung (invariant-line strain), siehe Gl. (2.12), auf die richtige Gitterstruktur (a)→(c) und eine darauffolgende inhomogene Scherung oder Zwillingsbildung  $P$  (Abbildung darunter), siehe Gl. (2.10), auch zur makroskopisch beobachteten Form [CH96].

vertauscht werden, also die Scherung auf die Ausgangsphase wirkt, was gleichzeitig einfacher zu berechnen ist. Daher ergibt sich mit der abermals einfachen Scherung  $P$

$$P_1 = RBP. \quad (2.10)$$

Eine Deformation mit invarianter Ebene kann immer mit Hilfe eines Tensorprodukts aus einem Richtungsvektor  $\mathbf{d}$  und einem Ebenennormalenvektor  $\mathbf{p}$  in Komponentenschreibweise in der Form

$$(P_1)_{ij} = \delta_{ij} + m d_i p_j \quad (2.11)$$

dargestellt werden. Können also  $m$ ,  $\mathbf{d}$  und  $\mathbf{p}$  bestimmt werden, ergibt sich daraus die Geometrie der Endphase. Wird Gleichung (2.10) von rechts mit der Inversen der komplementären Scherung  $P^{-1}$  multipliziert, so kann man die Matrix  $S$  als

$$S \equiv P_1 P^{-1} = RB \quad (2.12)$$

definieren. Diese Matrix entspricht durch seine Definition als Produkt zweier Deformationen mit invarianter Ebene einer Deformation mit invarianter Richtung (invariant-line strain), wie in Abb. 2.2. Diese Beschreibung der kristallographischen Theorie kann

[CH96] entnommen werden. Für tiefreichende Behandlung empfiehlt sich die Studie der Originalarbeiten in [BM54a, BM54b, MB54].

### 2.2.1 Keimbildung

Das Phasenwachstum ist wie oben in der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Theorie behandelt athermisch, doch die Keimbildung kann sehr wohl von der Temperatur abhängen. Die freie Enthalpie zur Bildung eines Martensitkeims kann nach

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^2 c \left( \Delta g_{\text{ch}} + A \frac{c}{r} \right) + 2\pi r^2 \sigma \quad (2.13)$$

berechnet werden. Als grundlegender Keim wird ein abgeplatteter Ellipsoid mit dem Radius  $r$  und der Höhe  $c$  verwendet. Die Differenz in der chemischen freien Enthalpie pro Volumseinheit wird hier mit  $\Delta g_{\text{ch}}$  bezeichnet. Die elastische Verzerrungsenergie pro Volumseinheit ist durch  $A c/r$  gegeben, wo

$$A = \frac{\pi(2 - \nu)}{8(1 - \nu)} \mu \gamma^2 + \frac{\pi}{4} \mu \epsilon^2 \quad (2.14)$$

mit der Scherungskomponente  $\gamma$  parallel und der Dehnungskomponente  $\epsilon$  normal auf die invariante Habitusebene der martensitischen Phase. Eine Voraussetzung ist die Annahme, dass die Poissonzahl  $\nu$  und der Schubmodul  $\mu$  für die Ausgangs- und Endphase gelten. Ein typischer Wert für  $A$  in Eisenlegierungen bei martensitischen Transformationen ist  $2.4 \cdot 10^9 \text{ Jm}^{-3}$ . In den meisten Fällen liegen semikohärente Phasengrenzflächen mit einer geschätzten Grenzflächenenergie von  $100\text{--}200 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$  vor, was einer 10-fach höheren Energie von kohärenten Grenzflächen entspricht. Mit  $\Delta g_{\text{ch}} \approx -170 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}$  für eine typische Eisenlegierung bei der martensitischen Starttemperatur  $M_s$  ergibt sich nach Gl. (2.13) eine Energiebarriere von  $\sim 8 \cdot 10^{-16} \text{ J} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ eV}$  pro Nukleation. Dies entspricht  $10^5 k_B T$  bei typischen Umwandlungstemperaturen. Thermische Fluktuationen sind demnach energetisch für die Keimbildung ungeeignet, was zu der Annahme führt, dass die Nukleation bevorzugt an Defekten in der Ausgangsphase stattfindet (Theorie und Beispiel aus [CH96]). Für unseren Fall würde sich hier im Besonderen die Grenzfläche zum Substrat mit den epitaxialen Spannungen als Startpunkt des Phasenwachstums anbieten. Die Messungen zeigen jedoch, dass dort aufgrund der epitaxialen Begünstigung der  $c$ -Phase keine Umwandlung stattfindet. Im Gegenteil die Transformation erfolgt eher wie später gezeigt im Bereich der Oberfläche.

## 3 Theorie der Methoden

### 3.1 Konversions Elektronen Mößbauer Spektroskopie CEMS

#### 3.1.1 Mößbauer-Effekt

Die theoretischen Grundlagen haben wir traditionell [Weg65] entnommen, das eine ausführliche Quelle für die klassische und quantenmechanische Behandlung des Mößbauereffekts darstellt.

Bekanntlich behandelt der Mößbauereffekt die resonante Absorbtion und »rückstoßfreie« Emission von  $\gamma$ -Strahlen durch einen spezifischen Atomkern. Aus Bequemlichkeit wurde ein Einheitensystem gewählt in dem  $\hbar \equiv c \equiv 1$  gilt, womit wir insbesondere für Röntgenquanten

$$E = \omega, \quad \mathbf{p} = \mathbf{k}, \quad \omega = k \quad (3.1)$$

schreiben können.

Beim Übergang eines Kerns vom angeregten Zustand  $\psi_a$  in den Grundzustand  $\psi_g$

$$\psi_a \propto \exp(-i(E_a - i\Gamma/2)t), \quad \psi_g \propto \exp(-iE_g t) \quad (3.2)$$

mit den jeweiligen Energien  $E_a$  bzw.  $E_g$  wird die Energie

$$\omega_0 \equiv E_a - E_g \quad (3.3)$$

frei. Diese kann in Form von  $\gamma$ -Emission oder *internal conversion* (IC) in die Umgebung abgegeben werden. Die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten  $w(\gamma)$  bzw.  $w(\text{IC})$  sind über den Koeffizienten  $\alpha$  der inneren Konversion

$$\frac{w(\text{IC})}{w(\gamma)} \equiv \alpha = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \dots \quad (3.4)$$

bekannt. Dabei bezeichnen K, L, M die jeweiligen Elektronenorbitale, die die Elektronen verlassen haben, welche heute allgemein bekannt sind.

Da das elektrische Feld  $E(t)$  von der Kernladungsdichte  $\rho(t) = \psi_g^* \psi_a$  ausgeht, besitzt dieses das gleiche zeitliche Verhalten, also

$$E(t) \propto \exp(-i(\omega_0 - i\Gamma/2)t) . \quad (3.5)$$

Durch eine Fouriertransformation in den Frequenzraum der Form

$$F(\omega) \propto \int_0^{\infty} dt E(t) \exp(i\omega t) = \int_0^{\infty} dt \exp(-i(\omega_0 - \omega - i\Gamma/2)t) \quad (3.6)$$

mit der Annahme, dass die Anregung in den Zustand  $\psi_a$  erst bei  $t = 0$  stattgefunden hat, erhalten wir für die Frequenz- bzw. Energieverteilung der Intensität mit  $I(\omega) = |F(\omega)|^2$  der emittierten  $\gamma$ -Quanten

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} . \quad (3.7)$$

Diese Funktion stellt eine *Lorentz-Verteilung* dar (Abb. 3.1), die ihr Maximum bei  $\omega_0$  hat. Die zweite Größe in dieser Relation  $\Gamma$  wird *natürliche Linienbreite* genannt und entspricht genau der Halbwertsbreite  $\sigma_{\text{FWHM}} = \Gamma$ .

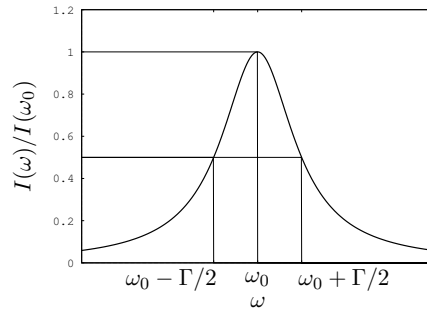


Abbildung 3.1: Typische Form der Lorentzverteilung mit dem Maximum bei  $\omega_0$  und der Halbwertsbreite  $\sigma_{\text{FWHM}} = \Gamma$  normiert auf die maximale Intensität  $I(\omega_0)$

Für die Bevölkerungsdichte des angeregten Zustandes  $\psi_a$  gilt

$$n \propto |\psi_a|^2 \propto \exp(-\Gamma t) . \quad (3.8)$$

Man kann also direkt die Breite der Energieverteilung mit einer *mittleren Lebensdauer*  $\tau$ , bei der sich die Anzahl der angeregten Kerne auf  $1/\exp$  reduziert hat, mit  $\tau\Gamma \equiv 1$  in Verbindung bringen.

In unserem Fall hat der erste angeregte Zustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns eine Energiedifferenz zum Grundzustand von  $\omega_0 = 14.4 \text{ keV}$ . Aus der Halbwertszeit  $T_{1/2} = \tau \ln 2 = 141 \text{ ns}$  ergibt sich die natürliche Linienbreite zu  $\Gamma = \hbar/\tau = 4.6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ . Dies entspricht einer extrem kleinen relativen Energieunschärfe der  $\gamma$ -Quanten von  $\Gamma/\omega_0 \approx 3 \cdot 10^{-13}$ . Es stellt sich also als relativ schwierig heraus resonante Absorption zu erreichen.

Probleme bei der Auswahl einer geeigneten Mößbauer-Quelle stellen die thermische Bewegung des Mößbaueratoms, der Rückstoß auf das Atom bei Emission, aber auch



Schwingungs- und Rotationszustände, wenn sich das Atom in einem übergeordneten Verband befindet, wie im folgenden beschrieben.

Ein freies Atom der Masse  $M$  im angeregten Zustand bewege sich mit der thermischen Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ . Dabei geht der Kern in den Grundzustand durch Emission eines  $\gamma$ -Quants über. Die Gesamtenergie vor der Emission läßt sich schreiben als

$$E_{\text{vor}} = E_{\text{a}} + \frac{\mathbf{p}^2}{2M} \quad (3.9)$$

mit dem Atomimpuls  $\mathbf{p} = M\mathbf{v}$ . Das Atom gibt den Impuls  $\mathbf{k}$  an das Röntgenquant ab, sodass für erhaltenen Gesamtimpuls gilt

$$E_{\text{nach}} = E_{\text{g}} + \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{k})^2}{2M} . \quad (3.10)$$

Auf das  $\gamma$ -Quant wird also die Energie

$$\omega = E_{\text{vor}} - E_{\text{nach}} = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} - \frac{k^2}{2M} - \Delta E_{\text{rot}} - \Delta E_{\text{schw}} \quad (3.11)$$

übertragen. Man kann daher nicht von einer idealen Mößbauerquelle ausgehen, da sich die Energie um die geschwindigkeitsabhängige *Dopplerverschiebung*  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$  und den Rückstoßterm  $-k^2/(2M)$  und eventuelle Änderungen in den Schwingungs- und Rotationszuständen des Gesamtsystems (z.B. Molekül) unterscheidet.

Resonanzabsorbtion ist dennoch möglich, und zwar dann, wenn wir von einzelnen Atomen oder Molekülen zu Atomen in Kristallgittern übergehen [MK02]. Voraussetzung für die weitere Betrachtung ist allerdings, dass die Rückstoßenergie deutlich geringer ist als der energetische Abstand zum nächsten Schwingungszustand, also größer als die Energie eines Phonons  $\hbar\omega$ . Betrachtet man nun jeden Emissionsprozess gesondert, so kann nur dann Energie übertragen werden, wenn es sich um diskrete Energiewerte handelt, die den Schwingungsenergien entsprechen. Reicht diese Energie nicht aus spricht man von »rückstoßfreier« Emission, wobei man sich bei diesem Ausdruck auf den Energieübertrag bezieht, da trotzdem Impulsübertrag stattfindet. Es kann daher also lediglich für eine große Anzahl an Atomen eine statistische Aussage gemacht werden, wie viele Photonen mit der resonanten Energie ausgesendet werden.

Zur Herleitung dieser Wahrscheinlichkeit kann nach der Debye'schen Theorie eine Frequenzverteilung der Oszillatoren mit einer Maximalfrequenz  $\omega_{\text{D}}$  mit der Definition der Debye-Temperatur  $\Theta \equiv \hbar\omega_{\text{D}}/k_{\text{B}}$  angenommen werden, wobei  $k_{\text{B}}$  die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Durch diese Näherung läßt sich also der Anteil der »rückstoß-

freien« Emission  $f$

$$f(T) = \exp \left[ -\frac{k^2}{2M} \frac{3}{2k_B \Theta} \left( 1 + 4 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} dx \frac{x}{\exp(x) - 1} \right) \right]$$

$$\approx \begin{cases} \exp \left[ -\frac{k^2}{2M} \frac{3}{2k_B \Theta} \left( 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2 \right) \right] & T \ll \Theta \\ \exp \left[ -\frac{k^2}{2M} \frac{6T}{k_B \Theta^2} \right] & T \gg \Theta \end{cases} \quad (3.12)$$

der sogenannte *Debye-Waller-Faktor*, berechnen. In Abb. 3.2 sind die Werte des Integrals in Gl. (3.12) für 2 spezielle Übergänge grafisch dargestellt. Man erkennt sofort, dass der Debye-Waller-Faktor bei Raumtemperatur für das von uns verwendete Mößbauer-Isotop  $^{57}\text{Fe}$  für diese typische Debye-Temperatur bei  $f = 0.8$  liegt, wodurch eine zusätzliche Kühlung von Quelle und Absorber nicht erforderlich ist.

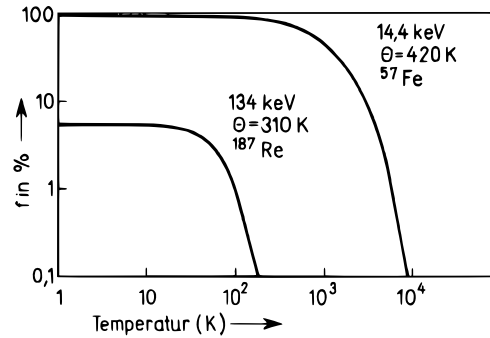


Abbildung 3.2: Debye-Waller-Faktor u.a. für den Übergang von  $^{57}\text{Fe}$  bei einer Debye-Temperatur von  $\Theta = 420 \text{ K}$  aus [Sie65]

### 3.1.2 Quadrupolaufspaltung

Die Quadrupolaufspaltung ist das essentielle Kriterium für die Betrachtung der Phasenumwandlung im Mößbauer-Spektrum, da sich in diesem Punkt die Spektren der beiden Phasen deutlich unterscheiden. Wie wir in diesem Kapitel erkennen werden, stammt diese Phasenabhängigkeit von der unterschiedlichen elektrostatischen Umgebung der resonanten  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne.

Daneben können am Kernort zusätzlich magnetische Felder auftreten, die zu einer magnetischen Hyperfine-Aufspaltung führen würden. Dieser Effekt wird ebenfalls extensiv zur Untersuchung solcher Proben verwendet. Da aber in unserem Fall kein Magnetfeld wirkt, werden wir hier nicht näher darauf eingehen und ihn nur bei der Kalibration der Energieskala durch die Eisenfolie mit magnetischem Moment am Kernort erwähnen.

Grundlegend (siehe wieder [Weg65]) betrachten wir also ein, von den Hüllenelektronen sowie den umgebenden Gitteratomen stammendes, elektrostatisches Potenzial  $\Phi(\mathbf{x})$  nach Taylor um den Kernort  $\mathbf{x} = 0$  entwickelt

$$\Phi(\mathbf{x}) = \Phi_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.13)$$

Die Wechselwirkung mit der Ladungsdichte des Kerns  $\rho(\mathbf{x})$  bis zur 2. Ordnung in  $x_i$  ergibt sich also zu

$$\begin{aligned} V &= \int dx^3 \rho(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}) \\ &= eZ\Phi_0 + \sum_i q_i \int dx^3 \rho(\mathbf{x}) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_{ij} \int dx^3 \rho(\mathbf{x}) x_i x_j, \end{aligned} \quad (3.14)$$

wobei wir  $q_i \equiv (\partial \Phi / \partial x_i)_0$  und  $q_{ij} \equiv (\partial^2 \Phi / \partial x_i \partial x_j)_0$  definiert und mit  $\int dx^3 \rho(\mathbf{x}) = Ze$  die Ladungsdichte auf die Kernladung normiert haben. Da der erste Term nur zur potenziellen Energie des Kristallgitters beiträgt und der zweite Term aus Symmetriegründen verschwindet (Kernkräfte invariant unter Raumspiegelung und Zeitumkehr), müssen wir nur den dritten Term mit der symmetrischen Matrix  $q_{ij} = q_{ji}$  betrachten. Da eine reelle, symmetrische Matrix diagonalisierbar ist folgt nach einer Drehung in das Hauptachsensystem mit  $r^2 \equiv \sum_i x_i^2$

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \sum_i q_{ii} \int dx^3 \rho x_i^2 \\ &= \frac{1}{6} \left( \int dx^3 \rho r^2 \right) \sum_i q_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i q_{ii} \int dx^3 \rho \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) \\ &\equiv V(I) + V(Q), \end{aligned} \quad (3.15)$$

wobei der erste Term der *Isomerieverschiebung* (siehe Abs. 3.1.3) und der zweite Term der *Quadrupolaufspaltung* entspricht. Letzterer verschwindet, wenn der Kristall kubisch oder die Kernladungsdichte  $\rho(\mathbf{x})$  kugelsymmetrisch ist.

Aus den Maxwell'schen Gleichungen geht hervor, dass die Ladungen bzw. die Ladungsdichte die Quellen des elektrischen Felds sind. Für das Potenzial am Kernort des elektrischen Felds  $\mathbf{x} = 0$  bedeutet dies hier

$$-(\nabla \cdot \mathbf{E})_0 = (\Delta \Phi)_0 = \sum_i q_{ii} = 4\pi e |\Psi(0)|^2, \quad (3.16)$$

wobei  $-e |\Psi(0)|^2$  die Ladungsdichte der Elektronen am Ort des Kerns bezeichnet.

Im Folgenden behandeln wir den Spezialfall, dass die  $\mathbf{e}_3$ -Achse aufgrund des Kristallgitters gegenüber den beiden anderen äquivalenten Richtungen ausgezeichnet ist. Es gilt dann nach Gl. (3.16)

$$q_{11} = q_{22} = \frac{1}{2} \left( 4\pi e |\Psi(0)|^2 - q_{33} \right) . \quad (3.17)$$

Dies und die Relation  $q_{33} = (\partial^2 \Phi / \partial x_3^2)_0 = -(\partial E_3 / \partial x_3)_0$  für den elektrischen Feldgradienten am Kernort führen für die Quadrupolaufspaltung aus Gl. (3.15) zu

$$\begin{aligned} V(Q) &= -\frac{1}{4} \left[ \left( \frac{\partial E_3}{\partial x_3} \right)_0 + \frac{4\pi e |\Psi(0)|^2}{3} \right] \int dx^3 \rho (3x_3^2 - r^2) \\ &\equiv \frac{V_{33}}{4} \int dx^3 \rho (3x_3^2 - r^2) . \end{aligned} \quad (3.18)$$

Um  $V_{33}$  zu interpretieren, merken wir an, dass  $\Psi \propto r^l$  bei  $r \approx 0$ , also liefern nur die  $s$ -Elektronen (Bahndrehimpuls  $l = 0$ ) einen wesentlichen Beitrag zu  $|\Psi(0)|^2$ . Da deren Ladungsdichteverteilung kugelsymmetrisch ist, folgt

$$-4\pi e |\Psi(0)|^2 = (\nabla \cdot \mathbf{E}(s))_0 = 3 \left( \frac{\partial E_3(s)}{\partial x_3} \right)_0 . \quad (3.19)$$

Hier steht  $E_3(s)$  nur für das elektrische Feld der  $s$ -Elektronen in  $\mathbf{e}_3$ -Richtung. Letztendlich kann man

$$V_{33} \equiv - \left[ \left( \frac{\partial E_3}{\partial x_3} \right)_0 + \frac{4\pi e |\Psi(0)|^2}{3} \right] = - \left( \frac{\partial}{\partial x_3} (E_3 - E_3(s)) \right)_0 \quad (3.20)$$

als den Feldgradient am Kernort (in Richtung ausgezeichneter Achse) ohne den von den  $s$ -Elektronen stammenden Anteil identifizieren.

Besteht der Atomkern aus  $A$  Nukleonen mit den Ladungen  $e_i$  so kann man die Ladungsdichte mit den Zustandsfunktionen des Atomkerns  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A)$  schreiben als

$$\rho(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_A \Psi_{jm}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A) \sum_{i=1}^A e_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{x}) \Psi_{jm}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A) , \quad (3.21)$$

wobei die Indizes  $j, m$  die Drehimpulsquantenzahlen des Zustandes bezeichnen. Das Integral aus Gl. (3.18) geht damit und nach einer Transformation zu Kugelkoordinaten  $x_{1,i} = r_i \sin \vartheta_i \cos \varphi_i$ ,  $x_{2,i} = r_i \sin \vartheta_i \sin \varphi_i$ ,  $x_{3,i} = r_i \cos \vartheta_i$  über in

$$\int dx^3 \rho(\mathbf{x}) (3x_3^2 - r^2) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_A \Psi_{jm}^* \left[ \sum_{i=1}^A e_i r_i^2 (3 \cos^2 \vartheta_i - 1) \right] \Psi_{jm} , \quad (3.22)$$

speziell wird

$$eQ \equiv \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_A \Psi_{jj}^* \left[ \sum_{i=1}^A e_i r_i^2 (3 \cos^2 \vartheta_i - 1) \right] \Psi_{jj} , \quad (3.23)$$

als das Quadrupolmoment des Atomkerns verstanden. Die Dimension von  $Q$  entspricht der einer Fläche und  $Q > 0$  bzw.  $Q < 0$  bei größerer bzw. kleinerer Ausdehnung der Ladungsverteilung in die ausgezeichnete Richtung  $\mathbf{e}_3$ .

Weiters kann das Wigner-Eckart-Theorem angewendet werden, da die runde Klammer in Gl. (3.22) bis auf eine Konstante der Kugelfunktion  $Y_{20}(\vartheta_i)$  also einem sphärischen Tensor zweiter Stufe entspricht. Aus den symmetrisierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Drehgruppe erhält man als Endresultat

$$V(Q) = \frac{eQV_{33}}{4} \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} . \quad (3.24)$$

Die Quadrupolaufspaltung verschwindet daher bei  $j < 1$ . Für unsere  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbaueratome in der Probe mit  $j_e = 3/2, j_g = 1/2$  bedeutet dieses Faktum, dass sich nur der angeregte Zustand  $j_e$  aufspaltet. Wegen  $V(Q) \propto m^2$  sehen wir mit den möglichen Ausrichtungen des Kernspins  $m = \pm 1/2, \pm 3/2$  also 2 Linien pro Phase in den gemessenen Spektren.

### 3.1.3 Isomerieverschiebung

Ausgehend von dem letzten Abschnitt würde man vermuten, dass die aufgespaltenen Energielinien symmetrisch um  $v = 0$  liegen. Doch der noch nicht beachtete erste Term in Gl. (3.15) führt zu einer anderen Schlussfolgerung, der Isomerieverschiebung (Quelle [Weg65]). Nach dieser Gleichung mit der bereits verwendeten Relation (3.16) erhalten wir

$$V(I) = \frac{2\pi e |\Psi(0)|^2}{3} \int dx^3 \rho r^2 . \quad (3.25)$$

Man definiert nun einen mittleren quadratischen Kernradius

$$\int dx^3 \rho r^2 \equiv Ze \langle r^2 \rangle , \quad (3.26)$$

wobei verwendet wurde, dass  $\int dx^3 \rho = eZ$  der Kernladung entspricht. Der tatsächliche Wert dieser Größe hängt speziell von der inneren Struktur des Kerns ab, daher muss zwischen dem angeregten Kern und dem Kern im Grundzustand unterschieden werden

$$V_a(I) - V_g(I) = \frac{2\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2}{3} \left( \langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g \right) . \quad (3.27)$$

Die Elektronendichte am Kernort  $|\Psi(0)|^2$  ist durch die chemische Umgebung des resonanten Atoms bestimmt, demnach müssen wir verschiedene Werte für die Quelle und den Absorber, also die zu charakterisierende Probe, berücksichtigen. Die Energie bzw. Frequenz der Photonen der Quelle wird zusätzlich durch den »Mößbauer-Drive« mit der Geschwindigkeit  $v$  moduliert. Diese Überlegungen führen auf die Frequenzen für Quelle und Absorber

$$\omega_Q = \omega_0(1 + v) + \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_Q(0)|^2 \left( \langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g \right), \quad (3.28)$$

$$\omega_A = \omega_0 + \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_A(0)|^2 \left( \langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g \right). \quad (3.29)$$

Resonanzabsorption tritt dann auf, wenn diese beiden Frequenzen gleich sind. Dies liefert die Bedingung für die Quellgeschwindigkeit  $v$

$$v = \frac{2\pi Ze^2}{3} \left( |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_Q(0)|^2 \right) \left( \langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g \right). \quad (3.30)$$

Die Isomerieverschiebung ist nur dann  $V(I) \neq 0$ , wenn sowohl die umliegende chemische Struktur des Mößbaueratoms von Quelle und Absorber, als auch die Kernstruktur des Mößbaueratoms selbst von angeregtem Zustand und Grundzustand verschieden ist.

## 3.2 Röntgendiffraktion XRD

### 3.2.1 Strukturfaktor

Die Bestimmung der Bragg-Streuung erfolgt über die kinematische Streutheorie. Von der Quelle geht eine ebene, elektromagnetische Welle

$$A_0 = E_0 \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega t) \quad (3.31)$$

mit  $\mathbf{k} = k\mathbf{n}_0$  aus. Diese streut an einem bestimmten Atom in der Probe und macht sich mit dem Wellenvektor  $k\mathbf{n}$  auf den Weg zum Detektor. Die registrierte Strahlung weist abhängig vom Ort der Streuung eine 2-fache Phasenverschiebung (Quelle  $\rightarrow$  Probe mit dem Wegunterschied  $\mathbf{R}_m^n \cdot \mathbf{n}_0$ , Probe  $\rightarrow$  Detektor mit dem Wegunterschied  $-\mathbf{R}_m^n \cdot \mathbf{n}$ ) auf, wenn wir  $\mathbf{R}_m^n = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_n$  zur Festlegung der Streuposition, wobei  $m$  bzw.  $m_1, m_2, m_3$  die jeweilige Einheitszelle und  $\mathbf{r}_n$  das Atom innerhalb dieser Zelle bezeichnet, verwenden. Es folgt für die Summe der Phasenverschiebungen der Amplituden, die schließlich entscheidend ist für die Superposition, mit dem atomaren

Streufaktor  $f_n(Z, \theta, \lambda)$  und der jeweiligen Probendimension  $M_i$

$$\begin{aligned}
 A &\propto \sum_m \sum_n f_n \exp(-ik(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{R}_m^n) \\
 &= \prod_{i=1}^3 \sum_{m_i} \exp(ikm_i(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{a}_i) \sum_n f_n \exp(ik(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{r}_n) \\
 &= \underbrace{\prod_{i=1}^3 \frac{\exp(ikM_i(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{a}_i) - 1}{\exp(ik(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{a}_i) - 1}}_{\text{Gitterfaktor}} \underbrace{\sum_n f_n \exp(ik(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{r}_n)}_{\text{Strukturfaktor}} . \quad (3.32)
 \end{aligned}$$

Der Gitterfaktor bestimmt also die Positionen der Braggreflexe. Nach kurzer Rechnung erhält man für die Abhängigkeit der Intensität vom Gitterfaktor  $\sin^2(Mx/2)/\sin^2(x/2)$ . Die Dimension des Kristalls ist also umgekehrt proportional zur Breite des Braggreflexes, was auf die Fouriertransformation  $x \rightarrow k$  zurückzuführen ist. Die Anzahl der Gittervektoren in eine Richtung  $n$  gibt auch die Zahl der Nebenmaxima  $n - 1$  wieder. Diese Überlegungen sind zur Veranschaulichung noch einmal in Abb. 3.3 in 2 Dimensionen dargestellt.

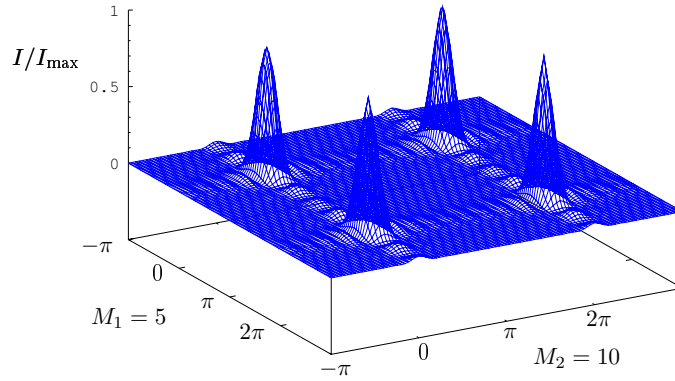


Abbildung 3.3: Intensität bezogen auf den Gitterfaktor. Der Unterschied in den Kristalldimensionen  $M_1, M_2$  bewirkt eine umgekehrt proportionale Ausdehnung in der Intensitätsverteilung und bestimmt die Anzahl der jeweiligen Nebenmaxima

Wenn nun nach dem Gesetz von Laue der Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q} = ik(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)$  einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$  entspricht, also  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_{hkl}$ , dann erhalten wir eine hohe Amplitude also hohe Intensität im Detektor. Die Translationsinvarianz des periodischen Gitters verlangt  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$ . Dies führt für den

multiplikativen zweiten Term, den Strukturfaktor, und  $\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3$  zu

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) . \quad (3.33)$$

### 3.2.2 Winkel und Intensität für B2 bzw. B20

Den Atomfaktor  $f_n$  entnehmen wir einer 9-parametrigen Formel von Cromer und Mann [CM67], mit den Parametern nach Bernhard Rupp<sup>1</sup>, in Abhängigkeit von  $\sin \theta / \lambda$ , das sich in einem kubische Kristall über die Bragg-Gleichung ausdrücken läßt durch

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = 2d_{hkl} = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (3.34)$$

Die Matrixdarstellung der Parameter für die verschiedenen Elemente Fe und Si

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_{\text{Fe},1} & a_{\text{Fe},2} & a_{\text{Fe},3} & a_{\text{Fe},4} \\ a_{\text{Si},1} & a_{\text{Si},2} & a_{\text{Si},3} & a_{\text{Si},4} \end{bmatrix} , \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_{\text{Fe},1} & b_{\text{Fe},2} & b_{\text{Fe},3} & b_{\text{Fe},4} \\ b_{\text{Si},1} & b_{\text{Si},2} & b_{\text{Si},3} & b_{\text{Si},4} \end{bmatrix} , \quad \mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_{\text{Fe}} \\ c_{\text{Si}} \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

erlaubt uns die Atomfaktoren mit

$$f_{0,i}(h, k, l) = \sum_{j=1}^4 a_{ij} \exp\left(-b_{ij} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2}\right) + c_i \quad (3.36)$$

in Abhängigkeit von  $h, k, l$  zu berechnen. Die 8 Atome der Einheitszelle der B20-Volumsphase werden zur weiteren Verarbeitung ebenfalls in Matrixform gepackt

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} u_{\text{Fe}} & u_{\text{Fe}} & u_{\text{Fe}} \\ u_{\text{Fe}} + 1/2 & 1/2 - u_{\text{Fe}} & -u_{\text{Fe}} \\ -u_{\text{Fe}} & u_{\text{Fe}} + 1/2 & 1/2 - u_{\text{Fe}} \\ 1/2 - u_{\text{Fe}} & -u_{\text{Fe}} & u_{\text{Fe}} + 1/2 \\ u_{\text{Si}} & u_{\text{Si}} & u_{\text{Si}} \\ u_{\text{Si}} + 1/2 & 1/2 - u_{\text{Si}} & -u_{\text{Si}} \\ -u_{\text{Si}} & u_{\text{Si}} + 1/2 & 1/2 - u_{\text{Si}} \\ 1/2 - u_{\text{Si}} & -u_{\text{Si}} & u_{\text{Si}} + 1/2 \end{bmatrix} , \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} . \quad (3.37)$$

Mit einem mathematischen Trick (Einfügen einer Heaviside-Stufenfunktion  $\Theta(i-4.1)$ ) erreichen wir, dass erst ab dem 5. Atom auf die Si-Parameter umgeschaltet wird. Danach schreibt sich der Strukturfaktor  $S(h, k, l)$  für die B20-Phase  $\epsilon$ -FeSi nach der Notation oben als

$$S(h, k, l) = \sum_{i=1}^8 f_{0,1+\Theta(i-4.1)}(h, k, l) \exp(-2\pi i x_{ik} y_k) . \quad (3.38)$$

---

<sup>1</sup>Parameter  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  siehe Homepage <http://www.ruppweb.org/xray/comp/scatfac.htm>



Wie wir wissen ist die Intensität  $I(h, k, l) \propto |S(h, k, l)|^2$  und es ergeben sich die in Tab. 3.1 aufgelisteten Bragg-Reflexe für die Gitterkonstante  $a = 4.489 \text{ \AA}$  und eine Co-Röntgen-Quelle mit  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ . Aufgrund der Gittersymmetrie werden die Reflexe ausgelöscht, wo  $h, k$  oder  $l$  ungerade und der Rest 0 ist.

Tabelle 3.1: Bragg-Reflexe für  $\epsilon$ -FeSi mit einer Co-Quelle mit  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  und  $\Sigma \equiv h^2 + k^2 + l^2$

| $h$ | $k$ | $l$ | $\Sigma$ | $I/I_{\max}$ | $2\theta [^\circ]$ |
|-----|-----|-----|----------|--------------|--------------------|
| 1   | 0   | 0   | 1        | –            | 22.98              |
| 1   | 1   | 0   | 2        | 0.051        | 32.73              |
| 1   | 1   | 1   | 3        | 0.123        | 40.37              |
| 2   | 0   | 0   | 4        | 0.110        | 46.96              |
| 2   | 1   | 0   | 5        | 1.000        | 52.91              |
| 2   | 1   | 1   | 6        | 0.352        | 58.42              |
| 2   | 2   | 0   | 8        | 0.008        | 68.59              |
| 2   | 2   | 1   | 9        | 0.048        | 73.41              |
| 3   | 0   | 0   | 9        | –            | 73.41              |
| 3   | 1   | 0   | 10       | 0.044        | 78.10              |
| 3   | 1   | 1   | 11       | 0.169        | 82.71              |
| 2   | 2   | 2   | 12       | 0.111        | 87.28              |
| 3   | 2   | 0   | 13       | 0.032        | 91.83              |
| 3   | 2   | 1   | 14       | 0.070        | 96.39              |
| 4   | 0   | 0   | 16       | 0.740        | 105.67             |

Die selbe Vorgehensweise führt uns für die B2-Phase  $c$ -FeSi mit den 2 Atomen in der Elementarzelle

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

zu der nun einfacheren Gleichung für den Strukturfaktor

$$S(h, k, l) = \sum_{i=1}^2 f_{0,i}(h, k, l) \exp(-2\pi i x_{ik} y_k) \quad (3.40)$$

und zu den Intensitäten und Beugungswinkeln in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Bragg-Reflexe für  $\epsilon$ -FeSi mit einer Co-Quelle mit  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  und  $\Sigma \equiv h^2 + k^2 + l^2$ 

| $h$ | $k$ | $l$ | $\Sigma$ | $I/I_{\max}$ | $2\theta [^\circ]$ |
|-----|-----|-----|----------|--------------|--------------------|
| 1   | 0   | 0   | 1        | 0.095        | 37.68              |
| 1   | 1   | 0   | 2        | 1.000        | 54.35              |
| 1   | 1   | 1   | 3        | 0.056        | 68.02              |
| 2   | 0   | 0   | 4        | 0.750        | 80.46              |
| 2   | 1   | 0   | 5        | 0.035        | 92.45              |
| 2   | 1   | 1   | 6        | 0.610        | 104.60             |

### 3.3 Grazing Incidence Nuclear Resonance Scattering GINRS

#### 3.3.1 Grundlagen

Die Streuung von Röntgenstrahlung mit ihren vielen unterschiedlichen Methoden ist ein besonders wichtiges Instrument, um die Struktur und Dynamik kondensierter Materie zu untersuchen. Dieser Forschungsbereich ließ sich vor den Synchrotronquellen grob in die drei Bereiche *Diffraction*, *Spektroskopie* und *Imaging* unterteilen. Dabei sind die Diffraktions-Methoden komplementär zu den Imaging-Methoden, da sie im (zum Realraum) reziproken Raum arbeiten. Durch die Verfügbarkeit der modernen Synchrotronquellen (insbesondere mit gepulstem Strahl) kann in diesem Feld die Symmetrie wieder hergestellt, und um eine zeitbasierte der Spektroskopie reziproken Methode ergänzt werden. Im Gegensatz zur Transformation zwischen Orts- und Impulsraum ist in diesem Fall jedoch die besondere Stellung der Kausalität auf Zeitskalen zu berücksichtigen.

In unserem Fall verwenden wir analog zur Mößbauerspektroskopie grundlegend *Nuclear Resonant Scattering* (NRS), wie in [R04] behandelt. Es kann wiederum in die Fälle, dass das Atom nach der Absorption und darauffolgenden Emission des Photons in den Grundzustand (*kohärent*) zurückkehrt, oder in einen dem Grundzustand verschiedenen Zustand (*inkohärent*) übergeht, unterteilt werden. Das Verhältnis dieser beiden Prozesse wird durch die Relaxationswege des angeregten Kerns, also Änderung

- des Kernzustandes (»Spin flip« im Grundzustand) u.o.
- des Elektronenzustandes (innere Konversion) u.o.
- des Schwingungszustandes (Gitter nimmt Rückstoßenergie auf),

bestimmt.

Im ersten Fall befindet sich das Gitter nach dem Streuprozess im selben Zustand wie davor. Daher sind die möglichen Streuwege ununterscheidbar und damit gleich

wahrscheinlich. Es besteht also für jedes individuelle Atom eine gewisse Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass letzteres angeregt war, während alle anderen im Grundzustand verblieben sind. Die Summe dieser ergibt die Wahrscheinlichkeit, dass das Röntgenphoton resonant von einem Kern gestreut wird. Beziehen wir zudem diese Diskussion auf Synchrotronquellen, wo die Strahlungspulse kurz gegenüber der mittleren Lebensdauer der resonant angeregten Kerne sind, so weisen die einzelnen Wahrscheinlichkeitsamplituden die selbe zeitliche Phase auf. Statt der Absorption durch einen einzelnen Kern, wird eine einzelne Anregung kohärent auf viele Atome verteilt. Folglich erhalten wir eine Superposition von Zuständen, in denen jeweils ein Atom angeregt ist

$$|\psi(\mathbf{k}_0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i) |g\rangle |e_i\rangle, \quad (3.41)$$

wobei  $|g\rangle |e_i\rangle$  den Zustand beschreibt, wo das Atom  $i$  auf der Position  $\mathbf{r}_i$  sich im angeregten Zustand  $|e_i\rangle$  befindet. Alle anderen Atome besetzen den Grundzustand  $|g\rangle$ . Solche Zustände werden *Excitonen* genannt, welche außergewöhnliche optische Eigenschaften besitzen, die in weiterer Folge aber im Beugungsbild behandelt werden.

Kohärente Streuung ist auch meistens *elastische* Streuung, da die Energie des Systems dabei erhalten bleibt. Eine Ausnahme bildet hier die Wechselwirkung mit delokalisierten Quasiteilchen, z.B. Phononen während des Streuprozesses.

Der Vollständigkeit halber sollten wir noch kurz auf den zweiten Fall, die inkohärente Streuung eingehen. Hier unterscheidet man abermals in elastische und inelastische Vorgänge. Im Fall der elastischen, inkohärenten resonanten Streuung findet die Abregung über nukleare Fluoreszenz oder innere Konversion statt, dadurch ändert sich die Wellenfunktion des Atoms. Daher ist letzters nun makiert und die Kohärenz geht verloren, wodurch sich die Emission homogen in den Raumwinkel  $4\pi$  verteilt. Diese Eigenschaften treffen auf die konventionelle Mößbauerspektroskopie in Transmissionsgeometrie und auf CEMS (Abs. 3.1) zu. Abschließend passiert die resonante Absorption bei inkohärenter, inelastischer Streuung mit einer zusätzlichen Erzeugung oder Vernichtung von Phononen. So kann z.B. das Phononenspektrum durch Variation der Energie der einfallenden Strahlung um die Resonanz bei gleichzeitiger Beobachtung der Intensität der Emissionsprodukte gemessen werden.

### 3.3.2 Kernresonante Streutheorie

In der sogenannten dynamischen Theorie wird die Mehrfachstreuung in dicken Proben berücksichtigt. Trifft der Synchrotronstrahl auf eine infinitesimale Schicht mit der Dicke  $dz$ , der Atomdichte  $n$ , dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_0$ , dem Lamb-Mößbauer-Faktor  $f_{\text{LM}}$  und dem Isotopenanteil  $\chi$ , dann ergibt sich für das an diesem Bereich gestreute elektrische Feld

$$dE(z) = E(z) f_0(\omega) n \chi dz \quad \text{mit} \quad f_0(\omega) \equiv \frac{\sigma_0 \Gamma f_{\text{LM}} / \hbar}{\omega - \omega_0 - i\Gamma/2\hbar}. \quad (3.42)$$

Durch Integration über die Probe bis zur Dicke  $d$  und anschließender Fouriertransformation  $\omega \rightarrow t$  erhalten wir mit der effektiven Absorberdicke  $t_{\text{eff}} = \chi f_{\text{LM}} \sigma_0 n d$

$$E(t_{\text{eff}}, t) = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp\left(\frac{it_{\text{eff}}\Gamma/4\hbar}{\omega - \omega_0 - i\Gamma/2\hbar}\right) \exp(i\omega t) . \quad (3.43)$$

Drücken wir die Exponentialfunktion durch ihre Reihenentwicklung  $\exp(ib/z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (1/n!)(ib/z)^n$  aus, so kann über den Residuensatz  $m$ -facher Pole

$$\text{Res}(f, a) = \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z \rightarrow a} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} ((z-a)^m f(z)) \quad (3.44)$$

komplex integriert werden. Dies resultiert mit  $I_{\text{fs}} = E^* E$  für die Intensität der Vorwärtsstreuung (»forward scattering«) mit  $\tau_0 \Gamma = \hbar$  in

$$I_{\text{fs}}(T, t) = I_0 \exp(-\mu d) \frac{t_{\text{eff}}}{4t} \exp\left(-\frac{t}{t_{\text{eff}}}\right) J_1\left(\sqrt{\frac{t_{\text{eff}} t}{\tau_0}}\right)^2 , \quad (3.45)$$

wobei  $J_1(x)$  die erste Besselfunktion mit

$$J_1(x) \equiv \frac{x}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!(m+1)!} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^m . \quad (3.46)$$

Bei kleiner effektiver Absorberdicke  $t_{\text{eff}}$  beobachtet man schlicht einen exponentiellen Abfall der Intensität  $I_{\text{fs}}$  über die Zeit  $t$ . Dagegen moduliert bei größerer Dicke die Besselfunktion die Intensität stark, wodurch sogenannte »dynamical beats« mit den Nullstellen der Besselfunktion auftreten. Weiters unterteilen sich diese bei aufgespaltenen Energielinien durch Quadrupolaufspaltung oder magnetische Hyperfine-Aufspaltung in weitere sogenannte »quantum beats« (Abb. 3.4)<sup>2</sup>.

Diese Ableitung entspricht natürlich wie oben erwähnt der Geometrie einer Vorwärtsstreuung. Im nächsten Abschnitt werden wir erklären, wieso eine tiefensensitive Reflexionsgeometrie gewählt wurde, welche natürlich Anpassungen der Theorie erfordert. Dies würde zum einen den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ist zum anderen analytisch nicht möglich. In der verwendeten Fitroutine sind diese jedoch implementiert. Trotzdem eignet sich diese Darstellung gut zur Erklärung der auftretenden Strukturen

### 3.3.3 Tiefensensitive Methode

Aufgrund einiger Schwierigkeiten bei der Röntgendiffraktion, wollten wir in Erfahrung bringen, ob die Phasenumwandlung, wie vermutet, an der Oberfläche startet. Denkbar

<sup>2</sup>Homepage des ESRF, Nuclear Resonanz Gruppe auf [http://www.esrf.eu/exp\\_facilities/ID18/pages/technique/index.html](http://www.esrf.eu/exp_facilities/ID18/pages/technique/index.html)

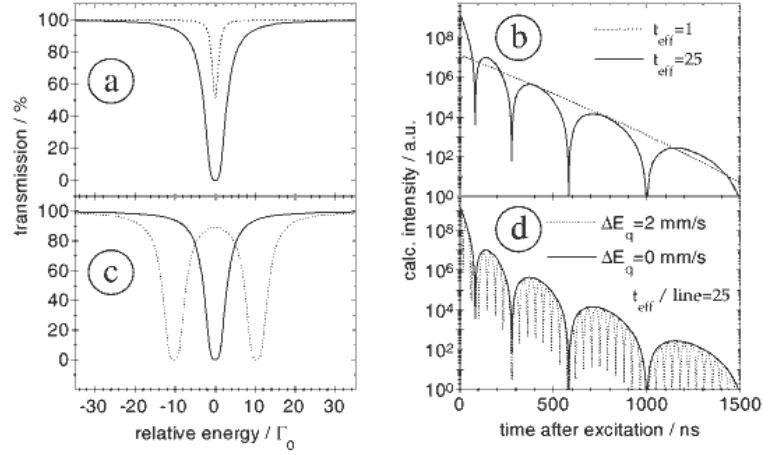


Abbildung 3.4: Energie- (a) und Zeitspektrum (b) für einen dicken  $t_{\text{eff}} = 25$  und einen dünnen Absorber  $t_{\text{eff}} = 1$ . Die dünne Probe führt zu einem exponentiellen Abfall. Bei der dicken Probe wird der exponentielle Abfall zusätzlich durch die Besselfunktion moduliert. Energie- (c) und Zeitspektrum (d) von Absorbern mit einer oder zwei Übergangslinien (effektive Dicke für beide  $t_{\text{eff}} = 25$ ). Die »dynamical beats« zeigen die selbe Zeitabhängigkeit wie oben. Zusätzlich erkennt man bei der Probe mit der gesplitteten Linie die schnelleren »quantum beats«.

wäre auch eine kontinuierliche Verteilung über das Volumen, oder die Keimbildung an der Grenzfläche zum Substrat. Folglich muss eine tiefenabhängige Methode zum Einsatz kommen. Da Strahlzeit am *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), ein Synchrotron der 3. Generation, als weltweit führend was Strahlbrillanz betrifft, verfügbar war, wurde *Grazing Incidence Nuclear Resonance Scattering* (GINRS) ausgewählt.

Die theoretische Behandlung entstammt vorwiegend [ANM01]. Ausgehend vom *Snel-lius'schen Brechungsgesetz*

$$\cos \alpha = n \cos \alpha' , \quad (3.47)$$

wo  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  den Strahleinfallswinkel bzw. Winkel des gebrochenen Röntgenstrahls bezüglich der Probenoberfläche und  $n \equiv 1 - \delta + i\beta$  den Brechungsindex bezeichnen, setzen wir die Analogie zur Optik voraus. Ein markanter Unterschied besteht darin, dass bei Röntgenstrahlung im Gegensatz zum Vacuum mit  $n_{\text{vac}} \equiv 1$ , im Medium  $n < 1$  ist. Wir können nun  $\alpha'$  in seinen Real- und Imaginärteil  $\alpha' = \alpha'_r + i\alpha'_i$  zerlegen, und dies auf die transmittierte elektromagnetische Welle anwenden

$$a_t \exp(ik\alpha'_i z) = a_t \exp(ik\alpha'_r z) \exp(-k\alpha'_i z) . \quad (3.48)$$

Es lässt sich also der Imaginärteil  $\alpha'_i$  als allein verantwortlich für die Abnahme der Amplitude der eingedrungenen Welle identifizieren, sodass man eine Eindringtiefe  $\Lambda$

$$\Lambda(\alpha') \equiv \frac{1}{2k\alpha'_i} , \quad (3.49)$$

eingeführt werden kann. Die Simulation in Abb. 3.5 zeigt, dass unter dem kritischen Winkel  $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$  die Eindringtiefe nahezu konstant niedrig ist, wohingegen man darüber die Eindringtiefe mit dem Einfallswinkel bis zu einem gewissen Grad einstellen kann.

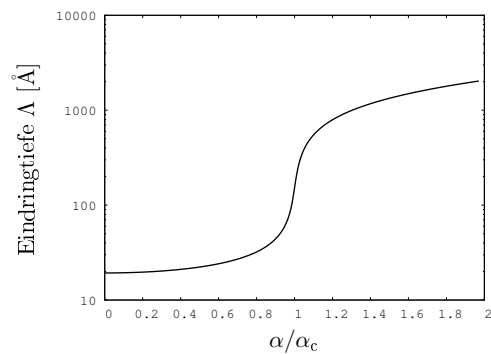


Abbildung 3.5: Die Eindringtiefe  $\Lambda$  eines einfallenden Röntgenstrahls als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$  normiert auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$

## 4 Experimenteller Aufbau

### 4.1 Aufbau CEMS

#### 4.1.1 Quelle und Mößbauerantrieb

Die CEMS-Methode wurde auf der bereits vorhandenen Anlage unserer Gruppe »Dynamics of Condensed Systems« durchgeführt. Als Quelle dient eine mit  $^{57}\text{Co}$  angereicherte Legierung, deren Matrix aus Rhodium besteht. Durch die relativ lange Halbwertszeit 271.8 d liefert diese Quelle auch für größere Messserien ausreichend Aktivität, in unserem Fall geht man von einer Aktivität von  $25\ \mu\text{Ci}$  zu Beginn dieser Arbeit bis hinunter auf ungefähr  $13\ \mu\text{Ci}$  aus.

Das für uns interessante Isotop  $^{57}\text{Fe}$  wird über Elektroneneinfang erreicht, allerdings befindet es sich danach in einem angeregten Zustand mit der Energie 136.5 keV. Aus dieser Position geht dieser Kern entweder sofort in den Grundzustand, oder aber mit einer Wahrscheinlichkeit von 87 % in den gewünschten 14.4 keV-Zustand. Die Schematik des Zerfalls ist noch einmal in Abb. 4.1 dargestellt. Durch die spezielle Legierung Co-Rn mit der Rhodium-Matrix besitzt das so eingebettete Mößbaueratom kein Quadrupolmoment des Kerns, wodurch uns eine Einlinienquelle mit einer Linienbreite von idealerweise 4.6 neV zur Verfügung steht.

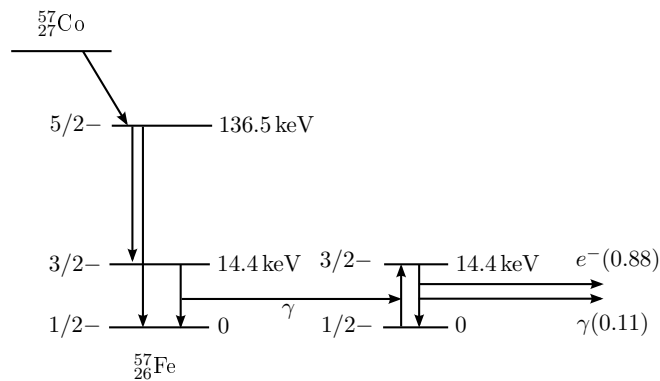


Abbildung 4.1: Mößbauer-Quelle und Probe mit  $^{57}\text{Fe}$ ; Kernspin und Parität links neben Energieniveaus angegeben

Diese  $8\ \mu\text{m}$  dicke Quelle wird in der »Mößbauer-Driving-Unit« (MDU) montiert. Ein Lautsprecher variiert über eine gleichmäßige Beschleunigung die Geschwindigkeit dieser Quelle, wodurch sich über den Dopplereffekt die Energie der  $\gamma$ -Quanten kontinuierlich

einstellen läßt. Dieser energiemodulierte Strahl trifft schließlich auf die Quelle um dort die verschiedenen Zustände mit den dazugehörigen Energien anzuregen. Die Abregung geschieht zu 88 % durch innere Konversion, also Emission von Elektronen in  $4\pi$ , und der Rest wird in Form von 14.4 keV  $\gamma$ -Quanten abgestrahlt.

#### 4.1.2 Detektor

Als Detektor wird ein eigens für die Konversionselektronen in Rückstreurichtung konstruierter Gasproportionalzähler verwendet (siehe Abb. 4.2). Die Photonen dringen durch ein spezielles Mylar-Fenster (Polyester Folie, wenig Absorption, hohe Festigkeit für Polymer, temperaturbeständig bis 250 °C) in den Detektor ein und treffen auf die im Detektor montierte Probe. Die von resonant angeregten Kernen ausgesendeten Elektronen aber auch andere werden an den Drähten unter einer Spannung von 1150 V abgegriffen. Im Gegensatz zur Transmission werden in dieser Methode also die resonant absorbierten Röntgenquanten registriert, daher erhält man im Spektrum einen Mößbauerpeak statt einer -senke. Durch den Innenraum des Detektors wird ein kontinuierlicher Gasstrom, bestehend aus 90 % He und 10 %  $\text{CH}_4$ , geleitet. Das He soll Stromüberschläge zwischen den zwei Detektordrähten aus Wolfram mit einer Stärke von  $2\mu\text{m}$  und der Masse verhindern und das zugemischte  $\text{CH}_4$  dient als Löschgas.

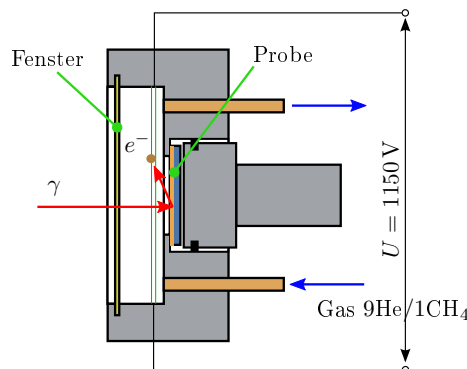


Abbildung 4.2: 9 : 1 He/ $\text{CH}_4$  durchströmter Proportionaldetektor an einer Hochspannungsquelle mit 1150 V;  $\gamma$ -Quant trifft Probe, wird resonant absorbiert, und emittiert  $e^-$ , dass über einen Detektordraht abgeleitet wird

Die Proben werden in einem aus Aluminium gefertigten Halter, Fe würde Untergrund im Spektrum erhöhen, befestigt, mit einer Aluminiumfolie und einer Pufferfolie aus Schaumstoff bedeckt, und schließlich mit einem abdichtenden Stempel durch leichten Druck im Detektor fixiert.



### 4.1.3 Meßelektronik

In diesem Abschnitt wird die Meßelektronik einer solchen CEMS-Anlage, zur Veranschaulichung in Abb. 4.3 dargestellt, erläutert.

Der durch die an den Detektordrähten eingefangenen Elektronen (Elektronenlawine eines einzelnen Absorptions-Emissions-Prozesses) erzeugte Stromimpuls wird jeweils durch einen Vorverstärker VV und einen Hauptverstärker AMP 3 (shaping time  $1\text{ }\mu\text{s}$ , gain 2000) der Firma Halder für die Weiterverarbeitung verstärkt. Zudem speist der Vorverstärker über die angeschlossene Hochspannungseinheit HVS 2 den Verstärker mit einer positiven Spannung von 1150 V. Über den Single-Channel-Analyser SCA 101 läßt sich ein für die Registrierung des Impulses entscheidendes Energiefenster definieren, wodurch die niederenergetische Streustrahlung (Fluoreszenz) und die hochenergetische kosmische Strahlung ausgeblendet werden können. Liegt die Pulshöhe also im Bereich zwischen »upper level« (UL) und »lower level« (LL) wird ein Rechtecksimpuls an den Multi-Channel-Analyser MCA 3/1 oder wahlweise bei Kalibrierung an den Analog-Digital-Converter (ADC) gegeben, wodurch im, in dem Moment, offenen Kanal (0-1023) ein Ereignis registriert wird.

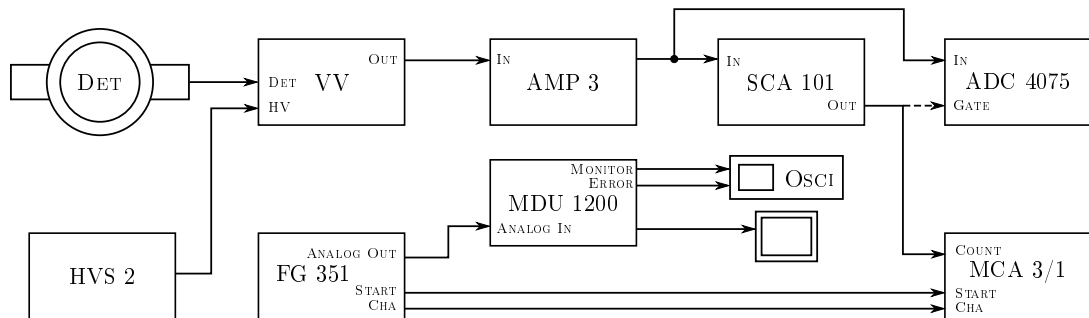
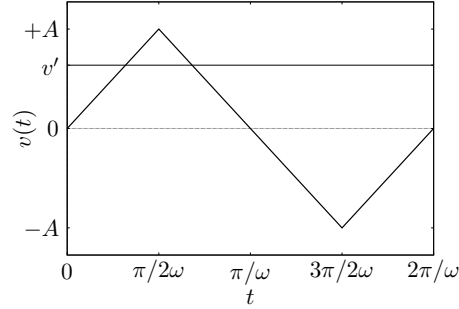


Abbildung 4.3: Schaltplan der Meßelektronik der CEMS-Anlage

Die Kanalsteuerung kommt von einem Function-Generator FG 351 (channels 1024, frequency 15 Hz, start/trig  $90^\circ$ , mode triangle) der das Startsignal und die Kanalnummer für die MCA ausgibt. Die Kanalnummer bezieht sich auf einen bestimmten Bereich des parallel erzeugten Dreiecksignals (siehe Abb. 4.4), das den kontinuierlichen Geschwindigkeitsverlauf der Quelle über die Mößbauer-Driving-Unit MDU 1200 von Wissel steuert. Dabei vergleicht die Antriebssteuerung den Soll- und Istwert der Spule des Lautsprechers und korrigiert durch Gegenkopplung. Dadurch kann die Abweichung der Geschwindigkeit vom Referenzsignal auf unter  $10^{-4}$  gehalten werden. Der analoge Ausgang des Funktionsgenerators wird hierzu also mit dem analogen Eingang der MDU (velocity  $\times 0.1$ ) verbunden. An der MDU kann der Geschwindigkeitsbereich des Lautsprechers über ein Drehpotenzimeter grob nach einer vorhandenen Eich-tabelle eingestellt werden, jedoch muss vor oder nach jeder Messserie eine genaue Kalibrierung

(siehe Abs. 4.1.4) durchgeführt werden.

Man erkennt außerdem, dass in der Abbildung des Dreiecksignals jede Geschwindigkeit  $v$  2 mal pro Zyklus angesteuert wird. Die Aufteilung der 1024 Kanäle auf die verschiedenen Energien der Elektronen passiert also in doppelter Ausführung. Zu Beachten ist, dass das Programm »Recoil« solch ein Spektrum aber automatisch mit einer Kalibrationsdatei falten kann.



Abbildungung 4.4: Dreiecksignal des Funktionengenerators das auf die MDU übertragen wird. Jede Geschwindigkeit wird wie durch  $v'$  gezeigt 2 mal pro Zyklus erreicht, wodurch das Spektrum nach der Messung an der Spiegelachse gefaltet werden muss

Zusätzlich kann an der MDU ein Oszilloskop angeschlossen werden, um die Qualität des Dreiecksignals über Signal und zugehörigem Fehler zu überprüfen. Durch einen ständig mit der MDU verbundener Monitor kann der Messverlauf in situ beobachtet werden.

#### 4.1.4 Kalibration

Die ersten 1024 Kanäle der MCA werden über einen anbei stehenden Rechner in eine Datei ausgelesen. Um die Kanäle dieser Datei mit der entsprechenden Energie in Verbindung zu bringen, muss vor oder nach jeder Messserie kalibriert werden. Dazu wird eine magnetische  $25\mu\text{m}$  dicke Fe-Folie mit einer Reinheit von 99.99% in Transmission, also mit Photodetektor mit einer Spannung von 1900 V, verwendet.

Das Energiefenster der SCA muss aufgrund veränderter Detektoreigenschaften von neuem eingestellt werden. Außerdem sollen die Fe- $K\alpha$ - und Rh- $K$ -Linien ausgenommen werden, obgleich sie davor schon durch einen Plastikabsorber im Verhältnis zur resonanten Linie abgeschwächt wird.

In der Eisenfolie wirkt am Ort der Fe-Kerne ein Magnetfeld  $\mathbf{H}$ , dazu besitzen die Kerne selbst ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu}$  auf (Kernspin  $j \neq 0$ ), was auf eine Wechselwirkungsenergie von  $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H m/j$  führt. Der von den  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen in der Kalibrationsfolie emittierten Strahlung kann man also die Frequenz

$$\omega(m_a, m_g) = \omega_0 - \left( \frac{\mu_a m_a}{j_a} - \frac{\mu_g m_g}{j_g} \right) H \quad (4.1)$$

zuschreiben. Da es sich bei diesem Übergang  $\psi_a \rightarrow \psi_g$  um magnetische Dipolstrahlung handelt, darf sich die Projektion des Spins  $m$  höchstens um 1 ändern, genauer  $|m_g - m_a| \leq 1$ . Mit dieser Bedingung und aus Gl. (4.1) ergeben sich sechs Mößbauerlinien mit einer Halbwertsbreite von jeweils  $\Gamma = 1/\tau$ . Die Energiepositionen dieser Linien sind hinlänglich bekannt und so kann jedem Kanal ein gewisser Energiebereich zugewiesen werden.

## 4.2 Aufbau XRD

In Kooperation mit der Gruppe »Physics of Nanostructured Materials«, insbesondere Dr. Erhard Schafler, hatten wir die Möglichkeit unsere durch CEMS gewonnenen Daten durch XRD kontrollieren und ergänzen zu können. Dazu stand ein *General Area Detector Diffraction System*, kurz GADDS, von der Firma Bruker AXS Inc. zur Verfügung, das als eines der fortschrittlichsten in diesem Bereich bezeichnet wird.

Ein solches System besteht generell aus den folgenden 5 Hauptkomponenten

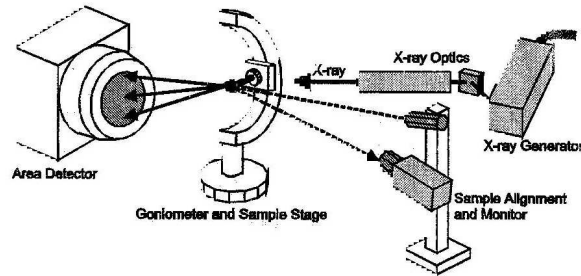
- X-ray Generator,
- X-ray Optik, um die Eigenschaften des primären Strahls anzupassen,
- Goniometer und Probenhalter zur Einstellung der geometrischen Anordnung zwischen Strahl, Probe und Detektor,
- Laser-Kamera System zur Ausrichtung der Probe ins Zentrum der Instrumente und Beobachtung des Probenzustands und der Probenposition,
- »HI-STAR Area Detector« zur Aufnahme eines 2-dimensionalen Schnittes durch die gestreute Intensität,

dargestellt in Abb. 4.5.

Bei dieser Anlage handelt es sich allerdings nicht um ein konventionelles XRD-System, sondern um 2-dimensionales XRD. Deutlich wird der Unterschied vor allem bei Pulverdiffraktion oder Diffraktion an polykristallinen Proben. Bei normalen XRD-Messungen beschränkt sich das Streubild auf eine sogenannte »Diffraktometerebene« (siehe Abb. 4.6(a)). Hier führt man mittels Punktdetektor einen  $2\theta$ -Scan entlang eines Detektionskreises innerhalb der Diffraktionsebene durch. Auch ein 1-dimensionaler positionssensitiver Detektor (PSD) wird entlang dieses Kreises positioniert. Dadurch wird die strukturelle Information in  $z$ -Richtung entweder ignoriert oder es ist eine zusätzliche Probenrotation und damit eine längere Messzeit notwendig. Mit einem 2-dimensionalen Detektor können dagegen abhängig von Detektorgröße, Abstand von der Probe und Detektorposition ganze oder große Teile der Diffraktionsringe aufgenommen werden. Da unsere Proben jedoch eher in der Form von Einkristallen mit gewisser Mosaizität vorliegen, erwarten wir bis auf eine Verbreiterung der Streureflexe



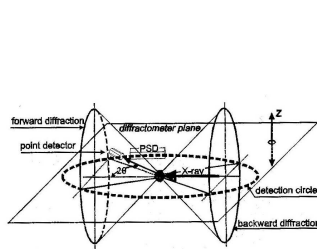
(a) Photo GADDS



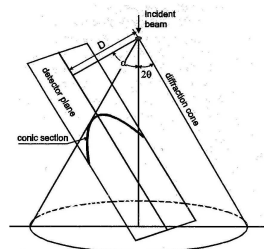
(b) Schema GADDS

Abbildung 4.5: GADDS mit X-ray Quelle, Optik, Goniometer mit Probenhalter, Laser-Kamera System und »Hi-STAR Area Detector«

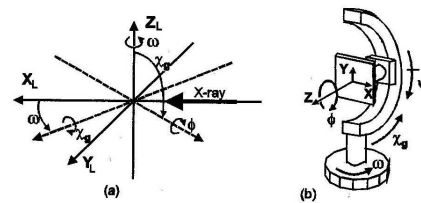
keine Diffraktionsringe. Liegt weiters die Ebenennormale des Detektors unter einem gewissen Winkel  $\alpha$  zur Primärstrahlrichtung werden die kreisförmigen Diffraktionsringe zu Schnittlinien von Kegelschnitten (Abb. 4.6(b)).



(a) Diffraktometerebene



(b) Diffraktionskegel



(c) Goniometerfreiheitsgrade

Abbildung 4.6: (a) Diffraktionsprofil einer Pulverprobe und die Diffraktometerebene, (b) Ein Diffraktionskegel und ein Teil eines Kegelschnittes durch die Detektorebene, (c) Drehungen und Translationen der Proben im Laborsystem, insbesondere Zusammenhang zwischen Drehachsen und  $(X_L, Y_L, Z_L)$  und Zusammenhang zwischen Drehachsen  $(\omega, \chi_g, \phi)$  und Translationsachsen  $(X, Y, Z)$

Als X-ray-Quelle wird die  $K_\alpha$ -Linie von Co mit einer Wellenlänge von  $1.789 \text{ \AA}$  verwendet. Die  $K_\beta$ -Linie wird großteils von einer Fe-Abschirmung absorbiert. Eine Intensitätssteigerung wird über eine »Multikapillare« durch Ausnutzung eines größeren Raumwinkels der Abstrahlung der Quelle erreicht. Sie besteht aus einem Bündel Glaszylinder, die durch Totalreflexion den Strahl an den Außenwänden durch Totalreflexion weitgehend verlustfrei reflektieren. Zur Fokussierung des Strahls wird ein »pinhole collimator« verwendet.

Um die Ausrichtung der Probe im Diffraktometer zu beschreiben, werden über das Goniometer die 3 Winkel  $\omega$ ,  $\chi_g$  und  $\phi$  eingestellt. In Abb. 4.6(c) wird der Zusammenhang zwischen den Drehachsen ( $\omega, \chi_g, \phi$ ) und dem Laborsystem ( $\mathbf{X}_L, \mathbf{Y}_L, \mathbf{Z}_L$ ) gezeigt.

Der HI-STAR Area Detector besitzt eine große Detektorfläche von 11.5 cm Durchmesser, die für Photonenenergien von 3–15 keV sensitiv ist und als echter Photonzähler mit einer Registriereffizienz von 80 % bezeichnet werden kann. Der Detektor besteht aus einer Röntgenproportionalkammer mit einem 2-dimensionalen präzisen »multiwire grid«, einem integrierten Vorverstärker, hochauflösender Hochgeschwindigkeitselektronik und einem Bildpuffer zur Datenspeicherung. Die Auflösung des Detektors beträgt wahlweise  $1024 \times 1024$  oder  $512 \times 512$  Pixel bei einer Pixelgröße von  $105 \mu\text{m}$  bzw.  $210 \mu\text{m}$ . Als Füllgas für die Proportionalkammer wird ein Xe/CH<sub>4</sub> Gasgemisch unter einem Druck von 4 atm verwendet.

### 4.3 Aufbau GINRS

Zur Anregung höherer Kernzustände mit Synchrotronstrahlung bedarf es spezieller Beamlines an Synchrotronquellen, wie den *Nuclear Resonance Beamlines* am ESRF, Grenoble. Hier wurden die Strahlungsquellen und die optischen Elemente auf einen intensiven, hoch monochromatischen, kollimierten und stabilen Strahl mit kleinem Querschnitt für Mössbauerenergien zwischen 6 und 30 keV optimiert [RC96]. Wir hatten die Gelegenheit an der Beamline ID22N die in Abs. 3.3 beschriebene Methode für diese Untersuchung anzuwenden.

Die Quelle dieser Beamline besteht aus einem konventionellen Undulatorsegment (Länge 1.65 m, Periode 42 mm, minimaler Abstand 16 mm) und einem evakuierten Undulatorsegment (Länge 2 m, Periode 23 mm, minimaler Abstand 6 mm), die in Abb. 4.7 ganz rechts zu sehen sind. Beide Undulatoren sind aufgrund der vielschichtigen Verwendung dieser Beamline nicht auf die von uns geforderte Energie von 14.4 keV optimiert, daher ist die erhaltene Intensität im Vergleich zur Standardbeamline für diese Experimente ID18 um mehr als eine Größenordnung geringer.

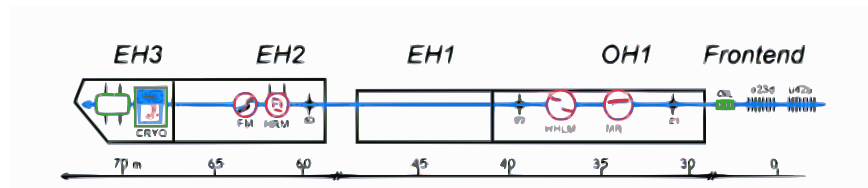
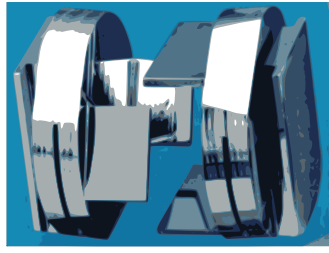
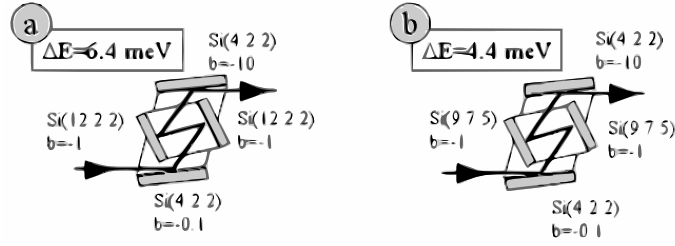


Abbildung 4.7: ID22N (v.r.n.l) mit konventionellem Undulatorsegment, evakuiertem Undulatorsegment, Compound Refractive Lense CRL im Frontend, Pre-Mirror MR, High Heat-Load Monochromator HLM im Optics Hutch 1, High Resolution Monochromator HRM im Experimental Hutch 2



(a) HRM Photo



(b) HRM Schema

Abbildung 4.8: High Resolution Monochromator HRM

Zur Fokussierung wurden darauffolgend *Compound Refractive Lenses* (CRL) aus Beryllium (hohe Brechung, niedrige Absorption) im *Frontend* installiert. Da der Brechungsindex von Röntgenstrahlung kleiner als eins ist, wird die konkave Linsenform durch das Material zwischen zylinderförmigen Löchern in einem Berylliumbarren erreicht. Diese Fokuslänge ergibt sich aus

$$F = \frac{R}{2Nd}, \quad (4.2)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Löcher mit Radius  $R$  und  $d$  die Dicke des übrigbleibenden Materials bezeichnet.

Im ersten *Optics Hutch* (OH1) befindet sich der *Pre-Mirror* (MR), und der *High Heat-Load Monochromator* (HHLM) (Abb. 4.9). Ohne die Reduzierung der Heat-Load durch den vorgeschalteten MR wäre kein stabiler Betrieb des HHLM möglich. Der *High Resolution Monochromator* (HRM) im sogenannten *Four-Bounce Nested Design* (Abb. 4.8) wurde wie weitere CRLs im zweiten *Experimental Hutch* (EH2) installiert. Der EH3 ist schließlich mit dem darin befindlichen motorisierten Probenstisch für die NRS-Experimente vorgesehen. Die Informationen und Abbildungen in diesem Kapitel wurden neben den erwähnten Quellen der Homepage des ESRF, insbesondere der Nuclear Resonance Gruppe zuständig für die Beamlines ID18 und ID22N, entnommen<sup>1</sup>.

## 4.4 Ofen für den Ausheizprozess

Der isotherme Ausheizprozess wird über einen Widerstandsofen realisiert. Dieser besteht aus einem Quarzrohr, dass in Eigenbau mit einem Kanthal-Draht als Spule umwickelt wird. Dieser Spezialstahl einer schwedischen Firma besitzt einen großen Widerstand und kann durch präventive Oberflächenoxidation bis Temperaturen von 1400 °C eingesetzt werden. Der Innendurchmesser des Ofens ist so gewählt, dass das zu evakuierende Quarzrohr eingeführt werden kann.

<sup>1</sup>[http://www.esrf.eu/exp\\_facilities/ID18/index.html](http://www.esrf.eu/exp_facilities/ID18/index.html)

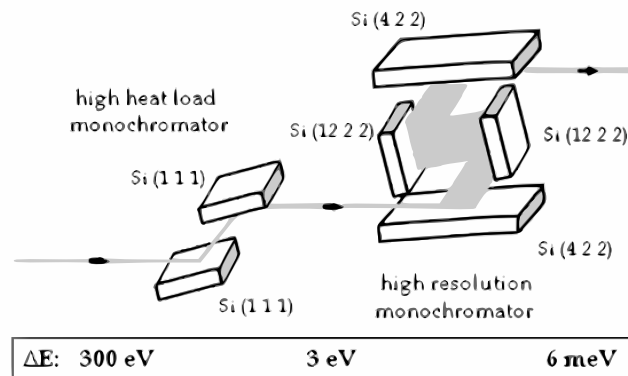


Abbildung 4.9: HHLM und HRM

Als Dämmmaterial wird ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Papier verwendet, das sich durch seine große Porösität als guter Isolator auszeichnet. Danach kommt eine Schicht Al-Folie, worauf wieder eine Schicht des Dämmmaterials folgt, und den Abschluß bildet eine weitere Schicht Aluminiumfolie. Dieser Aufbau gewährleistet eine gute Wärmeverteilung, verhindert weitgehend von außen beeinflusste Temperaturschwankungen und hält den Stromverbrauch in Grenzen.

In den oben erwähnten Ofen wird ein zweites evakuierbares langes Quarzrohr eingeschoben. In diesem befindet sich ein Probenschlitten, der es ermöglicht mittels Permanentmagneten die Proben unter Hochvakuum ( $<10^{-6}$  mbar) in den Heizbereich und nach abgelaufener Ausheizzeit wieder heraus zu ziehen.

## 4.5 Vakuumsystem

Die Evakuierung der Probenkammer erfolgt über ein 2-stufiges Pumpsystem. Der Enddruck bewegt sich dabei im Bereich um  $10^{-7}$  mbar. Der Pumpstand besteht aus einer Vorvakuumpumpe (Drehschieberpumpe) und einer Turbomolekularpumpe (TMP).

Beim Probenwechsel wird zuerst das Ventil zur Pumpanordnung geschlossen um dann den Pumpstand zu deaktivieren. Beim Öffnen der Schelle (Gummi-Dichtungen ausreichend) zum Probenbereich ist darauf zu achten, dass der Unterdruck durch einen geringen Spalt langsam abgebaut wird, da sonst die Probe aus dem Probenschiff gedrückt werden kann. Weiters werden zum Probenwechsel Handschuhe verwendet, um nicht Wasser oder Hautfette in den Vakuumraum zu bringen. Bei anschließend wieder geschlossener Verbindungsschelle wird das Ventil zum Pumpsystem erst dann wieder geöffnet, wenn die Turbomolekularpumpe vollständig zu Stillstand gekommen ist. Die Turbinenschaufeln würden dem Umgebungsdruck bei diesen hohen Drehgeschwindigkeiten nicht standhalten. Aus dem gleichen Grund wird diese auch erst nach einer

---

gewissen Anlaufzeit der Drehschieberpumpe automatisch gestartet.



## 5 Messchronologie

### 5.1 Alte Probenserie

Wie weiter oben schon erwähnt stellt CEMS die Hauptmethode zur Betrachtung der Phasenumwandlung zwischen den 2 bzw. 3 (nicht eindeutig definierte 3. Zwischenphase) Phasen bei verschiedenen Ausheiztemperaturen dar. Für das Zeitverhalten erwarten wir also Johnson-Mehl-Avrami Verhalten um den Avrami-Exponent  $n$  aus

$$f_c(t) = 1 - \exp(-(Kt)^n) \quad , \quad f_\epsilon(t) = \exp(-(Kt)^n) \quad , \quad (5.1)$$

und dadurch eine Aktivierungsenergie  $E_a$  aus

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad , \quad (5.2)$$

zu bestimmen, was sich im nachhinein nicht als leichtes Unterfangen herausstellte.

#### 5.1.1 Probe F1

Aus Tabelle 1.3 kann entnommen werden, dass die Probe F1 vor der Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit 50 h bei 250 °C ausgelagert wurde. Da ein geringer Teil  $\epsilon$ -Phase vorhanden war, wurde die Auslagerung bei dieser Temperatur für weitere  $\sim 245$  h fortgesetzt. Es wurden keine durch CEMS messbaren Veränderungen beobachtet, wodurch wir gezwungen waren die Temperatur deutlich zu erhöhen. Da die nächsthöheren Temperaturen bereits an anderen Proben getestet wurden, haben wir uns auf 350 °C in 30 min-Schritten entschieden. Da die Auswertungen keine bis minimale Umwandlung ergeben haben, wurden die Zeitschritte in Folge auf 1 h erhöht. Die Ausheizgeschichte kann in Abb. 5.1 verfolgt werden. Auffällig ist hier ein Sprung in die Gegenrichtung der Transformation nach dem ersten längeren Zeitschritt (dargestellt im Vergleich der CEMS-Spektren in Abb. 5.2). Dieser Sprung kann aber auch in der zu Beginn nicht ausgeschlossenen Fehlerquelle der Position der Probe im Probenhalter des CEMS zurückzuführen sein. Dieses Phänomen wird später noch genauer behandelt und lässt gleichzeitig auf eine Domänenbildung im Wachstumsprozess schließen.

#### 5.1.2 Probe F5

Die Probe F5 weist eine ähnliche Vorgeschichte auf. Auch hier wurde zuerst mit 225 °C eine niedrige Auslagerungstemperatur gewählt, die aus dem selben Grund wie oben

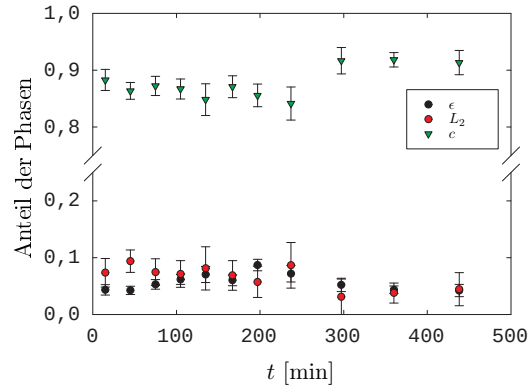


Abbildung 5.1: Probe F1 nach Vorgeschichte von  $250^{\circ}\text{C}$  für  $50 + 245\text{ h}$ . Zu sehen sind die Ausheizschritte bei  $350^{\circ}\text{C}$  in zunächst 30 min-Schritten und zuletzt 1 h-Schritten.

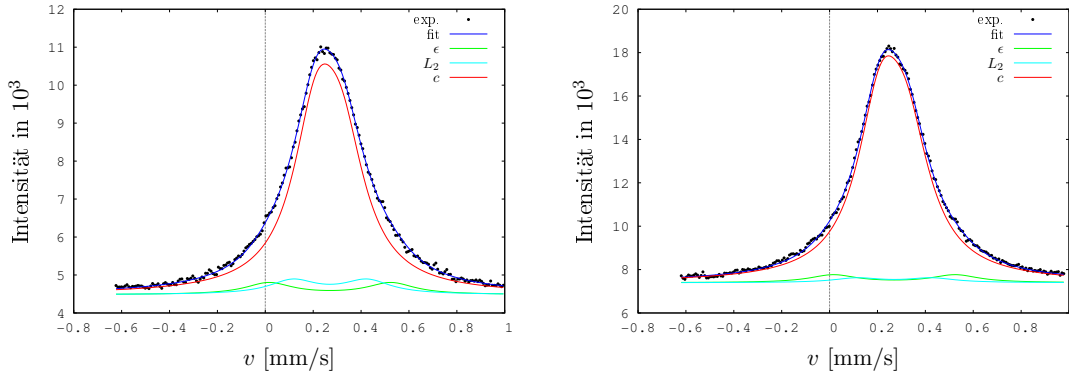


Abbildung 5.2: Illustration der CEMS-Spektren der Probe F1 direkt vor und nach dem Sprund in der Zeitentwicklung der Proben siehe oben

um  $100^{\circ}\text{C}$  auf  $325^{\circ}$  hinaufgesetzt wurde. Dieser Schritt wurde jedoch sofort nach Erhalt der Proben gesetzt, da die Phasenumwandlung schon bei der um  $25^{\circ}\text{C}$  höheren Temperatur kaum beobachtbar war. Nach anfänglichen 15 min-Schritten sind wir dann auf 30 bzw. 40 min Schritte umgestiegen (Abb. 5.3). Wie oben sehen wir einen abrupten Rückgang der stabilen Volumsphase  $\epsilon\text{-FeSi}$ , verdeutlicht in Abb. 5.4. Nach zwei weiteren Auslagerungsschritten wurde diese Probe aufgegeben.

Erklärungsversuche dieses Phänomens der Stabilität dieser Proben mit  $c\text{-FeSi}$  beziehen sich auf die Vorgeschichte der Proben. Durch die extrem langen Auslagerungszeiten bei zuerst niedrigen Temperaturen könnten die zur Keimbildung der martensitischen Umwandlung notwendigen Defektstellen so stark verringert worden sein, dass entweder höhere Temperaturen oder extrem lange Auslagerungszeiten für die Transformation

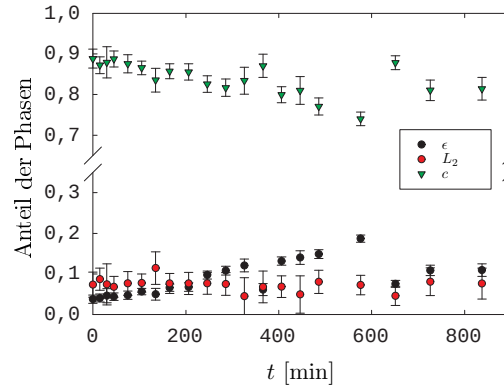


Abbildung 5.3: Probe F5 nach Vorgeschichte von 225 °C für 70 h. Zu sehen sind die Ausheizschritte bei 325 °C mit einer Gesamtauslagerungszeit von  $\sim 14$  h

notwendig wären. Auch hier gilt, dass die, im Rahmen der Probe F4 erklärte und schon bei Probe F1 erwähnte, Fehlerquelle nicht auszuschließen ist.

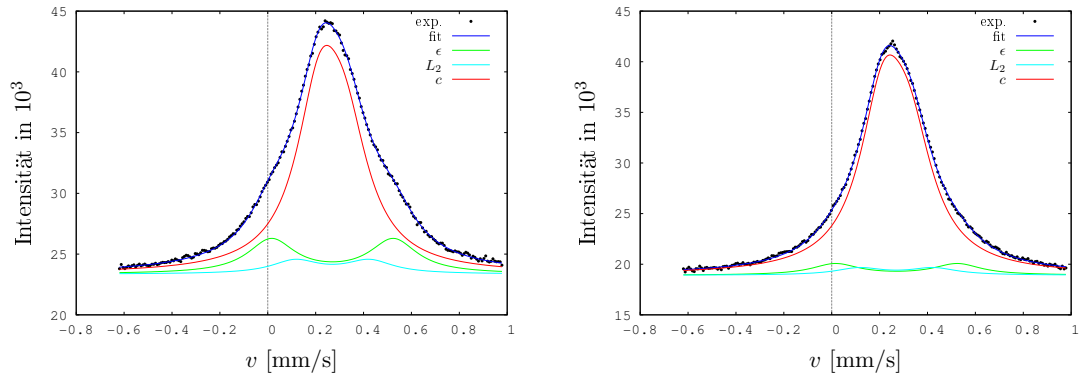


Abbildung 5.4: Illustration der CEMS-Spektren der Probe F5 direkt vor und nach dem Sprung in der Zeitentwicklung der Proben siehe oben

### 5.1.3 Probe F4

Die Probe F4 bei 270 °C zeigt in Abb. 5.5 ein ähnliches Verhalten. Die Ausheizzeiten sind mit im Mittel 4 Stunden um mehr als 2 Größenordnungen länger als die 10 min der Probe F3 und dennoch schreitet die Umwandlung deutlich langsamer voran. Darüberhinaus erkennt man in diesem kontinuierlichen Anstieg zwei Datenpunkte die nicht in das Gesamtbild passen. Diese lassen sich durch die unterschiedliche Montage der Probe im Probenhalter (Drehung um  $\pi$ ) und dem damit verbundenen verschobenen

Strahlfenster erklären.

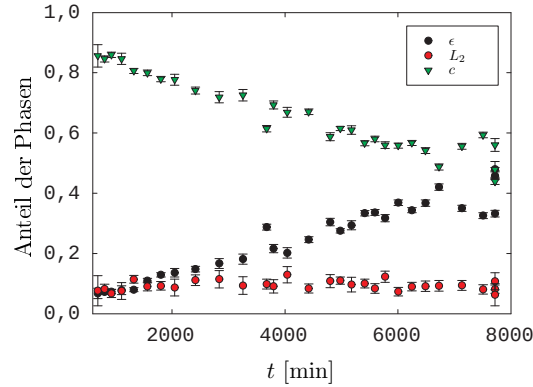


Abbildung 5.5: Probe F4 nach Vorgeschichte von 270 °C für 11.5 h. Die Auslagerung wurde bei der gleichen Temperatur, also 270 °C, bis zu einer Gesamtzeit von 128.5 h fortgesetzt.

Diese Fehlerquelle wurde durch wiederholte Messung des selben Auslagerungszustandes mit gedrehter Probe im Probenhalter bzw. gedrehtem Probenhalter im letzten Datenpunkt entdeckt (Abb. 5.6). Wir sind danach von einer starken Domänenbildung der  $\epsilon$ -Phase ausgegangen, und kamen nach Abschätzung der Änderung des relativen Anteils der Phase bei maximal verschobener Probe darauf, dass der Ursprung dieser Domänen verstärkt im Randbereich der Probe liegen muss. Die Untersuchung dieser Probe wurde damit gestoppt.

Als Konsequenz fertigten wir für jede Probe der neuen Serie jeweils einen eigenen Probenhalter an. Diese Proben wurden im Gegensatz zur alten Serie selbst für die Auslagerung im Ofen nicht aus diesem Aluminiumhalter herausgenommen. Zu Beachten ist hier, dass dies nur für beschränkt hohe Temperaturen möglich ist, da der Schmelzpunkt von Al bei 660 °C liegt und Verunreinigungen der Oberflächen der Dünnschichtproben vermieden werden müssen.

#### 5.1.4 Probe F3

Wie aus der Tabelle 1.3 hervorgeht, haben wir für die Probe F3 300 °C statt den zu niedrig angesetzten 200 °C (182 h) gewählt. Die aufeinanderfolgenden Spektren und damit die in Abb. 5.7 zeigen das erwartete exponentielle Verhalten, obwohl die Rolle der  $L2$ -Phase noch nicht eindeutig geklärt ist. Hier soll noch erwähnt werden, dass das Argument der Fehlerausheilung durch lange Auslagerungszeiten eventuell durch die zu Beginn niedrigste Temperatur nicht zu tragen kommt.

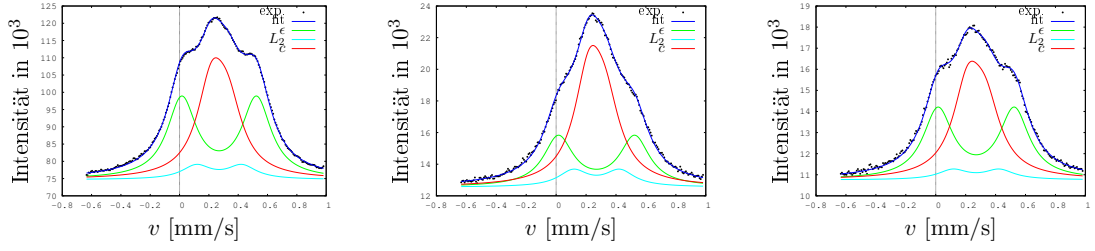


Abbildung 5.6: Illustration der CEMS-Spektren der Probe F4 beim selben Auslagerungspunkt, Probe gemessen, Probe in Probenhalter um  $\pi$  gedreht, anschließend gemessen, Drehung rückgängig gemacht, nächste Messung. Keine Fortsetzung der Messung aufgrund zu großer Fehlerquelle durch Domänenbildung.

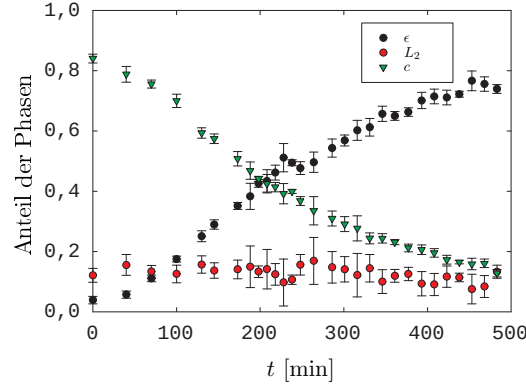


Abbildung 5.7: Probe F3 nach Auslagerung bei 300 °C für insgesamt 483 min. Diese Probe zeigt als einzige dieser Serie das theoretische Avrami-Verhalten.

### 5.1.5 Parameter und Aktivierungsenergie

Gefittet wurde dieser Verlauf durch  $\chi^2$ -Minimierung mittels eines Levenberg-Marquardt Algorithmus, der im allgemeinen von der Form

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} - \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J})) \Delta \alpha = \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\alpha)) \quad (5.3)$$

ist, wobei  $J_{ij} = \partial f(x_i, \alpha) / \partial \alpha_j |_{\alpha=\alpha_0}$  die Ableitung der Fitfunktion am Datenpunkt  $i$  nach dem  $j$ -ten Parameter  $\alpha_j$  an der Stelle der vorhergehenden Parameter  $\alpha_0$ ,  $W_{ii} = 1/\sigma_i^2$  eine Diagonalmatrix mit den Gewichtungsfaktoren,  $\lambda$  der Levenberg-Marquardt Parameter,  $\Delta \alpha$  die iterative Verbesserung der zu Beginn geschätzten Parameter  $\alpha_0$  und  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \sigma)$  die Datenpunkte der Messungen sind. Dieser Algorithmus gilt als Standardverfahren für  $\chi^2$ -Minimierungen nicht-linearer Funktionen, siehe Gl. (5.1).

Aus Abb. 5.7 ist ersichtlich, dass die  $\epsilon$ - und die  $L_2$ -Phase eine gegenläufigen Knick in ihrem Verlauf aufweisen. Interessant dabei ist, dass vor diesem Knick eine längere

Untersuchungspause von ca. 3 Wochen liegt. Man kann also annehmen, dass sich durch Lagerung bei Raumtemperatur ein gewisser Teil der  $L_2$ -Phase auf Kosten der  $\epsilon$ -Phase rückbildet. Um die Ergebnisse für die Phasenumwandlung nicht zu verfälschen, haben wir uns entschieden die ausstehenden Parameter nur über die Phase  $c$ -FeSi und einen konstanten Anteil  $L_2$ -Phase  $f_{L_2}$

$$f_c(t) = f_{L_2} + \exp(-(Kt)^n) \quad (5.4)$$

zu bestimmen (siehe Abb. 5.8). Für den Avrami-Exponent ergab die Levenberg-Marquardt-Methode  $n = 1.075 \pm 0.029$ , während der dazu mit  $-0.412$  korrelierte Wert für den Term der Aktivierungsenergie  $K = (2.85 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ergab. Der Anteil der  $L_2$ -Phase bleibt mit  $f_{L_2} = -0.121 \pm 0.015$ , wie in Abb. 5.7 ersichtlich, nahezu konstant und zeigt kein physikalisch erklärtes Zeitverhalten. Dazu ist zu bemerken, dass die Anteile der  $c$ - und  $\epsilon$ -Phase nicht gleichzeitig gefittet werden dürfen, da sie über die Normierung auf 1 direkt zusammenhängen.

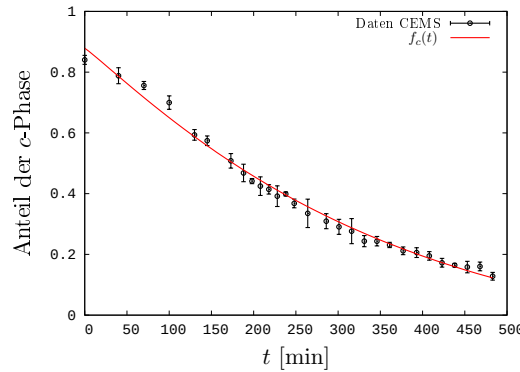


Abbildung 5.8: Die  $c$ -Phase der Probe F3 nach Auslagerung bei  $300^\circ\text{C}$  für insgesamt 483 min. Die daraus gewonnen Parameter für Gl. (5.4) sind  $n = 1.075 \pm 0.029$ ,  $K = (2.85 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  und  $f_{L_2} = -0.121 \pm 0.015$ .

Da auch die Probe F4 zumindest zu Beginn dieses Verhalten zeigt, wurde auch hier versucht Parameter zu gewinnen. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist über die aus dem Quotienten der beiden Parameter  $K_1/K_2$  errechnete Gleichung

$$E_a = \frac{k_B T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left( \frac{K_1}{K_2} \right) \quad (5.5)$$

zumindest ein zweiter Parameter  $K_2$  bei einer verschiedenen Temperatur  $T_2$  notwendig. Die Fit-Routine hat die Werte  $K = (7.18 \pm 0.33) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  und  $f_{L_2} = -0.109 \pm 0.010$  ergeben (siehe Abb. 5.9).

Aus Gl. (5.5) erhalten wir für die Temperaturen  $T_1 = (300 \pm 2)^\circ\text{C}$  und  $T_2 = (270 \pm 2)^\circ\text{C}$  die Aktivierungsenergie  $E_a = (3.29 \pm 0.32) \text{ eV}$ , wobei sich der Fehler

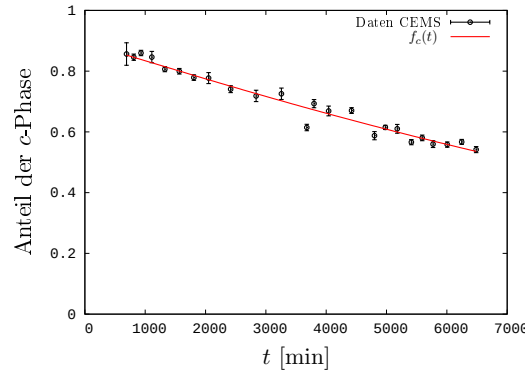


Abbildung 5.9: Die  $c$ -Phase der Probe F4 nach Auslagerung bei  $270^\circ\text{C}$  für insgesamt 6486 min. Die daraus gewonnen Parameter für Gl. (5.4) sind  $K = (7.18 \pm 0.33) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  und  $f_{L_2} = -0.109 \pm 0.010$ .

rein auf die Fehler der Parameter der Fits und der Temperaturen bezieht, und keine Fehlerquellen der Methode an sich, wie z.B. Strahlposition auf Probe bei Domänenbildung berücksichtigt. Dieser Wert ist jedoch mit Vorsicht zu genießen, da lediglich 2 Temperaturen herangezogen wurden und selbst diese nur mit einiger Gutmütigkeit des Betrachters als verwendbar gelten. An dieser Stelle sind auf jeden Fall mehr Daten notwendig und die Fragen zu klären, warum die Umwandlung nur bei 2 Phasen stattgefunden hat.

## 5.2 Rücktransformierte Probe

Aus Konsistenzgründen wurde der Anfangszustand jeder Probe der alten Serie über CEMS vor dieser Untersuchung kontrolliert. Dabei wurde in der zuvor halb umgewandelten Probe F21 ein leichter Rückgang der  $\epsilon$ -Phase nach der Lagerung bei Raumtemperatur über den Zeitraum eines halben Jahres beobachtet. Dies gab den Ansporn diese Rücktransformation durch niedrige Ausheiztemperaturen zu beschleunigen und dadurch die Eigenschaften des Materials über die Temperatur zu steuern. Es zeigte sich eine starke Schwankung der Phasenzusammensetzung der Schicht über die Zeit (siehe Abb. 5.10). Da die Thermodynamik makroskopische Schwankungen in dieser Größenordnung eigentlich verbietet, wurden diese als Fehler in der Messanordnung interpretiert. Wie oben erwähnt, könnten auch hier veränderliche Positionen der Probe im Strahl dazu führen, dass bei makroskopischen Domänen die Phasenanteile in diesem Bereich schwanken. Auch hier wären weitere Untersuchungen ähnlicher Proben durchaus sinnvoll.

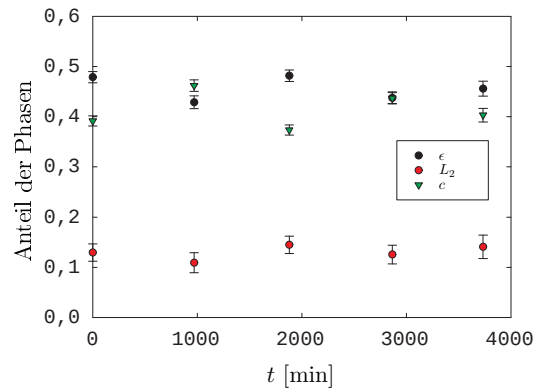


Abbildung 5.10: Verhalten der Probe F21 beim Versuch die Phasenumwandlung durch niedrige Ausheiztemperaturen umzukehren. Untersuchung der Domänenstruktur der Probe wäre notwendig, um die Fehlerquelle der Strahlposition auszuschließen.

### 5.3 Neue Probenserie

Da die erste Probenserie bis auf die Probe F3 nicht die erwartete Phasenumwandlung gezeigt hat, wurde eine neue Serie aus Belgien angefordert. Hier sollte die Auslagerung bei niedrigen Temperaturen und die damit verbundene Reduzierung der Defektdichte vermieden werden. Dadurch, so wurde angenommen, sollte die Phasenumwandlung bei höheren Temperaturen realisierbar sein. Wie schon am Anfang dieser Arbeit erwähnt, wurde beim Aufdampfprozess diesmal nicht zwischen Fe und  $^{57}\text{Fe}$  mittels Shutter hin- und hergeschaltet, also kein Multilayeraufbau, die Gesamtdicke von 700 Å wurde jedoch eingehalten.

Nach einer Reihe erfolgloser Ausheizschritte, konzentrierten wir uns auf eine Probe (F6). Durch sukzessive Erhöhung der Temperatur bei konstant gehaltener Auslagerungsdauer (15 min) wollten wir den Bereich der Umwandlungstemperatur grob einschränken. Zu unserem Erstaunen blieben die Spektren bis 600 °C unverändert, und somit die  $c$ -Phase bis zu diesem Punkt stabil. Es musste also ein fundamentaler Unterschied zur ersten Probenserie bestehen, der sich nach Vergleich der Herstellungsdaten auf den Wechsel zwischen den Fe-Isotopen während des Aufwachsens beschränkt. Es wird vermutet, dass die Defektdichte durch diesen kontinuierlicheren Prozess wesentlich geringer ausfiel, und daraus abgeleitet die möglichen Keimzentren stark vermindert wurden. Diese Beobachtung würde daher eine viel umfangreichere Untersuchung der Defektkonzentration in den verschiedenen Proben erfordern, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr einbezogen werden kann. Auf der anderen Seite ist daraus ersichtlich, dass die Frage nach der Stabilität in diesem Kontext in weiteren Arbeiten geklärt werden muss.



## 5.4 XRD

Eigentlich sollte diese Methodik zur Kontrolle der CEMS-Werte des Phasenverlaufs dienen. Darüberhinaus waren Untersuchungen der Mosaizität geplant. Aufgrund Überlagerungen der Bragg-Reflexe mit einer von den geometrischen Eigenschaften der Totalreflexion ähnelnden Intensitätsverteilung, die bei fixem  $2\theta$ -Winkel und einem  $\omega$ -Scan von  $2^\circ$  in der  $\theta$ -Richtung auf dem Detektor wandert, konnten nicht die Hauptebenen, die parallel zur Oberfläche liegen sollten, verwendet werden. Stattdessen wurden die Ebenen mit den Millerindizes (311) für  $\epsilon$ -FeSi bzw. (211) für  $c$ -FeSi bei den Winkel von  $82.71^\circ$  bzw.  $104.60^\circ$ , aus Tab. 3.1 bzw. Tab. 3.2 ersichtlich, ausgewählt. Die (211)-Ebene ist um den Winkel

$$\phi = 90^\circ - \arctan(\sqrt{2}) = 35.26^\circ \quad (5.6)$$

zur Probenoberfläche geneigt. Daher muss mit dem Winkel  $\theta = 52.30^\circ$  die Probenoberfläche den Winkel  $\omega = \theta - \phi = 17.04^\circ$  zum einfallenden Röntgenstrahl einnehmen. Analog berechnet sich die Neigung der (311)-Ebene zu

$$\phi = 90^\circ - \arctan\left(\frac{3\sqrt{2}}{2}\right) = 25.24^\circ, \quad (5.7)$$

wonach sich mit  $\theta = 41.36^\circ$  der Winkel  $\omega = \theta - \phi = 16.11^\circ$  ergibt. Um die Mosaizität zu bestimmen sollte also  $\omega$  um diesen Bereich variiert werden. Dazu wurde schrittweise ein bestimmter  $\omega$ -Winkel eingestellt und eine 2-dimensionale Bild über den Detektor aufgenommen. Um die Ebene auch wirklich zu erwischen, musste die Proben um ihre Oberflächennormale gedreht werden. Die Auswertung erfolgte über die »rocking curve«-Darstellung. Dafür wurde aus jedem Frame über den Zentralbereich ( $\theta \pm 1^\circ$ ,  $\chi \pm 1^\circ$ ) integriert und so der  $\omega$ -Verlauf verfolgt. Diese wurden schließlich über eine oder zwei Normalverteilungen (Abb. 5.11–5.13)

$$I(\omega) = I_{\text{BG}} + I_0 \exp\left(-\frac{(\omega - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.8)$$

gefitet und die dementsprechenden Ergebnisse in Tabelle 5.1 aufgelistet. Für die (311)-Reflexe wurden die Werte einfach abgelesen, da zum einen mit einer doppelten Gaußverteilung gefittet wurde und zum anderen die Statistik dieser Peaks schlecht ist.

Um diese Verteilungen auszuwerten muss noch die Linienbreite der Anlage berücksichtigt werden. Dazu wird ein Spektrum von einer  $\text{LaB}_6$ -Referenzprobe verwendet, die abgelesen für beide Winkel ungefähr  $\sigma_{\text{ref}} = 0.2^\circ$  entspricht. Die letztendlich gemessene Linienbreite ist das Ergebniss aus 2 gefalteten Normalverteilungen. Wie wir wissen ist die Fouriertransformation einer Normalverteilung wieder eine Normalverteilung mit

Tabelle 5.1:  $\omega$ -Verteilung der Reflexe 211 ( $c$ -FeSi) und 311 ( $\epsilon$ -FeSi). Die Breite der Verteilung gibt Aufschluss über die Winkelverteilung der einzelnen Kristallite, also die Mosaizität.

| Probe | Reflex | $I_0$             | $\mu$ [°]        | $\sigma$ [°]      | $I_{BG}$         |
|-------|--------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| F1    | 211    | $1174.0 \pm 14.8$ | $16.93 \pm 0.01$ | $0.552 \pm 0.008$ | $246.4 \pm 7.3$  |
| F3    | 311    | –                 | 14.4             | 0.300             | 250              |
| F4    | 211    | $722.0 \pm 28.9$  | $17.19 \pm 0.02$ | $0.422 \pm 0.018$ | $282.5 \pm 10.3$ |
| F4    | 311    | –                 | 14.4             | 0.300             | 230              |
| F6    | 211    | $876.1 \pm 66.3$  | $16.38 \pm 0.04$ | $0.623 \pm 0.071$ | $154.7 \pm 58.2$ |
| Fa    | 211    | $595.4 \pm 16.1$  | $16.85 \pm 0.01$ | $0.577 \pm 0.019$ | $166.4 \pm 9.8$  |

der reziproken Linienbreite

$$\mathcal{F}f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-ikx) = \exp\left(-\frac{k^2\sigma^2}{2}\right). \quad (5.9)$$

Weiters verwenden wir die Definition einer Faltung und die Relation, dass die Fouriertransformation einer Faltung der Multiplikation der einzelnen Fouriertransformierten entspricht, also

$$(f * g)(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau)g(x - \tau), \quad \mathcal{F}(f * g) = (\mathcal{F}f)(\mathcal{F}g). \quad (5.10)$$

Setzen wir also hier 2 Normalverteilungen ein und wenden jeweils die Fouriertransformation  $\mathcal{F}$  an, so folgt nach der Rücktransformation wieder eine Normalverteilung

$$\mathcal{F}^{-1}\mathcal{F}(I_1 * I_2) = \mathcal{F}^{-1}\left(\exp\left(-\frac{\sigma_1^2 k^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\sigma_2^2 k^2}{2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{x^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right) \quad (5.11)$$

mit der Standardabweichung  $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ . Für die (311)-Doppelpeaks der stabilen Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi heißt dies, dass eine sehr geringe Mosaizität von  $\pm 0.2^\circ$  gegeben ist. Dies ist wahrscheinlich auf die gut definierte Oberfläche und den Start des Wachstums an dieser Stelle zurückzuführen. Die Mosaizität der  $c$ -Phase scheint relativ gleichmäßig bei  $\pm 0.4$ – $0.6^\circ$  zu liegen. Zumindest ist kein unmittelbarer Zusammenhang zur Proben-geschichte zu erkennen.

Neben diesen Mosaizitätsverläufen konnte noch die  $2\theta$ -Verteilung der Peaks über ein  $\chi$ -Integral aus den 2-dimensionalen Frames gewonnen werden. Abermals wurden eine Normalverteilung

$$I(2\theta) = I_{BG} + I_0 \exp\left(-\frac{(2\theta - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.12)$$

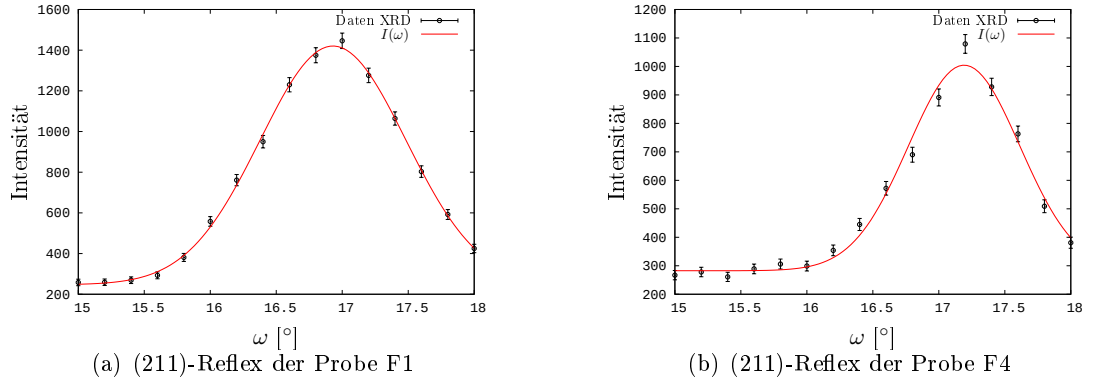


Abbildung 5.11:  $\omega$ -Verteilung der (211)-Reflexe der Phase  $c$ -FeSi. Die relative Breite Verteilung im Vergleich zur instrumentalen Breite weist auf eine Mosaizität der Kristalle hin.

über die Daten gelegt (Abb. 5.14–5.16) und die Werte in Tabelle 5.2 niedergeschrieben. Im Vergleich der Proben F1 und F4 fällt auf, dass der Reflex von  $c$ -FeSi wie bei Probe F1 deutlich schärfer nach längere Auslagerung bei niedrigen Temperaturen, und anschließender Auslagerung bei deutlich höheren Temperaturen ist. Hingegen durch die Auslagerung bei der moderaten Temperatur von  $270^\circ$  findet eine Umwandlung statt und die Reflexe sind verbreitert. Das deutet zum einen auf eine größere Unordnung und Mosaizität, und zum anderen auf eine nicht gleichmäßige Spannungsverteilung durch den epitaxialen Stress des Substrats hin und sollte dadurch die Phasenumwandlung begünstigen (Abb. 5.14).

Tabelle 5.2:  $2\theta$ -Verteilung der Reflexe 211 ( $c$ -FeSi) und 311 ( $\epsilon$ -FeSi). Die Breite der Verteilung gibt Aufschluss über die Größe der Kristallite.

| Probe | Reflex | $I_0$          | $\mu [^\circ]$      | $\sigma [^\circ]$ | $I_{BG}$        |
|-------|--------|----------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| F1    | 211    | $21.7 \pm 0.9$ | $103.039 \pm 0.020$ | $0.542 \pm 0.019$ | $3.34 \pm 0.18$ |
| F3    | 311    | $61.7 \pm 3.2$ | $78.233 \pm 0.008$  | $0.173 \pm 0.007$ | $3.44 \pm 0.17$ |
| F4    | 211    | $13.5 \pm 0.6$ | $103.332 \pm 0.029$ | $0.731 \pm 0.032$ | $2.67 \pm 0.19$ |
|       | 311    | $49.8 \pm 2.1$ | $78.196 \pm 0.007$  | $0.192 \pm 0.006$ | $2.98 \pm 0.13$ |
| F6    | 211    | $35.1 \pm 1.8$ | $102.230 \pm 0.013$ | $0.308 \pm 0.012$ | $2.83 \pm 0.16$ |
| Fa    | 211    | $10.4 \pm 0.6$ | $102.743 \pm 0.038$ | $0.735 \pm 0.043$ | $1.68 \pm 0.19$ |

Die (311)-Reflexe der  $\epsilon$ -Phase sind allgemein sehr schmal (Abb. 5.15). Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Phasenumwandlung fern von den durch das Substrat induzierten Spannungen startet. Weiters ist diese stabile Volumsphase gut geordnet und hat eine kleinere Mosaizität, was konsistent mit den Ergebnissen der »rocking curve« ist.

Auch in den neuen Proben F6 und Fa zeigt sich das selbe Bild wie in den Proben

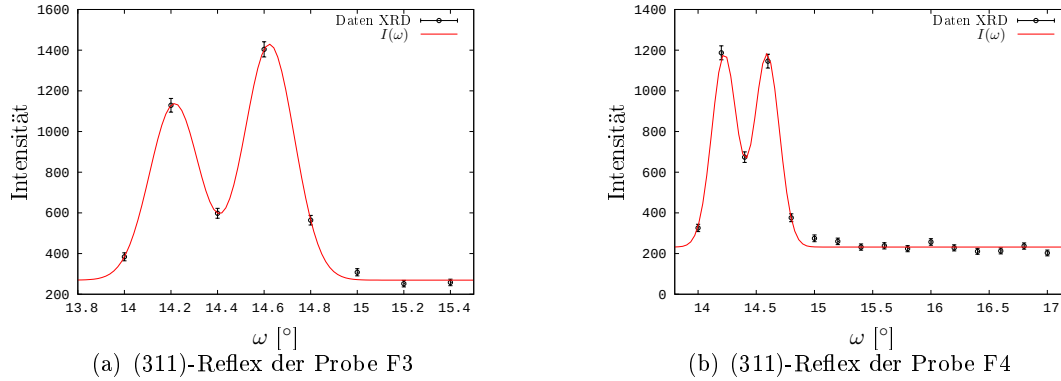


Abbildung 5.12: Die  $\omega$ -Verteilungen der (311)-Doppelpeaks der stabilen Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi weisen geringe Mosaizität von  $\pm 0.2^\circ$  auf

F1 und F4 (Abb. 5.16). Eine lange Temperaturbehandlung der Probe F6 ergibt eine schmale  $2\theta$ -Verteilung im Vergleich zur »as prepared« Probe Fa. Offensichtlich sind die Umwandlungstemperaturen und damit die Ausheiltemperaturen bei dem kontinuierlichen System (nur  $^{57}\text{Fe}$ ), statt dem Schichtensystem der alten Probenreihe, aber deutlich höher.

## 5.5 GINRS

Wie im Theoriabschnitt dieses Verfahrens erwähnt, sollte eine tiefsensitive Methode Aufschluss über den Start des Phasenwachstums der Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi geben. Spekuliert wird, dass das Wachstum an der Oberfläche starten muss, da die Begünstigung der epitaxialen Phase  $c$ -FeSi durch erzwungene Spannungen des Substrats an der Grenzfläche zum MgO am größten ist.

Die Simulation in Abb. 3.5 zeigt, dass unterhalb des kritischen Winkels  $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$  die Eindringtiefe nahezu konstant auf einem niedrigen Niveau bleibt, darüber hingegen kann diese mit dem Einfallswinkel zu einem gewissen Grad eingestellt werden.<sup>1</sup>

Das Experiment dazu fand am ESRF in Grenoble, Frankreich statt. Der einfallende Strahl wurde nacheinander auf 4 verschiedene Werte des Einfallswinkel  $0.15, 0.19, 0.23$  und  $0.405^\circ$  eingestellt. Der erste Winkel repräsentiert also einen Wert unter, der zweite einen auf und der dritte einen über dem kritischen Winkel. Als letzte Position wurde das Maximum 2. Ordnung der verzögerten Photonen ausgewählt.

Die Probe F1 in Abb. 5.17 besteht hauptsächlich aus  $c$ -Phase (0.94 im Vergleich zu 0.05  $\epsilon$ -Phase). Das beste Ergebnis für den Winkel  $0.15^\circ$  brachte ein Fit mit einer

<sup>1</sup>Fit der Spektren durch E. Partyka, Dynamics of Condensed Systems, Fakultät Physik, Universität Wien

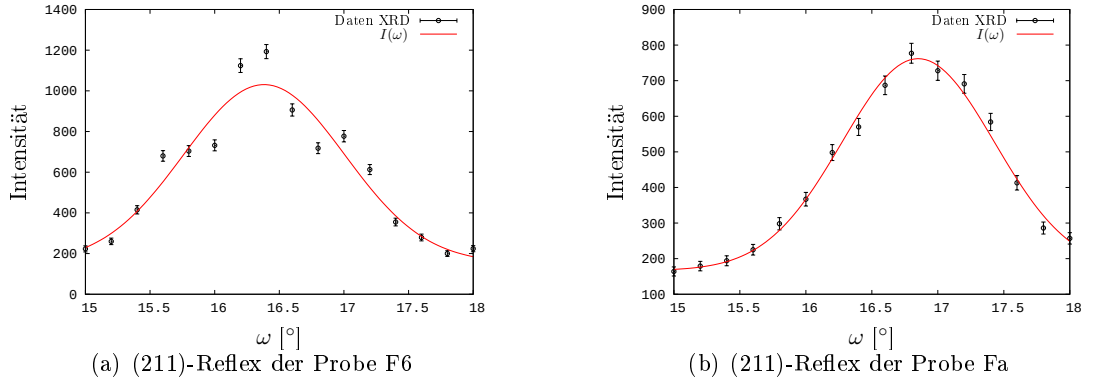


Abbildung 5.13:  $\omega$ -Verteilung der (211)-Reflexe der Phase  $\epsilon$ -FeSi. Die relative Breite Verteilung im Vergleich zur instrumentalen Breite weist auf eine Mosaizität der Kristalle hin.

Quadrupolaufspaltung von 0.51 mm/s, was auf die  $\epsilon$ -Phase hindeutet. Offensichtlich ist der Anteil von 5 % ausreichend, um an der Oberfläche nur diese Phase zu sehen. Am Punkt des kritischen Winkels wurde der beste Fit wiederum mit  $\epsilon$ -Phase und der dazugehörigen Quadrupolaufspaltung erreicht. Hingegen bei einem Winkel von  $0.23^\circ$  ist  $\chi^2$  minimal für ein Quadrupolsplitting von 0.11 mm/s, also die epitaxial stabilisierte  $c$ -Phase. Bedauerlicherweise war das Zeitspektrum des letzten Winkels mit diesen Werten nicht zu reproduzieren.

Die nächste Probe F21 (Abb. 5.18) wurde gewählt, da hier die beiden Phasen in einem beinahe ausgeglichenen Verhältnis (0.48  $\epsilon$ -Phase, 0.46  $c$ -Phase) vorhanden sind. Die ersten zwei Winkel können am besten mit  $\epsilon$ -Phase, also einer breiten Quadrupolaufspaltung angepasst werden. Bei dieser Probe war nun das dritte Spektrum nicht zu fitten. Man könnte daher spekulieren, dass der Einfluss der  $c$ -Phase hier erst bei größeren Tiefen startet. Die Auswertung des letzten Spektrums resultiert schließlich in der  $c$ -Phase.

Die große Quadrupolaufspaltung der Spektren der letzten Probe F22 (siehe Abb. 5.19), die hauptsächlich aus  $\epsilon$ -Phase besteht (96 %), weist bei allen Winkeln konsistent mit der Probenzusammensetzung auf die  $\epsilon$ -Phase hin. Auch hier kann jedoch ein Spektrum ( $0.19^\circ$ ) nicht zufriedenstellend analysiert werden.

Als konsistentes Ergebnis dieser Untersuchung kann festgestellt werden, dass die  $c$ -Phase dann vermehrt auftritt, wenn der Eintrittswinkel und damit die Eindringtiefe erhöht wird. Das würde also den Schluss zulassen, dass sich damit die  $\epsilon$ -Phase wie erwartet vermehrt in der Nähe oder direkt an der Oberfläche der Schicht zu bilden beginnt. Je höher der Anteil der  $\epsilon$ -Phase darüberhinaus ist, desto später trifft man auf Fits mit der niedriger Quadrupolaufspaltung der epitaxialen B2-Phase.

Problematisch sind allerdings die zu den Fits gehörenden Winkel und damit errech-

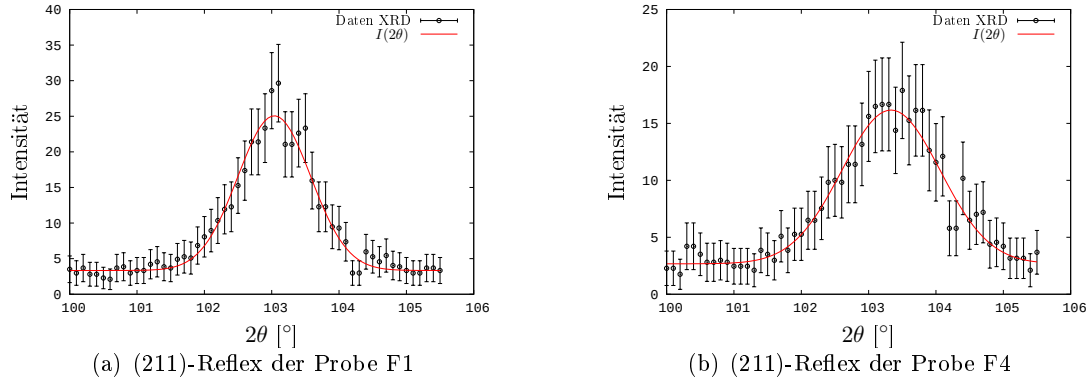


Abbildung 5.14: Reflexe 211 der  $c$ -FeSi haltigen Proben F1 und F4. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Die schmalere Verteilung der Probe F1 deutet auf größer Kristallite hin, was die Phasenumwandlung in dieser Probe erschweren kann.

neten Eindringtiefen, da trotz beachtlicher Tiefe z.B. beim Winkel der Totalreflexion die Quadrupolaufspaltung beinahe der reinen  $\epsilon$ -Phase entspricht. Zudem wurde nicht versucht gleichzeitig mit verschiedenen Quadrupolaufspaltungen zu fitten, es wurde lediglich eine Verteilung dieser zugelassen. Da jedoch für die Eindringtiefe lediglich der Brechungsindex der stabilen Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi herangezogen wurde, könnte diese von der tatsächlichen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Elektronendichtestruktur von  $c$ -FeSi abweichen. Für letztere wurde aber leider keine Angabe in der Literatur gefunden. Auch konnte jeweils ein Spektrum einer Probe nicht erfolgreich gefittet werden. Das Fehlen feiner Details im Spektrum läßt dazu auch an der Eindeutigkeit der Fits zweifeln. Selbstverständlich wäre bei längerer Strahlzeit die Auswirkung der Rotation um die Probenoberflächennormale und damit auf die zugehörigen Spektren von Interesse gewesen. Dies hätte zum einen Aufschluss über die Lage des elektrischen Feldgradienten gegeben und zum anderen durch die größere Datenmenge mehr Vertrauen in diese Ergebnisse geschaffen. Dessen ungeachtet kann als einigermaßen gesichert angesehen werden, dass die epitaxial bevorzugte Phase  $c$ -FeSi vermehrt an der Grenzschicht zu finden ist und sich  $\epsilon$ -FeSi im oberflächennahen Bereich zu bilden beginnt.

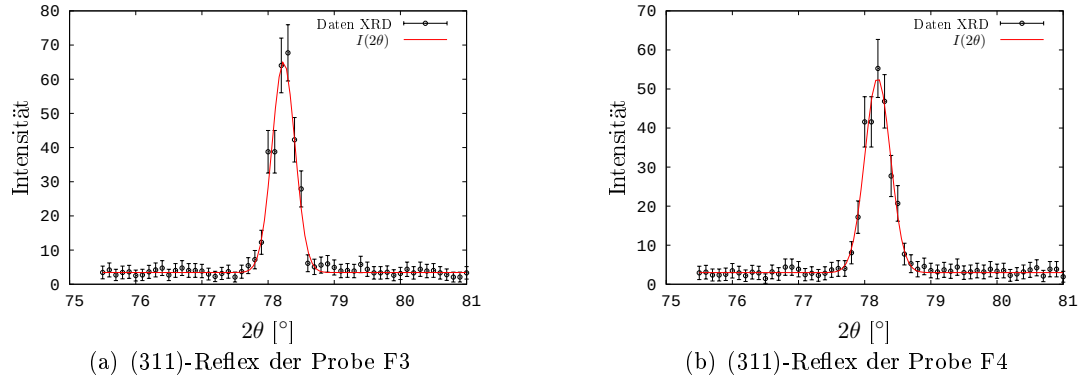


Abbildung 5.15: Reflexe 311 der  $\epsilon$ -FeSi haltigen Proben F3 und F4. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Relativ schmale Verteilungen beider Proben deuten auf große Kristallite hin. Die Annahme, dass die Kristallite der Probe F3 durch einen höheren Phasenanteil noch größer sein müssten, ist konsistent mit diesen Ergebnissen.

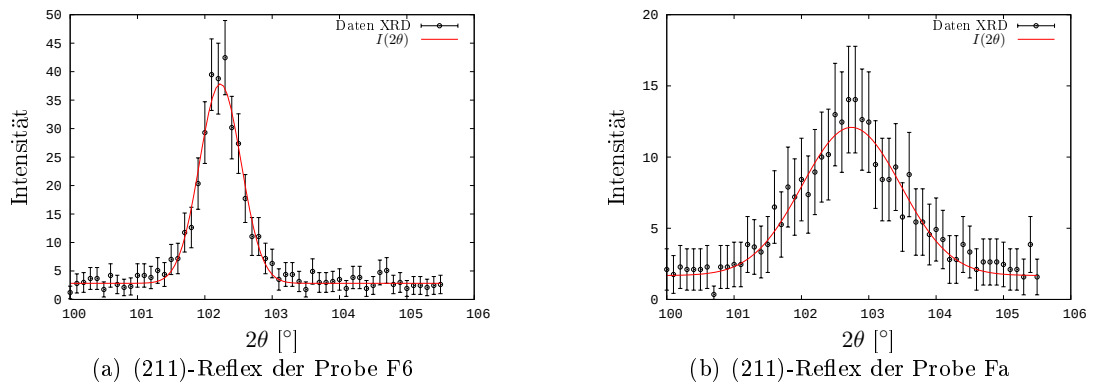


Abbildung 5.16: Reflexe 211 der  $\epsilon$ -FeSi haltigen Proben F6 und Fa. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Selbe Beobachtung wie bei den alten Proben, da auch hier die bei zuerst niedriger Temperatur ausgelagerte Probe F6 eine schmale Verteilung im Gegensatz zur »as prepared« Probe Fa.

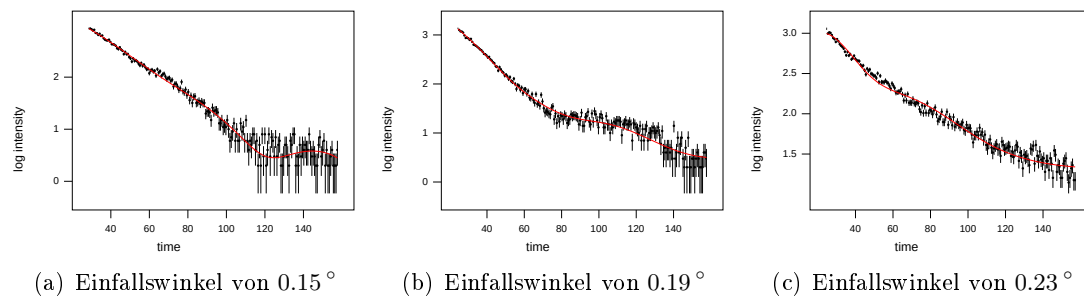


Abbildung 5.17: GINRS-Spektren der nicht umgewandelten Probe F1 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls

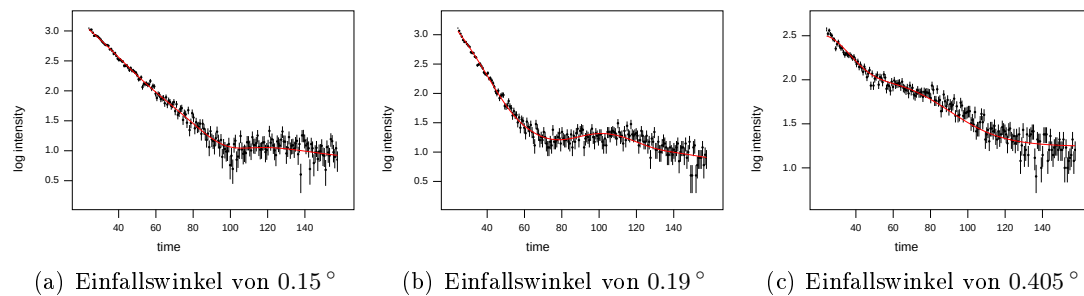


Abbildung 5.18: GINRS-Spektren der halb umgewandelten Probe F21 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls

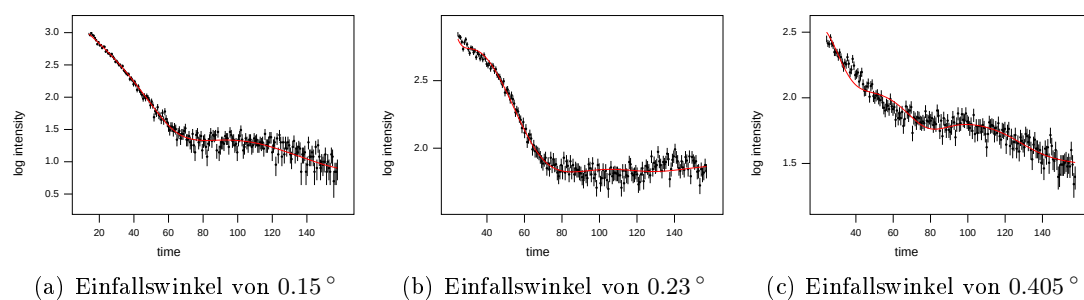


Abbildung 5.19: GINRS-Spektren der ganz umgewandelten Probe F22 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls



## 6 Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es den Phasenübergang der epitaktisch auf MgO gewachsenen B2-Phase  $c$ -FeSi in die stabile Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi (B20) zu untersuchen, und Kenngrößen wie den Avrami-Exponent und die Aktivierungsenergie des selben zu bestimmen. Durch einige unerwartete Ergebnisse bleiben diese Punkte jedoch zum Teil weiter offen und geben Anstoß sich weiter mit diesem Thema zu beschäftigen.

Der Kern der Arbeit sollte aus den CEMS-Messungen der sukzessiven Ausheizschritte bei 4 verschiedenen Temperaturen bestehen. Der Zeitverlauf sollte über die JMAK-Theorie die Aktivierungsenergie und den Avrami-Exponent ergeben. Die gewonnenen Phasenverläufe sollten über XRD kontrolliert werden, und gleichzeitig sollte diese Methode weitere Informationen über die innere Struktur der Proben liefern. Die Durchführbarkeit schien gut gesichert, da bereits eine halb bzw. ganz umgewandelte Probe existierte.

Es wurde also begonnen die Proben bei 4 verschiedenen Temperaturen auszulagern. Da nach den ersten Auslagerungen keine Veränderung der Probenzusammensetzung sichtbar war, wurden die zwei niedrigsten Temperaturen über die bis dahin festgesetzten erhöht und die Auslagerungszeiten immer wieder verlängert. Dabei zeigten zu Beginn bis auf die Probe F1 alle JMAK-Verhalten. Nach wenigen Schritten setzte sich auch die Phasenumwandlung der Probe F5 nicht weiter fort und darüberhinaus ging der Phasenanteil der  $\epsilon$ -Phase der Probe F4 in Sättigung. Wir schließen unter anderem aus den Breiten der  $2\theta$ -Verteilungen der Reflexe, dass die durch lange Auslagerungszeiten bei niedrigen Temperaturen entstehenden größeren und damit auch besser geordneten Kristallite die Phasenumwandlung erschweren.

Einzig die Probe F3 zeigte bis zuletzt vollständiges JMAK-Verhalten. Die Fits ergaben einen Avrami-Exponent von  $n = 1.075 \pm 0.029$ , der eindeutig auf ein eher 1-dimensionales, also nadelförmiges, Wachstum hindeutet. Außerdem konnte über die halbe Transformation der Probe F4 eine erste Abschätzung über die Aktivierungsenergie mit  $E_a = (3.29 \pm 0.32) \text{ eV}$  erreicht werden, wobei sich der Fehler rein auf die Fehler der Parameter der Fits und der Temperaturen bezieht, und keine Fehlerquellen der Methode an sich, wie z.B. Strahlposition auf Probe bei Domänenbildung berücksichtigt.

Die Auswertung der XRD-Messungen weisen eindeutig eine Mosaizität der Kristallite aus und lassen darüberhinaus Abschätzungen über die jeweiligen Korngrößen zu. Dabei ist klar, dass größere Domänen und damit meist bessere Ordnung deutlich bessere Stabilität der epitaxialen  $c$ -Phase bewirken, bis hin zu einer um über  $250^\circ\text{C}$  höheren Transformationstemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sogar die Möglichkeit einer Untersuchung des Tiefenprofils der dünnen Schichten an einem der 3 weltweit führenden Synchrotrons, was Strahlbrillanz betrifft, dem ESRF genutzt. Die Ergebnisse hiervon waren nicht vollständig konsistent, lassen aber die Aussage zu, dass sich die stabile Volumsphase  $\epsilon$ -FeSi zumindest in der Nähe oder direkt an der Oberfläche zu bilden beginnt.

Die Information über diese Dünnschichtsysteme ist nach dieser Arbeit jedoch keinesfalls vollständig. Aufgrund der auch zu Anfang beschriebenen Wichtigkeit solcher intermetallischen Phasen und deren Verhalten in dünnen Schichten auf Substraten, insbesondere durch die fortschreitende Miniaturisierung der auf Si basierenden Halbleiterindustrie, sollte weitere Arbeiten zu diesem Thema gerechtfertigt sein. Weitere Proben mit dem Schichtensystem der alten Serie sollten zur genaueren Bestimmung von Avrami-Exponent und Aktivierungsenergie verwendet werden. Bei der Probe F6 sollte die Temperatur der Auslagerung weiter sukzessive erhöht werden bis der Bereich des Umwandlungspunkts gefunden wird. Um diesen Punkt sollte durch mehrere ja bereits vorhandene Proben wie hier die gleiche Untersuchung der Transformationskinetik durchgeführt werden.

Diese höhere Stabilität der  $\epsilon$ -Phase ohne Wechsel zwischen den Fe Isotopen ist besonders interessant. Hier wäre vor allem die Rolle der Ordnung im Bezug auf die Phasenumwandlungstemperatur zu klären. Kann diese Ordnung auch in Schichtensystemen erreicht werden, so wären zum ersten mal Diffusionsexperimente am Synchrotron möglich. Abb. 6.1 zeigt, dass bei einer Temperaturen von ungefähr  $650^\circ\text{C}$  und einer realisierbaren Auslagerungszeit von 10 h die Diffusionslänge im Bereich  $\sim 5 \text{ \AA}$  liegen würde. Selbstverständlich sollte bei diesen Temperaturen noch keine Phasenumwandlung stattfinden.

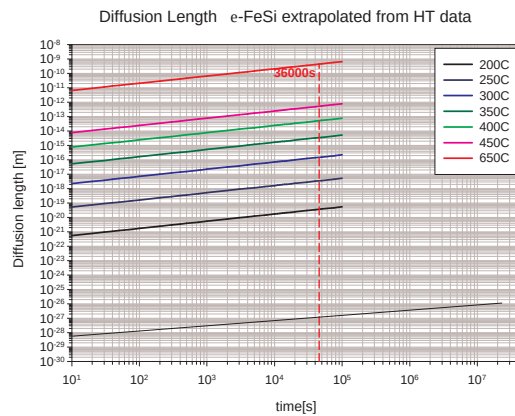


Abbildung 6.1: Diffusionslänge der Phase  $\epsilon$ -FeSi. Bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  und einer Auslagerungszeit von 10 h liegt die Diffusionslänge im Bereich  $\sim 5 \text{ \AA}$ . Die Daten dazu wurden aus [SM99] gewonnen.

Abschließend möchte ich noch erwähnen, dass die Arbeit im Forschungsbetrieb einer Universität eine großartige Erfahrung für mich war, die ich jederzeit wiederholen würde. Vorbildlich war dabei auch die inneruniversitäre Kooperationsbereitschaft. Die internationale Vernetzung der Forschungsgruppe ist beeindruckend, ebenso wie die nahezu selbstverständliche Einbeziehung der Studenten in diese. Ein Highlight war sicherlich der Aufenthalt und die aktive Teilnahme an Experimenten an der europäischen Großforschungsanlage ESRF in Grenoble, Frankreich.

## Literaturverzeichnis

- [ANM01] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- [Avr39] M. Avrami. Kinetics of phase change. i general theory. *J. Chem. Phys.*, 7(12):1103–1112, 1939.
- [Avr40] M. Avrami. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, 8(2):212–224, 1940.
- [Avr41] M. Avrami. Kinetics of phase change. iii granulation, phase change, and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 9(2):177–184, 1941.
- [BIW96] D. P. Birnie III and M. C. Weinberg. Shielding effects in 1-d transformation kinetics. *Physica A*, 223(3–4):337–347, Jan 1996.
- [BM54a] J. S. Bowles and J. K. Mackenzie. Die kristallographie der martensitischen transformationen i. *Acta Metall.*, 2(1):129–137, Jan 1954.
- [BM54b] J. S. Bowles and J. K. Mackenzie. Die kristallographie der martensitischen transformationen iii. *Acta Metall.*, 2(2):224–234, March 1954.
- [CAL<sup>+</sup>05] B. Croonenborghs, F. M. Almeida, C. L’abbé, R. R. Gareev, M. Rots, A. Vantomme, and J. Meersschant. Interlayer coupling across semimetallic iron monosilicide. *Phys. Rev. B*, 71:024410, 2005.
- [CH96] R. W. Cahn and P. Haasen, editors. *Physical Metallurgy*, volume 2. North-Holland, Amsterdam, 1996.
- [CM67] D. T. Cromer and J. B. Mann. Compton scattering factors for spherically symmetric free atoms. *J. Chem. Phys.*, 47(6):1892–1893, 1967.
- [DVDL95] S. Degroote, A. Vantomme, J. Dekoster, and G. Langouche. Cubic metastable  $\text{FeSi}_{1-x}$  epitaxial grown on si and mgo substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 91(1–4):72–76, Oct 1995.
- [FT98] M. Fanfoni and M. Tomellini. The johnson-mehl-avrami-kolmogorov model: A brief review. *Il Nuovo Cimento D*, 20(7–8):1171–1182, 1998.

- [JM39] W. A. Johnson and R. F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 135:416–458, 1939.
- [Kol37] A. N. Kolmogorov. Statistical theory of crystallization of metals. *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Mat.*, 1:355–359, 1937.
- [Kub82] O. Kubaschewski. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Springer-Verlag, New York, 1982.
- [MB54] J. K. Mackenzie and J. S. Bowles. Die kristallographie der martensitischen transformationen ii. *Acta Metall.*, 2(1):138–147, Jan 1954.
- [MH93] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann. Band structure and semiconducting properties of fesi. *Phys. Rev. B*, 47(20):13114–13119, May 1993.
- [MK02] T. Mayer-Kuckuk. *Kernphysik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 7., überarbeitete und erweiterte edition, 2002.
- [MWHP99] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky. Cohesive, structural, and electronic properties of fe-si compounds. *Phys. Rev. B*, 59(20):12860–12871, May 1999.
- [Pfe07] W. Pfeiler, editor. *Alloy Physics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [PS48] L. Pauling and A. M. Soldate. The nature of the bonds in the iron silicide, fesi, and related crystals. *Acta Cryst.*, 1:212–216, 1948.
- [Rö4] R. Röhlberger. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [RC96] R. Rüffer and A. I. Chumakov. Nuclear resonance beamline at esrf. *Hyp. Interact.*, 97–98(1):589–604, Dec 1996.
- [Reu95] H. Reuther. Cems study of silicon implanted iron. *Hyp. Interact.*, 95(1):161–173, Dec 1995.
- [Reu04] H. Reuther. Mössbauer and auger spectroscopic investigations of fe-si alloys produced by ion implantation. *Surf. Interface Anal.*, 22(1–12):547–550, Sep 2004.
- [Sie65] K. Siegbahn. *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
- [SM99] M. Salamon and H. Mehrer. Diffusion in the b20-type phase fesi. *Phil. Mag. A*, 79(9):2137–2155, 1999.

- 
- [SW92] V. A. Shneidman and M. C. Weinberg. Induction time in transient nucleation theory. *J. Chem. Phys.*, 97(5):3621–3628, 1992.
- [SW93] V. A. Shneidman and M. C. Weinberg. The effects of transient nucleation and size-dependent rate on phase transformation kinetics. *J. Non-Cryst. Solids*, 160(1–2):89–98, July 1993.
- [vKMM<sup>+</sup>92] H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, and H. Sirringhaus. Structural and electronic properties of metastable epitaxial *fesi*<sub>1+x</sub> films on si(111). *Phys. Rev. B*, 45(23):13807–13810, Jun 1992.
- [WBIS97] M. C. Weinberg, D. P. Birnie III, and V. A. Shneidman. Crystallization kinetics and the jmak equation. *J. Non-Cryst. Solids*, 219:89–99, Oct 1997.
- [Weg65] H. Wegener. *Der Mössbauereffekt*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1965.
- [Wei91] M. C. Weinberg. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems. *J. Non-Cryst. Solids*, 134(1–2):116–122, Sept 1991.
- [WK89] M. C. Weinberg and R. Kapral. Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems. *J. Chem. Phys.*, 91(11):7146–7152, 1989.
- [WKT<sup>+</sup>06] M. Walterfang, W. Keune, K. Trounov, R. Peters, U. Rücker, and K. Westerholt. Magnetic and structural properties of epitaxial c-fesi films grown on mgo(100). *Phys. Rev. B*, 73:214423, 2006.
- [WYI63] H. Watanabe, H. Yamamoto, and K. Ito. Neutron diffraction study of the intermetallic compound fesi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18(7):995–999, Jul 1963.

# Abbildungsverzeichnis

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Strukturen der Phasenumwandlung: (a) die epitaxial favorisierte $\epsilon$ -Phase (B2- bzw. CsCl-Struktur) mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ , (b) die 8-fache Einheitszelle der Volumsphase $\epsilon$ -FeSi (B20-Struktur), (c) B20-Einheitszelle mit 8 Atomen mit Raumgruppe $P2_13$ , Fe- bzw. Si-Atome mit 1 bzw. 2 markiert . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3  |
| 1.2 | Phasendiagramm FeSi nach Kubaschewski [Kub82] mit der für uns wichtigen $\epsilon$ -FeSi-Phase (B20 Struktur) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 4  |
| 1.3 | Gesamtenergie gegen Gleichgewichtsvolumen von FeSi. Die Gesamtenergie der stabilen Volumsphase (B20-FeSi) ist durch die durchgezogene Linie, die nicht stabilen Legierungen durch die gepunktete (B2) bzw. die strichlierte Linie (B31) dargestellt [MWHP99]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 5  |
| 1.4 | SIMS-Tiefenprofil ( $\propto$ Zeitprofil) der Probe F1. Blaue, schwarze bzw. rote Linien stellen $^{57}\text{Fe}$ , $^{56}\text{Fe}$ bzw. Si dar. Von rechts nach links sehen wir zuerst eine Fe-Pufferschicht, dann den Multilayer mit $[\text{FeSi}(40 \text{ \AA})/^{57}\text{FeSi}(30 \text{ \AA})]_{10}$ und eine erhöhte Oberflächenkonzentration von $^{56}\text{Fe}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 6  |
| 1.5 | Anteile der Phasen charakterisiert durch CEMS: (a) Probe F1 fast komplett $\epsilon$ -Phase, nicht umgewandelt, (b) Probe F21 halb umgewandelt in $\epsilon$ -Phase nach 1 h bei $350^\circ\text{C}$ , (c) Probe F22 beinahe ganz umgewandelte Probe, nach 2 h bei $350^\circ\text{C}$ , (d)–(f) Proben F3, F4, F5 keine Umwandlung vor Untersuchung . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| 2.1 | Ablauf einer plattenförmigen martensitischen Phasenumwandlung. Das Wachstum stoppt an Korngrenzen und anderen Martensitplatten [Pfe07].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 13 |
| 2.2 | Aus makroskopischen Beobachtungen läßt sich eine Deformationsmatrix ableiten, die eine Ebene (habit plane) zwischen ursprünglicher Phase und Martensit unverändert und unverzerrt (invariant-plane strain deformation) lassen würde (a)→(b), was aber nicht zur Martensitstruktur der Endphase führt. Stattdessen führt eine Bain-Transformation $\mathbf{B}$ und eine starre Rotation $\mathbf{R}$ zu einer Deformation mit invarianter Richtung (invariant-line strain), siehe Gl. (2.12), auf die richtige Gitterstruktur (a)→(c) und eine darauffolgende inhomogene Scherung oder Zwillingsbildung $\mathbf{P}$ (Abbildung darunter), siehe Gl. (2.10), auch zur makroskopisch beobachteten Form [CH96]. . . . . | 14 |

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Typische Form der Lorentzverteilung mit dem Maximum bei $\omega_0$ und der Halbwertsbreite $\sigma_{\text{FWHM}} = \Gamma$ normiert auf die maximale Intensität $I(\omega_0)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 17 |
| 3.2 | Debye-Waller-Faktor u.a. für den Übergang von $^{57}\text{Fe}$ bei einer Debye-Temperatur von $\Theta = 420 \text{ K}$ aus [Sie65]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 19 |
| 3.3 | Intensität bezogen auf den Gitterfaktor. Der Unterschied in den Kristalldimensionen $M_1, M_2$ bewirkt eine umgekehrt proportionale Ausdehnung in der Intensitätsverteilung und bestimmt die Anzahl der jeweiligen Nebenmaxima                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| 3.4 | Energie- (a) und Zeitspektrum (b) für einen dicken $t_{\text{eff}} = 25$ und einen dünnen Absorber $t_{\text{eff}} = 1$ . Die dünne Probe führt zu einem exponentiellen Abfall. Bei der dicken Probe wird der exponentielle Abfall zusätzlich durch die Besselfunktion moduliert. Energie- (c) und Zeitspektrum (d) von Absorbern mit einer oder zwei Übergangslinien (effektive Dicke für beide $t_{\text{eff}} = 25$ ). Die »dynamical beats« zeigen die selbe Zeitabhängigkeit wie oben. Zusätzlich erkennt man bei der Probe mit der gesplitteten Linie die schnelleren »quantum beats«. | 30 |
| 3.5 | Die Eindringtiefe $\Lambda$ eines einfallenden Röntgenstrahls als Funktion des Einfallswinkels $\alpha$ normiert auf den kritischen Winkel $\alpha_c$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| 4.1 | Mößbauer-Quelle und Probe mit $^{57}\text{Fe}$ ; Kernspin und Parität links neben Energieniveaus angegeben                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 32 |
| 4.2 | 9 : 1 He/CH <sub>4</sub> durchströmter Proportionaldetektor an einer Hochspannungsquelle mit 1150 V; $\gamma$ -Quant trifft Probe, wird resonant absorbiert, und emittiert $e^-$ , dass über einen Detektordraht abgeleitet wird                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 33 |
| 4.3 | Schaltplan der Meßelektronik der CEMS-Anlage                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 34 |
| 4.4 | Dreiecksignal des Funktionengenerators das auf die MDU übertragen wird. Jede Geschwindigkeit wird wie durch $v'$ gezeigt 2 mal pro Zyklus erreicht, wodurch das Spektrum nach der Messung an der Spiegelachse gefaltet werden muss                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 35 |
| 4.5 | GADDS mit X-ray Quelle, Optik, Goniometer mit Probenhalter, Laser-Kamera System und »Hi-STAR Area Detector«                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 37 |
| 4.6 | (a) Diffraktionsprofil einer Pulverprobe und die Diffraktometerebene, (b) Ein Diffraktionskegel und ein Teil eines Kegelschnittes durch die Detektorebene, (c) Drehungen und Translationen der Proben im Laborsystem, insbesondere Zusammenhang zwischen Drehachsen und $(\mathbf{X}_L, \mathbf{Y}_L, \mathbf{Z}_L)$ und Zusammenhang zwischen Drehachsen $(\omega, \chi_g, \phi)$ und Translationsachsen $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$                                                                                                                                             | 37 |
| 4.7 | ID22N (v.r.n.l) mit konventionellem Undulatorsegment, evakuiertem Undulatorsegment, Compound Refractive Lense CRL im Frontend, Pre-Mirror MR, High Heat-Load Monochromator HHLM im Optics Hutch 1, High Resolution Monochromator HRM im Experimental Hutch 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 38 |



|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.8  | High Resolution Monochromator HRM . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                        | 39 |
| 4.9  | HhLM und HRM . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                             | 40 |
| 5.1  | Probe F1 nach Vorgeschichte von 250 °C für 50 + 245 h. Zu sehen sind die Ausheizschritte bei 350 °C in zunächst 30 min-Schritten und zuletzt 1 h-Schritten. . . . .                                                                                                                                | 43 |
| 5.2  | Illustration der CEMS-Spektren der Probe F1 direkt vor und nach dem Sprund in der Zeitentwicklung der Proben siehe oben . . . . .                                                                                                                                                                  | 43 |
| 5.3  | Probe F5 nach Vorgeschichte von 225 °C für 70 h. Zu sehen sind die Ausheizschritte bei 325 °C mit einer Gesamtauslagerungszeit von ~ 14 h . . . . .                                                                                                                                                | 44 |
| 5.4  | Illustration der CEMS-Spektren der Probe F5 direkt vor und nach dem Sprung in der Zeitentwicklung der Proben siehe oben . . . . .                                                                                                                                                                  | 44 |
| 5.5  | Probe F4 nach Vorgeschichte von 270 °C für 11.5 h. Die Auslagerung wurde bei der gleichen Temperatur, also 270 °C, bis zu einer Gesamtzeit von 128.5 h fortgesetzt. . . . .                                                                                                                        | 45 |
| 5.6  | Illustration der CEMS-Spektren der Probe F4 beim selben Auslagerungspunkt, Probe gemessen, Probe in Probenhalter um $\pi$ gedreht, anschließend gemessen, Drehung rückgängig gemacht, nächste Messung. Keine Fortsetzung der Messung aufgrund zu großer Fehlerquelle durch Domänenbildung. . . . . | 46 |
| 5.7  | Probe F3 nach Auslagerung bei 300 °C für insgesamt 483 min. Diese Probe zeigt als einzige dieser Serie das theoretische Avrami-Verhalten. . . . .                                                                                                                                                  | 46 |
| 5.8  | Die $c$ -Phase der Probe F3 nach Auslagerung bei 300 °C für insgesamt 483 min. Die daraus gewonnen Parameter für Gl. (5.4) sind $n = 1.075 \pm 0.029$ , $K = (2.85 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und $f_{L_2} = -0.121 \pm 0.015$ . . . . .                                            | 47 |
| 5.9  | Die $c$ -Phase der Probe F4 nach Auslagerung bei 270 °C für insgesamt 6486 min. Die daraus gewonnen Parameter für Gl. (5.4) sind $K = (7.18 \pm 0.33) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ und $f_{L_2} = -0.109 \pm 0.010$ . . . . .                                                                   | 48 |
| 5.10 | Verhalten der Probe F21 beim Versuch die Phasenumwandlung durch niedrige Ausheiztemperaturen umzukehren. Untersuchung der Domänenstruktur der Probe wäre notwendig, um die Fehlerquelle der Strahlposition auszuschließen. . . . .                                                                 | 49 |
| 5.11 | $\omega$ -Verteilung der (211)-Reflexe der Phase $c$ -FeSi. Die relative Breite Verteilung im Vergleich zur instrumentalen Breite weist auf eine Mosaizität der Kristalle hin. . . . .                                                                                                             | 52 |
| 5.12 | Die $\omega$ -Verteilungen der (311)-Doppelpeaks der stabilen Volumsphase $\epsilon$ -FeSi weisen geringe Mosaizität von $\pm 0.2^\circ$ auf . . . . .                                                                                                                                             | 53 |
| 5.13 | $\omega$ -Verteilung der (211)-Reflexe der Phase $c$ -FeSi. Die relative Breite Verteilung im Vergleich zur instrumentalen Breite weist auf eine Mosaizität der Kristalle hin. . . . .                                                                                                             | 54 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.14 | Reflexe 211 der $\alpha$ -FeSi haltigen Proben F1 und F4. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Die schmalere Verteilung der Probe F1 deutet auf größer Kristallite hin, was die Phasenumwandlung in dieser Probe erschweren kann. . . . .                                                                                             | 55 |
| 5.15 | Reflexe 311 der $\epsilon$ -FeSi haltigen Proben F3 und F4. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Relativ schmale Verteilungen beider Proben deuten auf große Kristallite hin. Die Annahme, dass die Kristallite der Probe F3 durch einen höhere Phasenanteil noch größer sein müssten, ist konsistent mit diesen Ergebnissen. . . . . | 56 |
| 5.16 | Reflexe 211 der $\alpha$ -FeSi haltigen Proben F6 und Fa. Die Werte der gefitteten Normalverteilung findet man in Tab. 5.2. Selbe Beobachtung wie bei den alten Proben, da auch hier die bei zuerst niedriger Temperatur ausgelagerte Probe F6 eine schmale Verteilung im Gegensatz zur »as prepared« Probe Fa. . . . .                                            | 56 |
| 5.17 | GINRS-Spektren der nicht umgewandelten Probe F1 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls . . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 57 |
| 5.18 | GINRS-Spektren der halb umgewandelten Probe F21 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls . . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 57 |
| 5.19 | GINRS-Spektren der ganz umgewandelten Probe F22 bei 3 verschiedenen Einfallswinkeln des Synchrotronstrahls . . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 57 |
| 6.1  | Diffusionslänge der Phase $\epsilon$ -FeSi. Bei einer Temperatur von 650 °C und einer Auslagerungszeit von 10 h liegt die Diffusionslänge im Bereich $\sim 5$ Å. Die Daten dazu wurden aus [SM99] gewonnen. . . . .                                                                                                                                                | 59 |

## Tabellenverzeichnis

|     |                                                                                                                                                                                                            |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Atompositionen in der Einheitszelle der B20-Struktur für jeweils Fe mit $u_{\text{Fe}} = 0.137$ und Si mit $u_{\text{Si}} = 0.842$ . . . . .                                                               | 2  |
| 1.2 | Abstände in Einheiten der Gitterkonstante $a = 4.489 \text{ \AA}$ der nächsten und übernächsten Nachbarn zu einem beliebigen Atom einer Sorte . . .                                                        | 3  |
| 1.3 | Probenvorgeschichte vor Beginn der Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit . . . . .                                                                                                                          | 7  |
| 3.1 | Bragg-Reflexe für $\epsilon$ -FeSi mit einer Co-Quelle . . . . .                                                                                                                                           | 26 |
| 3.2 | Bragg-Reflexe für $c$ -FeSi mit einer Co-Quelle . . . . .                                                                                                                                                  | 27 |
| 5.1 | $\omega$ -Verteilung der Reflexe 211 ( $c$ -FeSi) und 311 ( $\epsilon$ -FeSi). Die Breite der Verteilung gibt Aufschluss über die Winkelverteilung der einzelnen Kristallite, also die Mosaizität. . . . . | 51 |
| 5.2 | $2\theta$ -Verteilung der Reflexe 211 ( $c$ -FeSi) und 311 ( $\epsilon$ -FeSi). Die Breite der Verteilung gibt Aufschluss über die Größe der Kristallite. . . . .                                          | 52 |