

**Atomare Leerstellen in Quasikristallen:  
Eine spezifische Studie mit Positronen und Dilatometrie**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Dipl.-Physiker Falko Baier  
aus St. Mang, Kempten

Hauptberichter: Prof. Dr. H.-E. Schaefer  
Mitberichter: Prof. Dr. U. Kneißl

Universität Stuttgart  
Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
2002

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2002

*für meine Eltern...*

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	4
1 Einleitung	8
2 Physikalische Grundlagen von Quasikristallen und der verwendeten Messmethoden	14
2.1 Prinzipien der Positronenlebensdauerspektroskopie	16
2.2 Grundlagen der koinzidenten Dopplerverbreiterung	21
2.3 Grundlagen der zeitdifferentiellen Längenausdehnung	25
2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen	28
3 Aufbau der Messapparaturen	44
3.1 Aufbau eines Positronenlebensdauerspektrometers	44
3.2 Messung hoher Elektronenimpulse mit der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der $g$ -Zerstrahlungsquanten	49
3.3 Aufbau und Betrieb des Dilatometers	55
4 Ergebnisse aus Positronenlebensdauerermessungen	60
4.1 Positronenlebensdauerermessungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung	61
4.2 Messungen der Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Vorbehandlung	72
4.3 Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur	76
5 Koinzidente Dopplerspektroskopie an ikosaedrischem Al-Pd-Mn	89
6 Zeitdifferentielle Dilatometrie an ikosaedrischem Al-Pd-Mn	103
7 Zusammenfassende Diskussion der Hochtemperaturexperimente zur Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen in i-Al-Pd-Mn	115
8 Zusammenfassung	119
9 Summary	120
Literaturverzeichnis	121
Symbolverzeichnis	125
Danksagung	130

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vergleich der Diffusion in Al-Pd-Mn Quasikristallen mit reinen Metallen und intermetallischen Verbindungen	10
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der verwendeten Messmethoden	14
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der Positronenlebensdauerspektroskopie	17
Abbildung 4:	Darstellung des einfachen Haftstellenmodells	18
Abbildung 5:	Impulsbild der $2g$ -Zerstrahlungsreaktion von Positron und Elektron	21
Abbildung 6:	Vergleich von berechneter und experimentell bestimmter Dopplerverbreiterung in Aluminium	24
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der Messung der zeitdifferentiellen Dilatometrie	25
Abbildung 8:	6-zählige Rotationssymmetrie in einem hexagonalen Kristallgitter	28
Abbildung 9:	Elektronenbeugungsbild des reziproken Gitters in einem hexagonalen Kristall	29
Abbildung 10:	TEM-Bild der 2-, 3- und 5-zähligen Symmetrieachsen in Al-Mn	30
Abbildung 11:	Beispiel zur 5-zähligen Rotationssymmetrie	31
Abbildung 12a:	Morphologie eines Zn-Mg-Ho-Quasikristalls	32
Abbildung 12b:	Morphologie eines Al-Ni-Co-Quasikristalls	33
Abbildung 13:	Konstruktion eines eindimensionalen Quasikristalls	34
Abbildung 14:	Modell zum Aufbau eines eindimensionalen Quasikristalls	35
Abbildung 15:	Zweidimensionales Quasigitter	36
Abbildung 16:	Einheitszellen eines dreidimensionalen Quasikristalls	36
Abbildung 17:	Einheitszelle und Projektion der 6D-Hyperflächen eines Al-Pd-Mn-Quasikristalls	37
Abbildung 18:	Pseudo-Mackay-Ikosaeder	38
Abbildung 19:	Schematischer Aufbau eines Mackay-Clusters	39
Abbildung 20:	Projektion der atomaren Struktur in i-Al-Pd-Mn	40

Abbildung 21:	Modell zur Phononen- und Phasonenverzerrung	41
Abbildung 22:	HRTEM-Bild von Phasonenflips in d-Al-Cu-Co	42
Abbildung 23:	Blockschaltbild eines zwei-Kreis-Positronenlebensdauer- spektrometers	46
Abbildung 24:	Sandwichaufbau einer Probe zur Messung der Positronen- lebensdauer	47
Abbildung 25:	Schematischer Aufbau des Rohrofens zur Messung der Po- sitronenlebensdauer bei hohen Temperaturen	48
Abbildung 26:	Korrelationsmatrix der Messung der kollinearen Doppler- verbreiterung	50
Abbildung 27:	Messung der Dopplerverbreiterung in defektfreiem SiC	51
Abbildung 28:	Blockschaltbild des Dopplerspektrometers	52
Abbildung 29:	Komponentenanalyse der Dopplerverbreiterung in Si, C und SiC	53
Abbildung 30:	Versuchsaufbau der Messung der zeitdifferentiellen Dilato- metrie	55
Abbildung 31:	Schematischer Aufbau des Zwei-Strahl-Laserinter- ferometers und des Vakuumofens	56
Abbildung 32:	Ikosaedrische Al-Pd-Mn-Probe mit Thermoelementen	57
Abbildung 33:	Thermisches Rauschen der Probe aufgrund der Temperatur- schwankungen	59
Abbildung 34:	Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer Al-Pd-Mn- Oberfläche	61
Abbildung 35:	Positronenlebensdauerspektrum von Al und Al-Pd-Mn	64
Abbildung 36:	Positronenlebensdauerspektren von Si, Y'-Phase und $\epsilon_{22}$ - Phase	66
Abbildung 37:	Vergleich der Positronenlebensdauerspektren von Al, Si und eines i-Zn-Mg-Ho-Quasikristalls	67
Abbildung 38a:	Vergleich der Positronenlebensdauer $t$ mit der mittleren Valenzelektronendichte $r_{el}$ in Metallen, intermetallischen Verbindungen, Halbleitern und Quasikristallen	70
Abbildung 38b:	Vergleich der Positronenlebensdauer $t$ mit der mittleren Valenzelektronendichte $r_{el}$ in Metallen, intermetallischen	71

	Verbindungen, Halbleitern und Approximanten	
Abbildung 39:	Positronenlebensdauerspektrum von bestrahltem und unbestrahltem i-Al-Pd-Mn	73
Abbildung 40:	Positronenlebensdauerspektrum von i-Al-Pd-Mn im Herstellungszustand und nach Langzeitglühung bei 1073 K	74
Abbildung 41:	Mittlere Positronenlebensdauer in i-Al-Pd-Mn während Langzeiterholungsexperimenten	75
Abbildung 42:	Vergleich der Lebensdauerspektren in i-Al-Pd-Mn bei 293K und 1073 K	77
Abbildung 43:	Mittlere Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur	78
Abbildung 44:	Vergleich der Positronenlebensdauerspektren bei 293 K bei unterschiedlichen Abkühlraten	79
Abbildung 45:	Mittlere Positronenlebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur	80
Abbildung 46:	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der mittleren Positronenlebensdauer in Gold und i-Al-Pd-Mn	81
Abbildung 47:	Anpassung der experimentellen Messdaten durch eine Modellfunktion	83
Abbildung 48:	Vergleich von experimentellen Daten und Modellanpassung der isochronen Erholung in Al-Pd-Mn	87
Abbildung 49:	Experimentell bestimmte Dopplerverbreiterung in Al, Pd, Mn und i-Al-Pd-Mn	90
Abbildung 50:	Auf Al-normierte Quotientendarstellung der Dopplerverbreiterung in Al, Pd, Mn und i-Al-Pd-Mn	91
Abbildung 51:	Numerische Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in Aluminium	93
Abbildung 52:	Numerische Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in Palladium	94
Abbildung 53:	Numerische Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in Mangan	95
Abbildung 54:	Numerische Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in i-Al-Pd-Mn	98

Abbildung 55:	Linienpektrum der Ergebnisse der Anpassung für Al, Pd, Mn und i-Al-Pd-Mn	99
Abbildung 56:	Modellanpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in i-Al-Pd-Mn mittels EXAFS-Daten	101
Abbildung 57:	Vergleich der Quotientenspektren für die Modellanpassungen unterschiedlicher Zusammensetzungen	102
Abbildung 58:	Schematischer Aufbau des Experiments der zeitdifferentiellen Dilatometrie	103
Abbildung 59:	Temperaturverlauf eines Experiments an i-Al-Pd-Mn der zeitdifferentiellen Dilatometrie	104
Abbildung 60:	Verlauf der Labortemperatur während des Experiments	105
Abbildung 61:	Korrektur der Messdaten mit den Schwankungen der Raumtemperatur	106
Abbildung 62:	Anpassung der Messdaten der zeitdifferentiellen Längenänderung durch einen Exponentialansatz	107
Abbildung 63:	Arrheniusdarstellung der Amplitude $3 \Delta/l$ der Längenänderung in Abhängigkeit der Starttemperatur $T_i$	109
Abbildung 64:	Arrheniusdarstellung der Rate $1/t_E$ in Abhängigkeit der Endtemperatur $T_f$	109
Abbildung 65:	Anomalie der Längenänderung in i-Al-Pd-Mn nach einem Abkühlschritt um 100 K	112
Abbildung 66:	Irreversible Längenänderung in Al-Pd-Rh	114

## **1 Einleitung**

In der Physik sind Symmetrien von fundamentaler Bedeutung zur Reduzierung und Vereinfachung von Problemstellungen. Sie erlauben häufig eine einfachere Formulierung von Theorien und führen zur Abfassung von Erhaltungssätzen für physikalische Größen. In der Festkörperphysik stellt die bedeutendste Symmetrie, die Translations-symmetrie der Anordnung der Atome oder Periodizität, die Definition für den Begriff des kristallinen Festkörpers da. Kristalle sind seitdem mit dem Begriff der räumlichen Ordnung verknüpft.

Die amorphen Materialien, welche in die Gruppe der Festkörper miteinbezogen werden, erfordern Konzepte die nicht auf dem Prinzip der Periodizität beruhen. Da allerdings in amorphen Materialien keinerlei Fernordnung vorliegt, konnte der Ordnungsbegriff, welcher aus der Kristallographie bekannt war, unverändert beibehalten werden. Denn in amorphen Materialien liegt nur Nahordnung bis zu einem geringen Grad vor.

Das Jahr 1984 stellt einen wichtigen Punkt in der Festkörperphysik dar. In diesem Jahr wurde von Shechtman, Blech, Gratias und Cahn [Shecht84] eine dritte Klasse der kondensierten Materie entdeckt, die sogenannten Quasikristalle. Shechtman et al. entdeckten in einer abgeschreckten Al-Mn Legierung scharfe Beugungsreflexe. Aus der klassischen Kristallographie war bekannt, dass scharfe Beugungsreflexe das Vorhandensein einer langreichweitigen Ordnung voraussetzen. Die von Shechtman et al. gefundenen Beugungsreflexe wiesen jedoch eine fünf-zählige Rotationssymmetrie auf, welche nicht mit den vorhandenen ein-, zwei-, drei-, vier- und sechs-zähligen Translationssymmetrien der klassischen Kristallographie vereinbar sind. In den letzten 16 Jahren seit der Entdeckung des ersten ikosaedrischen Al-Mn Quasikristalls sind viele weitere Quasikristalle in unterschiedlichen Legierungssystemen gefunden worden, so dass man nicht mehr nur von einem exotischen Sonderfall sprechen kann. Die Materialien wurden „Quasikristalle“ getauft, und man findet heute nicht nur die „verbotene“ fünf-zählige, sondern auch andere „verbotene“ Symmetrien, wie z.B. zehn-zählige in dekadonalen und zwölf-zählige in dodekadonalen Quasikristallen. In heutigen Lehr-



## *1 Einleitung*

büchern zur Kristallographie werden auch Quasikristalle beschrieben [Giac92]. Im Jahr 1995 wurde schließlich von der *International Union of Crystallography*, um der Entdeckung der Quasikristalle Rechnung zu tragen, eine neue Definition des Begriffs „Kristall“ vorgeschlagen [Senec95]:

*A crystal is any solid with an essentially discrete diffraction diagram.*

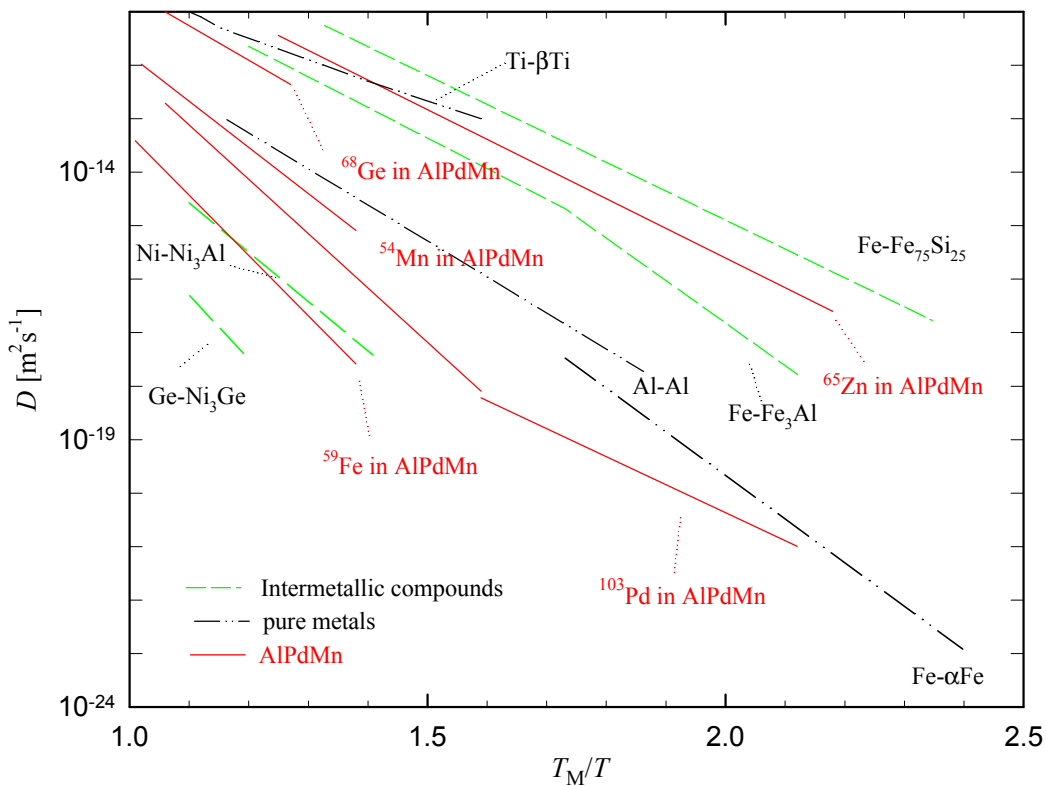
Diese Definition schließt die Quasikristalle ein.

Quasikristalline Materialien zeigen eine Reihe von außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften, die teilweise zu technischen Anwendungsmöglichkeiten führen [Du-bois94]. Sie besitzen sehr hohe elektrische Widerstände [Belli00] mit negativen Temperaturkoeffizienten, obwohl die meisten Quasikristalle aus Legierungen von metallischen Komponenten bestehen, oftmals mit einem Aluminiumanteil von mehr als 70 at%. Es sind hohe Wärmekapazitäten [Edagawa00] bekannt, sowie niedere Wärmeleitfähigkeiten [Bilus00], ebenfalls wie hohe Korrosionsbeständigkeit [Rüdig00] sowie niedere Haftreibungskoeffizienten an der Oberfläche.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit atomare Leerstellen in Quasikristallen und insbesondere thermische Fehlstellen bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Positronenzerstrahlung oder durch Messungen der Längenänderung nachgewiesen und charakterisiert werden können. Unter Leerstellen sind dabei atomare freie Volumen von circa der Größe eines fehlenden Atoms zu verstehen, die bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet und mit Positronen als spezifischer Sonde nachgewiesen werden können. Neben diesen leerstellenartigen Fehlstellen können auch Phasonen zur Unordnung in Quasikristallen beitragen. Atomare Fehlstellen sind für das Verständnis einer Reihe von physikalischen Eigenschaften wie atomare Diffusion, Plastizität und Kriechprozessen in Quasikristallen von maßgeblicher Bedeutung.

Gitterleerstellen in reinen Metallen und Legierungen können sehr spezifisch mit der Methode der Positronenlebensdauerspektroskopie identifiziert werden. Insbesondere die Bildung von Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen in reinen Metallen [Schae82, Schae87] und in geordneten intermetallischen

Verbindungen [Schae97] wurde mit der Positronenlebensdauerspektroskopie umfassend studiert. In einzelnen Fällen wie in Au [Schae87] oder FeAl [Würsch95] konnte auch die Wanderung thermischer Leerstellen bei hohen Temperaturen über die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration nach schnellen Temperaturwechseln direkt untersucht werden. Aus diesen Untersuchungen wurde klar, dass in vielen reinen Metallen und auch in intermetallischen Verbindungen, wo sehr unterschiedliche Selbstdiffusionsprozesse vorliegen [Schae97, Schae99a, Mehr96] (siehe Abb.1), diese von Leerstellen mit unterschiedlichen Eigenschaften getragen werden.



**Abbildung 1:** Vergleich der Diffusion in i-Al-Pd-Mn Quasikristallen mit reinen Metallen und intermetallischen Verbindungen:

- Tracerdiffusion in ikosaedrischen Al-Pd-Mn-Quasikristallen ( $^{103}\text{Pd}$ : Blüher et al. 1996 [Blüh98];  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ : Zumkley et al. 1996 [Zum96];  $^{68}\text{Ge}$ : Sprengel et al. 1997 [Spreng97])
- Selbstdiffusion in intermetallischen Verbindungen ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ : Gude und Mehrer 1996;  $\text{Fe}_3\text{Al}$ : Tōkei et al. 1996,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ : Hancock 1971;  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ : Nonaka et al. 1996; (s. Zitate in [Schae97]) und
- Selbstdiffusion in reinen Metallen ( $\alpha\text{-Fe}$ : Lübbehusen und Mehrer 1990; Al: Dais et al. 1987;  $\beta\text{-Ti}$ : Gerold und Herzig 1996, s. Zitate in [Schae97]).

Zu beachten ist die auf die Schmelztemperatur  $T_M$  normierte Abszissenskala.

Untersuchungen zu Selbst- und Fremddiffusionsprozessen in Quasikristallen können seit der Bereitstellung ausreichend großer Proben einheitlicher Orientierung, z.B. von

## 1 Einleitung

ikosaedrischen Quasikristallen des Al-Pd-Mn-Systems, verlässlich durchgeführt werden [Zum96, Spreng97, Blüh98]. Es zeigt sich, dass sich dort das Spektrum der Diffusivitäten, bzw. der Aktivierungsenthalpien  $Q$  und Vorfaktoren  $D_0$ , von  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{103}\text{Pd}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  und  $^{68}\text{Ge}$  im Rahmen der Selbstdiffusivitäten in reinen Metallen und intermetallischen Verbindungen bewegt (s. Abb. 1). Das lässt vermuten, dass die Diffusionsprozesse von Substitutionsatomen in dem ikosaedrischen Al-Pd-Mn ebenfalls von Leerstellen getragen werden, deren thermische Bildung im thermodynamischen Gleichgewicht bisher jedoch noch nicht nachgewiesen werden konnte [Zum96, Spreng97]. Diese Untersuchungen der Leerstelleneigenschaften ist jedoch für das Verständnis der Diffusionsprozesse besonders wichtig, da sich diese wie in intermetallischen Verbindungen für verschiedene Eigen- und Substitutionsatome um mehrere Größenordnungen unterscheiden (siehe Abb. 1). Dies deutet auf einen unterschiedlichen Einfluss oder unterschiedliche Typen der beteiligten Leerstellen hin. Offen ist, inwieweit Abweichungen von einem Arrheniusverhalten beobachtet werden, wie sie für eine maßgebliche Beteiligung von Phasonen und den Diffusionsprozessen vorhergesagt sind [Kalu93]. Molekulardynamische Untersuchungen [Roth97] ergeben, dass ein Diffusionsbeitrag durch Phasonenflips durch eine Art katalytische Wirkung von Leerstellen maßgeblich unterstützt wird.

In dieser Situation sind spezifische Informationen zu Leerstellen, insbesondere zu ihrer thermischen Bildung und Wanderung von besonderem Interesse und wünschenswert. Derartige spezifische Untersuchungen zu leerstellenartigen Defekten, z.B. mit der Positronenzerstrahlung, liegen nur in äußerst begrenztem Umfang für dekadonale Al-Cu-Co Systeme [Würsch94], dekadonale Al-Ni-Co und Al-Ni-Fe Systeme [Würsch95a], die ikosaedrische Al-Cu-Fe-Phase [Krist92, Chind95, Lawth94] und für Al-Pd-(Mn, Rh)-Phase [Kana97] vor, und wurden bisher ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. In thermodynamisch stabilem FCI- $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  [Lawth94] wird bei Raumtemperatur eine Positronenlebensdauer von 195 ps beobachtet ähnlich wie in aluminiumreichen intermetallischen Verbindungen, die strukturelle Leerstellen enthalten [Schae97, Würsch96]. Sie ist für die Positronenzerstrahlung in einem delokalisierten Zustand zwischen den Atomen entsprechend der dortigen hohen Valenzelektronendichte zu hoch und muss daher der Zerstrahlung in strukturellen Leerstellen zugeordnet werden.

## *1 Einleitung*

Die einzigen Untersuchungen der Positronenzerstrahlung bei hohen Temperaturen, wie sie für das Studium der Bildung thermischer Defekte bei höheren Temperaturen erforderlich sind, liegen mit dem wenig spezifischen S-Parameter der Dopplerverbreiterung der  $\gamma$ -Zerstrahlungslinie bei Al-Cu-Fe [Lawth94] vor.

In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Bildung und die Wanderung von Leerstellen im exemplarischen Quasikristallsystem i-Al-Pd-Mn im Detail quantitativ untersucht. Zudem sollen über die Vermessung der atomaren Umgebung von Leerstellen Informationen zu Fragen der atomaren Struktur von Quasikristallen gewonnen werden. Für die hier durchgeführten Untersuchungen werden die spezifischen Möglichkeiten der Positronenlebensdauerspektroskopie, der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungslinie und der zeitdifferentiellen Dilatometrie genutzt.

Um den Einfluss der kristallographischen Struktur und der chemischen Zusammensetzung auf die atomaren Vorgänge wie zum Beispiel Leerstellenprozesse beurteilen zu können, sind zusätzlich Untersuchungen von Leerstellen in den quasikristallinen Systemen d-Al-Ni-Co und i-Zn-Mg-RE, sowie an dekadonalem Al-Pd-Mn und Approximanten des Al-Pd-Mn Systems durchgeführt worden, wo inzwischen ausreichend große Kristalle hergestellt werden können.

In Kapitel 2 wird ein Überblick über Quasikristalle, deren Struktur, und die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Techniken der Positronenlebensdauerspektroskopie, der koinzidenten Dopplerspektroskopie und der zeitdifferentiellen Dilatometrie gezeigt.

Kapitel 3 widmet sich dem experimentellen Aufbau der Messapparaturen und erläutert deren Funktion.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie an Quasikristallen vorgestellt. Dabei wird eine Differenzierung nach quasikristallinen Systemen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, verschiedenen Vorbehandlungen, Mes-

## *1 Einleitung*

sungen in Abhängigkeit der Temperatur und Vergleichsmessungen an anderen Systemen vorgenommen.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Analyse der chemischen Umgebung in ikosaedrischem Al-Pd-Mn mit Hilfe der koinzidenten Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie der Positron-Elektron Zerstrahlungsquanten.

Kapitel 6 behandelt die Messungen der zeitdifferentiellen Längenausdehnung nach schnellen Temperaturwechseln und deren Ergebnisse.

Eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer im Vergleich zu den Messungen der zeitdifferentiellen Längenänderung wird in Kapitel 7 vorgenommen.

In Kapitel 8 werden alle Ergebnisse zusammengefasst.

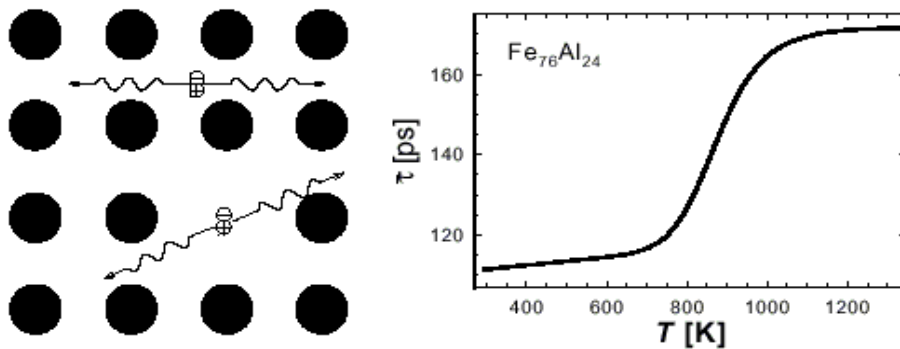
## 2 Physikalische Grundlagen von Quasikristallen und der verwendeten Meßmethoden

Im vorliegenden Kapitel soll eine Einführung in die verwendeten Meßmethoden (siehe Abb. 2), sowie der verwendeten Materialien vorgestellt werden.

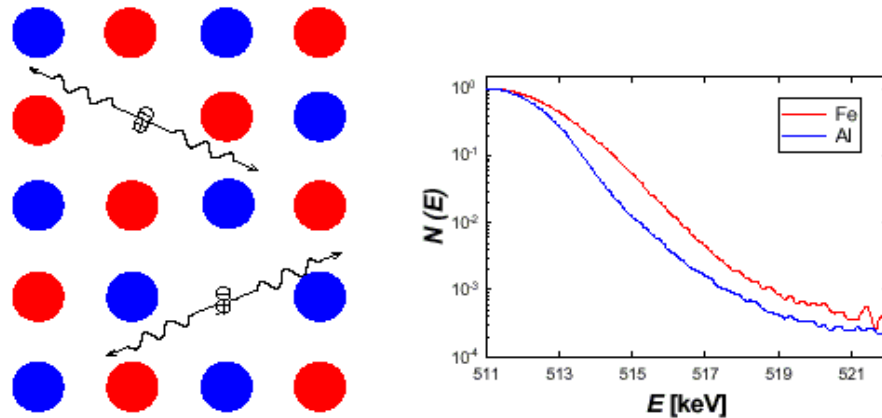
### Specific Measuring Techniques

#### Positron lifetime spectroscopy

(Schaefer., Frenner, Würschum, *Intermetallics* 7, 277 (1999))



#### Coincident Doppler broadening (M. Müller 1999)



#### Time differential length change after fast temperature changes (Schaefer, Frenner, Würschum, *PRL* 82, 948 (1999))

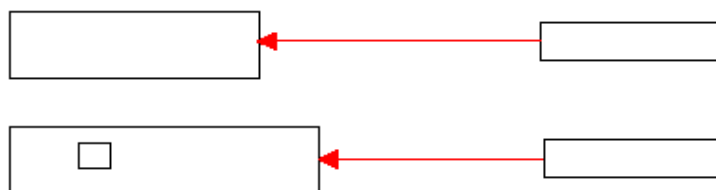


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verwendeten Messmethoden

In Kapitel 2.1 erfolgt eine Einführung in die Positronenlebensdauerspektroskopie, die spezifische Information über Größe, Konzentration, Bildung und Wanderung von thermischen Leerstellen liefern kann. In Kapitel 2.2 werden die Grundlagen der koinzidenten Dopplerverbreiterungsspektroskopie, welche Aussagen über die chemische Umgebung von Leerstellen und damit auch über die Struktur des untersuchten Festkörpers liefert, und in Kapitel 2.3 die zeitdifferentielle Dilatometrie, die direkten Zugriff auf Leerstellenprozesse ermöglicht, vorgestellt. Mit Messungen der zeitdifferentiellen Dilatometrie können Leerstellenprozesse auch bei hohen Leerstellenkonzentrationen untersucht werden, bei denen die Methode der Positronenzerstrahlung wegen Sättigungseffekten des Positroneneinfangs unempfindlich wird [Schae99a]. Kapitel 2.4 liefert eine Einführung in die hier untersuchten Quasikristalle, und stellt einen Abriss der bekannten Strukturmodelle dar.

## 2.1 Prinzipien der Positronenlebensdauerspektroskopie

Gegen Ende der 60'er Jahre wurde mit der starken Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer in Metallen durch MacKenzie [Kenzie67] aufgrund der Bildung von thermischen Leerstellen eine neue Methode zur Untersuchung von atomaren Leerstellen in Festkörpern entwickelt. Die Identifizierung des Positroneneinfangs an thermischen Leerstellen [Conn69] ermöglicht es somit, das Positron als leichtbewegliche Sonde zur spezifischen Untersuchung eben dieser Fehlstellen zu verwenden [Seeg90]. Dabei wird die Information aus dem Zerstrahlungsprozess



herangezogen, wobei der seltene  $3\gamma$ -Zerstrahlungsprozess vernachlässigt ist. Im folgenden wird ein kurzer Abriss der Prinzipien der Positronenlebensdauerspektroskopie gegeben.

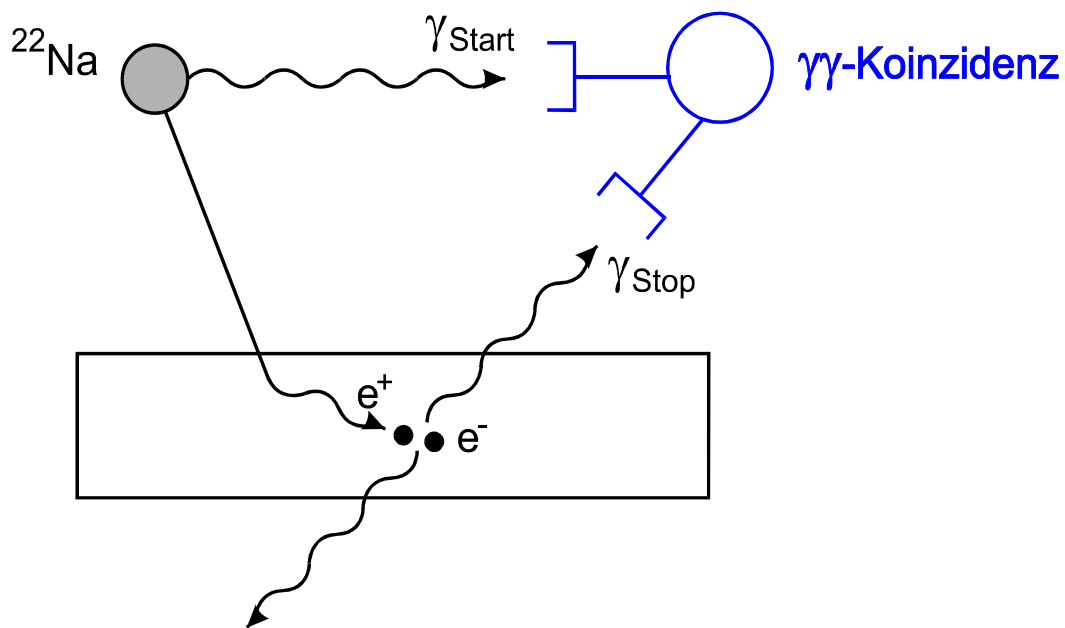
Mit zum Beispiel den Isotopen  $^{22}\text{Na}$  oder  $^{58}\text{Co}$  stehen geeignete Positronenquellen zur Verfügung. Beim Zerfall dieser Radionuklide werden die emittierten Positronen in den zu untersuchenden Festkörper implantiert. Dabei wird die kinetische Energie des Positrons, welche zwischen 100 keV und einigen MeV liegen kann, innerhalb weniger Picosekunden schließlich und endlich durch Wechselwirkung mit Phononen im Festkörper absorbiert. Diese Thermalisierung des Positrons ist viel kürzer als die Lebensdauer des Positrons im Festkörper, welche einige 100 ps betragen kann. Die thermalisierten Positronen können im ungestörten Kristall auf Zwischengitterplätzen diffundieren und mit Kristallelektronen unter der kolinearen Emission von zwei  $\gamma$ -Quanten der Energie  $E_\gamma=511$  keV und einer charakteristischen Lebensdauer  $t_f$ , der sogenannten freien Lebensdauer, zerstrahlen (siehe Abb.3). In einer atomaren Fehlstelle hingegen wird das Positron auf Grund des Fehlens des positiven Atomrumpfes mit einer spezifischen, materialabhängigen Einfangrate  $s$  lokalisiert. Da in dieser Fehlstelle die mittlere Elektronendichte im Vergleich zum ungestörten Kristall erniedrigt ist, wird die Wahrscheinlichkeit der Positronenzerstrahlung ebenfalls reduziert, was sich in einer Erhöhung der Positronenlebensdauer niederschlägt (siehe Abb. 2). Die Lebensdauer



## 2.1 Theorie der Positronenlebensdauerspektroskopie

$t_V$  des Positrons in der Leerstelle ist sehr charakteristisch vom Leerstellentyp abhängig, der auf einer atomaren Skala von der Größe von Einfachleerstellen bis hin zu sogenannten Nanovoids reichen kann [Pus88].

Im Prinzip wird also bei der Positronenlebensdauerspektroskopie die Zeitdifferenz zwischen der Entstehung des Positrons durch radioaktiven Zerfall im Quellenisotop und der Zerstrahlung des Positrons mit einem Elektron im Festkörper gemessen.



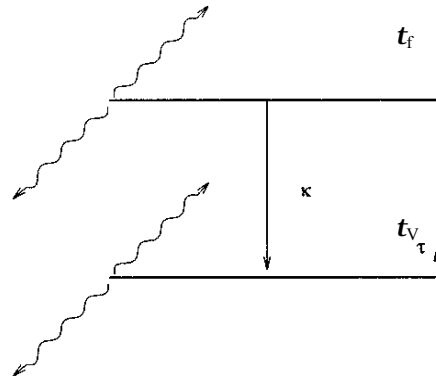
**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Positronenlebensdauerspektroskopie. Beim Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  in ein Positron und  $\gamma$ -Quant entsteht ein Startquant mit charakteristischer Energie (1.275 MeV). Start- und Stopquant werden in einer  $\gamma\gamma$ -Koinzidenz gemessen, die Zeitdifferenz zwischen beiden Ereignissen spiegelt die Lebensdauer des Positrons wieder.

Um die experimentell bestimmte Positronenlebensdauer mit Hilfe von numerischen Methoden auszuwerten, wird als Grundlage der Analyse das sogenannte *einfache Haftstellenmodell* [Berg69] benutzt. Hierbei wird die Zerstrahlung und der Einfang der Positronen als chemische Ratengleichung beschrieben (siehe Abb. 4). Dabei gelten folgende Annahmen:

- Nur ein Positron befindet sich im Festkörper.
- Vollständige Thermalisierung des Positrons.

## 2.1 Theorie der Positronenlebensdauerspektroskopie

Für die Zerstrahlung im freien Zustand erhält man die Zeitkonstante  $\tau_f$ , für die Zerstrahlung im gebundenen (in der Haftstelle) Zustand  $\tau_b$ .



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des einfachen Haftstellenmodells. Positronen können entweder in der Haftstelle mit der Zeitkonstanten  $\tau_b$  oder im freien Zustand mit der Zeitkonstante  $\tau_f$  zerstrahlen. Die Einfangrate in der Haftstelle beträgt  $\kappa$ .

In unserer Modellannahme ist ein Entweichen des Positrons aus der Haftstelle nicht möglich. Bezeichnet man mit  $n_f$  und  $n_b$  die Anzahl der freien, bzw. in der Haftstelle gebundenen Positronen, so kann man folgende Gleichungen ansetzen:

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\frac{n_f(t)}{\tau_f} - \kappa \cdot n_f(t) \quad (2.2)$$

$$\frac{dn_b(t)}{dt} = -\frac{n_b(t)}{\tau_b} + \kappa \cdot n_f(t) \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\kappa$  ein Produkt der spezifischen Positroneneinfangrate  $s$  und der Konzentration  $C_b$  der Haftstelle. Aus den Gleichungen (2.2) und (2.3) erhält man die experimentelle zeitliche Verteilung  $W(t)$  der Zerstrahlungsereignisse

$$W(t) = I_f \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + I_b \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right) \quad (2.4)$$

mit

$$\kappa = s C_b = I_b \left( \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_b} \right) \quad (2.5)$$

Aus Gleichung (2.5) erhält man die Positronenlebensdauer im gebundenen Zustand

## 2.1 Theorie der Positronenlebensdauerspektroskopie

$$\mathbf{t}_V = \left( \frac{I_f}{\mathbf{t}_f} + \frac{I_V}{\mathbf{t}_V} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

Für die Lebensdauer im freien, ungebundenen Zustand ergibt sich:

$$\mathbf{t}_0 = \left( \frac{1}{\mathbf{t}_V} + \mathbf{s} C_V \right)^{-1} \quad (2.7)$$

Aus diesen Gleichungen kann die mittlere Positronenlebensdauer

$$\bar{\mathbf{t}} = \mathbf{t}_f \frac{1 + \mathbf{s} C_V \mathbf{t}_V}{1 + \mathbf{s} C_V \mathbf{t}_f} \quad (2.8)$$

bestimmt werden. Durch eine geeignete numerische Analyse der Positronenlebensdauerspektren ergeben sich die einzelnen Komponenten  $\mathbf{t}_f$ ,  $\mathbf{t}_V$ ,  $I_f$  und  $I_V$ . Für diese Analyse werden die Programme RESOLUTION [Kirk81] und POSFIT [Kirk74] benutzt.

Für einen Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht und der Temperatur  $T$  kann folgende Konzentration für thermische Leerstellen angesetzt werden:

$$C_V(T) = \exp\left(-\frac{G_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

wobei

$$G_V^F = H_V^F - T \cdot S_V^F \quad (2.10)$$

die Gibbs'sche freie Enthalpie bezeichnet. Durch geeignete Umformung der Gleichungen (2.2) bis (2.10) erhält man schließlich:

$$\mathbf{s} C_V = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

$H_V^F$  ist dabei die Bildungsenthalpie der thermischen Leerstelle,  $S_V^F$  die Bildungsentropie. Somit sind durch die experimentell bestimmbaren Messgrößen die Bestimmung

## 2.1 Theorie der Positronenlebensdauerspektroskopie

der Leerstellenbildungsenthalpie, der Leerstellenbildungsentropie sowie Aussagen über die Konzentration der Leerstellen möglich.

Zudem kann man durch die Beobachtung der Einstellzeit  $t_E$  des thermischen Gleichgewichts nach schnellen Temperaturwechseln Aussagen über die Wanderung von thermischen Leerstellen machen (siehe dazu [Müll00]). Für die Einstellzeit  $t_E$  kann folgende Beziehung angesetzt werden:

$$t_E^{-1} = t_{E,0}^{-1} \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Dabei stellt  $H_V^M$  die Wanderungsenthalpie für thermische Leerstellen dar.

## 2.2 Grundlagen der Messung der Elektronenimpulsverteilung mit der koinzidenten Dopplerverbreiterung

Im folgenden soll ein kurzer Einblick in die physikalischen Grundlagen der koinzidenten Dopplerspektroskopie gegeben werden. Mit der koinzidenten Messung der 511 keV-Photonenlinie der Positron-Elektron-Zerstrahlung steht der Positronenspektroskopie ein wertvolles Hilfsmittel für die chemische Analyse von Leerstellenumgebungen und somit zur Struktur derselben zur Verfügung. Dabei wird das Energiespektrum der bei der Zerstrahlung von Positron und Elektron entstehenden Gammaquanten untersucht. Diese Gammaquanten weisen eine geringfügige Energieverschiebung zu höheren, bzw. kleineren Energien im Vergleich zu der für Elektron-Positron-Paare in Ruhe erwarteten Zerstrahlungsenergie von 511 keV pro  $g$ -Quant auf. Diese rührt vom Impuls des an der Zerstrahlung beteiligten Elektron-Positron-Paars, das heißt letztlich vom Impuls des an der Zerstrahlung beteiligten Elektrons her und wird als Dopplerverbreiterung bezeichnet.

Um Zerstrahlungsereignisse mit den für unterschiedliche chemische Elemente jeweils charakteristischen Rumpfelektronen mit hohem Impuls messen zu können und somit eine lokale chemische Analyse auf atomarem Niveau vornehmen zu können, ist ein hohes Signal-Rausch Verhältnis erforderlich. Dies wird durch eine koinzidente Energiemessung der beiden Zerstrahlungsquanten erreicht.

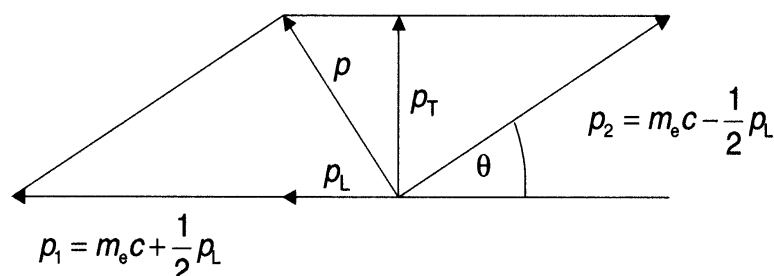


Abbildung 5: Impulsbild der  $2g$ -Zerstrahlungsreaktion von Positron und Elektron.

## 2.2 Grundlagen der koinzidenten Dopplerverbreiterung

In Abbildung 5 ist die Positron-Elektron-Zerstrahlung im Impulsraum dargestellt. Befindet man sich im Schwerpunktsystem des Positrons, so werden die 2  $\mathbf{g}$ -Quanten kollinear, d.h. in einem Winkel von  $180^\circ$  zueinander, mit einer jeweiligen Energie von 511 keV emittiert. Aufgrund des Elektronenimpulses erhält man eine kleine Winkelverschiebung im Laborsystem

$$\mathbf{q} \approx \frac{p_T}{m_0 c}, \quad (2.13)$$

die mit der aufwendigen Winkelkorrelationsmessung [Kruseman99] untersucht werden kann.

Im Prinzip dieselbe Information erhält man durch die Messung der Energieverteilung der 511 keV-Zerstrahlungsquanten, d.h. aus der Dopplerverbreiterung

$$\Delta E = \frac{1}{2} c p_L \quad (2.14)$$

wo  $p_L$  näherungsweise den Longitudinalimpuls des Elektrons in Aussendungsrichtung des  $\mathbf{g}$ -Quants darstellt. Der Vorteil der Dopplerverbreiterungsmessung liegt nun darin, dass mit viel kleineren Aktivitäten der Positronenquelle als bei der Winkelkorrelation gearbeitet werden kann. Glücklicherweise spielt bei der Untersuchung hoher Elektronenimpulse (Rumpfelektronen) die moderate Energieauflösung bei der Messung der Dopplerverbreiterung keine maßgebliche Rolle. Zwischen der Energieverschiebung  $\Delta E$ , dem Impuls  $p$  und dem Winkel  $\mathbf{q}$  besteht folgender Zusammenhang:

$$p = \frac{2\Delta E}{c} = \mathbf{q} m_0 c \quad (2.15)$$

Mit Hilfe der Quantenmechanik kann die Impulsverteilung  $\mathbf{r}(\vec{p})$  des Positron-Elektron-Paares mit den Wellenfunktionen für die Elektronenzustände  $\mathbf{Y}_j$  und des Positrons  $\mathbf{Y}_+$  dargestellt [Alatalo96] werden:

## 2.2 Grundlagen der koinzidenten Dopplerverbreiterung

$$\mathbf{r}(\vec{p}) = p r_e^2 c \sum_j \mathbf{g}_j \left| \int d\vec{r} \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}) \Psi_+(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.16)$$

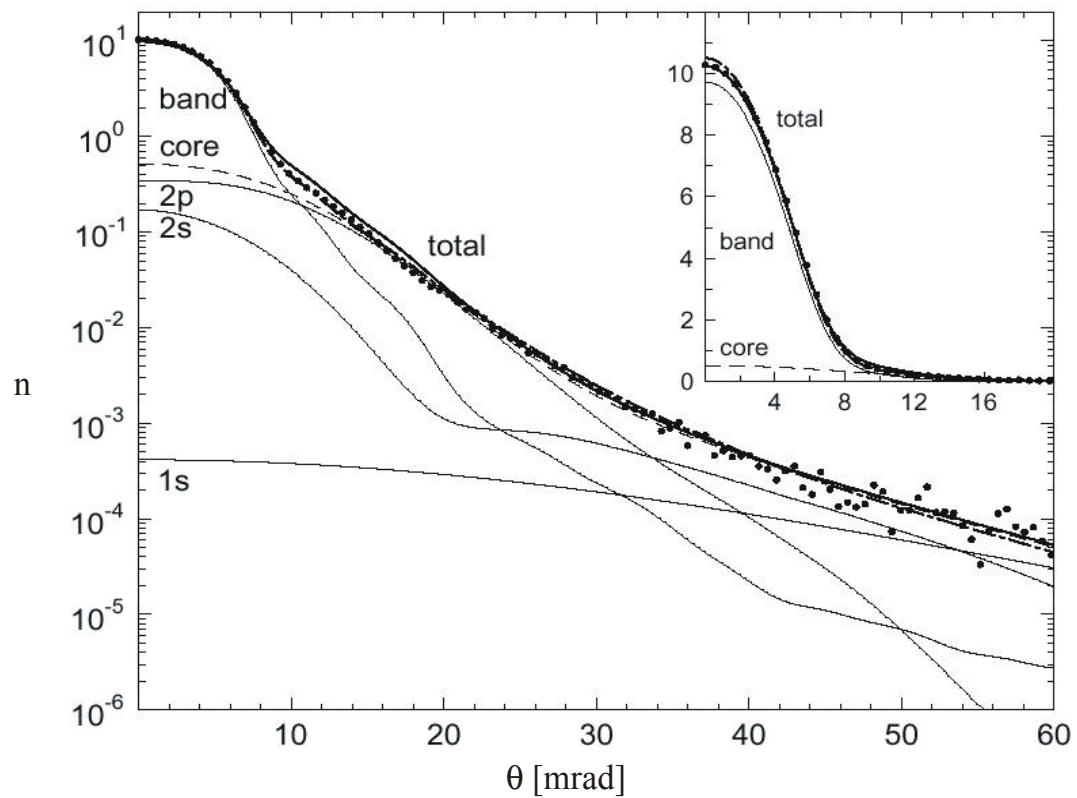
Dabei entspricht  $p$  dem Gesamtimpuls der Positron-Elektron Zerstrahlung und  $r_e$  dem klassischen Elektronenradius. Durch Coulombwechselwirkung zwischen Positron und Elektron wird dabei allerdings die Elektronendichte lokal am Ort des Positrons erhöht, weshalb der Faktor  $\mathbf{g}_j$  eingeführt wird. Die gesamte Verbreiterung der Doppellinie ergibt sich aus der eindimensionalen Impulsverteilung [Hakala98] zu

$$\mathbf{r}(p_z) = \iint \mathbf{r}(\vec{p}) dp_x dp_y \quad (2.17)$$

mit  $p_z = p_L$  als Komponente des Longitudinalimpulses.

Um experimentelle Messdaten der Impulsverteilung mit theoretisch berechneten Impulsverteilungen zu vergleichen, muss allerdings noch der Einfluss der Messapparatur auf die Daten berücksichtigt werden. Im vorliegenden Fall wurde dabei eine Gaußfunktion als instrumentelle Energieauflösungsfunktion verwendet und somit deren Einfluss auf die experimentellen Messdaten durch die Apparatur berücksichtigt. Am Beispiel des Vergleichs von der theoretisch berechneten Elektronenimpulsverteilung mit experimentellen Messdaten, wie z.B. in Abbildung 6 von Aluminium [Mijn98], ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil der Rumpfelektronen mit hohen Elektronenimpulsen am Gesamtspektrum klein, aber signifikant ist. Daher ist für das physikalische Verständnis ein hohes Signal-Untergrundverhältnis im Experiment unerlässlich, um die für die Rumpfelektronen charakteristischen hohen Impulsbeiträge analysieren zu können.

## 2.2 Grundlagen der koinzidenten Dopplerverbreiterung

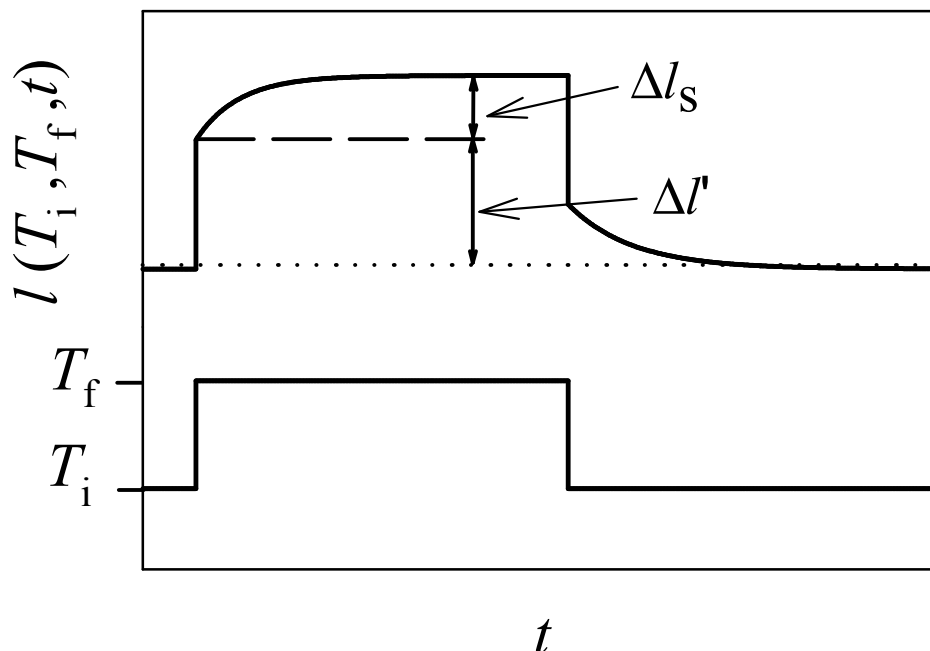


**Abbildung 6:** Vergleich der berechneten Dopplerverbreiterung (-) mit der experimentellen Dopplerverbreiterung ( $\bullet$ ) in Aluminium [Mijn98]. Im Inlay ist der niederenergetische Bereich des Impulsspektrums linear aufgetragen, um zu verdeutlichen, dass über 90% aller Positronen mit Valenzelektronen zerstrahlen.



### 2.3 Grundlagen der zeitdifferentiellen Längenausdehnung

Ändert man die Temperatur eines Festkörpers, so resultiert daraus Volumenänderung und somit auch eine Änderung der Länge der Festkörpers aufgrund dieser Temperaturänderung (siehe Abb. 7). Diese Längenänderung kann mit Hilfe geeigneter Messverfahren bestimmt werden, und der durch thermische Leerstellen hervorgerufene Effekt durch eine geeignete Analyse zur Bestimmung der Bildungs- und Wanderungsenthalpie, sowie der Konzentration von thermischen Leerstellen, verwendet werden.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Messung der zeitdifferentiellen Dilatometrie. Die Probe wird einem Temperatursprung von  $T_i$  auf  $T_f$  ausgesetzt und die daraus resultierende Längenänderung in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur gemessen. Dabei ist eine deutliche Unterscheidung zwischen der instantanen Längenänderung ( $\Delta l'$ ), die von der anharmonischen Ausdehnung des Gitters herrührt, und einer zeitabhängigen Änderung der Länge ( $\Delta l_s$ ), welche sich durch die langsame Einstellung der thermischen Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen ergibt, möglich.

Bei der thermischen Längenänderung können mehrere Prozesse unterschieden werden (für eine exakte und detaillierte Beschreibung und Herleitung siehe auch [Frenn98, Schae99, Schae99a]):

### 2.3 Grundlagen der zeitdifferentiellen Längenausdehnung

- Die Änderung des Gitterparameters  $a$  mit der Temperatur wegen der anharmonischen Schwingungen der Atome. Die entsprechende Volumenänderung läuft instantan mit der Temperaturänderung im Festkörper ab.
- Durch die Bildung von thermischen Leerstellen in der Probe tritt eine zusätzliche Änderung des Volumens auf. Die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration der thermischen Leerstellen ist durch das Eindiffundieren von Leerstellen von Quellen in das Volumen zeitlich verzögert. Aus Untersuchungen der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung kann somit im Prinzip sowohl die Bildungsenthalpie als auch die Wanderungsenthalpie der Leerstelle bestimmt werden.

In guter Näherung (siehe dazu auch [Frenn98, Schae99a]) kann schließlich für die Beziehung der Längenänderung  $\Delta l(t, T_i, T_f)$  bei dem einfachsten Fall einer regulären Verteilung für Quellen von Leerstellen (siehe hierzu auch [Baluffi65]) angesetzt werden

$$\Delta l(t, T_i, T_f) = \Delta l'(T_i, T_f) + \Delta l_s(t, T_i, T_f) \left[ 1 - \exp(-t/t_E(T_f)) \right] \quad (2.18)$$

mit  $t_E$  als Einstellzeit der thermischen Gleichgewichtskonzentration.

Aus der Einstellzeit des thermischen Gleichgewichts kann unter Zuhilfenahme der Diffusionsgleichungen eine einfache Beziehung zwischen der Einstellzeit  $t_E$  und der Wanderungsenthalpie  $H_V^M$  hergestellt werden:

$$\frac{1}{t_E} = \mathbf{a}^2 D_V = \frac{1}{t_{E,0}} \exp(-H_V^M / k_B T) \quad (2.19)$$

Somit kann aus der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Einstellzeit direkt die Wanderungsenthalpie ermittelt werden.

Aus der Amplitude  $\Delta l_s$  der Längenänderung kann über die Verknüpfung mit der Konzentration der thermischen Leerstellen  $C_i$  bei der niederen Temperatur  $T_i$  und der

### 2.3 Grundlagen der zeitdifferentiellen Längenausdehnung

Konzentration der Leerstellen  $C_V$  bei der höheren Temperatur  $T_f$  folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$3 \frac{\Delta l_s(T_i, T_f)}{l_0} \cong \frac{\Delta V}{V} [C_V(T_f) - C_i(T_i)] \quad (2.20)$$

wobei  $l_0$  die Gesamtlänge der Probe darstellt. Dabei kann die Konzentration  $C_i$  bei der niederen Temperatur iterativ berechnet werden, wenn man zunächst unter Vernachlässigung von  $C_i$  die Temperaturabhängigkeit von  $C_V$  angibt und daraus einen Korrekturwert von  $C_i$  ableitet. Aus den Konzentrationen für thermische Leerstellen im Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen kann schließlich eine Beziehung zwischen Konzentration und Bildungsenthalpie hergeleitet werden [Seeg55]:

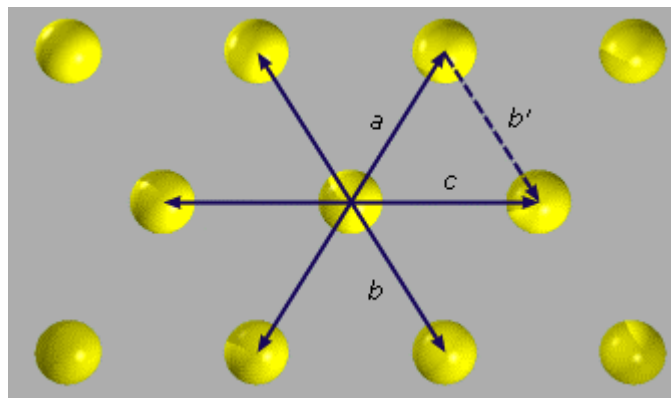
$$C = \exp(S_V^F / k_B) \exp(-H_V^F / k_B T) \quad (2.21)$$

mit  $S_V^F$  als Bildungsentropie und  $H_V^F$  als Bildungsenthalpie.

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

Da in dieser Arbeit fast ausschließlich Quasikristalle behandelt werden, soll im folgenden eine kurze Einführung in dieses Gebiet gegeben werden.

In der Kristallographie besteht ein perfekter Kristall aus einem unendlichem Satz von Atomen, die in einem Gitter angeordnet sind. Ist die Einheitszelle des Kristalls bekannt, so kann durch die periodische Fortsetzung der Einheitszelle dieses Gitter konstruiert werden. Dadurch wird dem Kristall auch eine langreichweitige Translationsymmetrie aufgeprägt. Im dreidimensionalen Raum sind 14 Gitterarten bekannt, welche nicht symmetrisch äquivalent zueinander sind. Man kennt sie als Bravais-Gitter. Diese kann man sieben verschiedenen Kristallstrukturen zuordnen. Man kennt dabei nur 2-, 3-, 4- und 6-zählige Rotationssymmetrien (siehe Abb. 8), die Bedingung der Translationsymmetrie verbietet 5-, 8-, 10- und 12-zählige Rotationssymmetrien (siehe Abb. 11).



**Abbildung 8:** Beispiel für 6-zählige Rotationssymmetrie in einem hexagonalen Gitter.

In Abbildung 8 ist eine 6-zählige Rotationssymmetrie für ein hexagonales Kristallgitter dargestellt. Die Pfeile zeigen dabei die Translationsymmetrien für diese Kristallstruktur an. Eine Verschiebung entlang dieser Translationsymmetrie lässt dabei die Struktur des Kristalls invariant (siehe Abb. 8 Verschiebung um  $a$ ). Die Verknüpfung von zwei verschiedene Symmetrienoperationen (siehe Abb. 8: Verschiebung um  $a$

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

und  $b'$ ) ist ebenfalls invariant (entspricht einer Verschiebung um  $c$ ) und zeigt die Translationsperiodizität des Kristalls.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt [Alonso88], dass Teilchen wie zum Beispiel Elektronen, Welleneigenschaften besitzen können, und sich somit wie Licht im Raum bewegen. Trifft Licht auf ein Beugungsgitter, so wird es gebrochen. Weißes Licht wird in seine Spektralfarben aufgespalten, monochromatisches Licht (zum Beispiel von einem Laserstrahl) in scharfe Beugungspunkte. Dazu ähnlich werden Elektronen, wenn sie auf gleichförmig angeordnete Atomreihen treffen, wie sie in einem Kristall vorliegen, in eine Reihe von hellen Punkten aufgespalten (siehe Abb.9). Dies ist als Bragg-Aufspaltung bekannt [Alonso88].

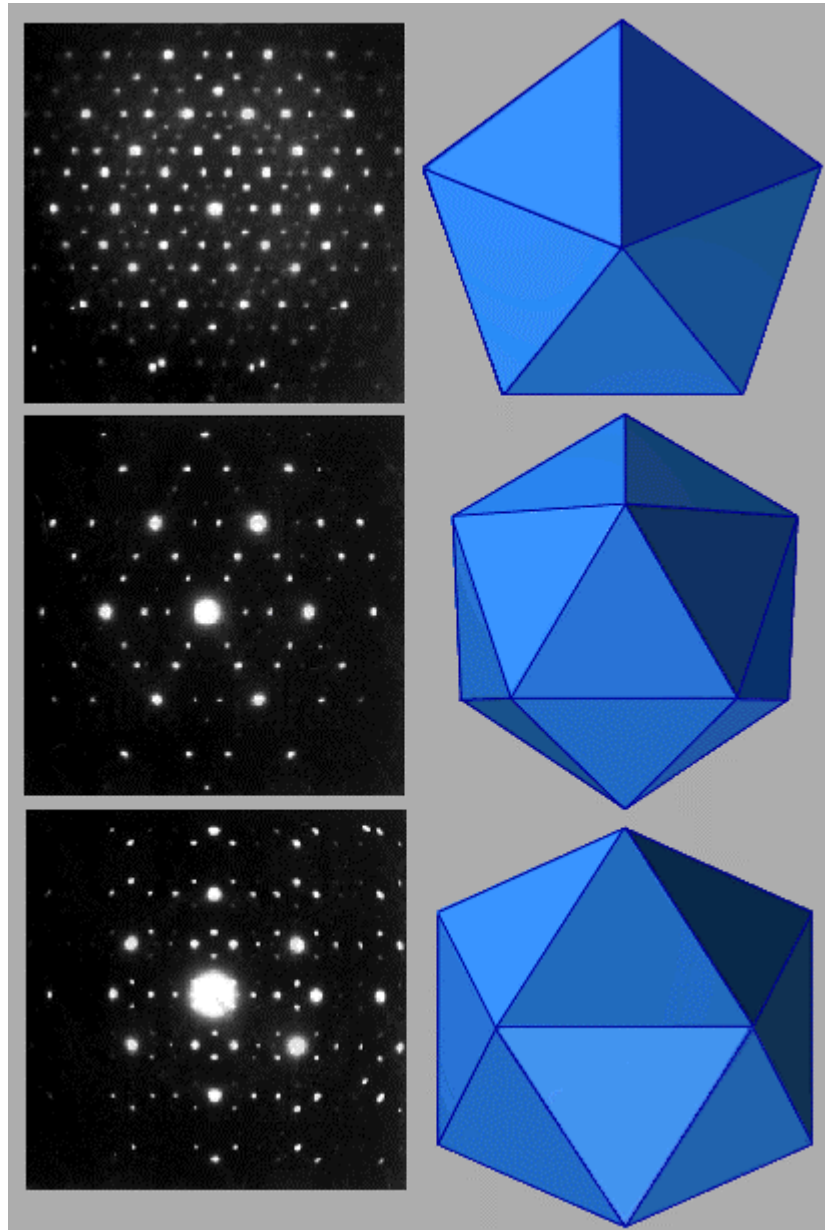


**Abbildung 9:** Elektronenbeugungsbild des reziproken Gitters in einem hexagonalen Kristall.

Die Symmetrie der Beugungspunkte ist identisch mit den Rotationsachsen des Kristalls, der Abstand zwischen den diskreten Beugungspunkten ist dabei indirekt proportional zur Translationsperiodizität. Im Gegensatz dazu zeigen amorphe Festkörper, in denen keine periodische Anordnung der atomaren Struktur vorliegt, keine scharfen Beugungsbilder, sondern nur diffuse Beugungsringe.

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

Im Jahre 1984 allerdings wurde eine Arbeit von Dan Shechtman et al. veröffentlicht [Shecht84], welche eine gänzlich neue, bis dahin unbekannte Symmetrie, zeigte (siehe Abb. 10).

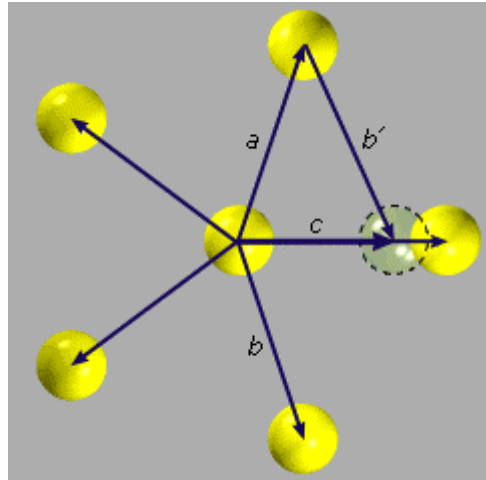


**Abbildung 10:** TEM-Bild entlang der 2-, 3- und 5-zähligen Symmetrieachsen einer Al-Mn Legierung. Auf der linken Hälfte von oben nach unten die Beugungsbilder entlang der 5-, 3- und 2-zähligen Symmetrieachsen, auf der rechten Seite die dazugehörigen Ansichten der Symmetrieachsen eines Ikosäders [Brit01].

Bei der Untersuchung einer Al-Mn Legierung konnten Shechtman und seine Mitarbeiter scharfe Beugungsreflexe mit 2-, 3- und 5-zähliger Symmetrie erkennen (siehe Abb. 10). Die Winkel zwischen diesen Symmetrieachsen ergeben dabei die Geometrie

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

eines Ikosaeders. Allerdings ist diese 5-zählige Rotationssymmetrie nicht mit der Translationssymmetrie, welche normalerweise für kristalline Festkörper notwendig ist, vereinbar (siehe Abb. 11).



**Abbildung 11:** Beispiel der 5-zähligen Rotationssymmetrie.

Wie in Abbildung 11 zu erkennen, liegt hier 5-zählige Rotationssymmetrie vor. Verknüpft man, wie in Abbildung 9 gezeigt, zwei Symmetrieeoperationen, z.B. (a) und (b'), so sieht man eine deutliche Abweichung der daraus resultierenden Position (c). Dabei verschiebt sich die Position um einen Faktor

$$t = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1,618... \quad (2.22)$$

Dies bezeichnet man auch als den „Goldenen Schnitt“. Die neue Position des Atoms (dargestellt als gestrichelte Kugel in Abb. 11) fällt nicht mehr mit einer vorherigen Atomposition zusammen. Somit kann keine Translationssymmetrie vorliegen.

Die hochauflösenden Bilder der Elektronenmikroskopie (siehe Abb. 10) zeigen eine klare 5-zählige Symmetrie bei Al-Mn, woraus das Fehlen einer Translationssymmetrie gefolgert werden kann. Das ist an sich nichts besonderes, da schon bei den amorphen Festkörpern keine Translationssymmetrie vorliegt. Allerdings zeigen die Beugungsbilder von amorphen Festkörpern keine scharfen Beugungsreflexe, was auf das Fehlen von langreichweitiger Ordnung zurückzuführen ist. Somit zeigt alleine schon die Tatsache, dass scharfe Beugungsreflexe in dieser Al-Mn Legierung mit 5-

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

zähliger Symmetrie gefunden wurden, dass eine langreichweitige Ordnung für die Anordnung der Atome in dieser Legierung existiert. Das es sich bei dieser Struktur um kein rein theoretisches Konstrukt handelt, zeigt sich daran, dass sowohl die ikosaedrische Symmetrie des Kristalls, als auch die dekadagonale Symmetrie bei Al-Ni-Co in der makroskopischen Struktur deutlich sichtbar ist (siehe Abb. 12a, analog gilt dies auch für die dekadagonalen Quasikristalle (Abb. 12. b)) [Fish2000].



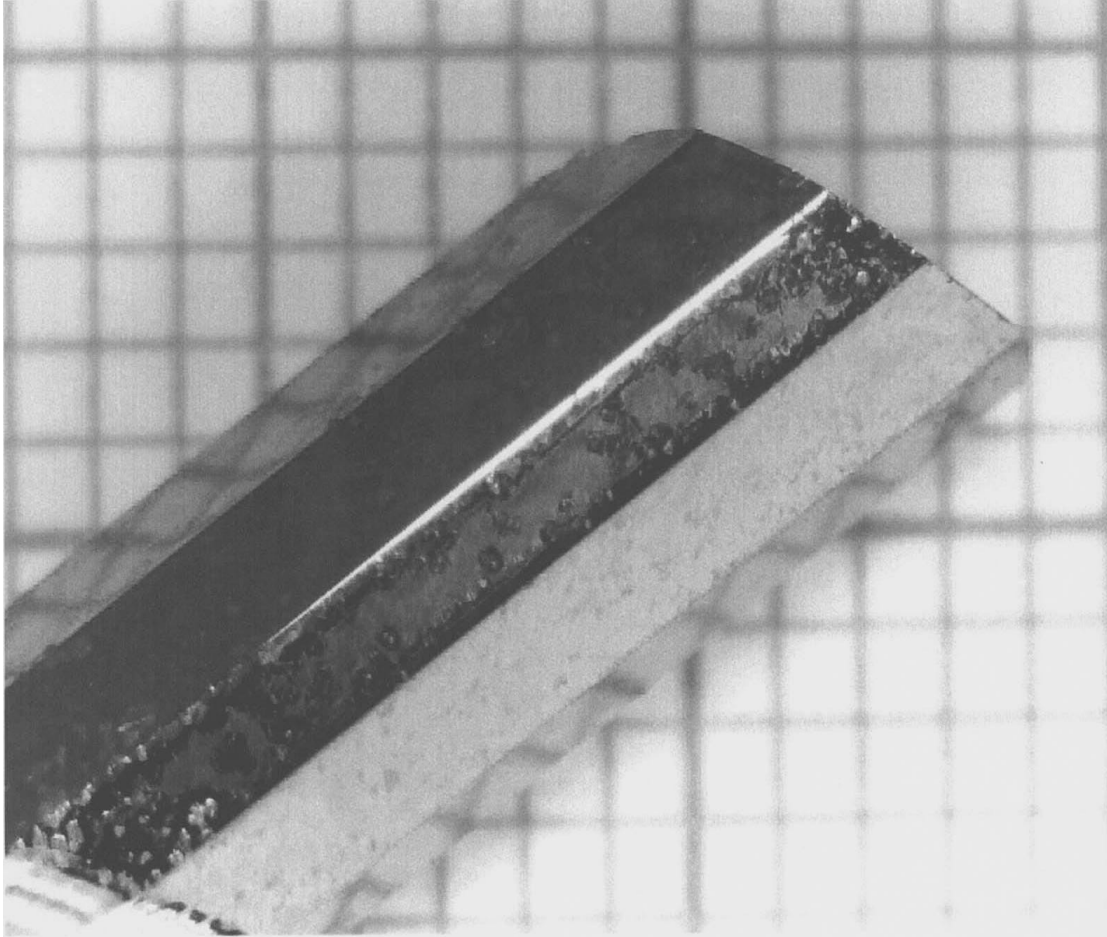
**Abbildung 12a:** Morphologie eines Zn-Mg-Ho Quasikristalls in der Form eines Icosaeders.

Die Lösung für dieses Paradoxon kam schließlich aus dem Vorschlag von Dov Levine und Paul Steinhardt [Levi84]. Sie brachten das Prinzip der Quasiperiodizität ins Spiel. Die quasiperiodische Anordnung von Atomen zeigt einige Gemeinsamkeiten mit periodischen Strukturen. So sind beide deterministisch, d.h. es gibt für beide Strukturen Regeln des Aufbaus, welche schließlich in langreichweitiger Ordnung resultieren. Beide erzeugen Beugungsbilder mit scharfen Braggreflexen. Im Gegensatz zu kristallinen Systemen, die aus einem periodischen Aufbau einer Einheitszelle des Kristalls



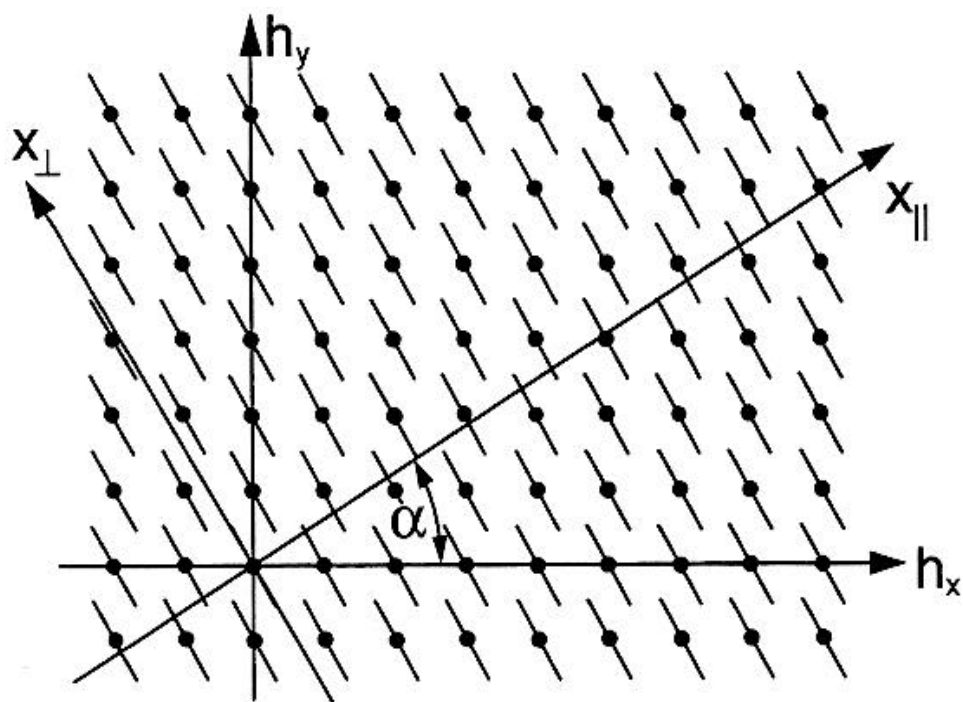
## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

konstruiert werden können, versagt diese Methode bei dem Versuch einen Quasikristall zu konstruieren. Daher soll im folgenden ein Abriss zur Konstruktion quasiperiodischer Gitter gezeigt werden.



**Abb. 12b:** Morphologie eines dekagonalen Al-Ni-Co-Quasikristalls auf einer Millimeterskala [Fish2000].

Durch das Fehlen der Translationssymmetrie kann kein Quasigitter durch einfach periodisches Fortsetzen einer Einheitszelle, wie bei normalen Kristallen üblich, erzeugt werden. Um dieses Manko zu umgehen schlugen Duneau und Katz [Duneau85] sowie Kalugin et al. [Kalugin85] eine Möglichkeit zur Generierung eines quasiperiodischen Gitters vor (siehe Abb. 13).

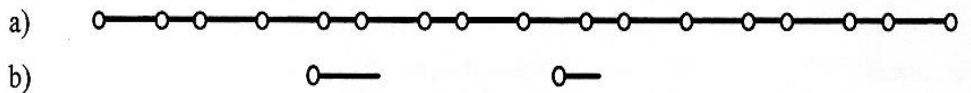


**Abbildung 13:** Konstruktion eines eindimensionalen Quasikristalls nach der Schnitt- und Projektionsmethode.

In Abbildung 13 wird die Konstruktion einer eindimensionalen quasiperiodischen Kette durch das Einbetten in einen sogenannten zweidimensionalen Hyperraum demonstriert. Dieser Hyperraum ist dabei mit einem zweidimensionalen Punktgitter, welches das Koordinatensystem  $h_x$  und  $h_y$  besitzt, ausgefüllt. In den Ursprung dieses quadratischen Punktgitters wird ein orthogonales Gitter mit den Achsen  $x_{||}$  und  $x_{\perp}$  eingeführt, wobei es dabei um einen Winkel  $\alpha$  zwischen  $x_{||}$  und  $h_x$  verdreht wird. Um einen 1D-Quasikristall zu konstruieren, setzt man  $\tan \alpha = \tau^{-1}$ , wobei  $\tau$  den goldenen Schnitt darstellt (siehe Gleichung 2.22). Dadurch erhält  $x_{||}$  eine irrationale Steigung, wodurch außer dem Ursprung keine Punkte des 2D-Hypergitters mehr auf der Geraden liegen. Der eindimensionale Quasikristall liegt nun auf der Geraden  $x_{||}$  im physikalischen Raum  $E_{||}$ . Man bezeichnet  $E_{||}$  auch als *parallelen* Raum, wohingegen  $x_{\perp}$  sich im *orthogonalen* bzw. *senkrechten* Raum  $E_{\perp}$  befindet. Durch die Projektion der Hypergitterpunkte auf die Gerade  $x_{||}$  erfolgt die Konstruktion des Quasikristalls. Um jedoch ein unendlich dichtes Gitter in  $E_{||}$ , hervorgerufen durch die irrationale Steigung von  $x_{||}$ , und somit physikalisch nicht mögliche Zustände auszuschließen, wird noch eine zusätzliche Beschränkung benötigt. Im vorliegenden Fall (siehe Abb. 13) werden

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

dazu alle Hypergitterpunkte mit einer sogenannten atomaren Hyperfläche dekoriert, welche nur eine Ausdehnung in  $E_{\perp}$ -Richtung haben. Die Länge der atomaren Hyperflächen entspricht der Breite der Projektion der Wigner-Seitz-Zelle des Hypergitters auf die  $x_{\perp}$ -Achse. Die Schnittpunkte der atomaren Hyperflächen mit der  $x_{\parallel}$ -Achse legen schließlich die Positionen der Atome im realen Raum fest (siehe Abb. 14).



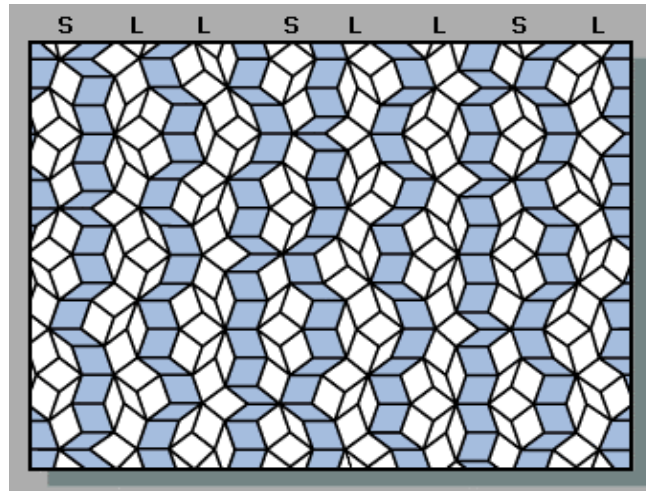
**Abbildung 14:** Modell eines eindimensionalen Quasikristalls (a) mit den zwei dazugehörigen Einheitszellen (b).

Der aus diesem Formalismus konstruierte Quasikristall (siehe Abb. 14 a) ist nicht periodisch, besitzt durch seinen deterministischen Konstruktionsformalismus aber langreichweitige Ordnung. Im Gegensatz zu einem normalen Kristall besitzt er keine singuläre Einheitszelle, sondern sein Gitter wird durch zwei Elementarbausteine definiert (siehe Abb. 14 b). Diese stehen in einem irrationalen Längenverhältnis ( $1/\tau$ ) zueinander, und werden nach strengen Aufbauregeln (*matching rules*) angeordnet.

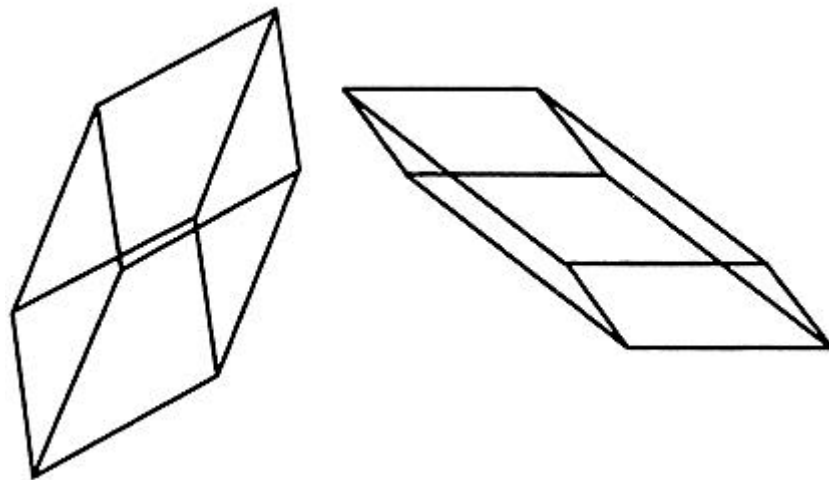
Analog zum Eindimensionalen können somit auch zwei- und dreidimensionale Quasikristalle konstruiert werden. Dabei werden 2D-Quasikristalle aus einem 4D-Hyperraum erzeugt. Das bekannteste Beispiel dafür ist das Penrose-Tiling (siehe Abb. 15), welches von Roger Penrose 1974 vorgestellt wurde [Penrose74].

Für einen realen, dreidimensionalen Quasikristall wird schließlich ein 6D-Hypergitter benötigt. Auch dort gibt es zwei Einheitszellen, einen dicken und einen schlanken Rhomboeder (siehe Abb. 16), aus denen schließlich das 3D-Penrose Gitter [Kramer84] aufgebaut wird.

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen



**Abbildung 15:** Zweidimensionales Quasigitter. Konstruktionselemente des Penrose-Tilings sind eine dünne und eine dicke Raute.

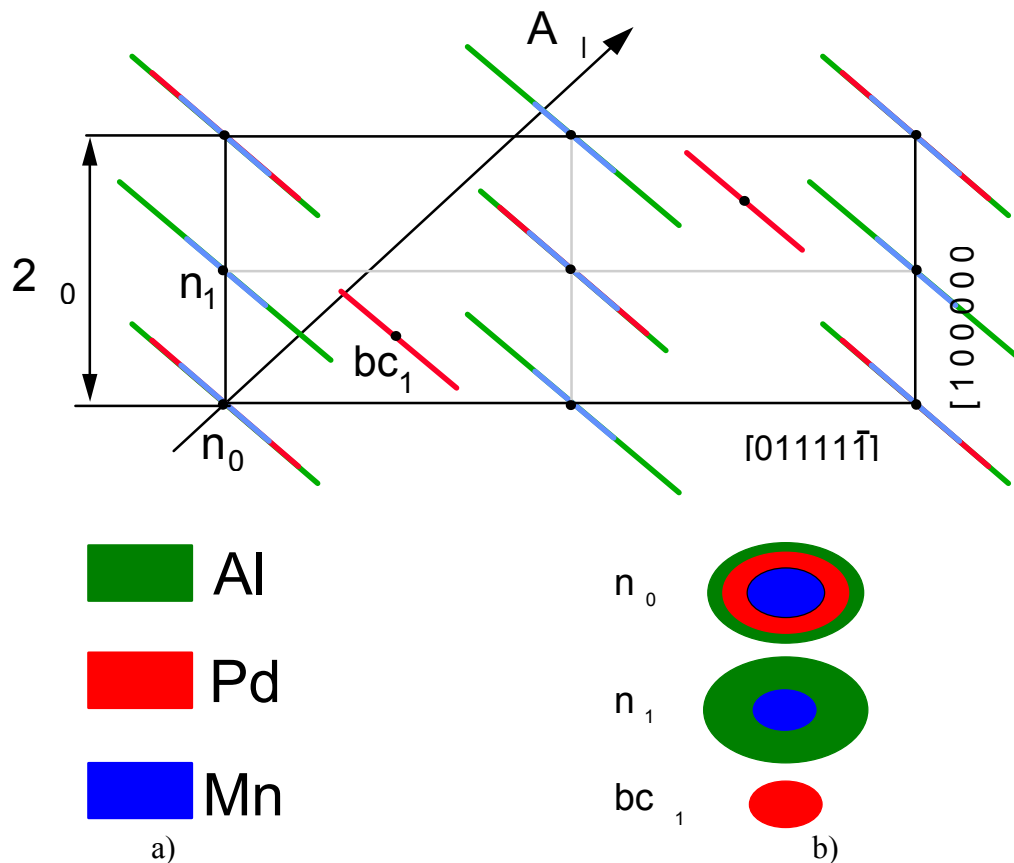


**Abbildung 16:** Einheitszellen des dreidimensionalen Quasigitters.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde fast ausschließlich mit ikosaedrischem Al-Pd-Mn gearbeitet, so dass im folgenden noch etwas zur realen Struktur dieses Quasikristalls gesagt werden soll.

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

Die Strukturbestimmung wurde dabei vor allem mit Röntgen- [Boudard91] und Neutronenbeugungsexperimenten [Boudard92] durchgeführt. De Boissieu et al. stellten schließlich 1994 eine Einheitszelle im sechsdimensionalen Hyperraum für den ikosaedrischen Al-Pd-Mn Quasikristall vor [Boissieu94]. Nach dem Strukturmodell von Boudard [Boudard92] ergibt sich schließlich folgender Aufbau.



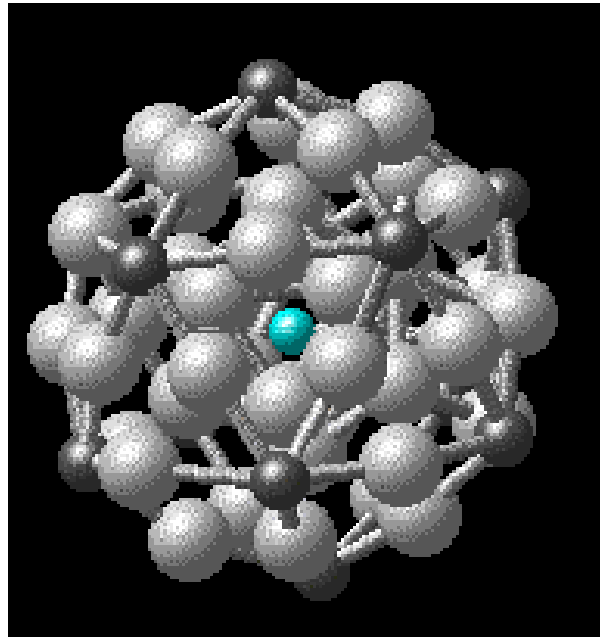
**Abbildung 17:** Einheitszelle im 6D-Hyperraum (a) und Projektion der atomaren Hyperflächen der 6D-Einheitszelle (b) nach Boissieu et al..

In Abbildung 17 wird ein Schnitt durch die 6D-Einheitszelle dargestellt, welcher eine fünf-zählige Symmetrierichtung im realen Raum enthält ( $A_1$ ). Die hier sphärisch dargestellten Projektionen der trikontaederförmigen Hyperflächen (siehe Abb. 17 b), welche sich durch Projektion der 6-dimensionalen Wigner-Seitz-Zelle in den orthogonalen Raum ergeben, sind dabei mit den verschiedenen atomaren Spezies dekoriert.

Wenn man versucht aus dieser Kristallstruktur mittels Projektion die Struktur des Quasikristalls zu ermitteln, resultiert dies in einer hochkomplizierten Anordnung der

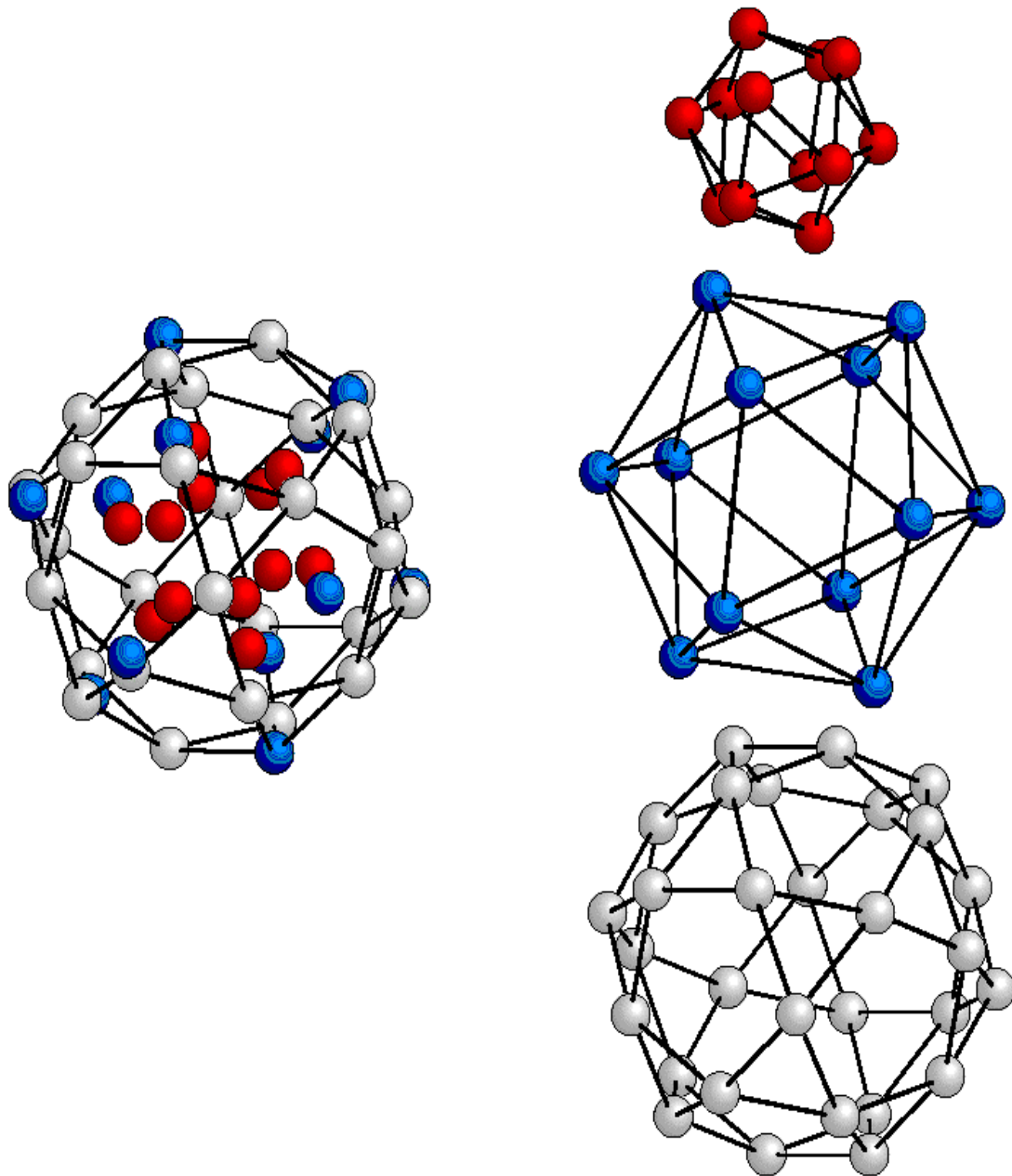
## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

Atome im realen Raum. Diese werden als Pseudo-Mackay-Ikosaeder (siehe Abb. 18) bezeichnet.



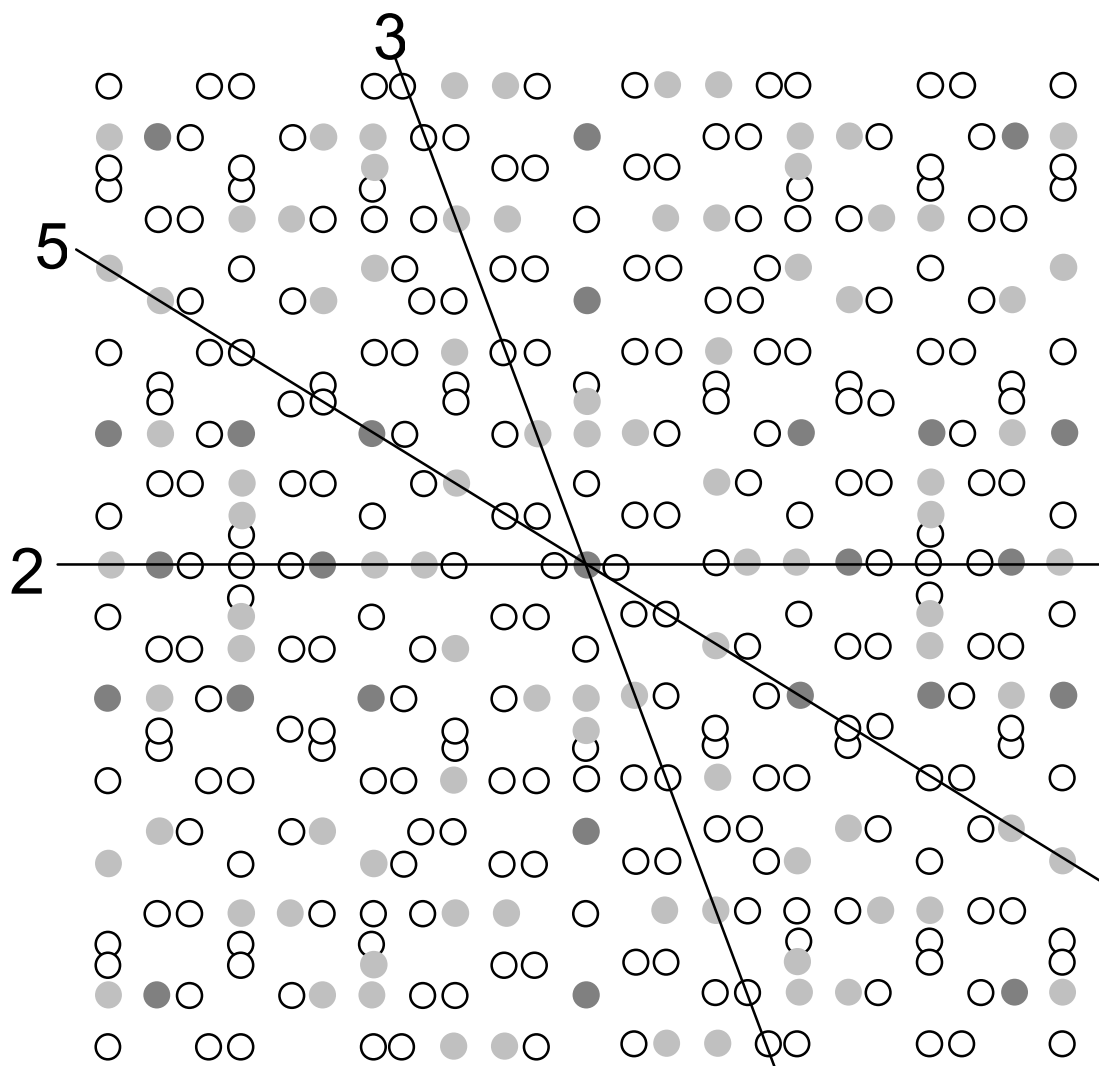
**Abbildung 18:** Pseudo-Mackay-Ikosaeder bestehend aus 51 Atomen. Nach dem Strukturmodell von Boudard et al. das charakteristische Strukturelement für ikosaedrische Al-Pd-Mn Quasikristalle [Boudard92].

Der Pseudo-Mackay-Ikosaeder besteht dabei aus 3 konzentrisch angeordneten Schalen, welche ein Zentralatom (türkis in Abb. 18), umgeben. Im Vergleich zum Mackay-Ikosaeder (siehe Abb. 19) besteht die innerste Schale des Pseudo-Mackay-Clusters aus einem Dodekaeder mit 8 Atomen, darauf folgt ein Ikosaeder mit 12 Atomen (Abb. 19 b) und schließlich ein Ikosidodekaeder mit 30 Atomen (Abb. 19 b) [Janot94]. Dabei ist die Besetzung der einzelnen Schalen mit den Atomsorten Aluminium, Palladium und Mangan noch nicht endgültig geklärt. Diese Struktur ist eng mit den physikalischen Eigenschaften des Quasikristalls verknüpft. Zudem sind diese Strukturen eng verwandt mit den aus 55 Atomen bestehenden Mackay-Clustern, deren innerste Schale aus einem vollständig besetzten Ikosaeder besteht [Mackay62].



**Abbildung 19:** Aufbau des Mackay-Clusters durch drei konzentrische Schalen. Zur Generierung des Pseudo-Mackay-Clusters wird dabei der innerste Ikosaeder durch einen unvollständigen Dodekaeder ersetzt [Janot94].

Versucht man nun die tatsächliche Struktur im realen Raum darzustellen, kann man zu folgender Projektion kommen (siehe Abb. 20):



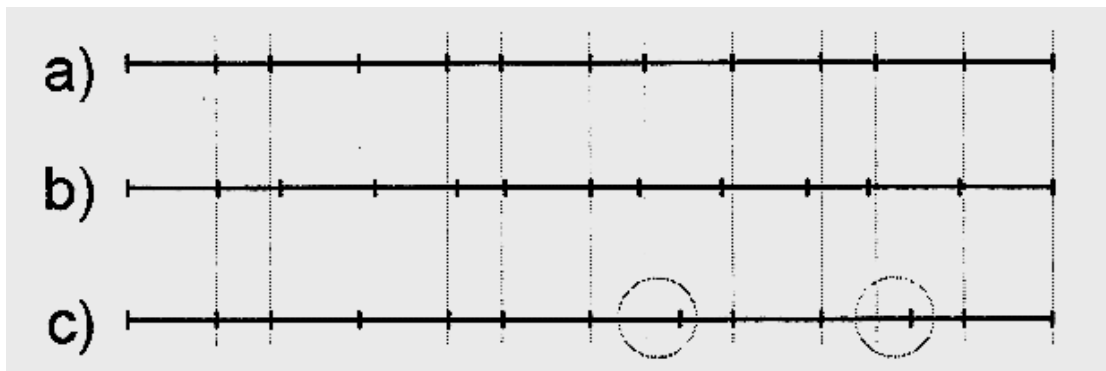
**Abbildung 20:** Projektion der atomaren Struktur in i-Al-Pd-Mn entlang einer 2-zähligen Richtung nach dem Strukturmodell von Boudard. Die Linien zeigen eine Ebenenanordnung von Atomen mit Normalen in 2-, 3- und 5-zähliger Symmetrie mit den Atomsorten Al( $\circ$ ), Pd( $\bullet$ ) und Mn( $\bullet$ ) [Feuer96]. Die Projektion umfasst 3 atomare Ebenen.

Ebenso kommen in Quasikristallen analog zu normalen Kristallen alle bekannten Defekttypen vor. So kennt man z.B. Versetzungen [Feuer97], Leerstellen [Würschum95a] und Korngrenzen [Zhang89] auch in Quasikristallen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Kristallen weisen Quasikristalle allerdings aufgrund ihrer quasiperiodischen Struktur und deren Beschreibung im höherdimensionalen Raum zusätzliche, im normalen Kristall unbekannte Freiheitsgrade auf. Im Gegensatz zu normalen Kristallen kann eben nicht nur eine *phononische* Verschiebung der Atome entlang  $E_{\parallel}$  (siehe Abb. 13), sondern auch in Richtung des Orthogonalraums  $E_{\perp}$  erfolgen. Diese wird als *phasonische* Verschiebung bezeichnet. In Abbildung 21 soll am Beispiel des ein-



## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

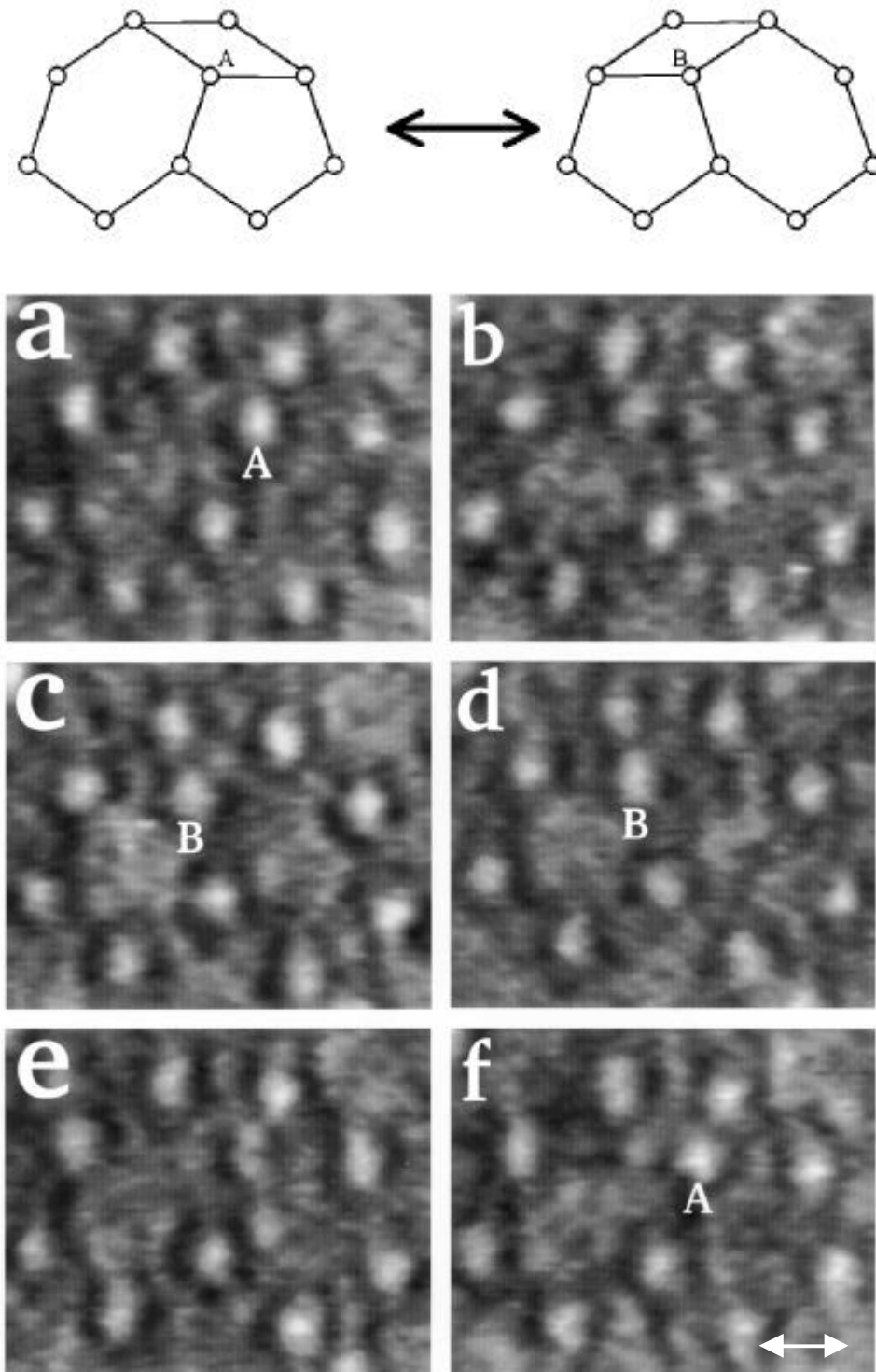
dimensionalen Quasikristalls der Unterschied zwischen einem perfekten Quasikristall (Abb. 21a), einer Phononenverzerrung (Abb. 21b), die einer kleinen Abweichung der Atome von ihren idealen Plätzen darstellt und auch in Kristallen vorkommen kann, und eines Phasonendefekts (Abb. 21c), wie er nur im Quasikristall vorkommen kann, gezeigt werden.



**Abbildung 21:** Perfekter eindimensionaler Quasikristall (a); durch Phononen verschobene Atome in der Elementarzelle (b) und Phasonendefekte (c).

Im Gegensatz zu aus normalen Kristallen bekannten Phononendefekten, welche die Atome in der Elementarzelle kontinuierlich verschieben (siehe Abb. 21b), liegt im Falle der Phasonen eine diskrete Störung vor (siehe Abb. 21c). Dabei werden nur einige wenige Atome aus ihrer Idealposition verschoben. Im Gegensatz zum Phononendefekt bleibt der Gitterabstand im Vergleich zum ungestörten Gitter (siehe Abb. 21 a und c) gleich. Diesen Defekt bezeichnet man auch als Phasonenverzerrung (*phason strain*). Hochauflösende Elektronenmikroskopie ermöglicht die direkte Beobachtung dieser Defekte im Quasikristall [Boudard96]. Sogenannte Phasonenflips, welche sporadisch auftreten können [Beraha97] (siehe Abb. 22), können die Ursache für diese lokal auftretenden Verzerrungen sein. Darunter ist ein lokales Umklappen von Einheitszellen durch den Sprung eines Atoms in der Dekoration des Quasigitters zu einer neuen Anordnung zu verstehen. Diese Phasonenflips können zufällig über das ganze Quasigitter verteilt (*random phasons*) oder in kollektiver Form, d.h. durch Umklappen ganzer Reihen des Quasigitters, auftreten. Edagawa et al konnten diesen Prozess in dekadonalen Al-Cu-Co Quasikristallen mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM) direkt nachweisen [Edagawa00a].

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen



**Abbildung 22:** HRTEM-Bild von thermisch induzierten Phasonenflips in d-Al-Cu-Co bei  $T = 1123$  K. Es ist deutlich das Umklappen der Elementarzellen zwischen den Zuständen A und B zu erkennen [Edagawa00a]. Der Maßstab beträgt 2 nm.

Zusätzlich zu i-Al-Pd-Mn und d-Al-Pd-Mn wurden periodische Approximanten des Al-Pd-Mn-Systems mit der Positronenlebensdauerspektroskopie auf Leerstellen hin

## 2.4 Grundlegendes zu Quasikristallen

untersucht. Approximanten stellen eine mit den Quasikristallen sehr nah verwandte Struktur dar. Dabei sind Approximanten kristalline Systeme mit sehr großen Einheitszellen, welche parallel zu der quasikristallinen Struktur existieren können, sei es nach schnellem Erstarren aus der Schmelze oder nach spezieller Temperung aus der Schmelze [Mo00]. Dabei wurden zuerst direkt benachbarte Approximanten von quasikristallinem Al-Pd-Mn untersucht, die sogenannten  $\xi'$ -Phasen. Bei dieser Phase handelt es sich um eine dem ikosaedrischen Quasikristall in der Zusammensetzung eng benachbarte kristalline Phase, welche eine orthorhombische Einheitszelle besitzt. Zudem weist diese Phase ebenfalls sogenannte Pseudo-Mackay-Cluster als strukturelle Bauelemente auf [Boudard96]. Andere Experimente, wie zum Beispiel plastische Deformation an diesen  $\xi'$ -Phasen, zeigen ein Verhalten, das mit dem Quasikristall vergleichbar ist [Feuer00]. Ebenfalls besteht die Zusammensetzung dieser Phasen aus den gleichen Komponenten wie die untersuchten Quasikristalle, so dass größere Einflüsse, wie sie bei unterschiedlichen Komponenten zu erwarten wären, in diesen Legierungen zu vernachlässigen sind.

Um weiter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu untersuchen, inwieweit Leerstellen in Al-reichen Übergangsmetalllegierungen vorliegen, wurde auf ein Legierungssystem gewechselt, in dem noch keine Quasikristalle entdeckt wurden, aber kristalline Approximanten zu Quasikristallen bekannt sind. Die sogenannten  $Y'$ - und  $\epsilon_{22}$ -Phasen im System Al-Pd-Co, zeigen eine sehr nahe Verwandtschaft zu dekadagonalen Al-Ni-Co-Quasikristallen und besitzen pseudo-dekadagonale Vorstufen zu diesen Systemen [Yurechko00]. Von R. Würschum et al. sind schon Messungen der Positronenlebensdauer an dekadagonalen Al-Ni-Co Quasikristallen ( $t_{d-Al_{17}Ni_{20}Co_8} = (204 \pm 2)$  ps [Würsch95a]) durchgeführt worden. Die  $Y'$ -Phase wurde ausgewählt, weil sie einen kristallinen Approximanten darstellt, welcher von seiner Zusammensetzung im Bereich des vermuteten Entstehungsgebiets für die dekadagonale Phase in Al-Pd-Co liegt. Bei der  $\epsilon_{22}$ -Phase handelt es sich einfach um einen kristallinen Approximanten des Al-Pd-Co Systems.

### 3 Aufbau der Messapparaturen

In Kapitel 3 werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messapparaturen vorgestellt und beschrieben. Zudem soll auf einige Besonderheiten beim Experiment hingewiesen werden.

#### 3.1 Aufbau eines Positronenlebensdauerspektrometers

Um eine Bestimmung der Positronenlebensdauer vorzunehmen, müssen Informationen über die „Geburt“ des Positrons und den Zeitpunkt der Zerstrahlung des Positron-Elektron-Paares zur Verfügung stehen. Im Falle des hier verwendeten Quellenmaterials ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ) ist es der Natur der Isotope zu verdanken, welche bei der Erzeugung des Positrons ein charakteristisches Startsignal (Startquant) emittieren.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode der Positronenlebensdauer-messung nutzt dabei ein *fast-slow* Koinzidenzspektrometer. Abbildung 23 zeigt ein Blockdiagramm eines Positronenlebensdauerspektrometers. Da zur schnellen Detektion der  $\gamma$ -Quanten Photomultiplier verwendet werden, müssen Szintillationskristalle eingesetzt werden, welche die  $\gamma$ -Strahlung in einen Bereich des Spektrums transformieren, welches der Photomultiplier verarbeiten kann. Im vorliegenden Fall wurden  $\text{BaF}_2$ -Kristalle benutzt. Um ein *pile-up* in den Ereignissen zu vermeiden, sowie um die Zählrate zu steigern, werden die beiden Detektoren in einer kollinearen Anordnung aufgebaut (genaueres dazu siehe [Forster91]). Das Spektrometer ist dabei in zwei separate Messkreise unterteilt, einen Zeitkreis und einen Energiekreis. Dies ermöglicht die koinzidente Messung des Startquants im Start- und des Stopquants im Stopdetektor, und damit die Bestimmung der Positronenlebensdauer.

Im Zeitkreis werden aus den schnellen Dynodensignalen im CFD logische Pulse erzeugt. Um ausschließlich zueinander koinzidente Ereignisse zu messen, wird mit Hilfe energiewahlender Einkanaldiskriminatoren (SCA) die für die Annihilation charakteristische Energie der Positron-Elektron-Zerstrahlung (511 keV) und die je nach verwendetem Isotop ebenfalls charakteristische Energie des Startquants (siehe dazu Ta-

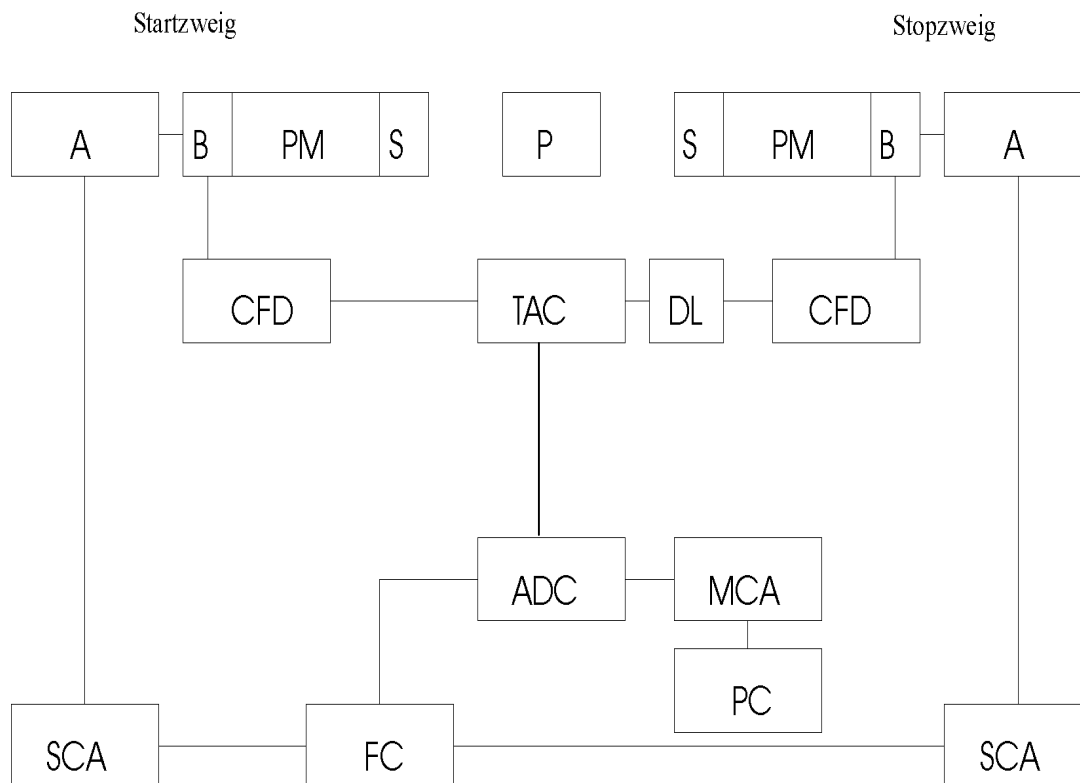
belle 1) ausgewählt. Diese Energieselektion ist umso einfacher, je größer dabei der energetische Unterschied zwischen Start- und Stopquant ist. In der Koinzidenzstufe (FC) erfolgt schließlich die Korrelation zwischen beiden Ereignissen, die daraufhin einen Steuerimpuls an den *time-to-amplitude* Konverter (TAC) auslöst, welcher dann das Zeitsignal aus dem CFD an den ADC weitergeben kann.

**Tabelle 1:** In der Arbeit verwendete Positronenquellen.

Isotop	Halbwertszeit	Positronenausbeute pro Zerfall [%]	Max. kin. Ener- gie der Positro- nen [MeV]	Energie des Startquants [MeV]
<sup>44</sup> Ti	47 d	94	1,47	1,156
<sup>58</sup> Co	71 d	15	0,474	0,811
<sup>22</sup> Na	2,6 a	90	0,545	1,275

Daran anschließend erfolgt die Digitalisierung des Spannungspulses und die abschließende Aufsummierung aller Ereignisse in einem Vielkanalanalysator (MCA). Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung in der Elektronik sind im vorliegenden Fall ADC und MCA auf einer Einschubkarte für den Messrechner (PC) zusammengesetzt. Bei dieser Arbeit wurde eine MCA-Karte der Firma Aptec, Modell 5016, verwendet. Auf einem PC können anschließend die Daten erfasst werden und mit geeigneten Programmen wie RESOLUTION [Kirk81] und POSFIT [Kirk74] ausgewertet werden. Um eine Überprüfung der Stabilität des Spektrometers während des gesamten Messzeitraums sicherzustellen, wurde alle 30 Minuten ein neues Spektrum gestartet und nach Abschluss der Messung der Schwerpunkt jedes 30-minütigen Spektrums überprüft. Zur Auswertung der Positronenlebensdauer wurden nur diejenigen Spektren verwendet, bei denen das 1. Moment innerhalb von  $\pm 0.5$  Kanälen übereinstimmt. Die Messungen der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur wurden fast ausschließlich mit dem <sup>22</sup>Na-Isotop durchgeführt, welches sich wegen seiner Positronenausbeute, Halbwertszeit und Energiedifferenz zwischen Start- und Stopquant für die Experimente anbietet (siehe Tabelle 1). Dabei wurde die Probe in einer sogenannten Sandwichanordnung mit der Positronenquelle bestückt (siehe Abb. 24).

### 3 Experimenteller Aufbau - Positronenlebensdauerspektrometer



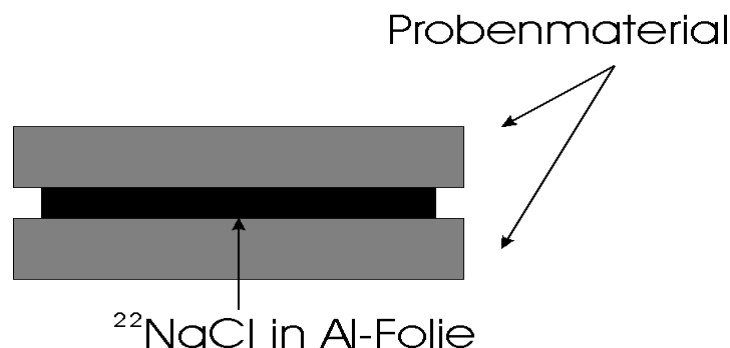
- |     |   |
|-----|---|
| P   | Probe mit Positronenquelle              |
| PM  | Photomultiplier mit Hochspannung        |
| S   | Szintillationskristall BaF <sub>2</sub> |
| B   | Basis                                   |
| CFD | Constant Fraction Diskriminator         |
| A   | Verstärker                              |
| DL  | Verzögerung                             |
| SCA | Einkanaldiskriminator                   |
| TAC | Zeit-Pulshöhenwandler                   |
| C   | Messrechner zur Datenerfassung          |
| FC  | Schnelle Koinzidenz                     |
| ADC | Analog-Digital-Wandler                  |
| MCA | Vielkanalanalysator                     |

**Abbildung 23:** Blockdiagramm eines Zwei-Kreis-Positronenlebensdauerspektrometers.

Die Auflösungsfunktion des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Positronenlebensdauerspektrometers lag dabei im Messzeitraum zwischen 250 und 270 ps

FWHM. Dieser Wert ist auf den ersten Blick, wenn man ihn mit Werten von anderen Gruppen (z. B. Bevcar et al. FWHM  $\approx$  150ps [Bevcar00]) vergleicht, erheblich größer. Dabei sind allerdings zwei Punkte zu berücksichtigen:

- Die bisherigen Messungen der Positronenlebensdauer ergaben sowohl im Fall dieser Arbeit, als auch bei Messungen anderer Gruppen [Sato99, Kana97], keine kurze ( $< 100$  ps) Komponente der Positronenlebensdauer in den untersuchten Proben, die eine Verbesserung der Auflösungsfunktion erforderlich machen würde.
- Der Aufwand, welcher zur Verbesserung der Auflösungsfunktion durchgeführt werden müsste (z.B. Kühlung der Szintillationskristalle, Helmholtz-Abschirmungen, Veränderung der Photomultiplier [siehe dazu Bevcar00]), den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Zudem sind die Zählraten bei den Experimenten von Bevcar et al. wesentlich kleiner.



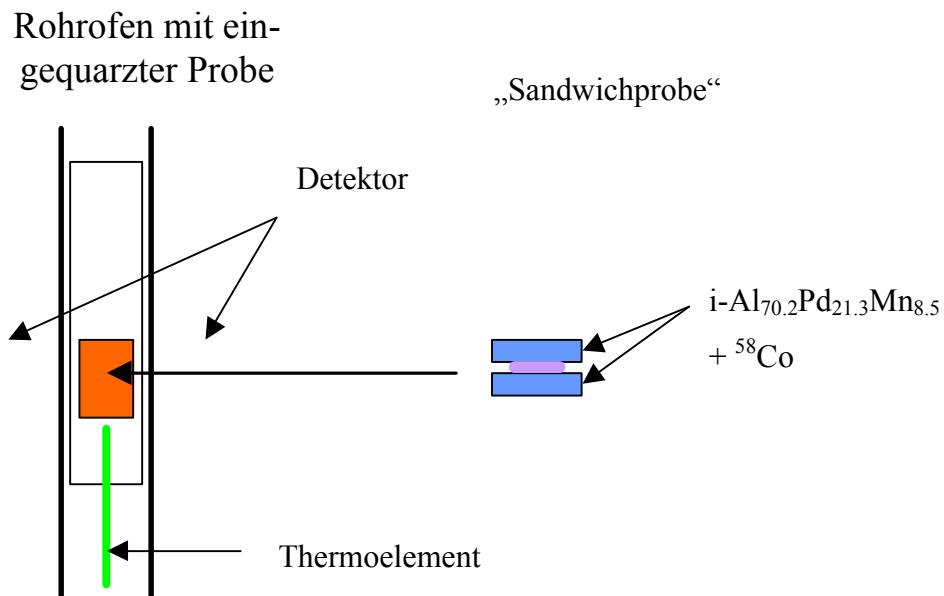
**Abbildung 24:** Sandwichaufbau einer Probe zur Messung der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur.

Zur Bestimmung der Positronenlebensdauer bei hohen Temperaturen wurde im Rahmen der Arbeit ein Rohrofen konstruiert (siehe Abb. 25) und an das Positronenlebensdauerspektrometer angepasst. Hierzu wurde zwischen zwei Quarzglasrohre ein Konstantan-Heizdraht biphilar gewickelt, um Wechselwirkungen der Positronen mit dem elektrischen Feld, welches durch die angelegte Heizspannung entstand, zu vermeiden. Ein doppelwandiges Aluminiumrohr, durch welches Kühlwasser zirkulieren

### 3 Experimenteller Aufbau - Positronenlebensdauerspektrometer

konnte, sowie ein angelegtes Vakuum zwischen dem Quarzglas und der Wand des Aluminiumrohres stellen sicher, dass keinerlei Wärmeübertrag auf die Szintillationskristalle erfolgen konnte, was zu einer Beeinflussung der Stabilität des Spektrometers hätte führen können.

Die Probe samt radioaktiver Quelle befindet sich dabei in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle. Es konnte allerdings kein  $^{22}\text{Na}$  als Quellenmaterial verwendet werden, da Natrium ab einer Temperatur von 900 K zu verdampfen beginnt, und somit die Quarzglasampulle kontaminieren würde. Um dies zu vermeiden, wurde auf ein anderes Quellenmaterial zurückgegriffen,  $^{58}\text{Co}$ . Allerdings sind die Eigenschaften dieses Materials hinsichtlich Positronenausbeute und Halbwertszeit im Vergleich zum  $^{22}\text{Na}$ -Isotop sehr ungünstig (siehe dazu Tabelle 1), was sich auch im Rahmen der hier durchgeführten Experimente auswirken sollte.



**Abbildung 25:** Schematischer Aufbau des Rohrofens zur Messung der Positronenlebensdauer bei hohen Temperaturen.



### 3.2 Messung hoher Elektronenimpulse mit der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der $g$ -Zerstrahlungsquanten

Das Ziel bei der Messung der Dopplerverbreiterung ist vor allem die Untersuchung der für verschiedene Atomsorten verschiedenen Impulsverteilungen von Rumpfelektronen in der nahen Umgebung des Positronenzerstrahlungsortes, um damit zum Beispiel in einer Leerstelle die chemische Umgebung zu analysieren. Da Rumpfelektronen aber einen hohen Impuls besitzen, ist die Zerstrahlungswahrscheinlichkeit mit Positronen wegen ihrer Nähe zum Atomkern gering. Um diese wichtigen Ereignisse dennoch nachzuweisen, ist eine konsequente Unterdrückung des Strahlungsuntergrundes erforderlich.

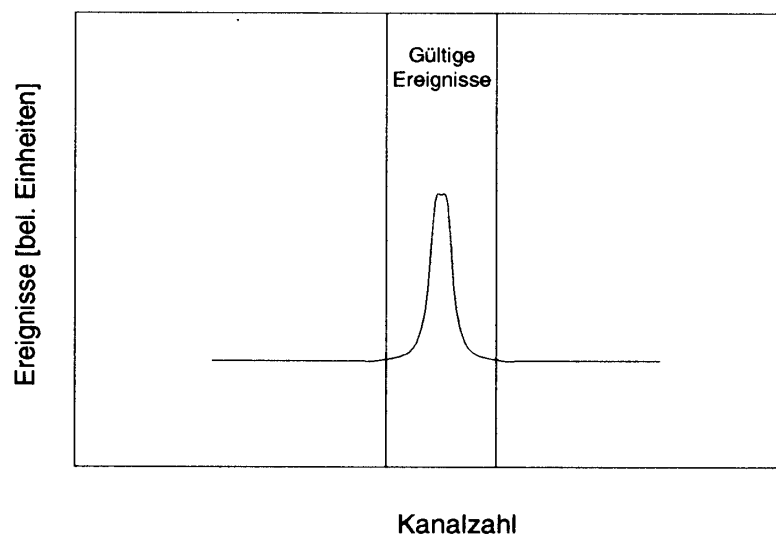
Grundsätzlich kann dabei zwischen drei verschiedenen Methoden zur Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungsquanten unterschieden werden:

- Die einfache Messung der Zerstrahlungslinie (siehe Abb. 27 a) mit einem Detektor,
- der kolinearen koinzidenten Messung der Zerstrahlungslinie (siehe Abb. 27 b) mit zwei Detektoren und
- der energieselektierten koinzidenten Messung der Zerstrahlungslinie (auch als 2-Dimensionale Messung bekannt, siehe Abb. 27 c) mit zwei Detektoren und die scharfe Auswahl der Ereignisse entsprechend der Energiebedingung  $E_1 + E_2 = 1022 \text{ keV} \pm \Delta E$  mit einem schnellen, für die Messung zugelassenen Energieband von z.B.  $\Delta E = 1.5 \text{ keV}$ .

Bei der einfachen Messung der Zerstrahlungslinie der Positron-Elektron Reaktion wird mit nur einem Detektor die Dopplerverbreiterung der 511 keV – Linie gemessen. Dabei allerdings ist das zu erreichende Signal-Untergrund-Verhältnis für die hier vor-

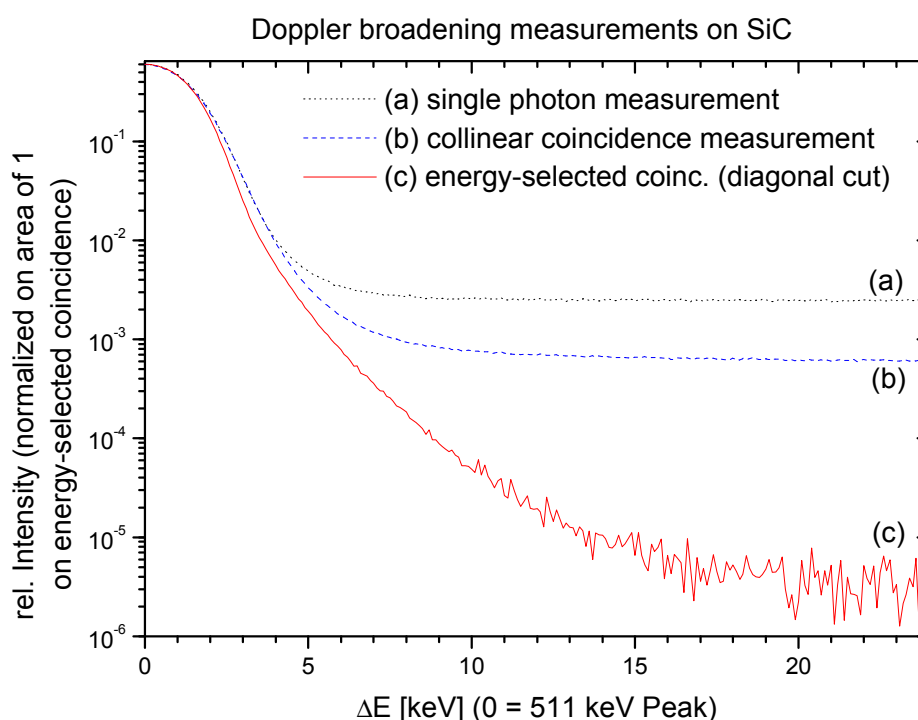
gesehenen Messungen nicht ausreichend (siehe Abbildung 27 a) und ermöglicht kaum Aussagen zur chemischen Umgebung des Zerstrahlungsortes.

Um die wenigen Zerstrahlungsereignisse mit Rumpfelektronen bei hohen Impulsen signifikant nachweisen zu können, muss der Zerstrahlungsuntergrund (siehe Abb. 27) eines normalen Dopplerverbreiterungsspektrums bei hohen Impulsen mit Koinzidenzmethoden unterdrückt werden. Mit dieser Strategie können weitgehend ausschließlich  $g$ -Quanten aus der Elektron-Positron-Zerstrahlung nachgewiesen werden. Zur Lösung dieses Problems diente erstmals ein Ansatz, welcher von Lynn et al. entwickelt wurde [Lynn76]. Um eine Verbesserung des Signal-Untergrundverhältnisses zu erreichen, werden bei der Methode der „koinzidenten“ Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie beide dabei entstehende  $g$ -Quanten (siehe Abb. 5) in einem sehr engen Zeitfenster gemessen (siehe Abb. 26 und Abb. 27 b). Aufgrund der Korrelation der beiden Zerstrahlungsquanten ist eine Reduzierung des Untergrundes um einen Faktor 30 möglich (siehe Abb. 27 b), was eine Auswertung der Impulsverteilung im Gegensatz zur einfachen Energiemessung (siehe Abb. 27 a) ermöglicht. Allerdings wird hierbei das zweite detektierte Quant nur als Startsignal für die Messung benutzt und steht somit nicht in der Auswertung zur Verfügung. Diese Methode wurde zur Bestimmung der chemischen Umgebung der Leerstelle von i-Al-Pd-Mn Quasikristallen bei Raumtemperatur im Rahmen dieser Arbeit verwendet, da die 2-dimensionale energiewahlige Messung der Dopplerverbreiterung noch nicht zur Verfügung stand.



**Abbildung 26:** Korrelationsmatrix für die Messung der kolinearen Dopplerverbreiterung. Nur Ereignisse in einem voreingestellten Zeitfenster werden zur Analyse herangezogen

Bei der energieselektiven koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Photonenlinie der Positron-Elektron-Zerstrahlung werden ebenfalls beide Zerstrahlungsquanten (511 keV) koinzident gemessen. Im Vergleich zum kollinearen Nachweis in Koinzidenz wird der Untergrund noch weit stärker unterdrückt, wenn energieselektiv nur koinzidente Ereignisse in einem schmalen Energiefenster  $E=(E_1+E_2 \pm 1.5)$  keV =  $(1022 \pm 1.5)$  keV um die Summenenergie der beiden Zerstrahlungsquanten zugelassen werden (siehe Abb. 27 c).



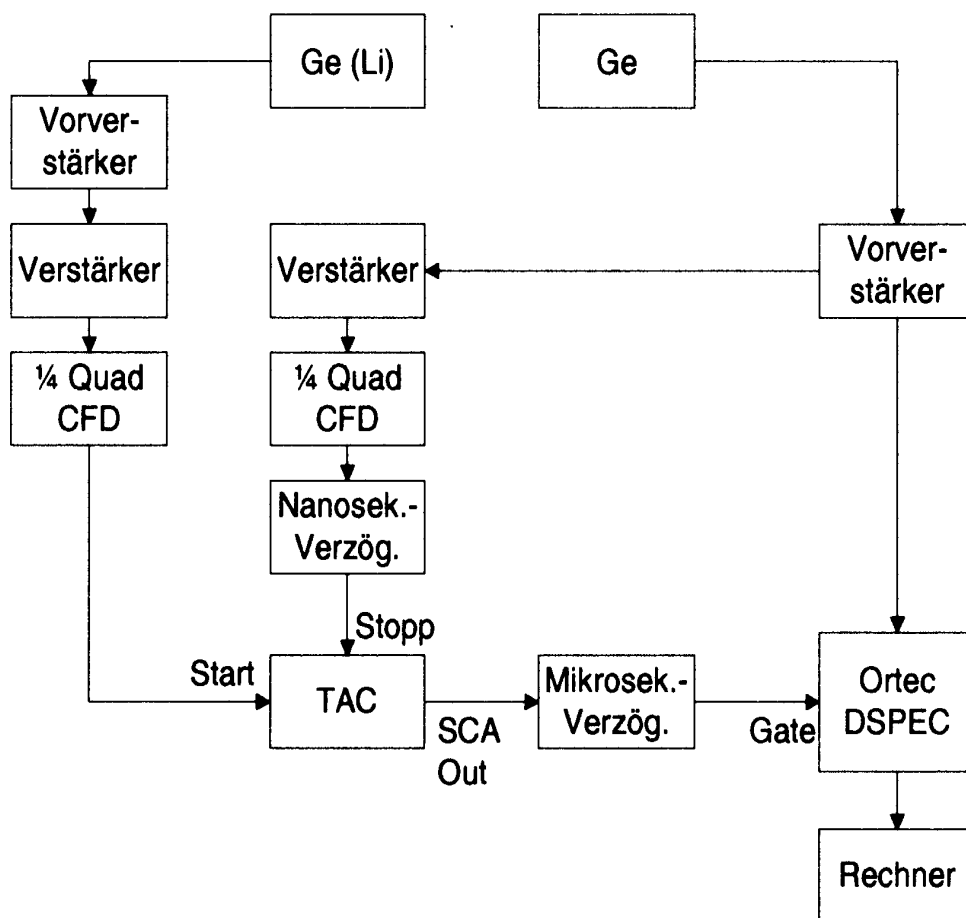
**Abbildung 27:** Messung der Dopplerverbreiterung in defektfreiem SiC [Blaurock01].  
a) Messung nur eines Photons, b) koinzidente Messung der Energie eines Photons und kollinearen Nachweis des 2. Photons und c) koinzidente Messung der Energie beider Photonen und Auswahl der Koinzidenzereignisse nach der Summenenergie  $E_1+E_2 = (1022 \pm 1.5)$  keV. Mit der letzteren Methode kann der Untergrund auf einen Wert von bis zu  $10^{-5}$  des Maximumwertes verringert werden. Der Energienullpunkt ist auf die Photonenenergie 511 keV gelegt.

Durch diese Methode konnte zum ersten Mal experimentell gezeigt werden, dass die thermische Leerstelle in der intermetallischen Verbindung FeAl auf dem Untergitter des Übergangsmetalls gebildet wird [Müll00, Müll01].

Im Fall des Verbindungshalbleiters SiC wurden selektiv Leerstellen durch Elektronenbestrahlung erzeugt, einmal auf dem Kohlenstoffuntergitter (Bestrahlungsenergie 0.35 MeV), zum anderen auf dem Siliziumuntergitter (Bestrahlungsenergie 2.5 MeV).

Anschließende Messungen der Dopplerverbreiterung lieferten den direkten Nachweis für die Erzeugung von Leerstellen auf den verschiedenen Untergittern ([Müll01a] und Abb. 29).

Das folgende Blockschaltbild (siehe Abb. 28) stellt den Aufbau eines eindimensionalen Dopplerspektrometers zur kollinearen Koinzidenzmessung beider Zerstrahlungsquanten dar. Als Energiedetektoren werden dabei ein Reist germanium-(Ge) und ein Germanium-Lithium-Detektor (Ge-Li) verwendet.



**Abbildung 28:** Funktionsdiagramm des Dopplerspektrometers zur kollinearen Koinzidenzmessung.

Genaue Angaben zu der verwendeten Elektronik und der eingesetzten Komponenten finden sich bei Müller [Müller00] und Blaurock [01].

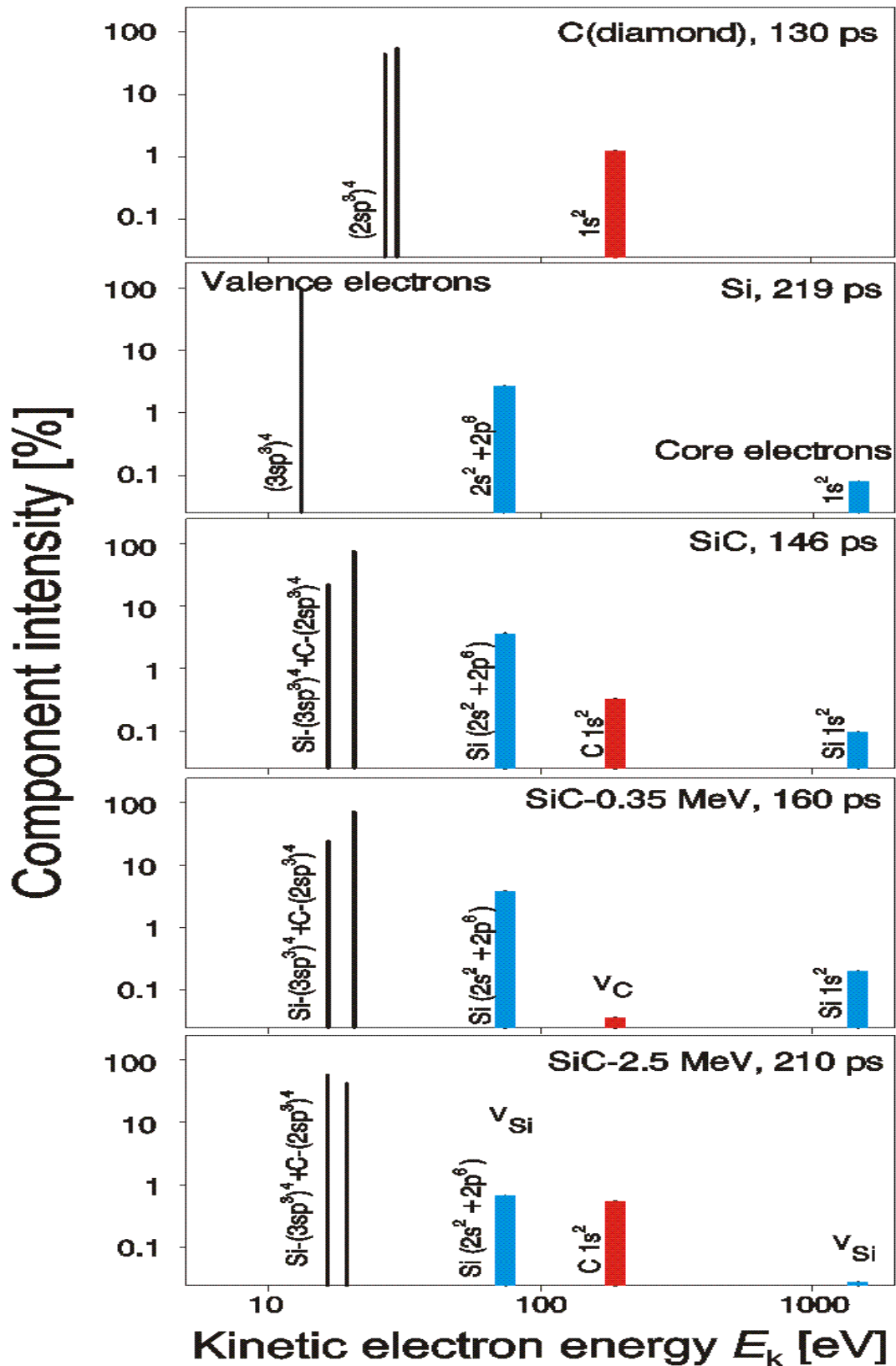


Abbildung 29: CDB-Komponentenanalyse von Silizium, Diamant, SiC und elektronenbestrahltem SiC (0.35 MeV (a), 2.5 MeV (b)).

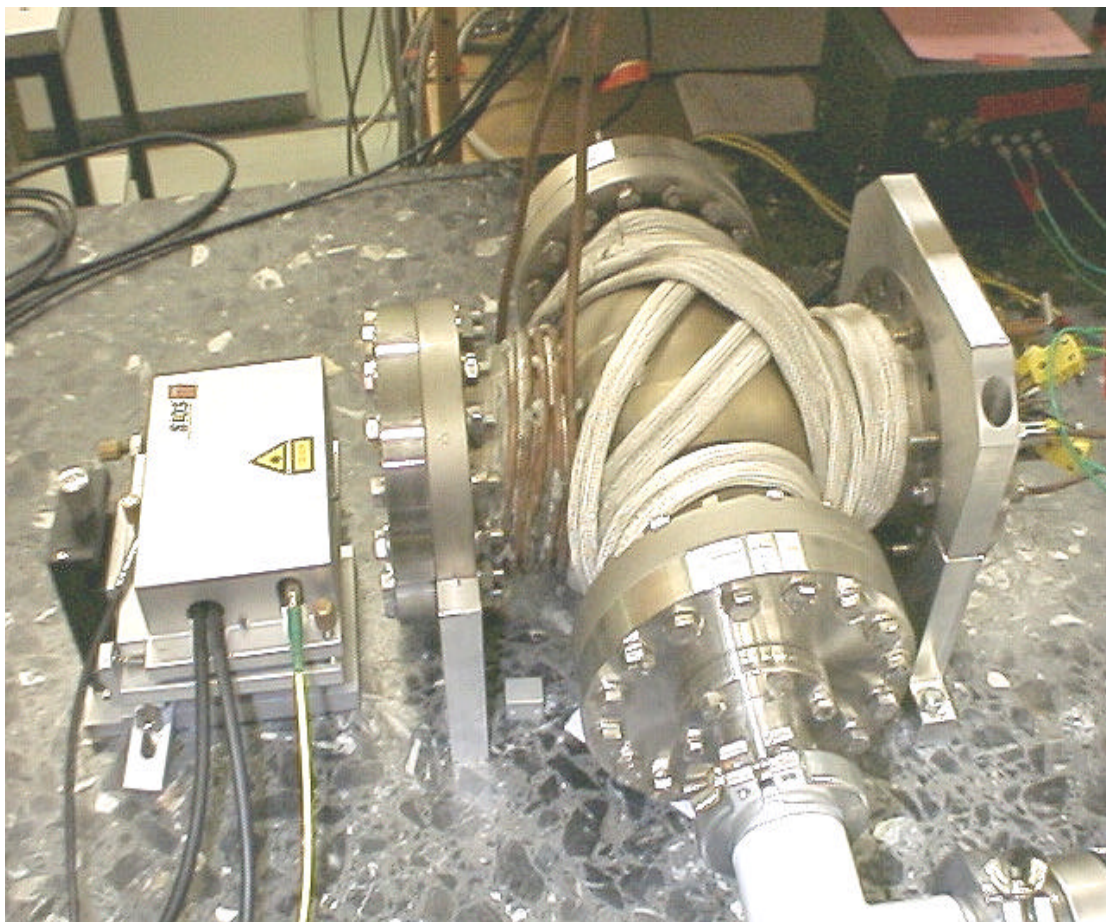
Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Anteile der Rumpfelektronenzustände hoher mittlerer Impulse, bzw. Energien für auf dem C- bzw. Si- Untergitter erzeugten Leerstellen nach Bestrahlung mit Elektronen niederer oder hoher Energie [Müll01a].

### *3 Experimenteller Aufbau – Koinzidentes Dopplerspektrometer*

Im Falle von SiC [Müll01a] wurden Leerstellen auf dem einen oder dem anderen Untergitter selektiv eingeführt und mit der koinzidenten Dopplerspektroskopie spezifisch nachgewiesen (siehe Abb. 29). Dabei ist es von der Bestrahlungsenergie abhängig, ob die Leerstellen auf dem Kohlenstoff-Untergitter (bei der Elektronenstrahlung mit 0.35 MeV Elektronenenergie) oder auf dem Silizium-Untergitter (bei Elektronenbestrahlung mit 2.5 MeV Elektronenenergie) erzeugt werden.

### 3.3 Aufbau und Betrieb des Dilatometers

Um die Bildung und Wanderung von Leerstellen mit einer alternativen Methode zu untersuchen, wurde ein von unserer Arbeitsgruppe entwickeltes Dilatometer verwendet (siehe Abb. 30 und [Schae99]). Um eine gute mechanische Entkopplung der gesamten Messapparatur zu gewährleisten, wurde dieses auf einem schwingungsgedämpften optischen Tisch installiert.

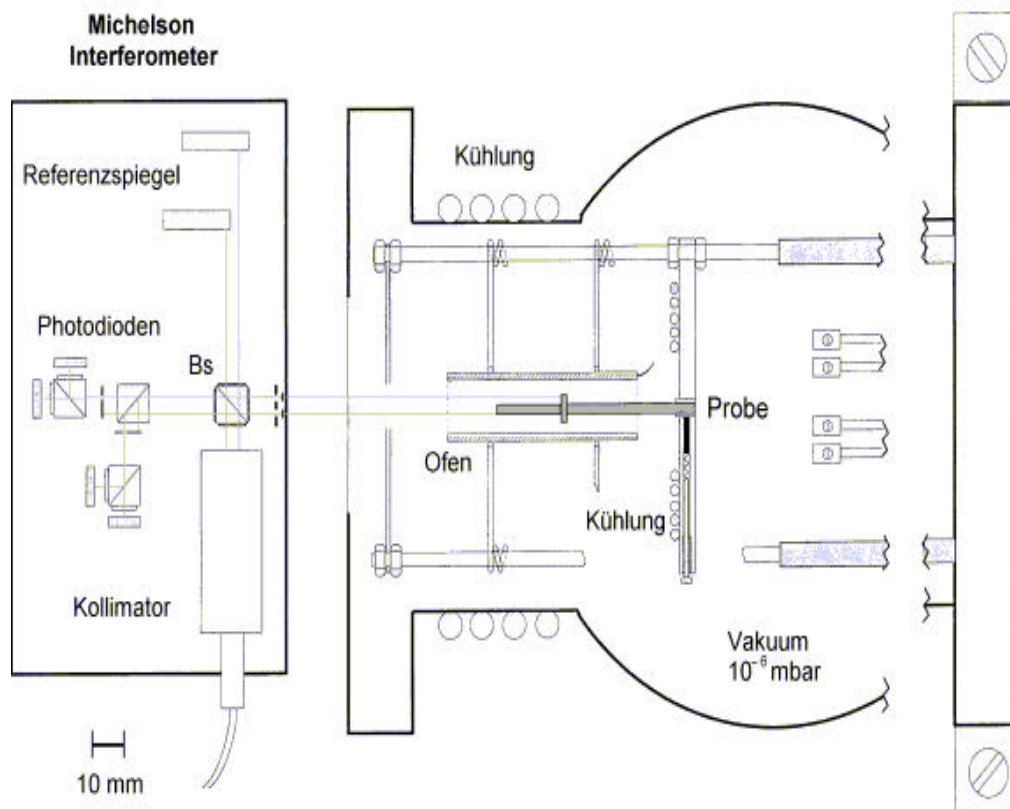


**Abbildung 30:** Versuchsaufbau zur Messung der zeitdifferentiellen Dilatometrie.

Der genaue Aufbau und die speziellen Anforderungen an das Experiment und dessen Aufbau sind Abbildung 31 genauer erläutert. Der besondere Vorteil dieser Entwicklung liegt in der berührungsfreien Messung der differentiellen Längenausdehnung über einen großen Temperaturbereich (derzeit  $T < 1070$  K). Da es sich bei den verwendeten Proben um metallische Legierungen mit einem hohen Aluminiumanteil

### 3 Experimenteller Aufbau – Dilatometer

handelte (siehe auch Abb. 32) und zur Erfassung der Längenänderung mittels Laserinterferometrie spiegelnde Flächen benötigt werden, wurde die Probe samt Ofen in einer Hochvakuumkammer ( $p \approx 10^{-6}$  mbar) eingebaut. Mittels einer speziellen Koppelung durch einen schwingungsdämpfenden Flansch wurde die Pumpanlage mechanisch vom optischen Teil des Experiments abgekoppelt. Zur Messung der Längenänderung diente ein SIOS Miniaturinterferometer Typ SP 120D, welches nach dem Michelson'schen Prinzip [Alonso88a] Längenänderungen bis 10 nm auflösen kann.



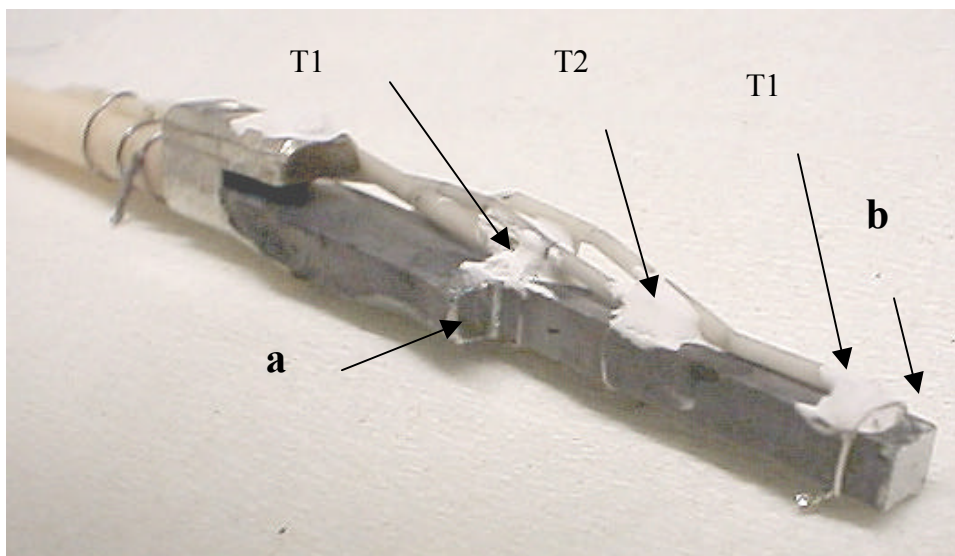
**Abbildung 31:** Schematischer Aufbau des Zwei-Strahl-Laserinterferometers und des Vakuumofens.

Die Messstrahlen des Laserinterferometers werden dabei über einen Glasflansch auf die im Vakuum eingebaute Probe eingekoppelt. Die Steuerung des Ofens und die Temperaturkontrolle, sowie die Datenerfassung erfolgten über einen PC. Die Regelparameter der PID-Ofensteuerung konnten dabei an die jeweilige Probe sowie den untersuchten Temperaturbereich angepasst werden. Eine externe Kühlung sowohl des Rezipienten, als auch der Halterung der Probe im Rezipienten, diente zur Vermeidung von Effekten, die durch die thermische Ausdehnung des Rezipienten oder der Halte-



rung der Probe in Folge von Erwärmung durch Abstrahlungsverluste des Ofens herühren, und damit eine scheinbare Längenänderung verursachen würden.

Abbildung 32 zeigt schließlich eine der in der vorliegenden Arbeit verwendeten quasisikristallinen ikosaedrischen Al-Pd-Mn-Proben. Für die Messung der zeitdifferentiellen Längenänderung durch Interferometrie wurden auf der Probe zwei Spiegelflächen (Abb. 32 a und b) mit dem definierten Abstand von 20 mm präpariert. Um die für die Messung benötigten Spiegel mit der erforderlichen Güte und Präzision zu schleifen, wurde die Probe in einen Schleifblock aus Stahl mit zwei planparallelen Flächen eingebaut. Aufgrund der besonderen Härte des Materials [Wolf97], welche mit 9.5 GPa fast mit der von kristallinem Silizium zu vergleichen ist, und der besonderen Geometrie der Probe, erwies sich die Präparation als sehr zeitaufwendige Arbeit (ca. 1.5 Wochen). Aufgrund des hohen Aluminiumanteils der Probe (>70 at.%) und des geringen Vakuums im Rezipienten verschlechterte sich durch Oxidationsprozesse die optische Güte der Referenzspiegel ( Abb. 32 a und b) innerhalb weniger Messungen so stark, dass keine verwertbaren Reflexionen mehr erzeugt wurden und die Probe zum erneuten Schleifen der Spiegelflächen ausgebaut werden musste.



**Abbildung 32:** Icosaedrische  $\text{Al}_{70,2}\text{Pd}_{21,3}\text{Mn}_{8,5}$  Probe mit Thermoelementen zur Messung der zeitdifferentiellen Längenänderung.

Zur Erfassung und für die genaue Regelung der Temperatur während des Experiments wurden an der Probe drei Thermoelemente (T1-T3, Typ K) angebracht. Im Gegensatz

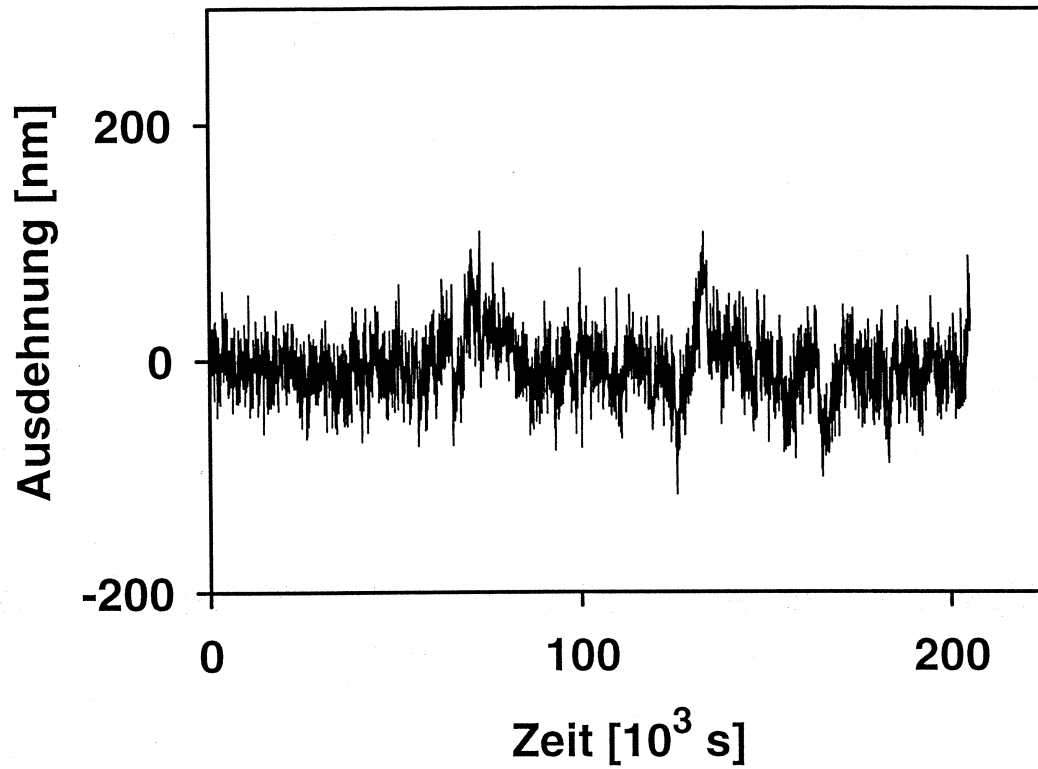
zu Messungen an intermetallischen Verbindungen [Frenn98] konnten diese allerdings nicht direkt an die Probe angeschweißt werden. Die Thermoelemente wurden daher auf einen Platindraht ( $\varnothing=0.1\text{mm}$ ) gepunktet, dieser um die Probe gewunden und zur Verbesserung des thermischen Kontakts noch mit Keramikkleber versehen. Somit konnte eine genaue Messung der Temperatur an 3 Punkten der Probe vorgenommen werden. Die bei der Messung berücksichtigte Differenzlänge beträgt 20 mm und befindet sich dabei zwischen der vorderen (Abb. 32 b) und hinteren Spiegelfläche (Abb. 32 a).

Als sehr wichtig stellte sich bei früheren Experimenten eine sorgfältige Temperierung des gesamten Messumfeldes heraus, da bei dem im Experiment verwendeten Zwei-Strahl-Laserinterferometer eine konstruktive Schwäche Schwierigkeiten bei der Messung bewirkte. Da zur Stabilisierung und zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in der Probe lange Messzeiten ( $>10^3\text{ s}$ ) erforderlich waren, musste die Temperatur des Ofens über lange Zeiten hinweg sehr genau geregelt werden. Dennoch zeigten die Messkurven zunächst thermische Oszillationen der Längenausdehnung, die mit den Schwankungen der Umgebungstemperatur im Labor korreliert waren. Es konnte gezeigt werden, dass diese Oszillationen auf die thermische Ausdehnung einer Aluminiumplatte im Interferometer zurückzuführen waren, auf der die Strahlteiler montiert waren. Dies führte zu unterschiedlichen Weglängen der Messstrahlen bei Änderungen der Umgebungstemperatur. Dieser Einfluss der Umgebungstemperatur wird in allen Auswertungen numerisch berücksichtigt und korrigiert. Eine Verbesserung der Temperaturstabilität der Raumtemperatur des Labors konnte durch den Einbau einer neuen Klimaanlage mit Kaltwasseranschluss erreicht werden.

Trotz aller Optimierungsbemühungen ließen die Regelparameter des Ofens aufgrund der speziellen thermischen Eigenschaften des verwendeten Probenmaterials, welches sich eher in den Bereich der Nichtmetalle einordnen lässt [Berger95], keine Einstellung der Probentemperatur genauer als  $\pm 1.0\text{ K}$  zu (siehe Abb. 33). Aufgrund der Schwankungen der Probentemperatur wurde der Probe eine Oszillation der Länge von  $\pm 30\text{ nm}$  aufgeprägt. Diese Schwankungen der Probenlänge reduzieren die Nachweisgrenze von thermischen Leerstellen auf eine absolute Konzentration  $C_V \approx 10^{-5}$ . Eine genaue Beschreibung der Messapparatur, sowie eine detaillierte Vorgehensweise zur

### 3 Experimenteller Aufbau – Dilatometer

Präparation der Spiegelflächen findet sich in der Diplomarbeit von K. Frenner [Frenn98].



**Abbildung 33:** Thermisches Rauschen der Probenlänge aufgrund der Schwankung in der Temperatur der Probe um  $\pm 1.0$  K.

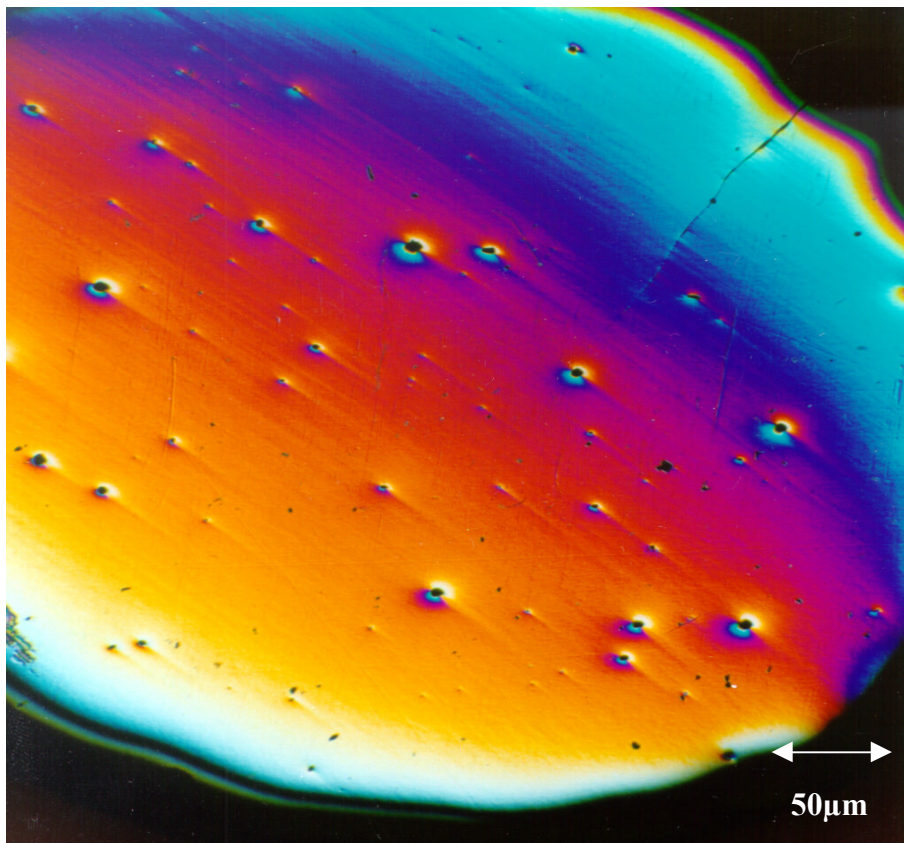
## **4 Ergebnisse aus Positronenlebensdauermessungen**

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie zur Untersuchung von Leerstellen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, der quasikristallinen Struktur sowie der Vorbehandlung vorgestellt. Anschließend werden die Messungen bei hohen Temperaturen, die erstmals die direkte Beobachtung der Bildung und Wanderung von thermischen Leerstellen in Al-Pd-Mn Quasikristallen ermöglichen, präsentiert.

Mit der Positronenlebensdauerspektroskopie in Festkörpern können Leerstellen, Leerstellenagglomerate und atomare freie Volumen in Metallen [Schae82], intermetallischen Verbindungen [Schae97] und in amorphen und nanokristallinen Metallen [Würsch91, Schae95] spezifisch charakterisiert werden. Mit den Untersuchungen der Bildung [Schae97] und Wanderung [Würsch95] thermischer Leerstellen in intermetallischen Verbindungen bei hohen Temperaturen konnte ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Diffusionsprozesse [Schae97] in diesen Systemen geleistet werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, die dabei gewonnene reichhaltige Erfahrung auf das Gebiet der Quasikristalle, die als komplexe intermetallische Verbindungen zu betrachten sind, anzuwenden.

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Im folgenden sind die Ergebnisse der Messungen der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Struktur von Quasikristallen dargestellt. Alle Proben sind dabei in der in Kapitel 3.1 beschriebenen Weise präpariert worden (siehe Abb. 24). Die Messungen wurden mit guter Statistik mit mindestens  $10^6$  Koinzidenzereignissen in einem Positronenlebensdauerspektrometer durchgeführt. Alle Proben wurden mit Diamantpaste (abschließender Durchmesser der Polierkörner  $\varnothing \approx 1/4 \mu\text{m}$ ) poliert, so dass die von der Probenpräparation herrührenden Störungen wegen der geringen Tiefe im Vergleich zur Eindringtiefe der Positronen (ca.  $100 \mu\text{m}$ ) vernachlässigt werden können (siehe Abb. 34).



**Abbildung 34:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer polierten  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  Oberfläche.

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Es sind noch deutlich Poren an der Oberfläche zu erkennen. Betrachtet man diese Poren im Rasterelektronenmikroskop, so kann eine ausgeprägte Ikosaederform der Poren festgestellt werden [Kluge00]. Diese Poren finden sich ebenfalls im Inneren des Quasikristalls und entstehen bei der Züchtung von Al-Pd-Mn Quasikristallen [Beeli98]. Der Durchmesser und Abstand dieser Poren liegt dabei im Bereich von mehreren  $\mu\text{m}$ , so dass eine Wechselwirkung von Positronen mit diesen makroskopischen Strukturen bei einer maximalen Diffusionslänge des Positrons von ca.  $0.1 \mu\text{m}$  nicht zu erwarten ist. Ebenfalls konnte in keinem Fall die Bildung von ortho-Positronium, das eine Lebensdauer von  $t > 500 \text{ ps}$  besitzt, nachgewiesen werden. Für nanokristalline Festkörpern ist dies eine Nachweismethode für das Vorliegen von größeren Poren [Würsch97]. Eine Wechselwirkung der Positronen mit diesen Poren ist somit nicht zu erkennen.

In Tabelle 2 sind die experimentell bestimmten Positronenlebensdauern für die in der Arbeit gemessenen Systeme aufgeführt. Dabei wurden zuerst Messungen an einkristallinem ikosaedrischem  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  durchgeführt (siehe Abb. 35).

**Tabelle 2:** In der Arbeit bestimmte Positronenlebensdauern an quasikristallinen Systemen und Approximanten.

	$(t_v \pm 2) \text{ ps}$
i- $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$	214
i- $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ (polykristallin)	212
d- $\text{Al}_{69.8}\text{Pd}_{18.1}\text{Mn}_{12.1}$	210
$\xi^2$ -Approximanten	
$\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$	220
$\text{Al}_{73.5}\text{Pd}_{22.2}\text{Mn}_{3.9}$	223
Approximanten	
$\text{Y}^3$ - $\text{Al}_{75.5}\text{Pd}_{3.8}\text{Co}_{20.7}$	203
$\epsilon_{22}$ - $\text{Al}_{74.5}\text{Co}_{13.5}\text{Co}_{12}$	217
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	187

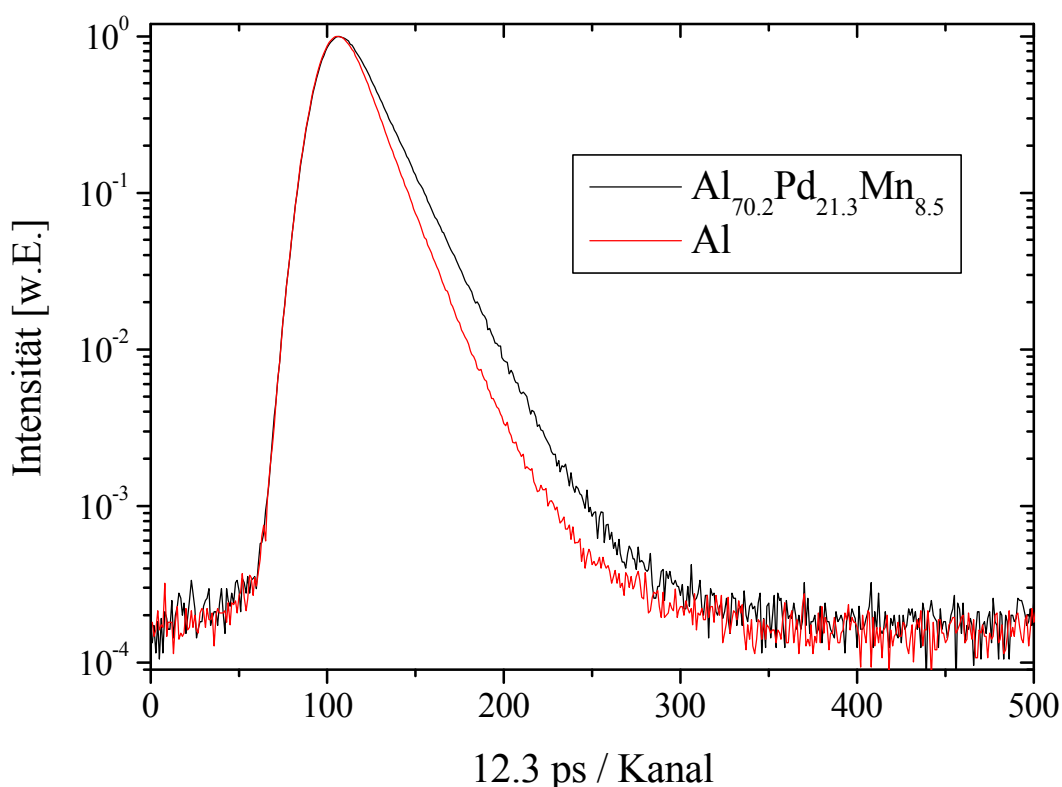
Dabei ist zu erwähnen, dass in allen Messungen Sättigungseinfang festzustellen war, d.h. nur eine einzige Positronenlebensdauerkomponente aufgelöst werden konnte.

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Aus der Beobachtung des Sättigungseinfangs von Positronen kann eine untere Grenze der Leerstellenkonzentration in den untersuchten Materialien abgeschätzt werden. Diese liegt für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben bei einer atomaren Konzentration  $C_V \geq 10^{-4}$  [Baier00a]. Diese Abschätzung deckt sich auch mit Ergebnissen von Messungen der Dopplerverbreiterung mittels eines langsamen Positronenstrahls, welche von Sato et al. an Al-Pd-Mn-Quasikristallen und Approximanten ähnlicher Zusammensetzung durchgeführt wurden. Die dort bestimmten Werte der Leerstellenkonzentrationen in Quasikristallen bei Raumtemperatur liegen im Bereich von  $5 \cdot 10^{-3}$  [Sato99].

Es sollte erwähnt werden, dass zur Eichung des Spektrometers Messungen an defektfreiem Aluminium und Silizium verwendet wurden, deren Positronenlebensdauer sehr genau bekannt ist ( $t_{Al} = 165$  ps,  $t_{Si} = 220$  ps).

Die in Tabelle 2 genannten Werte der Positronenlebensdauer für ikosaedrische Al-Pd-Mn-Quasikristalle sind auch in anderen, ähnlichen Zusammensetzungen gefunden worden [Kana97]. Um nun festzustellen, inwieweit diese Positronenlebensdauer von der Struktur und der Zusammensetzung abhängig ist, wurden Untersuchungen an anderen Systemen, mit ikosaedrischem  $Al_{70,2}Pd_{21,3}Mn_{8,5}$  vergleichbarer Zusammensetzung, vorgenommen. Messungen an polykristallinem ikosaedrischem  $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$  Quasikristallen ergaben eine zum Einkristall nahezu identische Positronenlebensdauer von  $t_{poly} = (212 \pm 2)$  ps. Es stehen seit einigen Jahren gute Einkristalle in ausreichender Größe zur Verfügung, so dass für die in der Arbeit vorliegenden Messungen an ikosaedrischem Al-Pd-Mn Einkristalle verwendet wurden, um eventuelle Effekte an Korngrenzen auszuschließen zu können.



**Abbildung 35:** Positronenlebensdauerspektrum von defektfreiem Al (-) und  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ (-). Man erkennt deutlich die längere Positronenlebensdauer des Quasikristalls, zudem ist nur eine Komponente erkennbar.

Um den Einfluss der Struktur zu untersuchen, wurde daraufhin die metastabile dekadonale Phase von Al-Pd-Mn untersucht. Im Gegensatz zum ikosaedrischen Quasikristall, welcher keine Periodizität in den 3 Raumrichtungen besitzt, weisen dekadonale Quasikristalle in einer Raumrichtung normale Periodizität, wie sie auch aus bisherigen Kristallen bekannt ist, auf (siehe Kap. 2.4). Dieser spezielle Aufbau von quasiperiodischen Ebenen entlang einer periodischen Achse im Kristall zeigt allerdings zum Beispiel bei der Messung der Gitterkonstante in Abhängigkeit der Temperatur in dekadonalen Systemen keinen Unterschied zwischen den quasiperiodischen Ebenen und der periodischen Achse des Kristalls [Edagawa00]. Bei den hier ausgeführten Messungen wurde eine dekadonale polykristalline Probe der Zusammensetzung  $\text{Al}_{69.8}\text{Pd}_{18.1}\text{Mn}_{12.1}$  untersucht. Da diese dekadonalen Phasen von Al-Pd-Mn eine metastabile Phase darstellen, ist es bis jetzt nicht möglich, Kristalle in ausreichender Größe zu züchten. Die verwendeten Proben wurden durch *melt-spinning* erzeugt. Das dabei entstehende polykristalline Pulver (Kristallitgröße 50-100  $\mu\text{m}$ ) wurde zu Plättchen



#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

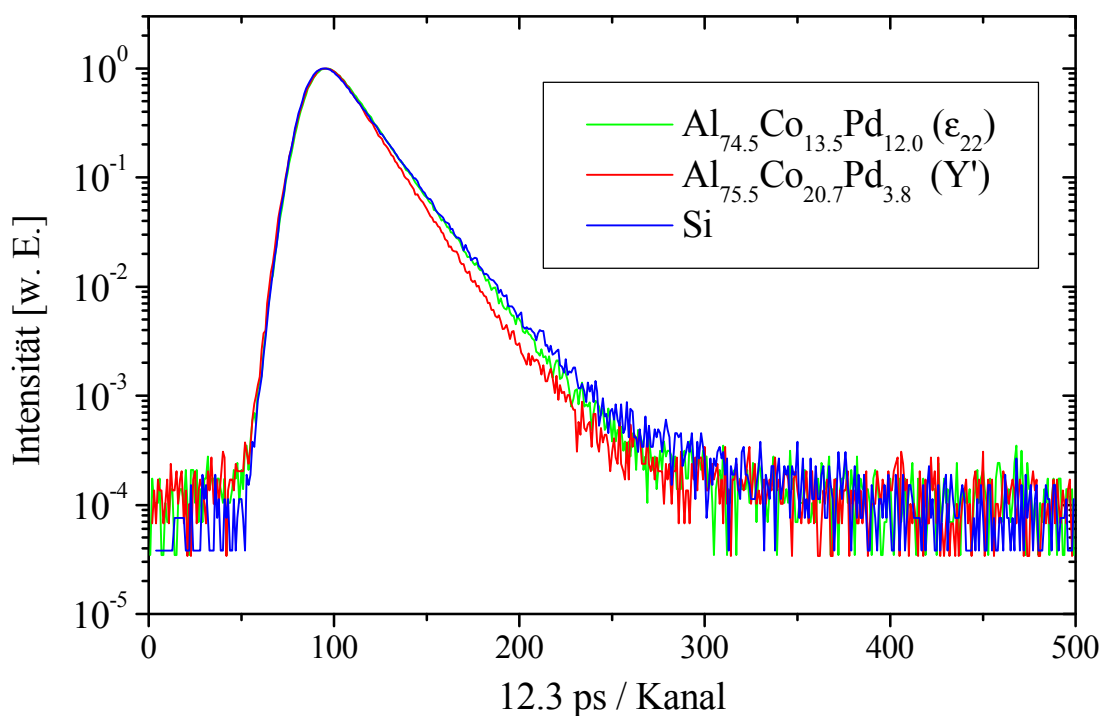
kompaktiert. Die Messung der Positronenlebensdauer in  $d\text{-Al}_{69.8}\text{Pd}_{18.1}\text{Mn}_{12.1}$  ergibt  $t_{d\text{-Al}_{69.8}\text{Pd}_{18.1}\text{Mn}_{12.1}} = (212 \pm 2)$  ps, welches im Rahmen der Fehlergrenzen identisch zu den Messungen an ikosaedrischen Al-Pd-Mn-Quasikristallen ist. Es ist somit davon auszugehen, dass die Strukturen, welche für den Einfang von Positronen in auf Al-Pd-Mn basierenden Quasikristallen verantwortlich sind, nicht von der quasiperiodischen Struktur allein abhängen, beziehungsweise in allen quasiperiodischen Phasen dieses ternären Legierungssystems vorhanden sind.

Es wurden daraufhin zwei  $\xi'$ -Phasen in leicht unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht,  $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$  und  $\text{Al}_{73.5}\text{Pd}_{22.2}\text{Mn}_{3.9}$ . Im Falle der  $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$ -Phase handelte es sich um einen Einkristall, die  $\text{Al}_{73.5}\text{Pd}_{22.2}\text{Mn}_{3.9}$ -Phase lag als polykristalline Probe (Kristallitgröße 50-100  $\mu\text{m}$ ) vor. Die gemessenen Lebensdauern von  $t_{\xi', \text{single}} = (220 \pm 2)$  ps, beziehungsweise  $t_{\xi', \text{poly}} = (223 \pm 2)$  ps, sind zueinander sehr ähnlich, aber höher als die der benachbarten quasikristallinen Phasen.

Die Messungen wurden an zwei einkristallinen Proben unterschiedlicher Zusammensetzung vorgenommen,  $\text{Al}_{75.5}\text{Pd}_{3.8}\text{Co}_{20.7}$ , was der  $Y'$ -Phase entspricht, und  $\text{Al}_{74.5}\text{Pd}_{13.5}\text{Co}_{12}$ , was der Zusammensetzung der  $\epsilon_{22}$ -Phase entspricht. Die dabei erhaltenen Positronenlebensdauern sind  $t_{\text{Al}_{75.5}\text{Pd}_{3.8}\text{Co}_{20.7}} = (203 \pm 2)$  ps, beziehungsweise  $t_{\text{Al}_{74.5}\text{Pd}_{13.5}\text{Co}_{12}} = (217 \pm 2)$  ps.

Wie in Abbildung 36 deutlich erkennbar, ist die Positronenlebensdauer der  $\epsilon_{22}$ -Phase des kristallinen Approximanten nahezu identisch zu Messungen an reinem Si, das mit einer Positronenlebensdauer von  $t_{\text{Si}} = 220$  ps die gleiche Positronenlebensdauer wie die  $\xi'$ -Phasen in Al-Pd-Mn aufweist. Die Gitterparameter der  $\xi'$ -Phasen mit  $a = 2,3$  nm,  $b = 1,6$  nm und  $c = 1,2$  nm sind mit den Parametern der  $\epsilon_{22}$ -Phase nahezu identisch. Somit liegen wahrscheinlich in diesen beiden Approximanten die gleichen Strukturelemente vor, die für den Positroneneinfang verantwortlich sind, was dann in der nahezu gleichen Positronenlebensdauer resultiert.

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung



**Abbildung 36:** Positronenlebensdauerspektren für defektfreies Si(-), Y'-Phase (-) und der  $\epsilon_{22}$ -Phase(-). Dabei erkennt man die etwas kürzere Positronenlebensdauer der Y'-Phase im Vergleich zu Silizium ( $t_{\text{Si}}=220$  ps) und der  $\epsilon_{22}$ -Phase ( $t_{\epsilon_{22}}=217$  ps).

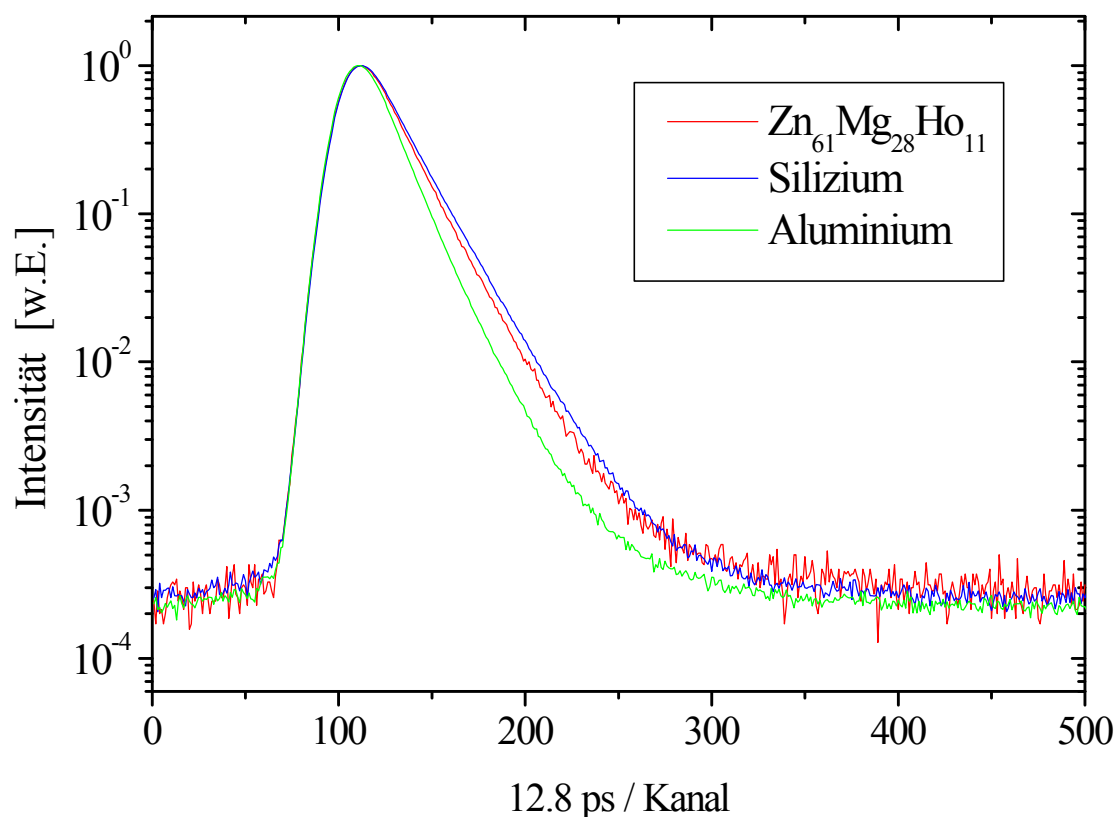
Im Gegensatz dazu steht die Positronenlebensdauer der Y'-Phase mit  $(204 \pm 2)$  ps, welche um fast 20 Picosekunden kleiner ist als die Lebensdauer der Approximanten der  $\xi'$ - und der  $\epsilon_{22}$ -Phase. Die Positronenlebensdauer der Y'-Phase ist mit Messungen an dekadonalen Al-Ni-Co Quasikristallen [Würsch95a] identisch, was wahrscheinlich auf das Vorliegen von pseudo-dekadonalen Vorstufen in der Y'-Phase zurückzuführen ist. Die Gitterparameter dieser Phase unterscheiden sich auch stark von den  $\epsilon_{22}$ - und  $\xi'$ -Phasen. Mit  $a = 1.5$  nm,  $b = 1.2$  nm und  $c = 0.7$  nm ergibt sich eine deutlich kleinere Einheitszelle [Yurechko01] im Vergleich zu den  $\epsilon_{22}$ - und  $\xi'$ -Phasen. Dadurch steht für freie Volumen und Leerstellen in der Kristallstruktur auch nicht so viel Raum zur Verfügung, was wiederum mit der Reduzierung der Positronenlebensdauer einhergehen könnte.

Abschließend wurde noch ein monokliner  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Einkristall gemessen. Es konnte nur eine Komponente für die Positronenlebensdauer mit  $t_{\text{Al}_{13}\text{Fe}_4}=187 \pm 2$  ps im Sättigungseinfang bestimmt werden, die Lebensdauer entspricht Daten, welche an inter-

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

metallischem  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  gemessen wurden [Müll00]. Bei den Messungen in intermetallischem FeAl wurde die Positronenlebensdauer einer Leerstelle zugeordnet. Es ist somit davon auszugehen, dass im Falle von monoklinem  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , das von der Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung  $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$  sehr ähnlich ist, die Struktur und die Eigenschaften der Leerstelle vergleichbar mit der Leerstelle in der intermetallischen FeAl-Verbindung sind.

Schließlich wurden noch Messungen an ikosaedrischen quasikristallinen Systemen vollständig anderer chemischer Zusammensetzung durchgeführt. Seit nunmehr 2 Jahren ist es möglich auf Zink-Magnesium-Seltenen-Erdmetall-Quasikristalle in ausreichender Größe für die Messung der Positronenlebensdauer zu züchten. In Zusammenarbeit mit R. Sterzel (Goethe Universität, Frankfurt/Main) konnten erste Messungen an ikosaedrischen Zn-Mg-Ho Quasikristallen durchgeführt werden (siehe Abb. 37).



**Abbildung 37:** Vergleich der Positronenlebensdauerspektren von Al (-), Si (-) und i-Zn-Mg-Ho(-). Wie im Vergleich deutlich zu erkennen liegt die Positronenlebensdauer von i-Zn-Mg-Ho mit 212 ps über der Positronenlebensdauer von Al (165 ps) und unter der Lebensdauer von Si ( 220 ps).

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Es standen polykristalline Proben der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Ho}_{11}$  und einkristalline Proben der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{26}\text{Ho}_{10}$  zur Verfügung. Die Präparation der Proben erfolgte analog zu denen bei den Messungen an ikosaedrischen Al-Pd-Mn Quasikristallen in der Sandwichgeometrie.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Messung der Positronenlebensdauer an Zn-Mg-RE-Systemen

Probe	Positronenlebensdauer [ps]
$\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Ho}_{11}$ (polykristallin)	$(212 \pm 2)$
$\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{26}\text{Ho}_{10}$ (einkristallin)	$(208 \pm 2)$
$\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Ho}_{11}$ (polykristallin) nach Bestrahlung	$(210 \pm 2)$

Die Messungen zeigten keinen signifikanten Unterschied zwischen der polykristallinen und der einkristallinen Probe.

In beiden Fällen nimmt die Positronenlebensdauer einen relativ hohen Wert von über 200 ps an (siehe Tabelle 3) und es kann nur eine einzige Positronenlebensdauerkomponente beobachtet werden. Dies und die Tatsache, dass die gemessene Positronenlebensdauer nach Elektronenbestrahlung unverändert ist, deutet auf Sättigungseinfang von Positronen an einer hohen Konzentration struktureller Leerstellen im Ausgangszustand hin.

Das Vorliegen von Leerstellen in Quasikristallen sowie Approximanten bei Raumtemperatur nach Herstellung geht klar aus dem Vergleich deren Positronenlebensdauern mit denen von Metallen, intermetallischen Verbindungen und Halbleitern hervor, wie er in den Abbildungen 38a und 38b dargestellt ist. Dort wird die Positronenlebensdauer  $t$  über der Dichte  $r_{el}$  der Valenzelektronen aufgetragen. Dabei ergibt sich ein wohlbekannter Zusammenhang für  $t$  und  $r_{el}$  für reine, defektfreie Metalle und intermetallische Verbindungen. Zusätzlich sind auch die Daten für Halbleiter aufgetragen, weil auch Quasikristalle eine niedere Dichte freier Elektronen aufweisen. Zudem sind experimentelle Werte für Positronenlebensdauern in Leerstellen in diesen Systemen angegeben.

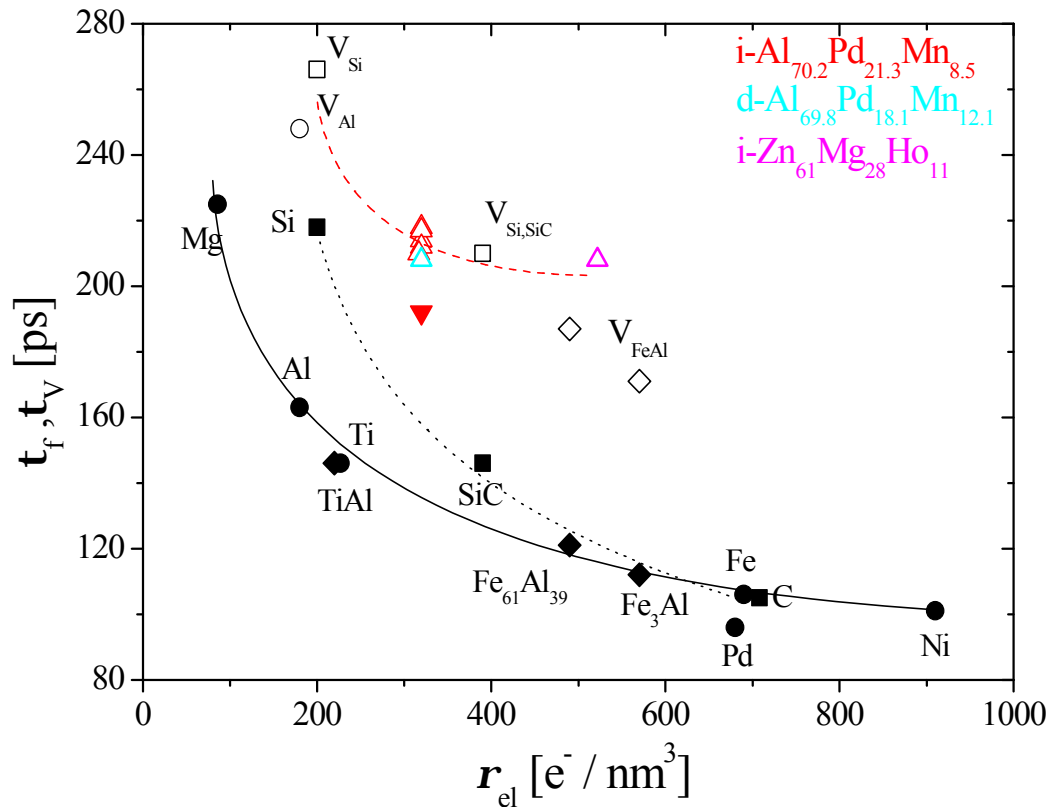
#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

**Tabelle 4:** Experimentell bestimmte Positronenlebensdauer im defektfreien Zustand  $t_f$  sowie in der Leerstelle  $t_v$  sowie die mittlere Elektronendichte  $\rho_{e, \text{mean}}$  (Details: siehe Text ). Die mit (\*) gekennzeichneten Lebensdauern sind einer Leerstellenlebensdauer zugeordnet. Bei (1) handelt es sich um Messungen, die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführt wurden. Die Proben wurden bereitgestellt von den Gruppen: a) Urban, Jülich, b) Suck, Chemnitz und c) Assmus, Frankfurt (Positronenlebensdauern (2) aus [Schae97]).

	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$V_{e, \text{mean}}$	$\rho_{e, \text{mean}} / \text{nm}^{-3}$	$\tau_f / \text{ps}$	$\tau_v / \text{ps}$
i-Al <sub>70.2</sub> Pd <sub>21.3</sub> Mn <sub>8.5</sub> <sup>a</sup> as prepared	5.05	4.85	320		214 <sup>1</sup>
1073K for 2472h					217 <sup>1</sup>
d-Al <sub>69.8</sub> Pd <sub>18.1</sub> Mn <sub>12.1</sub> <sup>b</sup> $\xi'$ -Approximant	4.96	4.75	317		210 <sup>1</sup>
Al <sub>74</sub> Pd <sub>22</sub> Mn <sub>4</sub> <sup>a</sup>	4.94	4.70	307		220 <sup>1</sup>
Al <sub>73.5</sub> Pd <sub>22.2</sub> Mn <sub>3.9</sub> <sup>b</sup>					223 <sup>1</sup>
Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub>	5.90	6.00	480		187 <sup>1</sup>
Y'-Al <sub>75.5</sub> Pd <sub>3.8</sub> Co <sub>20.7</sub>	4.05	4.51	299		203 <sup>1</sup>
$\epsilon_{22}$ -Al <sub>74.5</sub> Pd <sub>12</sub> Co <sub>13.5</sub>	4.29	4.65	294		217 <sup>1</sup>
d-Al <sub>72</sub> Ni <sub>20</sub> Co <sub>8</sub>	3.94	4.88	320		204
i-Zn <sub>61</sub> Mg <sub>28</sub> Ho <sub>11</sub> (polykristallin) <sup>c</sup>	5.31	8.10	470		212 <sup>1</sup>
i-Zn <sub>64</sub> Mg <sub>26</sub> Ho <sub>10</sub> (einkristallin) <sup>c</sup>	5.90	9.50	522		208 <sup>1</sup>
Al	2.70	3.00	180	163	248 <sup>2</sup>
Fe	7.87	8.00	690	106	144 <sup>2</sup>
Ni	8.91	10.00	910	101	152 <sup>2</sup>
Zn	7.14	9.50	522	175	208 <sup>2</sup>
Mg	1.74	2.00	86.2	225	253 <sup>2</sup>
Pd	12.02	10.00	680	96	
Ti <sub>3</sub> Al	4.20	3.75	220	147	223 <sup>2</sup>
TiAl	3.90	3.50	220	146	211 <sup>2</sup>
Fe <sub>61</sub> Al <sub>39</sub>	6.00	6.00	490	121	187 <sup>2</sup>
Fe <sub>3</sub> Al	6.80	6.75	570	112	171 <sup>2</sup>

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die Positronenlebensdauern von Quasikristallen (siehe Abb. 38a) und den bisher untersuchten Approximanten (siehe Abb. 38b) liegen in diesem Vergleich weit oberhalb der freien Lebensdauern und in der Nähe der Lebensdauern für Leerstellen.



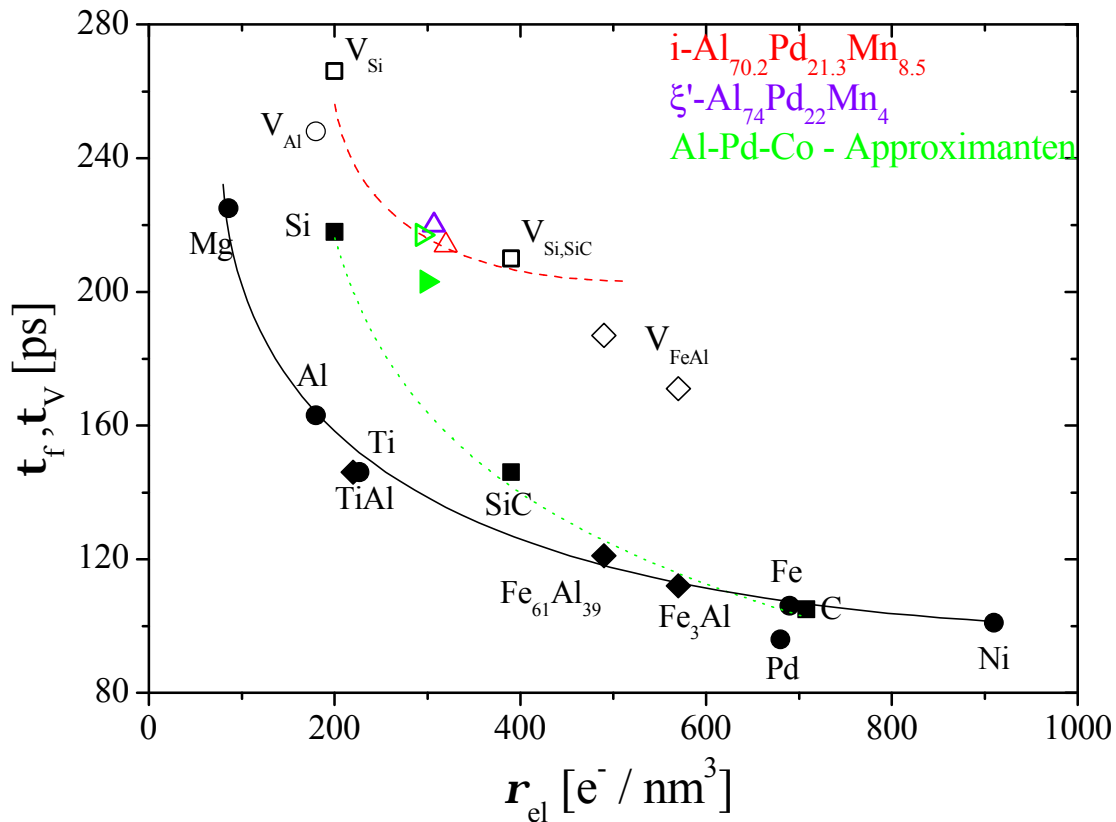
**Abbildung 38a:** Gemessene Positronenlebensdauer in Quasikristallen ( $\triangle, \triangleleft, \triangle$ ), reinen Metallen ( $\bullet$ ), intermetallischen Verbindungen und Halbleitern SiC ( $\blacksquare$ ) über der mittleren Valenzelektronendichte  $r_{el}$ . Die gemessene Positronenlebensdauer in Quasikristallen liegt höher als für eine Zerstrahlung der Positronen im freien Zustand zu erwarten ist und zeigt, dass in allen Quasikristallen strukturelle Leerstellen (1V-3V) vorliegen. Zum Vergleich ist die Lebensdauer der Leerstelle in reinem Aluminium angegeben (○) sowie in FeAl ( $\diamond$ ) und SiC ( $\square$ ) angegeben. Durch sehr langsames Abkühlen von hohen Temperaturen kann die Positronenlebensdauer in i-Al-Pd-Mn reduziert werden ( $\blacktriangledown$ ).

Daraus ist zu schließen, dass in Quasikristallen und Approximanten erhebliche Konzentrationen von Leerstellen vorliegen. Unter Berücksichtigung theoretischer Daten [Pus83] kann diesen Leerstellen eine Größe von ca. 1-3 fehlenden Atomen zugeordnet werden.

Diese Leerstellen sind unabhängig von der Struktur und der Zusammensetzung in allen quasikristallinen Systemen und deren Approximanten vorhanden und deuten darauf hin, dass sie zur Bildung dieser Strukturen erforderlich sind. Ein Indiz für diese Annahme ist die Änderung der Positronenlebensdauer im Approximantensystem Al-

#### 4.1 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Pd-Co um  $\Delta t = 14$  ps zwischen der  $Y'$ -Phase mit pseudo-dekagonalen Struktur-Elementen und der  $e_{22}$ -Phase, welche eine rein kristalline Strukturen aufweist.



**Abbildung 38b:** Gemessene Positronenlebensdauer in Approximanten ( $\triangle, \triangleright, \blacktriangleright$ ), reinen Metallen ( $\bullet$ ), intermetallischen Verbindungen und Halbleitern SiC ( $\blacksquare$ ) über der mittleren Valenzelektronendichte  $r_{el}$ . Zum Vergleich ist die Lebensdauer von  $i$ -Al-Pd-Mn ebenfalls angegeben ( $\triangle$ ).

Auch in ikosaedrischen Quasikristallen des Zn-Mg-Ho-Systems, die sich in den Komponenten völlig von dem des Al-Pd-Mn-Systems unterscheiden, werden hohe Positronenlebensdauern gefunden, welche ebenfalls strukturellen Leerstellen zugeordnet werden, wie aus Abbildung 38a und Tabelle 4 ersichtlich ist. Die Bildung dieser strukturellen Leerstellen ist somit nicht nur auf die aluminiumbasierten Systeme beschränkt.

## 4.2 Messungen der Positronenlebensdauer in Abhängigkeit der Vorbehandlung

Wie schon im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, liegen in ikosaedrischem Al-Pd-Mn Quasikristallen im Herstellungszustand beträchtliche Leerstellenkonzentrationen vor. Um weitere Informationen über diese Leerstellen zu gewinnen soll nun versucht werden, die Konzentration dieser Leerstellen durch geeignete Methoden zu ändern. Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt, zum einen die Bestrahlung der Quasikristalle mit hochenergetischen Elektronen zur Einführung von Leerstellen, zum anderen die Temperung des Materials bei moderaten Temperaturen über lange Zeiten um zu versuchen, vorhandene Leerstellen zu beseitigen.

Durch Elektronenbestrahlung können atomare Fehlstellen mit Konzentrationen bis zu  $10^{-3}$  in einem Kristallgitter erzeugt werden. Es werden besonders Einfachleerstellen erzeugt, da die beschleunigten Elektronen durch Stoßreaktionen mit Gitteratomen wegen des Massenunterschiedes zwischen Elektron und Gitteratom nur einige eV ihrer kinetischen Energie, die zwischen  $E_{\min} = 0.3$  MeV und  $E_{\max} = 4.0$  MeV liegt (Betriebsspannung des Stuttgarter Dynamitron-Beschleunigers), auf die Gitteratome übertragen können [McKinley48]. Durch Elektronenbestrahlung wird die Leerstellenkonzentration und somit die Positronenlebensdauer vergrößert. Für Metalloxide wie MgO ist auch eine Reduzierung der Positronenlebensdauer nach Bestrahlung mit Elektronen beobachtet worden [Foster91].

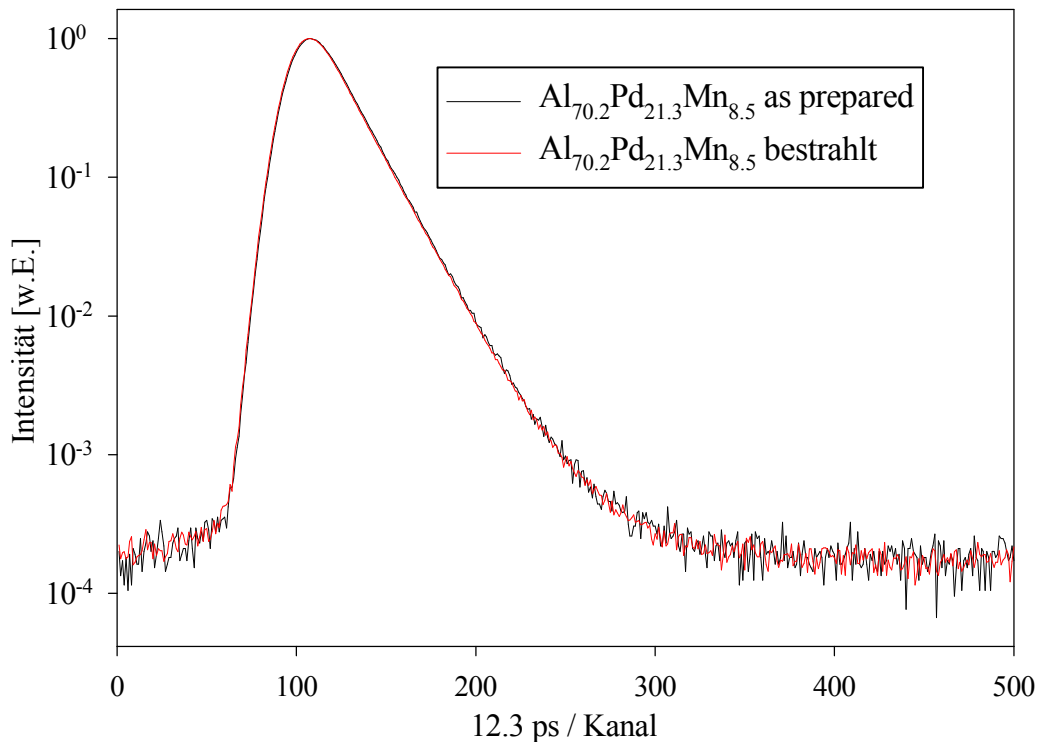
Die Bestrahlungsexperimente wurden am Dynamitron des Instituts für Strahlenphysik der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Proben wurden während der Bestrahlung gekühlt ( $T \approx 170\text{K}$ ). Dies diente zur Vermeidung von Ausheilprozessen durch thermische Effekte, welche von der Bestrahlung verursacht wurde, da dabei ein großer Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärmeenergie umgewandelt wird. Dabei wurden zwei Proben mit der gleichen Dosis und Energie ( $2$  MeV,  $10^{22}$ - $10^{23}$  e $^-$ /m $^2$ ,



## 4.2 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Vorbehandlung

Bestrahlungstemperatur  $\approx 170\text{K}$ ) bestrahlt. Die Proben wurden nach der Bestrahlung ausgebaut und bei Raumtemperatur gemessen (siehe Abb. 39).

Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte keine Änderung der Positronenlebensdauer zwischen den bestrahlten und den unbestrahlten Quasikristallen festgestellt werden.



**Abbildung 39:** Vergleich der Positronenlebensdauerspektren von bestrahltem (-) und unbestrahltem (-) i-Al-Pd-Mn.

Die Energie der zur Bestrahlung verwendeten Elektronen ( $E_{\text{kin}} = 2 \text{ MeV}$ ) wurde gewählt, um garantiert die Majoritätskomponente Al in dem Al-Pd-Mn Quasikristall zu beeinflussen [McKinley48]. Die nicht festzustellende Änderung der Positronenlebensdauer und der weiterhin vorliegende Sättigungseinfang sind ein starkes Indiz für die hohe Konzentration von strukturellen Leerstellen in diesem Material.

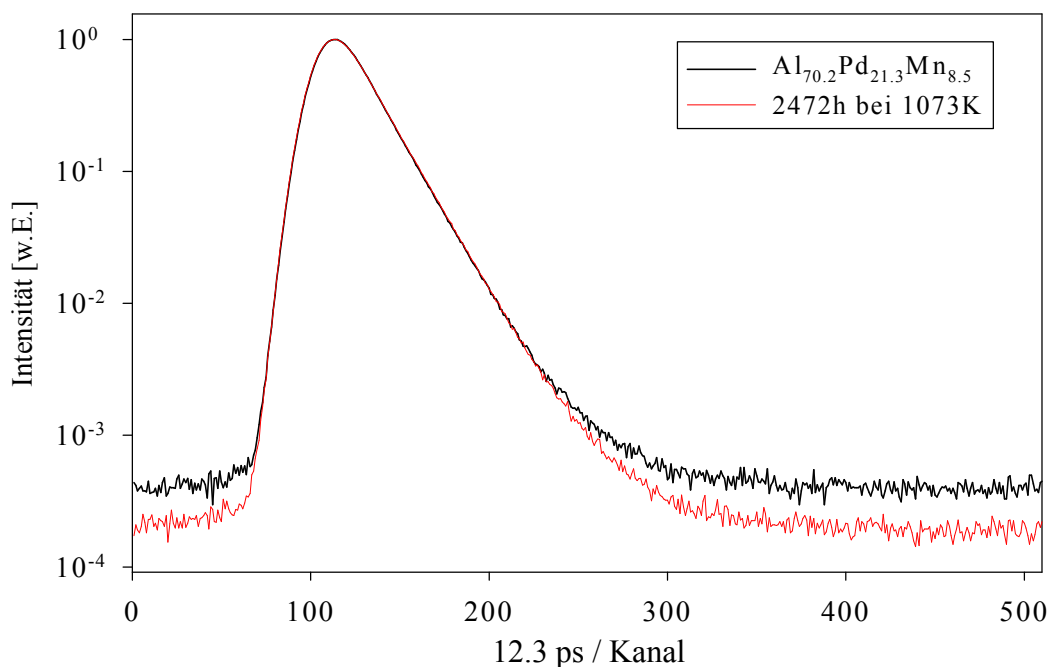
In Zusammenarbeit mit B. Grushko vom IFF des Forschungszentrums Jülich wurden daraufhin eine Langzeit-Glühung bei hohen Temperaturen durchgeführt.

## 4.2 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Vorbehandlung

**Tabelle 5:** Positronenlebensdauer in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Proben.

Probe	$(t \pm 2)$ ps
im Herstellungszustand	214
i-Al <sub>70.2</sub> Pd <sub>21.3</sub> Mn <sub>8.5</sub> nach Langzeitglühung für 2472 h bei 1073 K	216
nach Elektronenbestrahlung bei 170K	212

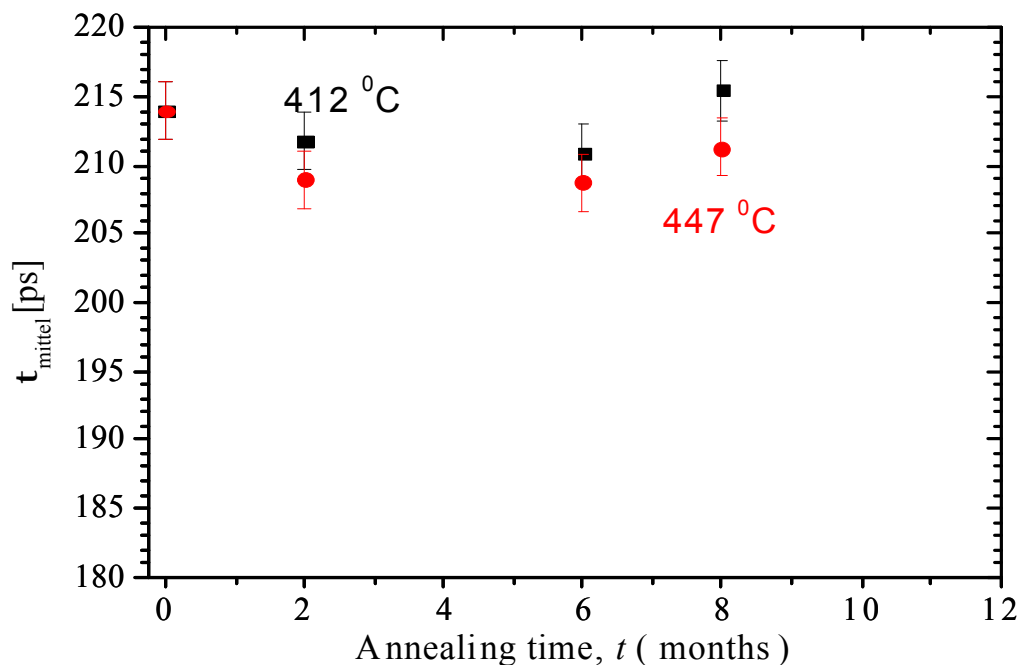
Dazu wurde eine Probe einkristallines ikosaedrisches Al<sub>70.2</sub>Pd<sub>21.3</sub>Mn<sub>8.5</sub> unter Vakuum bei 1073 K für 2472 Stunden geglüht und anschließend abgeschreckt, der Zeitraum des Abkühlens von 1073 K auf Raumtemperatur (293 K) wurde von B. Grushko mit ca. 45 Minuten angegeben, was einer Abkühlrate von  $\approx 0.3$  K / s entspricht. Eine Untersuchung mittels TEM und XRD ergab dabei keine Änderung der ikosaedrischen Phase oder Auftreten von Fremdphasen [Grushko99]. Die Positronenlebensdauer für i-Al-Pd-Mn nach der Langzeittemperung beträgt  $t_{\text{annealed}} = (216 \pm 2)$  ps (siehe Abb. 40) und ist somit im Rahmen der Fehlergrenzen identisch zu den Messungen im Herstellungszustand.



**Abbildung 40:** Vergleich der Positronenlebensdauerspektren von as-prepared (-) und bei 1073K für 2472 h geglühtem (-) ikosaedrischem Al-Pd-Mn Quasikristallen.

## 4.2 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Vorbehandlung

In Zusammenarbeit mit Dr. X. Zhang wurden während dessen Humboldtstipendiums zusätzliche Versuche zur isothermen Langzeiterholung von i-Al-Pd-Mn bei den Temperaturen 412°C und 447°C durchgeführt (siehe Abb. 41).



**Abbildung 41:** Positronenlebensdauer von i-Al-Pd-Mn während einer Langzeiterholung. Für die zwei gewählten Erholungstemperaturen kann keine signifikante Änderung der Positronenlebensdauer festgestellt werden.

Dafür wurden identische Proben aus i-Al-Pd-Mn unter Vakuum in einer Glasampulle eingearzt und bei  $T_1 = 685$  K und  $T_2 = 720$  K für insgesamt 8 Monate gegläht. Alle zwei Monate wurden die Proben den Öfen entnommen und die Positronenlebensdauer bestimmt. Dabei konnte eine signifikante Veränderung der mittleren Positronenlebensdauer beobachtet werden.

Das Fazit der beiden durchgeführten Experimente, Elektronenbestrahlung und Langzeitglühung, ist, dass keine Änderung der Positronenlebensdauer im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt werden konnte. Es konnte der Typ der Leerstellen, die für den Einfang der Positronen verantwortlich sind, durch das Einführen von zusätzlichen Leerstellen (durch Bestrahlung) nicht verändert werden. Auch konnten diese Leerstellen nicht durch Temperung über lange Zeiten bei hohen Temperaturen ausgeheilt werden, was darauf hindeutet, dass dieses Leerstellen struktureller Natur sind beziehungsweise nicht oder nur sehr schwer beweglich sind.

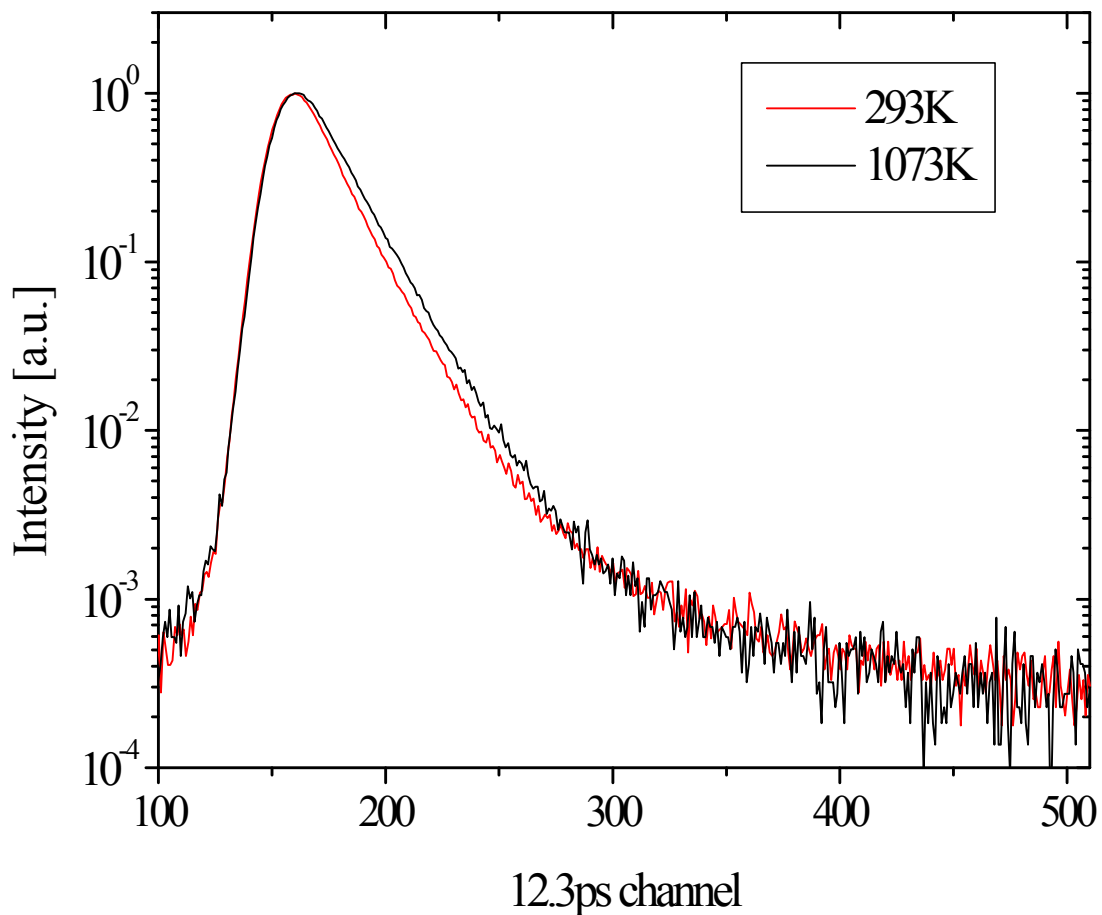
### 4.3 Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit Messungen der Positronenlebensdauer bei hohen Temperaturen sollen Informationen über die Änderung von Art und Konzentration von Leerstellen und über die Bildung thermischer Leerstellen gewonnen werden. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode sind in Kapitel 2.1 beschrieben.

Für die Messungen der Positronenlebensdauer bei hohen Temperaturen kann aufgrund der hohen Sublimationsrate von NaCl ab einer Temperatur von 900 K [Kenzie83] nicht die in Kapitel 3.1 beschriebene Sandwichgeometrie mit an der Oberfläche deponiertem Positronenisotop verwendet werden, da der  $^{22}\text{NaCl}$ -Positronenemitter verdampft und damit die Zerstrahlung der Positronen außerhalb des zu untersuchenden Materials stattfindet. Es wurde daher auf das Isotop  $^{58}\text{Co}$  in metallischer Form mit teilweiser Eindiffusion in das Probenmaterial zurückgegriffen. Die Positronenlebensdauer des dabei verwendeten  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ -Quasikristalls wurde zuvor mittels einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle zu  $t = (214 \pm 4)$  ps bestimmt. Diese Lebensdauer wurde zur Eichung des Spektrometers nach dem Einbau der mit dem  $^{58}\text{Co}$ -Isotop versehenen Probe verwendet. Die Zählrate betrug zu Beginn bei diesen Experimenten nur ca.  $\approx 6$  Koinzidenzen / s und sank im Laufe der Messungen durch die kurze Halbwertszeit des Kobaltisotops (siehe dazu Tabelle 1) auf 3 Koinzidenzen / s. Zur Auswertung wurde nur die mittlere Positronenlebensdauer herangezogen, da die erforderlichen Ereigniszahlen für eine POSFIT-Komponentenanalyse nicht zu erreichen waren. Ein Vergleich der Positronenlebensdauerspektren bei Raumtemperatur des mit dem  $^{58}\text{Co}$ -Isotop versehenen Quasikristalls mit dem mit der  $^{22}\text{Na}$ -Quelle gemessenen Referenzspektrum bei Raumtemperatur ergibt keinerlei Anzeichen von neu auftretenden Komponenten (siehe Abb. 42). Die Auswertung auf die mittlere Positronenlebensdauer ist somit physikalisch sinnvoll.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines PID-Reglers von Eurotherm (Modell 2004f) eingestellt und kontrolliert, wobei die Schwankungen kleiner als  $\pm 0.5$  K im gesamten Messbereich waren. Es wurden insgesamt 5 Messzyklen durchgeführt (siehe Abbildung 43).

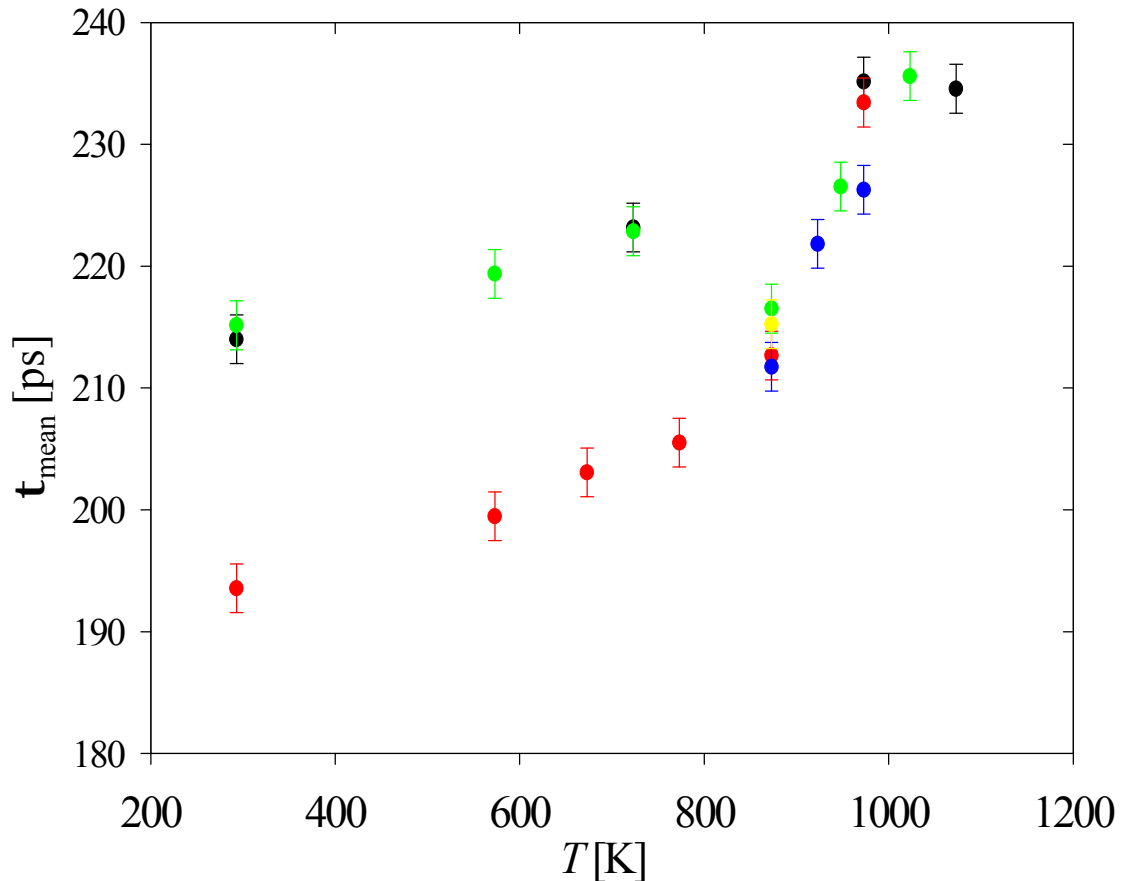
### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur



**Abbildung 42:** Vergleich der Positronenlebensdauerspektren von  $i\text{-Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  bei Raumtemperatur und 1073 K. Man erkennt deutlich eine Erhöhung der Positronenlebensdauer bei 1073 K. In beiden Spektren ist nur eine Komponente vorhanden.

Beim Aufheizen von 293 K auf 1073 K mit 100 K Schritten im Herstellungszustand wurde eine Zunahme der Positronenlebensdauer von 214 ps bei Raumtemperatur auf 236 ps bei 1073 K festgestellt (siehe Abb. 43). Der daraus bestimmte lineare Temperaturkoeffizient ergibt sich mit  $a = (1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit Werten die man zum Beispiel von  $\alpha$ -Eisen kennt ( $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [Schae87]). Bei allen Temperaturen konnte nur jeweils eine Komponente in den Positronenlebensdauerspektren ermittelt werden.

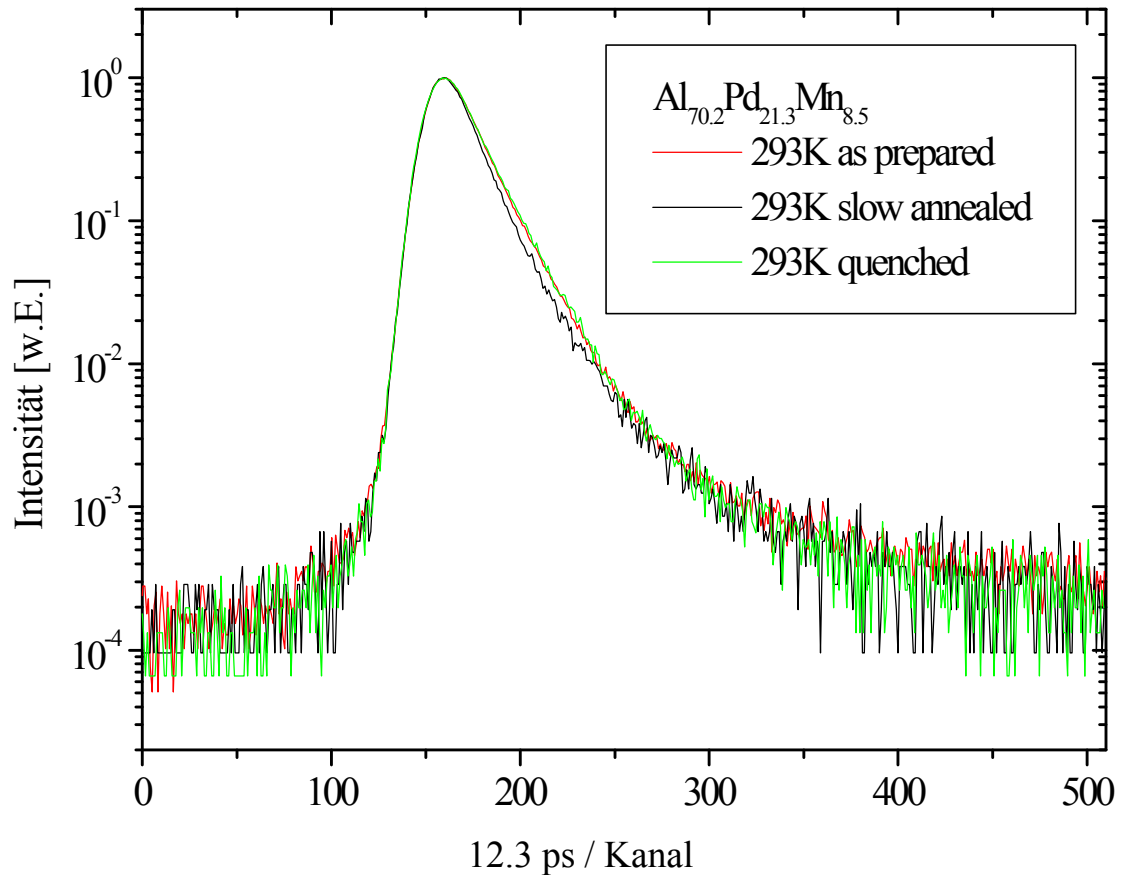
### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur



**Abbildung 43:** Mittlere Positronenlebensdauer  $t_{\text{mean}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$ .

- Aufheizen von 293 K auf 1073 K in Schritten von 100 K, mittlere Heizrate ( $0.08 \text{ K s}^{-1}$ )
- **Abkühlen** von 1073 K auf 293 K in Schritten von 100 K, mittlere Kühlrate ( $0.001 \text{ K s}^{-1}$ )
- **Aufheizen** von 293 K auf 673 K, dann in 50 K Schritten auf 1073 K ( $0.04 \text{ K s}^{-1}$ )
- **Abkühlen** von 1073 K auf 873 K ( $0.001 \text{ K s}^{-1}$ ), dann abkühlen auf 293 K ( $0.32 \text{ K s}^{-1}$ )
- **Aufheizen** von 293 K auf 723 K mit  $0.08 \text{ K s}^{-1}$ , dann auf 1073 mit  $0.01 \text{ K s}^{-1}$

Bei anschließenden Messungen mit konstanter Temperatur während des Abkühlens von 1073 K auf 293 K in Schritten von 100 K, (Abkühlrate  $0.001 \text{ K s}^{-1}$ , siehe Abb. 43 rote Symbole) konnte allerdings erstmalig an ikosaedrischem Al-Pd-Mn die Positronenlebensdauer unter den in der Literatur bekannten Wert von  $t = (214 \pm 4) \text{ ps}$  [Bai-er00, Kana97] abgesenkt werden auf  $t = (192 \pm 4) \text{ ps}$ . Dieser Wert konnte in nachfolgenden Experimenten reproduzierbar gemessen werden, allerdings erreicht man die Absenkung der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur nur, wenn man die Abkühlrate klein hält ( $< 0.01 \text{ K / s}$ ). Kühlt man von Temperaturen oberhalb 900 K mit einer Abkühlrate von  $> 0.3 \text{ K / s}$  ab, so wird wieder die bisher schon bekannte höhere Positronenlebensdauer von  $t = 214 \text{ ps}$  (siehe Abb. 44) beobachtet.



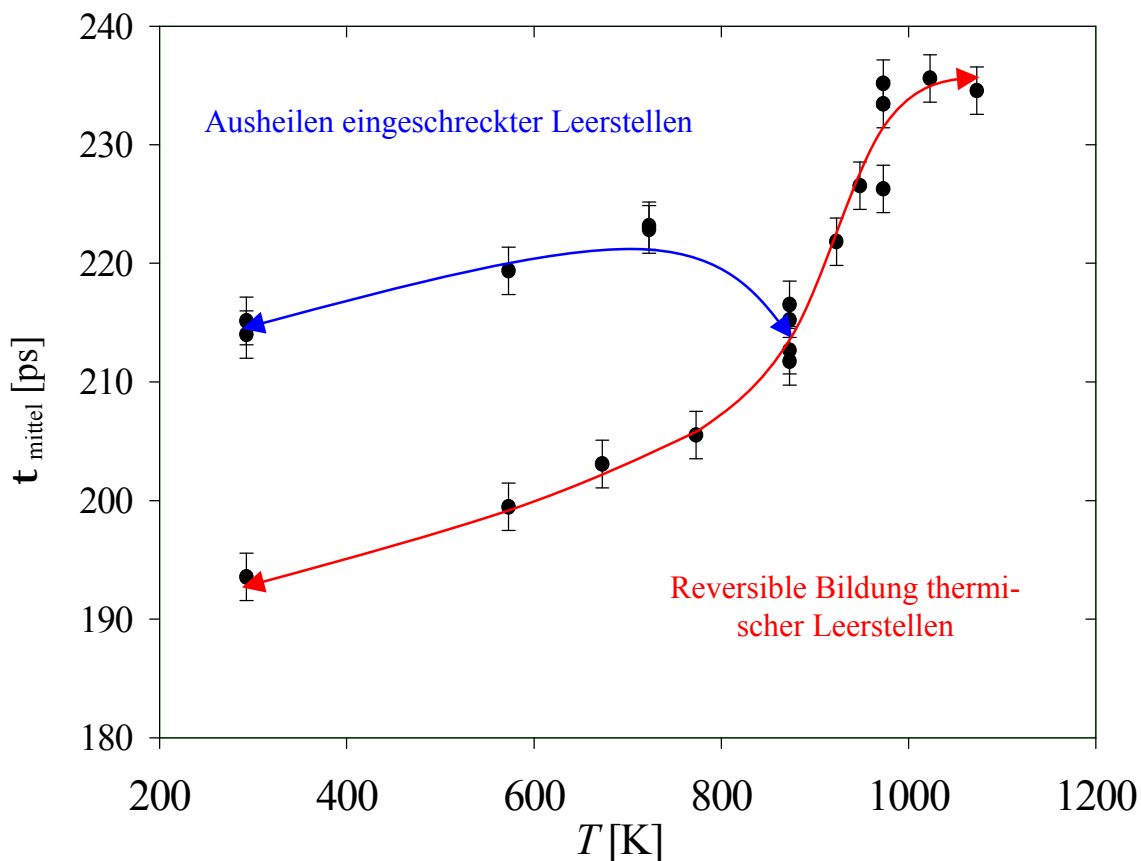
**Abbildung 44:** Vergleich der Positronenlebensdauer eines i-Al-Pd-Mn Quasikristalls bei 293 K:

- (-) im Herstellungszustand
- (-) nach Abkühlen von 1073 K mit  $0.001 \text{ Ks}^{-1}$  Abkühlrate
- (-) nach Abkühlen von 1073 K mit  $0.32 \text{ Ks}^{-1}$  Abkühlrate.

Man erkennt die Übereinstimmung der Messung nach Abschrecken (-) mit der Messung im Herstellungszustand (-). Die Lebensdauer nach langsamen Abkühlen (-) unterscheidet sich deutlich von den Messungen im Herstellungszustand und im abgeschreckten Zustand.

Durch die Messung der Positronenlebensdauer nach langsamen Abkühlen konnte gezeigt werden, dass die Lebensdauer in ikosaedrischem Al-Pd-Mn sehr stark von der Abkühlrate abhängt. Dies zeigt, dass in Al-Pd-Mn-Quasikristallen bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht Leerstellen gebildet und schon bei moderaten Abkühlritten eingeschreckt werden können. Hieraus kann geschlossen werden, dass bei geeigneter Temperaturführung sowohl die Bildung thermischer Leerstellen als auch deren Wanderung beobachtet werden kann (siehe Abb. 45).

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur



**Abbildung 45:** Mittlere Positronenlebensdauer  $t_{\text{mittel}}$  über der Temperatur  $T$ . Deutlich zu erkennen ist die Bildung und Wanderung von thermischen Leerstellen.

Auf die reversible Bildung thermischer Leerstellen wird aus dem S-förmigen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der mittleren Positronenlebensdauer  $t_{\text{mittel}}$  nach langsamen Abkühlen und anschließendem Aufheizen geschlossen. Die thermische Bildung von Leerstellen wurde daraufhin mit der Positronenlebensdauerspektroskopie analog zu Messungen in reinen Metallen [Schae87] und in intermetallischen Verbindungen [Schae97] untersucht.

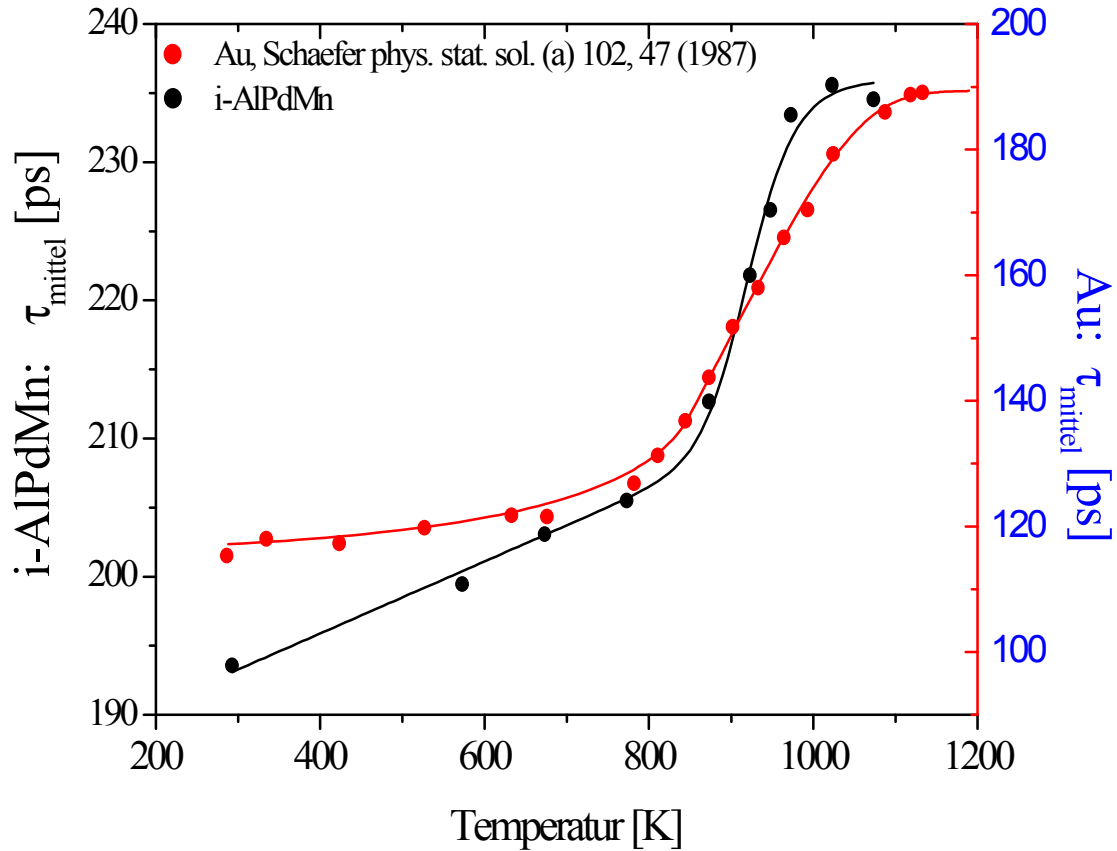
In Abbildung 46 ist ein Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der mittleren Positronenlebensdauern  $t_{\text{mittel}}$  in reinem Gold und in i-Al-Pd-Mn dargestellt. In beiden Fällen wird die thermische Leerstellenbildung mit dem S-förmigen Ansteigen der Positronenlebensdauer im selben Temperaturbereich bei ca. 930 K beobachtet.

Es ist aus Abbildung 46 sofort ersichtlich, dass dieser Hochtemperaturanstieg der Positronenlebensdauer im Falle von i-Al-Pd-Mn steiler ist als im Falle von Gold. Dies



### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

deutet auf einen höheren effektiven Wert für die der Leerstellenbildung zugeordneten Aktivierungsenergie in i-Al-Pd-Mn.



**Abbildung 46:** Vergleich der Positronenlebensdauer  $t_{\text{mittel}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  in Gold [Schae87] und i-Al<sub>70,2</sub>Pd<sub>21,3</sub>Mn<sub>8,5</sub>. Im Vergleich zu Gold ist die größere Steigung in der Temperaturabhängigkeit des Quasikristalls zu erkennen, welche auf eine größere Bildungsenthalpie für thermische Leerstellen im Quasikristall hinweist.

An die Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer in i-Al-Pd-Mn kann nun ein 3-Zustandsmodell mit der Positronenlebensdauer  $t_{f,0}$  im freien Zustand, mit der Lebensdauer  $t_{1,0}$  in der nach langsamen Abkühlen verbleibenden (strukturellen) Leerstelle und der Lebensdauer  $t_{2,0}$  in reversibel thermisch gebildeten Leerstellen angepasst werden. Für die Temperaturabhängigkeit der mittleren Positronenlebensdauer  $t_{\text{mittel}}$  ergibt sich aus diesem Modell

$$t_{\text{mittel}} = t_{f,0} (1 + aT) \frac{1 + t_{1,0} (1 + bT) s_1 C_1 + t_{2,0} s_2 C_2}{1 + t_{f,0} (1 + aT) (s_1 C_1 + s_2 C_2)}. \quad (4.1)$$

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

Dabei sind  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  die linearen Temperaturkoeffizienten der Positronenlebensdauer im freien Zustand bzw. in der strukturellen Leerstelle,  $\mathbf{s}_1 C_1$  die spezifische Positroneneinfangrate in der strukturellen, bzw.  $\mathbf{s}_2 C_2$  in der thermischen Leerstelle. Für die temperaturabhängige Konzentration der thermischen Leerstellen  $C_2$  setzen wir die Beziehung

$$C_2 = \exp\left(S_V^F/k_B\right) \exp\left(-H_V^F/k_B T\right) \quad (4.2)$$

an, wobei  $S_V^F$  die Bildungsentropie und  $H_V^F$  die Bildungsenthalpie der thermischen Fehlstelle darstellen.

Das Modell enthält eine Reihe von Parametern, die nicht alle aus der Anpassung an die Daten von Abbildung 44 bestimmt werden können. Deshalb werden einige Parameter aus analogen Daten in der Literatur [Schae87, Schae97] entnommen oder abgeschätzt (siehe Tabelle 6).

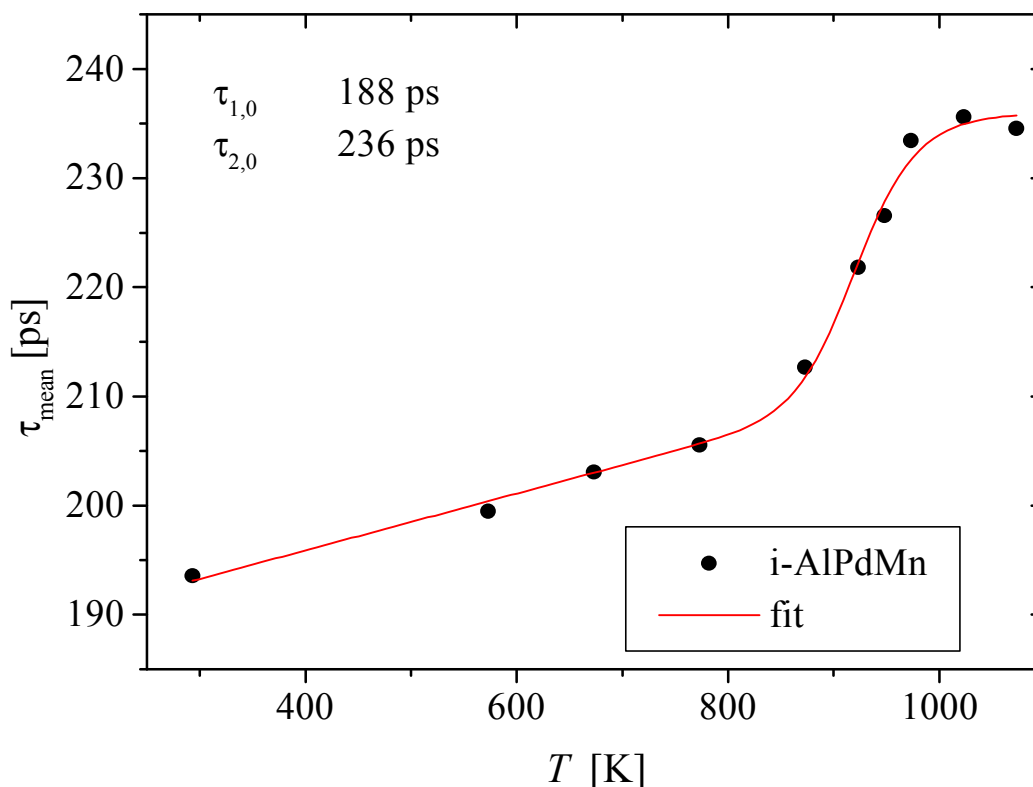
**Tabelle 6:** Startparameter für die Anpassung der Messdaten mit Gleichung (4.1) und (4.2).

Parameter	Startwert der Anpassung
$\mathbf{a}$	$1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\mathbf{s}_1 C_1$	$10^{11} \text{ s}^{-1}$
$S_V^F$	$4 k_B$
$\mathbf{t}_{f,0}$	$140 \text{ ps}$

Der Wert für die freie Positronenlebensdauer  $\mathbf{t}_{f,0}$  von 140 ps ergibt sich durch eine Abschätzung aus der mittleren Valenzelektronendichte  $\mathbf{r}_{el,mean}$  und bekannten Lebensdauern in Halbleitern und intermetallischen Verbindungen mit ähnlichen Elektronendichten (siehe dazu auch Abbildung 38). Für den Wert der Positroneneinfangrate  $\mathbf{s}_1 C_1$  wird eine Leerstellenkonzentration von  $C_1 = 10^{-4}$  verwendet [Sato99], für die Trappingrate  $\mathbf{s}_1$  wurde ein Wert von  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  angesetzt.

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

Aus der Anpassung der Modellfunktion (Gl. 4.1, 4.2) an die Messdaten (siehe Abbildung 47) konnten dann die weiteren Parameter bestimmt werden (siehe dazu Tabelle 7). Zusätzlich zu der schwer beweglichen oder strukturellen Leerstelle mit der Positronenlebensdauer  $t_{1,0} = 188$  ps die bei niederen Temperaturen und langsamen Abkühlen vorliegt, wird bei hohen Temperaturen eine Leerstelle mit der höheren Positronenlebensdauer  $t_{2,0} = 236$  ps im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet.



**Abbildung 47:** Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer nach langsamen Abkühlen in i-Al-Pd-Mn (•) durch ein 3-Zustands-Haftstellenmodell.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Anpassung der Bildungsenthalpie mit Gl 4.1 und 4.2

Parameter	
$b$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$t_{1,0}$	$(188 \pm 4) \text{ ps}$
$t_{2,0}$	$(236 \pm 4) \text{ ps}$
$H_V^F$	$(2.5 \pm 0.5) \text{ eV}$
$s_2 \exp(S_V^F/k_B)$	$(1.7 \pm 0.5) 10^{23} \text{ s}^{-1}$

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

Die mit dem angeführten Modell bestimmte Leerstellenbildungsenthalpie erscheint sehr hoch, wie schon aus dem Vergleich mit den Daten von reinem Gold ( $H_V^F = 0.9$  eV und Abb. 46) zu vermuten war. Wenn für die Positroneneinfangrate an strukturellen Leerstellen die noch physikalisch vertretbaren kleineren Werte von  $s_1 C_1 = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  oder  $s_1 C_1 = 10^9 \text{ s}^{-1}$  verwendet werden, ergibt sich für die Bildungsenthalpie  $H_V^F = 2.3$  eV, bzw.  $H_V^F = 1.9$  eV.

In jedem Falle sind die daraus resultierenden Bildungsenthalpien auffallend hoch. Gleichzeitig ergeben sich bei der Annahme von spezifischen Positroneneinfangraten von  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  relativ hohe Bildungsentropien im Bereich  $S_V^F = (10-15) k_B$ . Sowohl die  $H_V^F$ - als auch die  $S_V^F$ -Werte deuten auf einen komplexen Prozess der Leerstellenbildung hin, bei dem wohl eine ganze Anzahl von Atomen beteiligt sein mögen. Spezifische Informationen hierzu wären von großem Interesse und können möglicherweise durch die zukünftige Untersuchung der chemischen Umgebung von Leerstellen mit der Methode der koinzidenten Dopplerverbreiterung in Abhängigkeit von der Temperatur gewonnen werden.

Erste Informationen zur Leerstellenwanderung können aus der Abnahme der Positronenlebensdauer zwischen 700 K und 870 K nach schnellem Abkühlen von hohen Temperaturen (siehe Abb. 45) gewonnen werden. Diese Abnahme schreiben wir dem Verschwinden von Leerstellen zu, die durch schnelles Abkühlen von hohen Temperaturen eingeschreckt wurden und die zu einer Erhöhung der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur gegenüber der Positronenlebensdauer nach sehr langsamen Abkühlen Anlass geben (siehe Abb. 45).

Für das Verschwinden von eingeschreckten Leerstellen an unsättigbaren Senken entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung ergibt sich die isotherme Zeitabhängigkeit der Leerstellenkonzentration zu

$$C_2 = C_{20} \cdot \exp^{\frac{-t}{t_E}} \quad (4.3)$$

mit der Zeitkonstanten

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

$$t_E = \frac{n}{\nu \exp \frac{S_V^M}{k_B}} \cdot \exp \frac{H_V^M}{k_B T}, \quad (4.4)$$

welche die Leerstellenwanderungsenthalpie  $H_V^M$ , die Leerstellenwanderungsentropie  $S_V^M$ , eine Größe  $n$  in der Größenordnung der Debye-Frequenz und die Sprungzahl  $n$  bis zum Ausheilen der Leerstelle in einer Senke enthält.

Für die Modellierung der Messwerte der Positronenlebensdauer nach schnellem Abkühlen von hohen Temperaturen und anschließendem Aufheizen und Messen (siehe höhere Positronenlebensdauern in Abb. 45 und Abb. 48) und die daraus abzuleitenden Daten für die Leerstellenwanderung wird nun für jede Temperatur die Änderung der Leerstellenkonzentration innerhalb der Haltezeit von ca. 1 Tag (86400s) die mittlere Positronenlebensdauer entsprechend

$$t_{\text{mean}} = t_{f,0} (1 + aT) \frac{1 + t_{1,0} (1 + bT) s_1 C_1 + t_{2,0} (1 + gT) s_2 C_2}{1 + t_{f,0} (1 + aT) (s_1 C_1 + s_2 C_2)} \quad (4.5)$$

berechnet und die Endkonzentration als Startkonzentration bei der nächsten Temperatur eingesetzt.

Um aus der Anpassung des Modells an die Messdaten eine Abschätzung zum Beispiel der Leerstellenwanderungsenergie  $H_V^M$  machen zu können, müssen Annahmen über eine ganze Reihe von Parametern gemacht werden, die eventuell aus Untersuchungen an anderen Festkörpern bekannt sind. Diese Annahmen und Maßgrößen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Aus der Anpassung dieses einfachen Modells an die experimentellen Datenpunkte ergibt sich nun eine Abschätzung der effektiven Aktivierungsenthalpie  $H_V^M = 2.2 \text{ eV}$  für die Leerstellenwanderung sowie der Parameter  $g = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  für die Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer der eingeschreckten Leerstelle (siehe Tabelle 9).

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

**Tabelle 8:** Startparameter für die Anpassung der Wanderungsenthalpie

Parameter	Startwert der Anpassung
$\mathbf{n}$	$10^{12} \text{ s}^{-1}$
$n$	$10^5$
$\mathbf{a}$	$1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\mathbf{b}$	$1.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\mathbf{t}_{f,0}$	140 ps
$\mathbf{t}_{1,0}$	188 ps
$\mathbf{t}_{2,0}$	236 ps
$\mathbf{s}_1 C_1$	$10^{11} \text{ s}^{-1}$
$\mathbf{s}_2$	$10^{15} \text{ s}^{-1}$
$C_{20}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$
$t$ (aus Experiment)	86400 s
$S_V^M$	$2 k_B$

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Anpassung für die Wanderung thermischer Leerstellen

Parameter	
$H_V^M$	$(2.2 \pm 1.0) \text{ eV}$

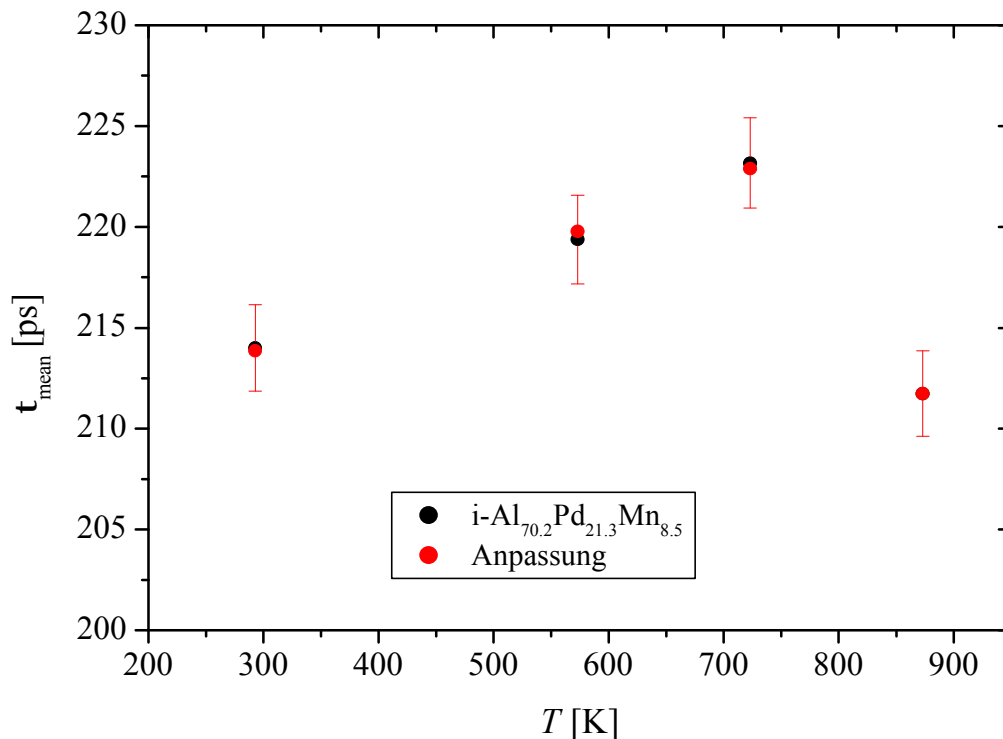
Der Wert für die Wanderungsenthalpie mit  $H_V^M = 2.2 \text{ eV}$  erscheint ebenfalls ungewöhnlich groß. Da bei der Anpassung eine ganze Reihe von Parametern nicht genau bestimmt werden konnte (im Speziellen die Anfangskonzentration  $C_1$  und die Haltezeit  $t$ ), wurde eine Variation dieser Parameter vorgenommen.

Die Haltezeit  $t$  wurde zum einen halbiert (43200 s). Dies führte zu einer unwesentlichen Verkleinerung der Aktivierungsenergie  $H_V^M$  auf 2.1 eV.

Eine Erhöhung der Anfangskonzentration der Leerstellen  $C_1$  um zwei Größenordnungen auf  $10^{-2}$  führte zu keiner signifikanten Veränderung der Aktivierungsenergie  $H_V^M$ .

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

Eine Reduktion der Sprungzahl  $n$  um zwei Größenordnungen auf  $10^3$  resultiert in einer etwas größeren Aktivierungsenergie von  $H_V^M = 2.6$  eV. Somit bleibt der mit den Anfangsparametern gefundene Wert der Aktivierungsenergie  $H_V^M$  auch bei einer physikalisch sinnvollen Variation der Anfangsbedingungen bei seinem hohen Wert.



**Abbildung 48:** Vergleich von Anpassung und Messung der mittleren Positronenlebensdauer bei isochroner Erholung in i-Al-Pd-Mn.

Zusammenfassend soll betont werden, dass in den bisher untersuchten Quasikristallen sowie in Approximanten Leerstellen nachgewiesen werden, die als strukturelle Leerstellen bezeichnet werden oder extrem schwer beweglich sind. Als strukturelle Leerstellen stellen sie möglicherweise Strukturelemente dar, deren Vorhandensein Voraussetzung für die Bildung der quasikristallinen Struktur ist. Sollte es sich um schwer bewegliche eingeschreckte Leerstellen handeln, so könnte diese geringe Beweglichkeit ein Schlüssel zur Erklärung von Schwierigkeiten bei der kinetischen Einstellung von Gleichgewichtsstrukturen sein.

Bei hohen Temperaturen kann in i-Al-Pd-Mn-Quasikristallen die Bildung thermischer Leerstellen nachgewiesen werden. Diese Leerstellen heilen nur langsam aus.

### 4.3 Positronenlebensdauermessungen in Abhängigkeit der Temperatur

Die hohen effektiven Werte von Wanderungs- und Bildungsenthalpien von thermischen Leerstellen weisen auf komplexe Prozesse bei der Leerstellenbildung und bei atomaren Sprüngen hin, bei denen möglicherweise jeweils ein ganzes Ensemble von Atomen beteiligt ist.



## 5 Koinzidente Dopplerspektroskopie an ikosaedrischem Al-Pd-Mn

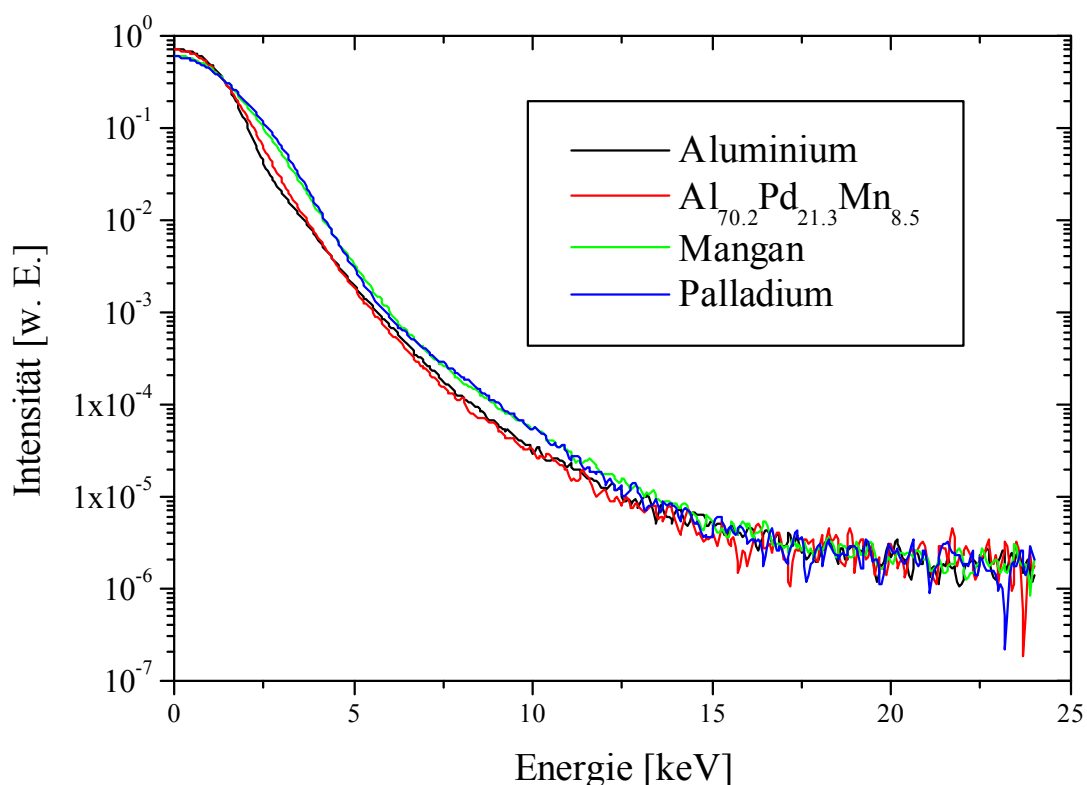
Durch die Positronenlebensdauer ist es möglich, Aussagen über Konzentration, Bildung und Wanderung von Defekten in Festkörpern, wie zum Beispiel im Falle von B2-FeAl [Müll01], zu machen. Dabei bleibt allerdings immer die Frage, auf welchem Untergitter, zum Beispiel im Falle geordneter Legierungen, die Leerstelle gebildet wird und wie die Umgebung der Defekte aufgebaut ist. Mit Hilfe der koinzidenten Dopplerspektroskopie steht uns nun ein Werkzeug zur Verfügung um diese Fragen experimentell zu klären. Im Falle von B2-FeAl wurde die Methode schon erfolgreich angewendet um thermische Leerstellen dem Übergangmetalluntergitter zuzuordnen [Müll01]. Mit dieser Technik ist es möglich, die Elektronen-Impulsverteilung bis zu hohen Momenten, welche charakteristisch für Rumpfelektronen sind, zu bestimmen. Das erlaubt uns die chemische Unterscheidung der Atome in der Umgebung des Positronenzerstrahlungsortes.

Bei der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Photonenlinie der Positron-Elektron-Zerstrahlung werden die beiden kolinearen Zerstrahlungsquanten (511 keV) koinzident gemessen. Dadurch wird der Untergrund bei hohen Energien (siehe Abb. 27), d.h. bei hohen Elektronenimpulsen drastisch reduziert und nur dadurch werden diese hohen Impulse der Rumpfelektronen zur chemischen Charakterisierung der Atome in der Umgebung des Zerstrahlungsortes messbar.

Wie in Kapitel 2.2 und 3.2 beschrieben, kann mit Hilfe der koinzidenten Dopplerverbreiterungsspektroskopie der 511 keV Zerstrahlungslinie der Positron-Elektron-Annihilationsreaktion eine chemische Untersuchung des Zerstrahlungsortes des Positrons vorgenommen werden. Die Positronen zerstrahlen bei der Annihilation allerdings fast ausschließlich mit Elektronen des Valenzbandes. Bei der Zerstrahlung mit Elektronen, welche sich auf kernnahen Bahnen befinden, ist der Anteil des Impuls-

übertragenes auf die Zerstrahlungsquanten allerdings groß genug, um Aussagen über die chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes zu liefern. Diese Methode soll im Falle von ikosaedrischem  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  Informationen über die atomare chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes des Positrons und somit zur Aufklärung der chemischen Struktur beitragen. Die Messung der Probe erfolgte analog zur Messung der Positronenlebensdauer, es wurde eine „Sandwichprobe“ (siehe dazu Kap. 3.1) mit einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle verwendet. Für detaillierte Ausführungen zu Aufbau und Eichung des Dopplerspektrometers siehe auch [Blaurock01 und Müll00].

Abbildung 49 zeigt eine flächennormierte Messung der koinzidenten Dopplerverbreiterung von i-Al-Pd-Mn im Vergleich zu den einzelnen Komponenten Aluminium, Palladium und Mangan. Dabei ist deutlich der Unterschied in der Zerstrahlungscharakteristik von Aluminium und i-Al-Pd-Mn zu reinem Mangan und Palladium zu erkennen.

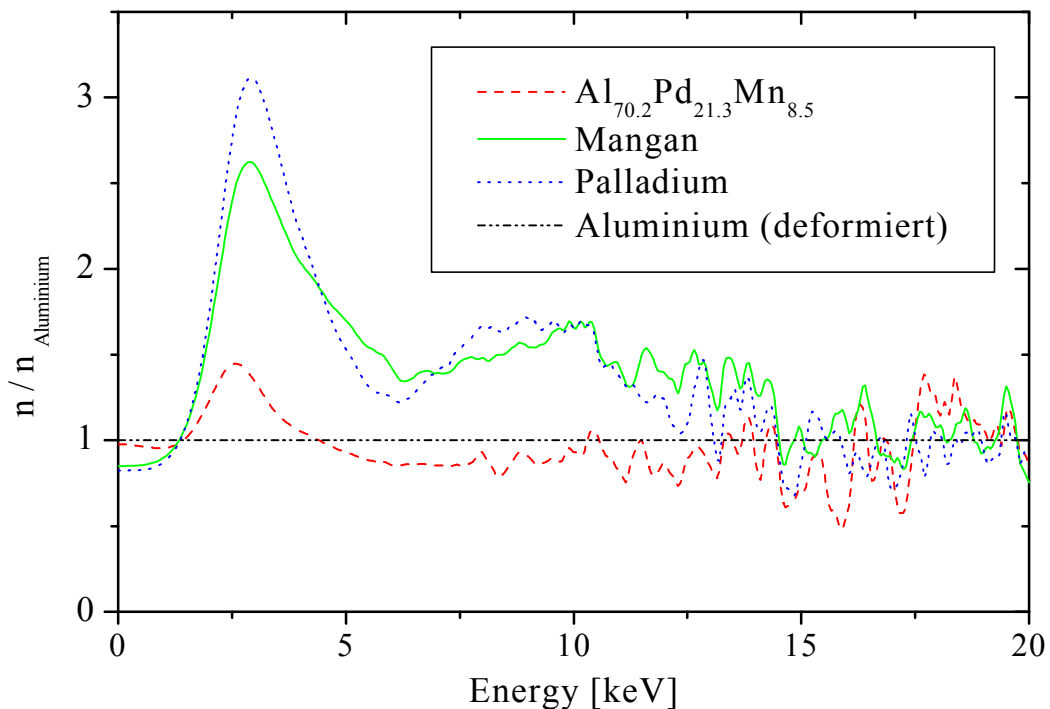


**Abbildung 49:** Experimentell bestimmte Dopplerverbreiterung in Al, i-Al-Pd-Mn, Mn, und Pd. Die Zerstrahlungscharakteristik von Al und i-Al-Pd-Mn unterscheiden sich deutlich von der in Pd und Mn. Die 511 keV Zerstrahlungslinie befindet sich im Nullpunkt der Abszisse.

Die Dopplerverbreiterung  $\Delta E=(E-511)$  keV kann direkt in den Elektronenimpuls  $\Delta E=pc/2$  in Einheiten von [mrad], wie er in der  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation gemessen wird, umgerechnet werden:

$$\Delta p = \frac{2 \Delta E}{m_0 c^2} \quad (5.1)$$

Für das theoretische Verständnis der Dopplerverbreiterung werden derzeit elektronentheoretische ab-initio Rechnungen zum Beispiel an Aluminium durchgeführt [Minj98]. Ein einfaches empirisches Modell wurde kürzlich insbesondere für Elemente niedriger Ordnungszahl entwickelt [Rempel01]. Dabei wird die Impulsverteilung der Leitungs- oder Valenzelektronen mit einer Parabel und die der Rumpfelektronen mit Gaußkurven angepasst. Damit wird angestrebt, eine Elektronenimpulsspektroskopie für die chemische Identifizierung der atomaren Umgebung von Leerstellen auszuführen wie sie sich im Falle von Leerstellen auf den beiden Untergittern von SiC [Rempel01] als besonders erfolgreich herausgestellt hat.



**Abbildung 50:** Auf Al normiertes Quotientenspektrum von i-Al-Pd-Mn, Mn und Pd. Man erkennt eine deutliche Abweichung der Spektren von Pd und Mn von dem für i-Al-Pd-Mn. Die 511 keV Zerstrahlungslinie befindet sich am Energienullpunkt der Abszisse.

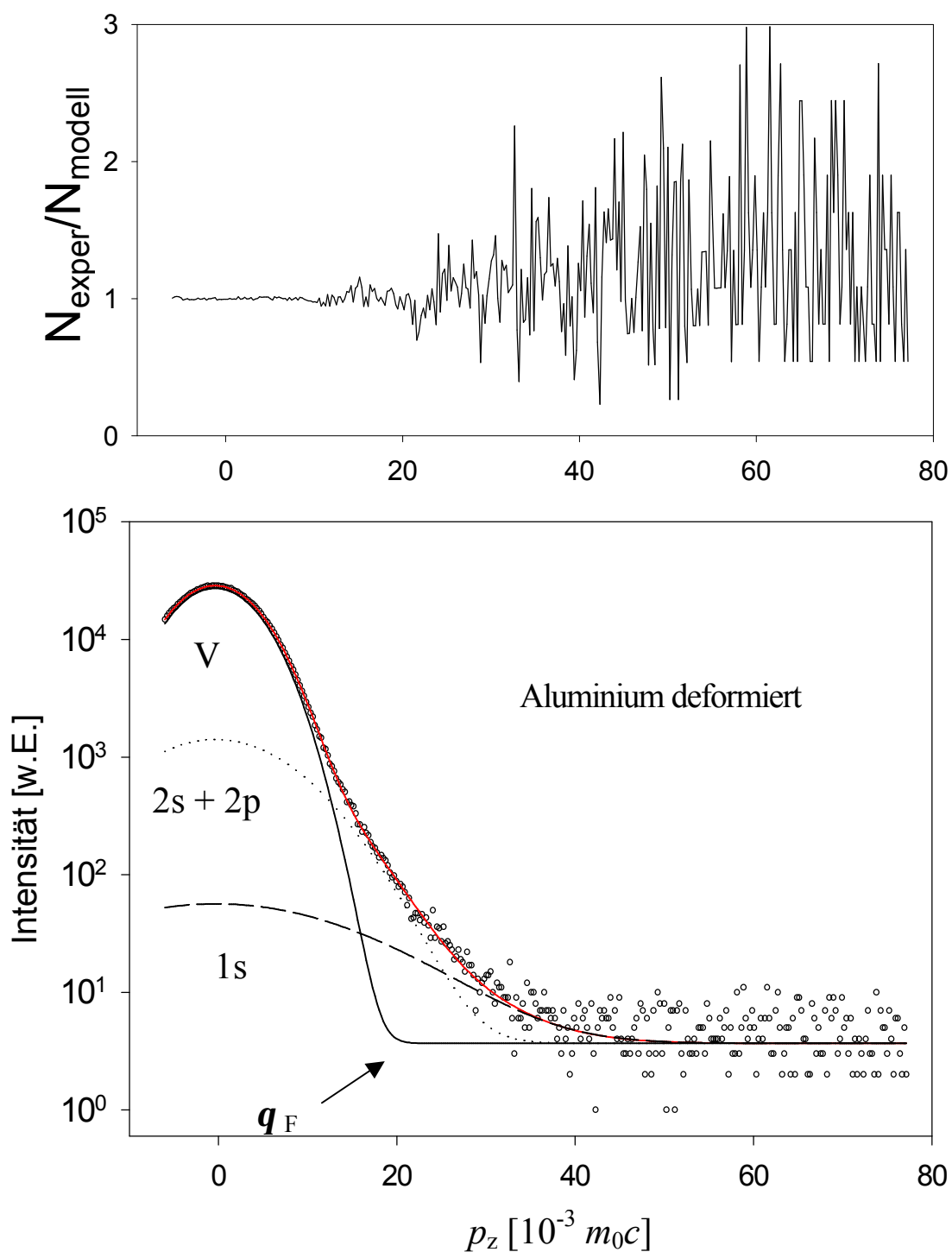
Durch eine Quotientenbetrachtung (siehe Abb. 50), in der alle Spektren mit einem Referenzspektrum (im vorliegenden Fall Al) normiert werden, können insbesondere Änderungen bei höheren Elektronenenergien bzw. -impulsen deutlich gemacht werden.

Vergleicht man die einzelnen Spektren in Abbildung 50 miteinander, so fällt dabei sofort die Abweichung von Pd und Mn zu i-Al-Pd-Mn auf. Ebenfalls augenfällig ist die Ähnlichkeit im Verlauf der Spektren von i-Al-Pd-Mn und Al im Bereich von 516 keV bis 525 keV. Dies ist ein Indiz für eine ausgeprägte Verarmung von Pd und Mn in der unmittelbaren Nähe des Zerstrahlungsortes. Dies ist sehr erstaunlich, wenn man von einer atomaren Gleichverteilung der einzelnen Komponenten ausgeht, wo zum Beispiel Pd einen beträchtlichen Anteil von über 20% aufweist. Als erstes Ergebnis kann somit die Umgebung der Leerstelle zu einer überproportionalen Dekoration von Aluminiumatomen bestimmt werden.

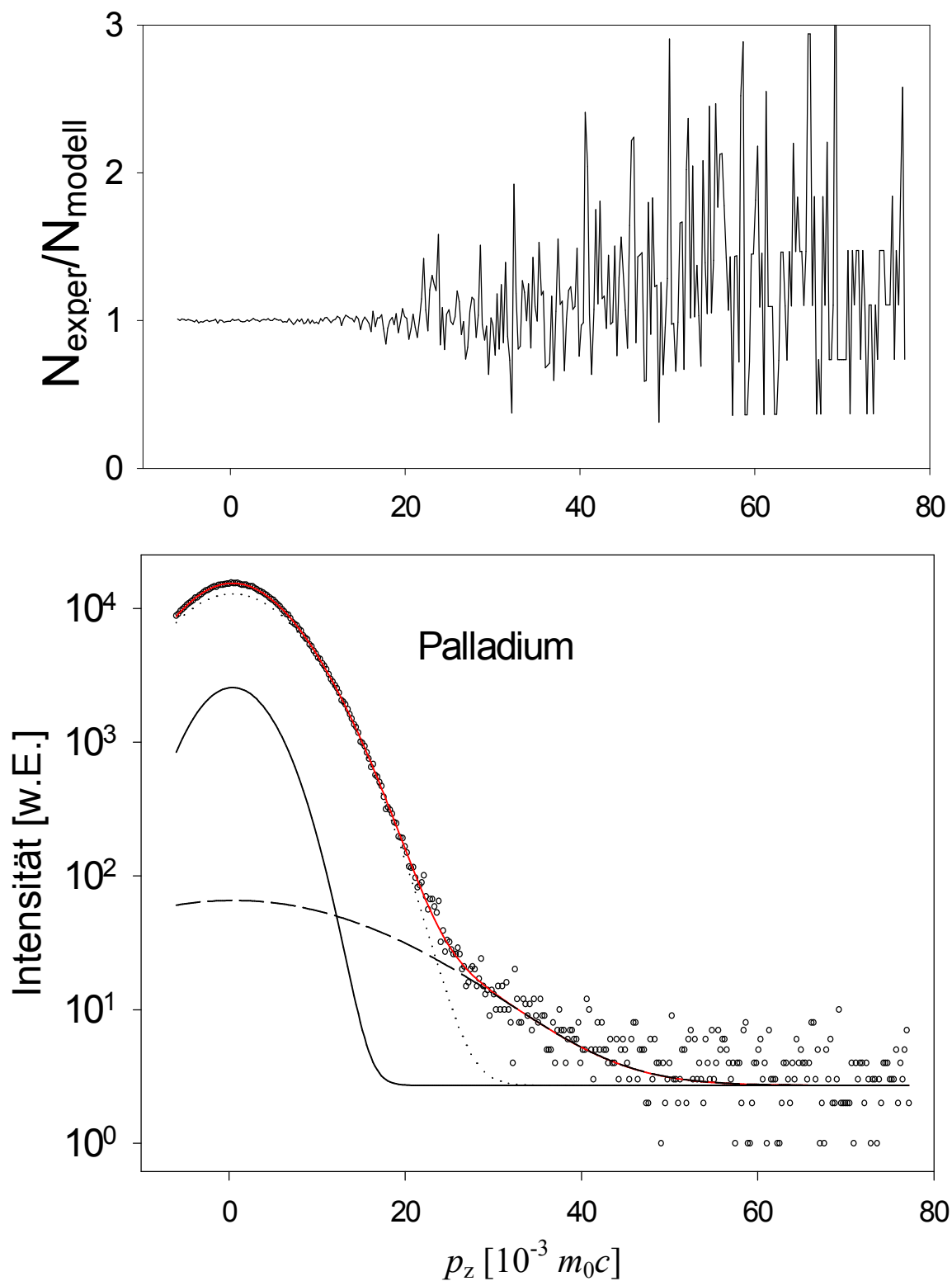
Mit dem Ziel, über die Spektroskopie der Rumpfelektronenimpulse Aussagen über die chemische Umgebung der Leerstelle in Al-Pd-Mn zu machen, wurde eine Komponentenanalyse der Spektren nach Parabeln und Gaußfunktionen durchgeführt (siehe Abb. 51–54). Zur numerischen Analyse wird dabei der Anteil der Valenzelektronen im Dopplerspektrum mit einer invertierten Parabel modelliert. Der Cut-off der Parabel entspricht dabei dem maximalen Impuls oder dem Fermiimpuls  $q_F$  der Valenzelektronen (siehe Abb. 51). Im Gegensatz dazu werden die Rumpfelektronenzustände des Dopplerspektrums mit Gaußfunktionen modelliert:

$$N_{\text{exp}} = \frac{A}{2s \sqrt{\frac{p}{2}}} e^{-\frac{x^2}{2s^2}} \quad (5.2)$$

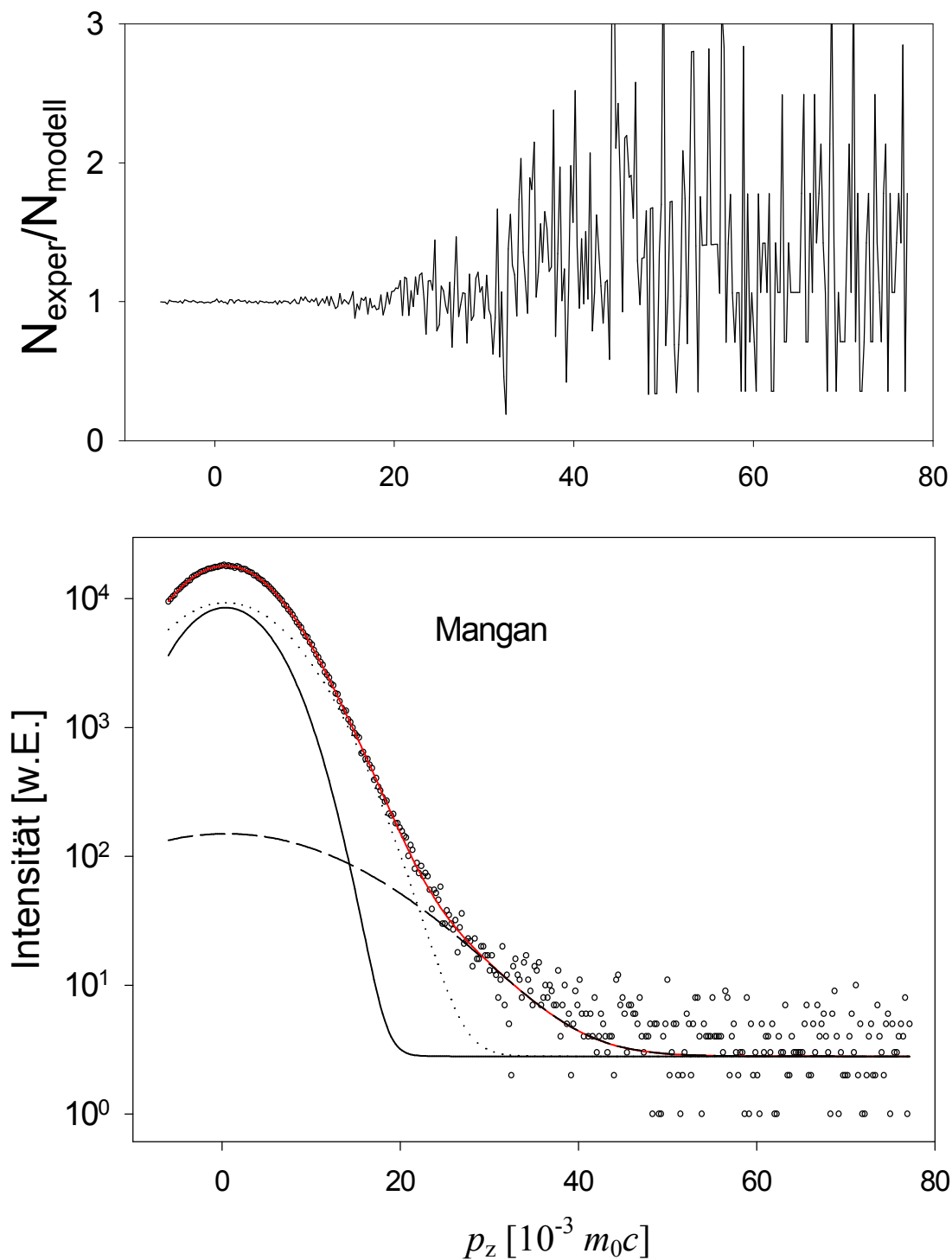
Dabei entspricht  $N_{\text{exp}}$  der Anzahl der experimentell bestimmten Koinzidenzen der Dopplerverbreiterung,  $A$  der Fläche unter dem Graphen und  $s$  der Standardabweichung der Gaußfunktion.



**Abbildung 51:** Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung in deformiertem Aluminium. Die Anpassung wurde nach Rempel et al [Rempel90] mit einer Parabel und zwei Gaußfunktionen angepasst. Mit der Parabel wird der Valenzanteil, mit den 2 Gaußfunktionen der Anteil der Rumpfelektronen an der Impulsverteilung der Zerstrahlung beschrieben. Als Fermienergie für Aluminium erhält man hier  $q_F = (11.8 \pm 0.1)$  eV. Die 2s und 2p Schale kann im vorliegenden Fall nicht aufgelöst werden. Die obere Abbildung zeigt die Abweichung zwischen theoretisch berechneter und gemessener Elektronenimpulsverteilung. Durch den Deformationsprozess wurden künstlich Leerstellen und Versetzungen in das Aluminium eingebracht.



**Abbildung 52:** Anpassung des Modells an die gemessene Dopplerverbreiterung von Palladium. Die Abweichung von modellierter und experimentell bestimmter Dopplerverbreiterung ist im oberen Graph dargestellt.



**Abbildung 53:** Anpassung des Modells an die gemessene Dopplerverbreiterung von Mangan. Die obige Darstellung zeigt die Abweichung zwischen modellierter und gemessener Elektronen-Impuls-Verteilung.

Die zweifache Standardabweichung  $2s$  wird mit der mittleren kinetischen Energie  $\overline{E}_k$  verknüpft und stellt eine direkte Verbindung zur Bindungsenergie  $E_B$  der Rumpfelektronen dar [Rempel90]. So entspricht beispielsweise für den Wasserstoffelektronenzustand ( $1s$ ) die doppelte Halbwertsbreite  $2s$  der Gaußfunktion direkt der mittleren kinetischen Elektronenenergie  $\overline{E}_k$  und kann daher mit dem Virialtheorem

$$\overline{E}_k = -E_B \quad (5.3)$$

der Bindungsenergie gleichgesetzt werden.

Für die Elemente Li, B und C konnte gezeigt werden, dass der mit der Dopplerverbreiterung mit Hilfe des  $2s$ -Intervalls bestimmte Zahlenwert mit der kinetischen Energie der  $1s$ -Elektronen in passabler Näherung der aus anderen Experimenten bestimmten Bindungsenergie der Rumpfelektronen gleichgesetzt werden kann [Blaurock01]. Somit kann über die Energie  $E_\gamma$  aus Positron-Elektron-Zerstrahlungsreaktion mit der Beziehung 5.4

$$E_k = \frac{2(E_g - mc^2)^2}{mc^2} \quad (5.4)$$

die kinetische Energie  $E_k$  der an der Zerstrahlung beteiligten Elektronen bestimmt werden. Dabei entspricht  $m$  der Elektronenmasse und  $c$  der Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die Intensitäten der Zerstrahlungsreaktion für die einzelnen Komponenten kann als Maß für die Wahrscheinlichkeit der Positron-Elektron-Zerstrahlung mit den zugehörigen Elektronen betrachtet werden [Rempel01].

Durch diese numerische Anpassung wird eine Spektroskopie der Dopplerverbreiterungsspektren und somit eine Möglichkeit zur Analyse der chemischen Umgebung des Positronenzerstrahlungsortes eröffnet. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Anpassungen der Messungen an reinem Aluminium, Palladium, Mangan und ikosaedrischem  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  mit der oben beschriebenen Auswertung durch eine invertierte Parabel und zwei Gaußfunktionen dargestellt.

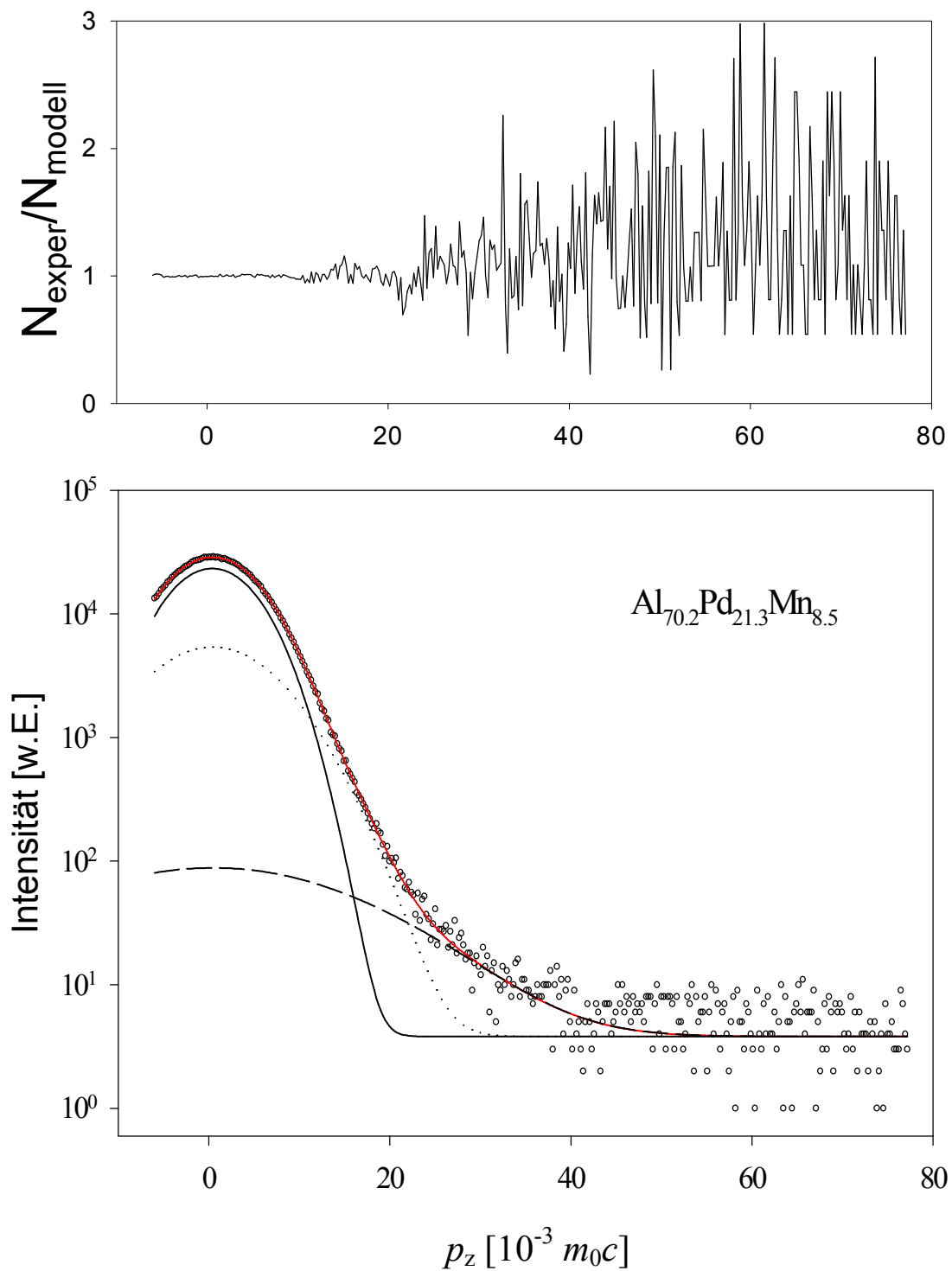


**Tabelle 10:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung mit einer Parabel und zwei Gaußfunktionen.

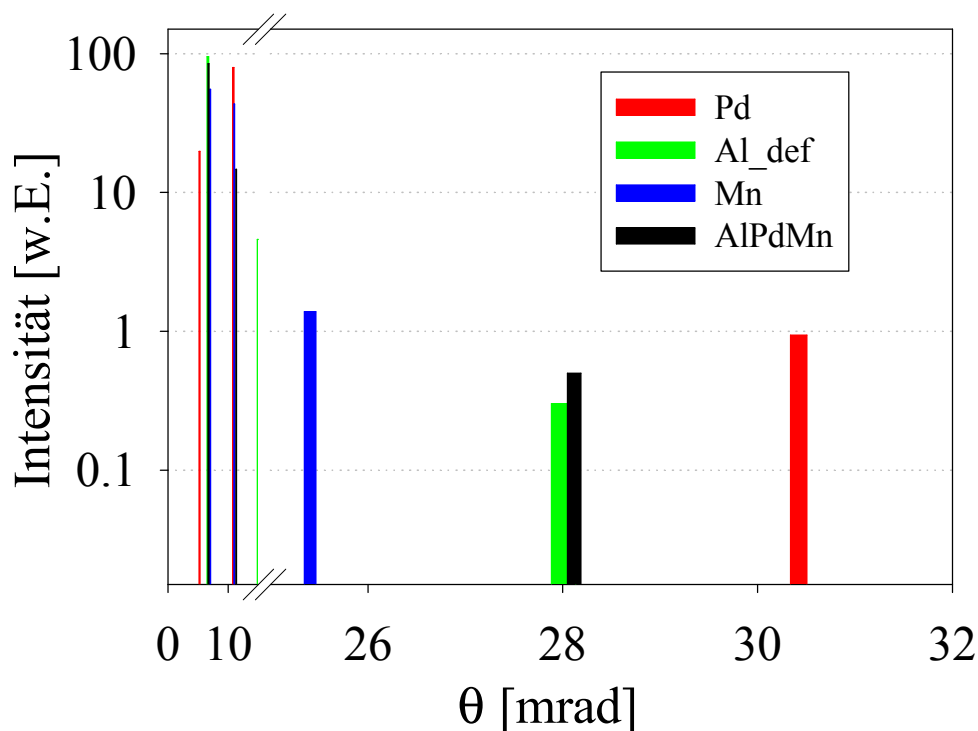
	Intensität Parabel [%]	Cut-off Parabel [mrad]	Intensität Gauß I [%]	Gauß I Halb- wertsbreit e $2s$ [mrad]	Intensität Gauß II [%]	Gauß II Halb- werts- breite $2s$ [mrad]	Varianz der An- passung
Al (def)	95.1	6.63	4.58	14.9	0.03	28.0	1.10
Pd	19.7	5.25	79.3	10.8	0.94	30.4	0.97
Mn	55.3	7.00	43.3	10.9	1.38	25.4	1.35
i-Al-Pd- Mn	84.8	6.71	14.7	11.3	0.50	28.1	1.29

Um die Majoritätskomponente Aluminium in i-Al-Pd-Mn besser anpassen zu können, wurde eine Messung der Dopplerverbreiterung an einer deformierten Al-Probe vorgenommen. Durch den Deformationsprozess wurden Leerstellen und Versetzungen als Positronenhaftstellen eingebracht, so dass im vorliegenden Fall die Positronenzerstrahlung in einer leerstellenartigen Haftstelle in der reinen Aluminiumumgebung untersucht werden konnte.

Abbildung 55 stellt nun einen Ausschnitt der an die experimentell bestimmten Elektronen-Impuls-Verteilung angepassten Daten dar. In diesem Linienspektrum ist derjenige Anteil bei hohen Elektronenimpulsen dargestellt, welcher den zur Differenzierung und Charakterisierung der chemischen Umgebung relevanten Bereich darstellt. Der direkte Vergleich der einzelnen numerischen Anpassungen der Messdaten von Mn, Pd, i-Al-Pd-Mn und deformiertem Aluminium zeigt die deutliche Dominanz von Aluminium in der Umgebung des Zerstrahlungsortes. Aufgrund dieser Anpassungen und der Tatsache, dass Aluminium mit über 70% atomarem Anteil an diesem Quasikristall die Majoritätskomponente darstellt, sowie der starken Abweichung von Pd und Mn zu Al und i-Al-Pd-Mn im Quotientenspektrum (siehe Abb. 50), kann davon ausgegangen werden, dass die Zerstrahlung in  $i\text{-Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  bei Raumtemperatur im Herstellungszustand des Quasikristalls in einer reinen Aluminiumumgebung stattfindet.



**Abbildung 54:** Anpassung der Elektronen-Impulsverteilung von ikosaedrischem Al-Pd-Mn. Die obere Darstellung zeigt die Abweichung der theoretisch berechneten und der gemessener Elektronenimpulsverteilung.



**Abbildung 55:** Linienpektrum zur Anpassung der Dopplerverbreiterungsspektren in  $i\text{-Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ , Al, Pd und Mn. Dabei werden die Leitungselektronen durch Parabeln und der Rumpfelektronen durch Gaußkurven beschrieben. Die Leitungselektronen werden durch den Cut-off-Impuls der Parabeln (Fermi-Impuls) beschrieben, die Rumpfelektronen durch den Impuls der Breite  $2s$ , der näherungsweise dem mittleren Impuls der Rumpfelektronen entspricht. Dies kann unter Anwendung der experimentellen Werte der Elektronenbindungsenergie und des Virialtheorems gezeigt werden [Rempel01]. Mit den zwischen 20 und 32 mrad gemessenen Rumpfelektronenimpulsen wird deutlich, dass die Positronenzerstrahlung in der strukturellen Leerstelle in  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  in einer nahezu reinen Al-Umgebung stattfindet.

Um eine Aussage in Bezug auf das in der Leerstelle fehlende Atom in  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  treffen zu können, wird im folgenden eine Anpassung mit Hilfe von EXAFS-Daten von Sadoc et al. vorgenommen. Dabei wird eine Bestimmung der chemischen Umgebung für die einzelnen atomaren Spezies vorgenommen [Sadoc93]. Diese Messungen liefern eine elementspezifische Verteilung in Abhängigkeit des atomaren Abstands zueinander (siehe Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Atomare Umgebung nächster Nachbarn der einzelnen Komponenten in Al-Pd-Mn nach Sadoc et al [Sadoc93].

Bezugsatom	Atomare Verteilung		
	Komponente und atomarer Abstand		
Al	1 Mn (2.5 Å)	1.5 Pd (2.6 Å)	7 Al (2.8 Å)
Pd	5.8 Al (2.6 Å)	0.5 Mn (2.75 Å)	2.2 Pd (3.1 Å)
Mn	7 Al (2.5 Å)	1 Pd (2.75 Å)	

Diese Daten ermöglichen die Bestimmung der mittleren Umgebung der einzelnen Atomsorten mit den nächsten Nachbarn. So „sieht“ z.B. ein Aluminiumatom in einem Abstand von 2.5 Å ein Manganatom, im Abstand von 2.6 Å 1.5 Palladiumatome und im Abstand von 2.8 Å 7 Aluminiumatome. Diese Verteilung kann nun in prozentuale Verteilungswahrscheinlichkeiten umgerechnet werden (Tabelle 12):

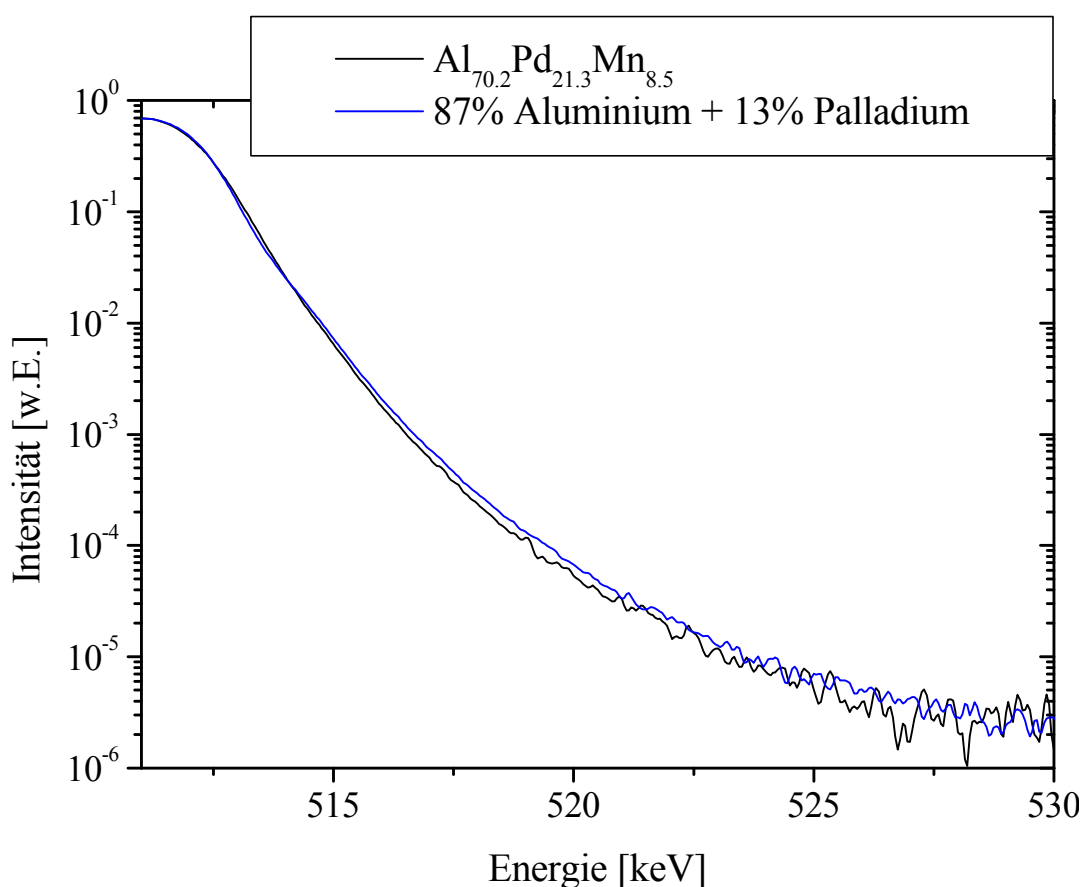
**Tabelle 12:** Prozentuale atomare Verteilung um die einzelnen Atomsorten in i-Al-Pd-Mn nach Sadoc et al [Sadoc93].

Bezugsatom	Prozentuale Verteilung der Komponenten [%]		
	Al	Pd	Mn
Al	74	16	10
Pd	68	26	6
Mn	87	13	

Mit Hilfe dieser prozentualen Verteilungswahrscheinlichkeiten wurde nun versucht, die Elektronen-Impulsverteilung von i-Al-Pd-Mn mit Hilfe der einzelnen Komponenten anzupassen (siehe Abbildung 56). Dafür wurden die Dopplerverbreiterungsspektren der reinen Elemente Al, Pd und Mn entsprechend der prozentualen Verteilungen aus Tabelle 12 kombiniert. Die beste Übereinstimmung ergab sich für die Anpassung der Verteilung für die Atomsorte Mn, d.h. das resultierende Spektrum wurde aus der Summe von 87% des Aluminiumspektrums und 13% des Palladiumspektrums zusammengesetzt. Diese Anpassung ist allerdings nur als erste Näherung zu betrachten, da noch viele Detailfragen ungeklärt sind.

Ein Problem dieser Modellanpassung stellt dabei die Tatsache dar, dass bei den vorliegenden EXAFS-Messungen nicht ausschließlich die direkte chemische Umgebung von strukturellen Leerstellen bestimmt wird. Vielmehr handelt es sich dabei um eine Volumenmessung über die gesamte atomare Struktur (inklusive den vorhandenen strukturellen Leerstellen, die ca. 1% des Volumens bilden). Die Messungen mit der Positronenzerstrahlung sind dagegen spezifisch für die Leerstellenumgebung. Auch wurde bei der Bestimmung und Auswertungen der EXAFS-Daten das Strukturmodell von Boudard [Boudard92] zur Auswertung herangezogen. Dieses Modell ist mittlerweile sehr weit verbreitet, allerdings kann noch nicht endgültig über dessen Zuverlässigkeit entschieden werden. Für eine rein theoretische Betrachtung kann allerdings

eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachtbaren Messdaten und der Anpassung mit den Verteilungswahrscheinlichkeiten nach den Messungen von Sadouc et al. festgestellt werden. Diese Anpassung könnte allerdings nur 1:1 verwendet werden, wenn es sich bei dem untersuchten Al-Pd-Mn-Quasikristall um eine periodische, kristalline Struktur handeln würde. Sie ist daher nur als eine mögliche Betrachtungsweise zu verstehen.

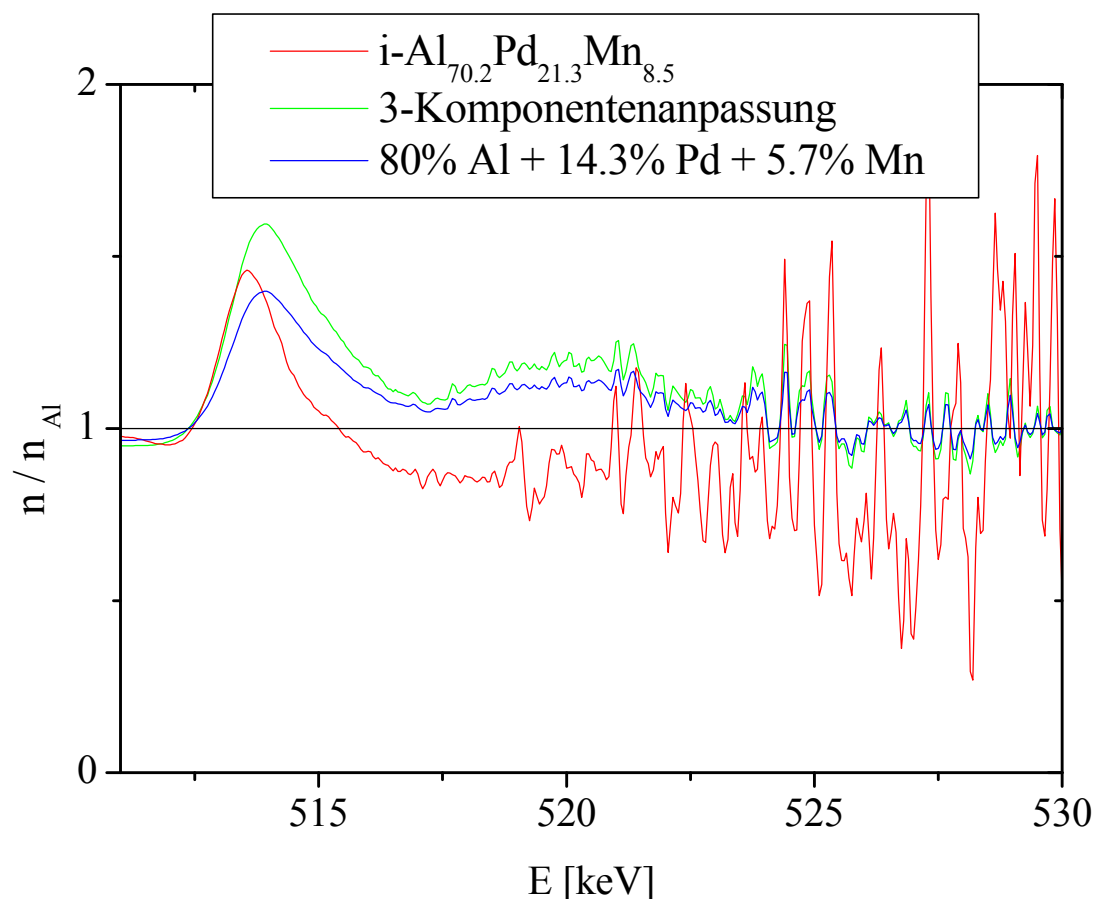


**Abbildung 56:** Anpassung der experimentellen Dopplerverbreiterung von i-Al-Pd-Mn mit Hilfe der EXAFS-Daten von Sadoc et al [Sadoc93]. Das resultierende Spektrum wurde mit einer Summation der Dopplerspektren von 87% Aluminium und 13% Palladium erstellt.

Wie schon in den Abbildungen 49 und 50 ersichtlich ist, liegen die für die strukturellen Leerstellen in  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  gemessenen Elektronenimpulsverteilungen am nächsten von der von reinem Aluminium. Dagegen unterscheiden die von Pd und auch von die von Mn, die untereinander ähnlich sind, sich stark von Al-Pd-Mn. Berechnet man nun eine Superposition der Dopplerverbreiterungsspektren aus Al, Pd und Mn mit den entsprechenden Anteilen von  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$ , so nähert sich diese

Kurve (siehe Abb. 57) der an  $\text{Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  gemessenen Kurve schon an. Eine noch bessere Näherung über den gesamten Impulsbereich erhält man für das Modell einer Al-reichen Zusammensetzung  $\text{Al}_{80}\text{Pd}_{14.3}\text{Mn}_{5.7}$ . Das zeigt, dass der Al-Gehalt in der Nähe der Leerstelle den mittleren Al-Gehalt übersteigt.

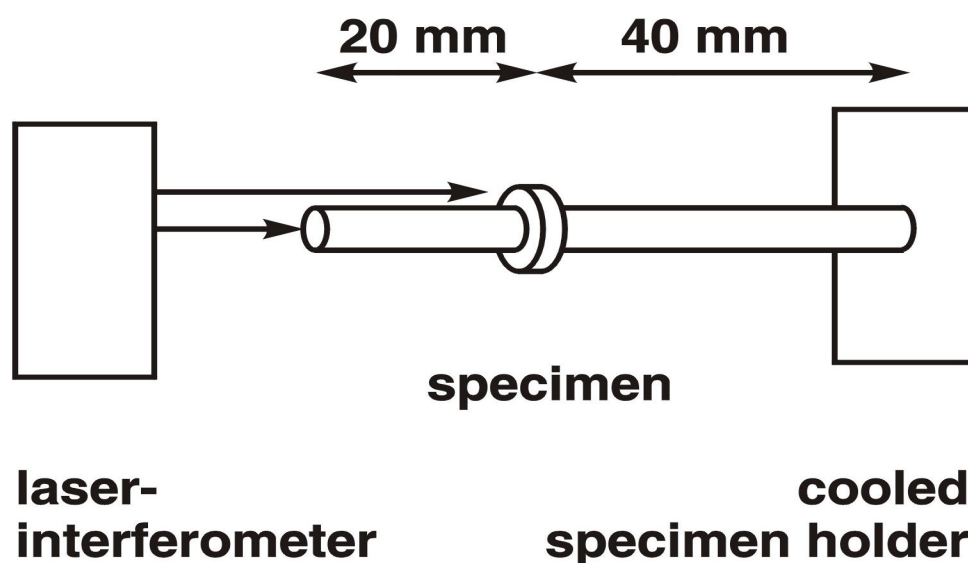
Es sollte noch darauf hingewiesen werden, dass die Werte  $n/n_{\text{Al}} < 1$  für das Al-Pd-Mn-Spektrum im Energiebereich zwischen 515-523 keV der Rumpfelektronen von keiner solchen Komponentensimulation dargestellt werden können. Dies liegt wohl daran, dass die Leerstellen in Al-Pd-Mn eine andere Auswirkung auf das Verhältnis von Valenzelektronen- zu Rumpfelektronenzerstrahlungen haben als die Leerstelle oder eine Versetzung in reinem Al.



**Abbildung 57:** Vergleich der Quotientenspektren für Modellanpassungen unterschiedlicher Zusammensetzungen mit dem gemessenen Dopplerspektrum von  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ . Die 3-Komponentenanpassung (-) wird dabei aus den Einzelspektren Al, Pd, und Mn entsprechend der Zusammensetzung des Quasikristalls aufgebaut.

## 6 Zeitdifferentielle Dilatometrie an ikosaedrischen Al-Pd-Mn-Quasikristallen

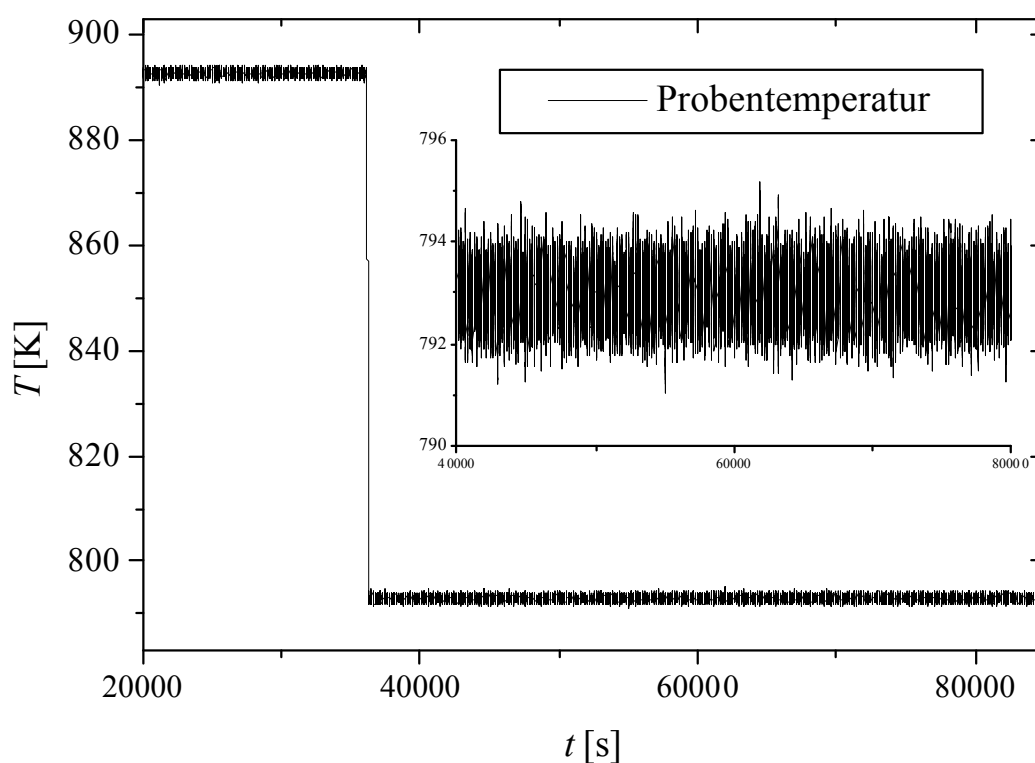
Mit Hilfe der zeitdifferentiellen Dilatometrie kann die Längenänderung einer Probe durch Einführen oder Verschwinden thermischer Leerstellen nach schnellen Temperaturwechseln in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen werden. Dabei befindet man sich bei der Messung immer sehr nahe des Bereichs am thermodynamischen Gleichgewicht. Ein weiterer Vorteil dieser Messmethode ist die Tatsache, dass dabei direkt thermische Leerstellen zugänglich sind, und strukturelle Leerstellen, die z.B. für den Sättigungseinfang bei der Positronenlebensdauerspektroskopie störend sein können, keinen Einfluss auf die Messung haben. Im folgenden werden die ersten Messungen der zeitdifferentiellen Längenänderung an ikosaedrischen Quasikristallen besprochen (siehe Abb. 58).



**Abbildung 58:** Schematischer Aufbau des Experiments zur zeitdifferentiellen Dilatometrie. Ein Zwei-Strahl-Laserinterferometer tastet dabei an zwei Referenzflächen (siehe dazu auch Abb. 32) die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur ab.

Wie aus Abbildung 58 ersichtlich, beträgt eine für die Messung günstige Probensamtlänge ca. 60 mm. Dies dient dazu, den thermischen Gradienten, welcher durch die Halterung der Probe hervorgerufen wird, in den längeren Teil der Probe zu verle-

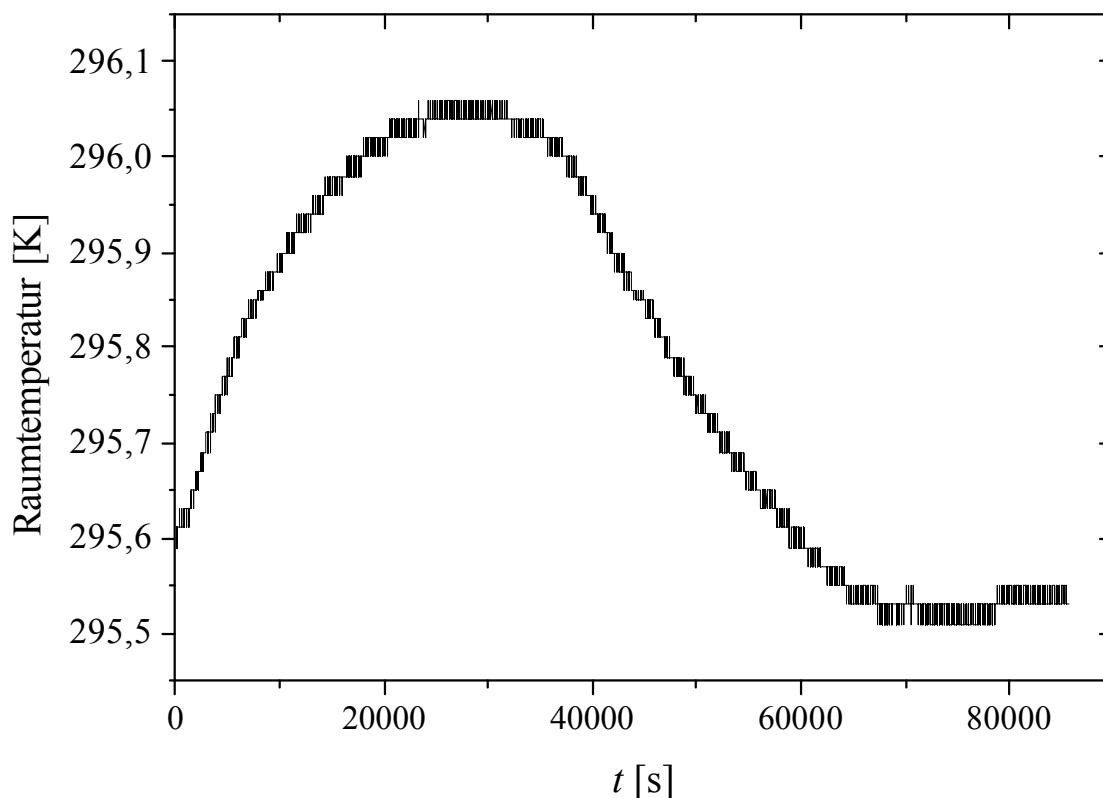
gen und so den Temperaturgradienten zwischen den beiden Referenzflächen möglichst gering zu halten. Quasikristalline Proben von 40 mm Gesamtlänge, wie sie bisher vom Forschungszentrum Jülich hergestellt werden, sind gut zu untersuchen. Messungen des Temperaturverlaufs zwischen den beiden Referenzspiegeln (siehe Abb. 32) während der Experimente ergaben einen Gradienten von weniger als 10 K über die Probengesamtlänge. Die Temperatur der Probe wurde dabei mit drei Thermoelementen gemessen. Während des gesamten Messzeitraums betrug die Langzeitschwankung der Proben­temperatur nie mehr als  $\pm 1.0$  K, was bei einer durchschnittlichen Dauer des Experiments von mehr als 140000 s einer sehr stabilen Temperaturkontrolle entsprach (siehe Abb. 59).



**Abbildung 59:** Proben­temperatur einer Messung an i-Al-Pd-Mn bei einem Temperatursprung von 893 K auf 793 K.

Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, zeigt wegen der etwas ungünstigen Bauweise des Interferometers die Umgebungstemperatur im Labor einen deutlichen Einfluss auf die Messergebnisse. So kann bei konstanter Proben­temperatur eine Änderung der Proben­länge gemessen werden, die von den Schwankungen der Umgebungstemperatur (siehe Abb. 60) verursacht wird. Die Labortemperatur wurde daher für alle Experimente protokolliert.





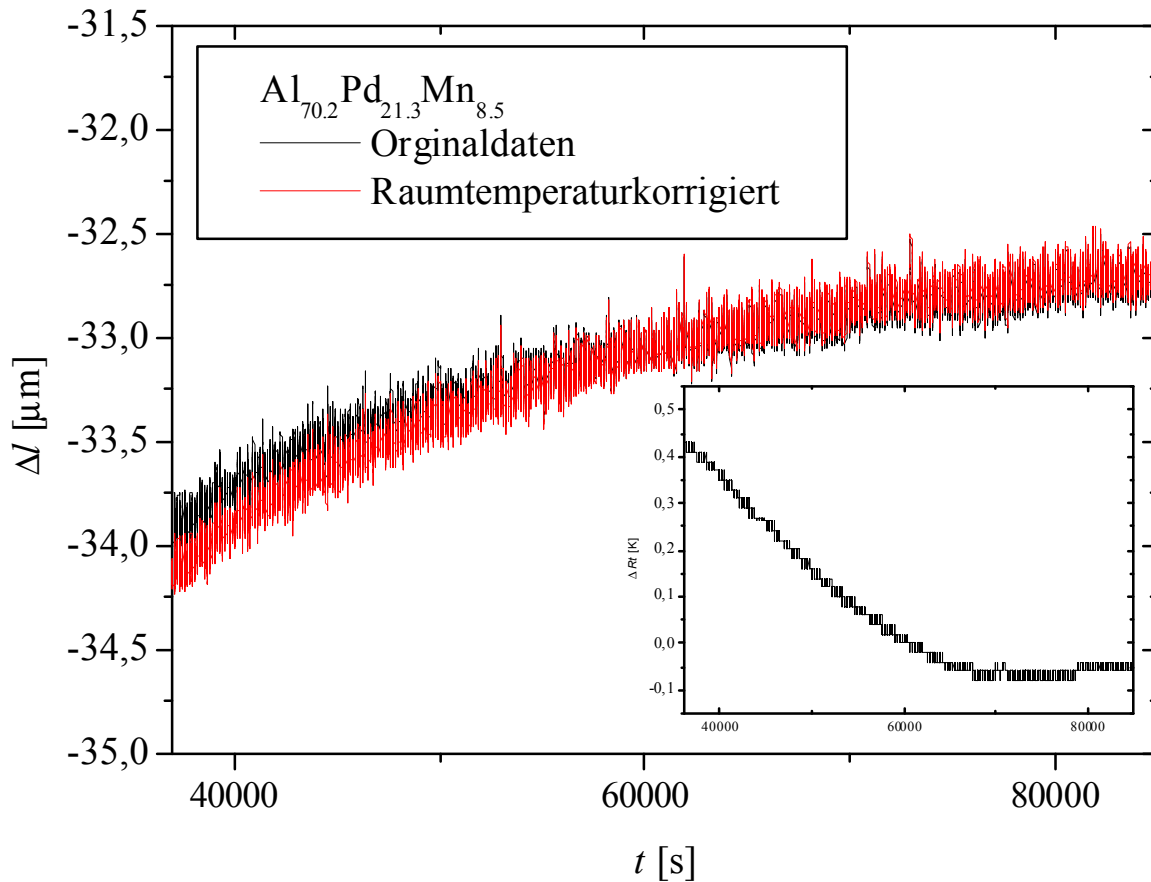
**Abbildung 60:** Temperaturverlauf im Labor während einer Messung der Dilatometrie.

Die Längenänderung der Probe aufgrund der Änderung der Umgebungstemperatur wurde in allen Auswertungen korrigiert (siehe Abb. 61). Dabei wird die Umgebungstemperatur zu Beginn der Messung als Referenztemperatur gewählt und die Probenlänge mit der korrigierten Referenzlänge des Spiegelabstandes im Interferometer korrigiert.

Wie in Abbildung 61 zu erkennen, resultiert aus einer Änderung der Umgebungstemperatur um 0,5 K eine Längenänderung der Probe um ca. 250 nm. Im folgenden werden alle Ergebnisse der Längenänderung mit der Korrektur der Raumtemperatur angegeben.

Dilatometrische Untersuchungen wurden an einer ikosaedrischen polykristallinen Probe der Zusammensetzung  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  und an einer einkristallinen Probe der Zusammensetzung  $\text{Al}_{70,2}\text{Pd}_{21,3}\text{Mn}_{8,5}$  durchgeführt. Alle Messungen wurden in einer Vakuumkammer vorgenommen, da die Oxidation der Oberfläche mit Sauerstoff bei ho-

hen Temperaturen [Wehner00] sehr schnell zu einem Verlust des Lasersignals aufgrund von Trübungen der Spiegelflächen führt



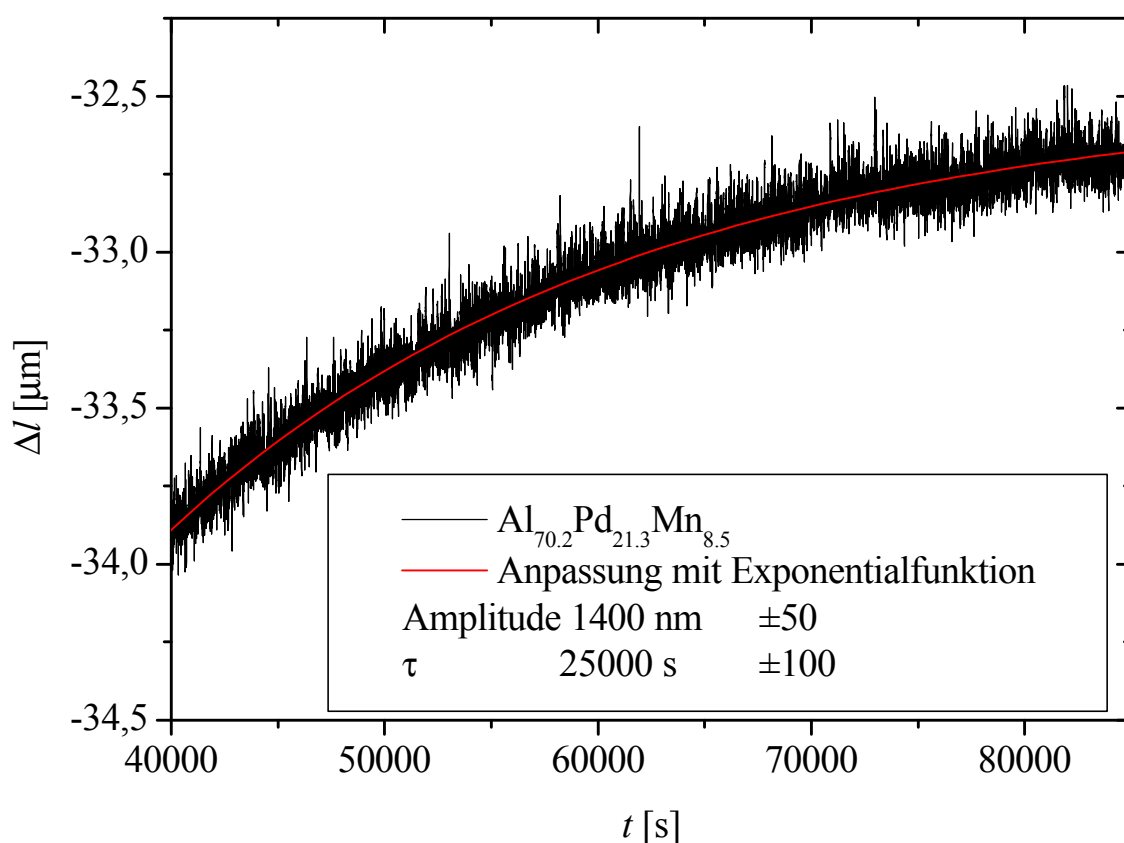
**Abbildung 61:** Vergleich der Messdaten vor und nach der Korrektur mit der Umgebungstemperatur. Im Inlay ist die Schwankung der Umgebungstemperatur während der Messung dargestellt.

Es war es nicht möglich, mehr als einen Messzyklus durchzuführen, da der Zeitraum für einen Temperatursprung circa 2 Tage dauerte. Bei der Fortführung der Messungen mit einem zweiten Temperatursprung verschlechterte sich das Spiegelsignal zu stark. Somit wurden die Proben nach je einem Messzyklus ausgebaut und die Referenzspiegel erneut poliert.

Es wurden für beide Proben mehrere Temperaturprogramme gefahren, dabei wurden Abkühlschritte zwischen der Start- und der Endtemperatur von  $100 \text{ K}$  bis  $150 \text{ K}$  gewählt. Die Probe wurde nach dem Einbau langsam auf die Starttemperatur geheizt, um Verunreinigungen und somit eine Kontamination der Referenzspiegel durch Abdampfen von den Heizelementen und der Probe zu vermeiden. Im arithmetischen Temperaturmittel zwischen Start- und Endtemperatur des Messzyklus wurde der PID-

Regler der Ofensteuerung sowie der Strahlengang des Interferometers kalibriert. Das Temperaturprogramm wurde gestartet, das Labor wurde während des gesamten Messzeitraums nicht mehr betreten, um Schwankungen der Umgebungstemperatur durch Luftaustausch zu vermeiden.

Als Parameter der Messung wurde die Umgebungstemperatur (RT), die Proben­temperatur an den drei Berührungspunkten der Thermoelemente (T1-T3) und die Längen­änderungen der beiden Spiegelflächen der Probe ( $\Delta l_1$ ,  $\Delta l_2$ ) protokolliert. Der Ofen wurde dabei über das mittlere Thermoelement T2 gesteuert (siehe Abb. 32). Die Messdaten der thermischen Längenänderung wurden anschließend mit den Schwankungen der Raumtemperatur korrigiert.



**Abbildung 62:** Anpassung der zeitdifferentiellen Längenänderung durch einen Exponentialansatz. Die Messung erfolgte nach einem Temperatursprung von 893 K auf 793 K.

Die dabei erhaltenen Daten wurden mit einer Exponentialfunktion angepasst (siehe Abb. 62), und somit eine Bestimmung der Zeitkonstanten  $t_E$  und der Amplitude  $\Delta l$  der zeitdifferentiellen Längenänderung vorgenommen. In Tabelle 13 wird eine Übersicht

der Messdaten für die zwei unterschiedlichen Proben gezeigt. Um einen direkten Vergleich der einzelnen Messungen zu gewährleisten, wurde dabei jeweils ein Temperatursprung von 100 K vorgenommen.

**Tabelle 13:** Ergebnisse der Anpassung der zeitdifferenziellen Längenänderung mit Hilfe von Exponentialfunktionen. Angeben ist die Starttemperatur  $T_i$ , die Endtemperatur  $T_f$  und die aus der Anpassung erhaltenen Parameter der Einstellzeit  $t_E$  im thermodynamischen Gleichgewicht der Probenlänge und die gesamte Längenänderung  $\Delta l$ .

$T_i$ [K]	$T_f$ [K]	$t_E \pm 100$ [s]	$\Delta l \pm 50$ [nm]
Einkristallines Al <sub>70.2</sub> Pd <sub>21.3</sub> Mn <sub>8.5</sub>			
893	793	25000	1400
923	823	15500	1950
953	853	12000	2600
Polykristallines Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Mn <sub>9</sub>			
853	753	60000	1100
913	843	25000	1700
943	843	16000	2200

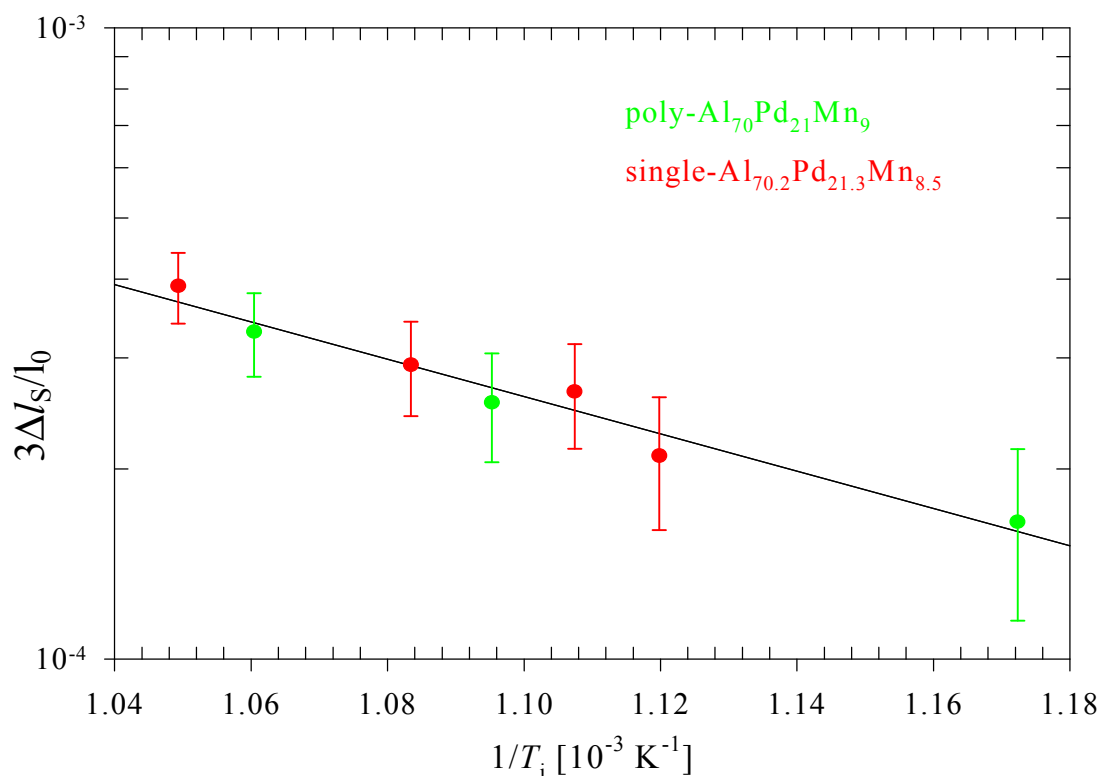
Die in Tabelle 13 angegebenen Parameter können nun in einer Arrheniusdarstellung für die Amplitude  $\Delta l$  (siehe Abb. 63) und die Rate  $1/t_E$  der Einstellzeit des thermodynamischen Gleichgewichtes (siehe Abb. 64) aufgetragen werden. Dabei muss, um die Relation zwischen dem Volumen und der Längenänderung herzustellen, die gemessenen Längenänderung mit einem Faktor 3 skaliert werden (siehe dazu Gl. 2.20).

Führt man eine Regression an die Daten der Längenänderung durch (Gerade in Abb. 63), so kann aus der Steigung und dem Achsenabschnitt mit Hilfe der in Kapitel 2.3 vorgestellten Gleichungen 2.20 und 2.21 die Bildungsenthalpie  $H_V^F$  und deren Vorfaktor zu

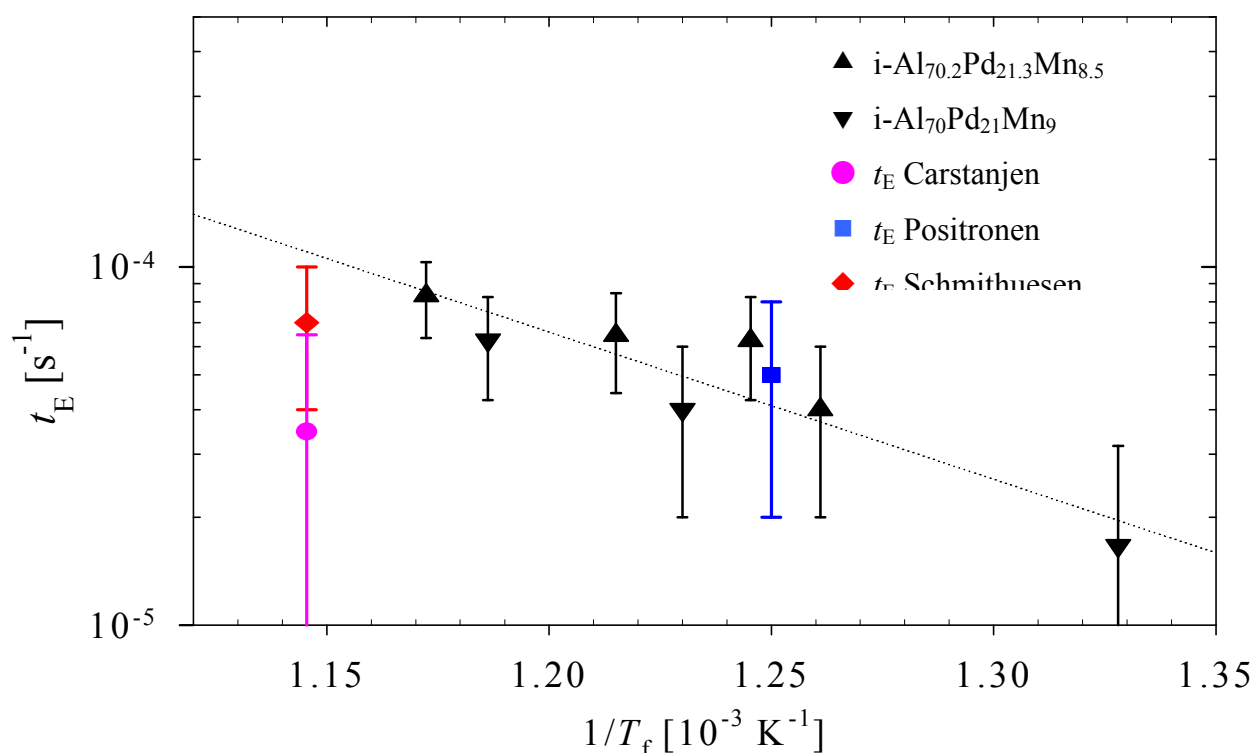
$$H_V^F = (0.6 \pm 0.2) \text{eV} \quad ; \quad \ln \frac{\Delta V}{V} + \frac{S^F}{k_B} = -0.8$$

bestimmt werden.

Analog dazu kann über die Einstellzeit  $t_E$  des thermischen Gleichgewichtes die Wanderungsenthalpie  $H_V^M$  und deren Vorfaktor bestimmt werden (siehe Abb. 64).



**Abbildung 63:** Arrheniusdarstellung der Amplitude der Längenänderung  $3\Delta l/l_0$  von ikosaedrischem Al-Pd-Mn in Abhängigkeit der Starttemperatur  $T_i$ . Die Gerade stellt eine Anpassung an die Messdaten dar und dient zur Bestimmung der Bildungsenthalpie  $H_V^F$  (siehe dazu Kap. 2.3).



**Abbildung 64:** Arrheniusdarstellung der Rate  $1/t_E$  der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Endtemperatur  $T_f$ . Die erhalten Messwerte sind vergleichbar mit Ergebnissen aus Röntgenbeugungsmessungen (◆) [Schmit00], Ionen-Channeling Experimenten (●)[Carst01] und Messungen der Positronenlebensdauer (■)(siehe dazu Kap. 4.3). Die Gerade stellt eine Anpassung an die gemessenen Daten dar und dient zur Bestimmung der Wanderungsenthalpie  $H_V^M$ .

Mit Hilfe der in Kapitel 2.3 aufgestellten Gleichung 2.19 kann aus den Ergebnissen in Abb. 64 die Wanderungsenthalpie  $H_V^M$  und deren Vorfaktor zu

$$H_V^M = (0.8 \pm 0.4) \text{ eV} \quad ; \quad t_{E,0} = 0.2 \text{ s}$$

bestimmt werden.

Der Vorfaktor  $t_{E,0} = 0.2 \text{ s}$  der Temperaturabhängigkeit der Längenausdehnung weist auf kleine Wanderungsentropien für thermische Leerstellen hin. Darüber hinaus ist er ein Indiz für komplexe Wanderungsprozesse in ikosaedrischen Quasikristallen. Aus Diffusionsuntersuchungen an metallischen Gläsern und ikosaedrischem Al-Pd-Mn sind ebenfalls kleine Vorfaktoren der Selbst- und Fremddiffusionskoeffizienten bekannt [Frank98]. Diese werden auf kollektive Multiatom-Sprungprozesse zurückgeführt. Die hier erhaltenen Daten für die Bildungsenthalpie  $H_V^F$  und der Wanderungsenthalpie  $H_V^M$  können zudem gut mit Aktivierungsenthalpien aus der Tracerdiffusion über die Beziehung

$$Q = H_V^F + H_M^F \quad (6.1)$$

verglichen werden (siehe dazu Tabelle 14).

Im Vergleich von Daten zu  $Q$  aus Untersuchungen zur Diffusion mit den Ergebnissen der zeitdifferentiellen Dilatometrie über die Beziehung 6.1, erkennt man eine gute Übereinstimmung in den Zahlenwerten. Eine genauere Betrachtung dazu erfolgt in Kapitel 7.

Blüher et al. [Blüh00] schließen aus ihren Messungen an  $i\text{-Al}_{70.2}\text{Pd}_{21.3}\text{Mn}_{8.5}$  (es wurde dabei ein Stück der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Probe verwendet), dass die Diffusion ausschließlich über Leerstellen im thermischen Gleichgewicht abläuft. Dabei zeigen die Einstellzeiten, die in  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  mit Hilfe der Positronenlebensdauerspektroskopie und der zeitdifferentiellen Dilatometrie bestimmt wurden, von der Größenordnung her eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 64).

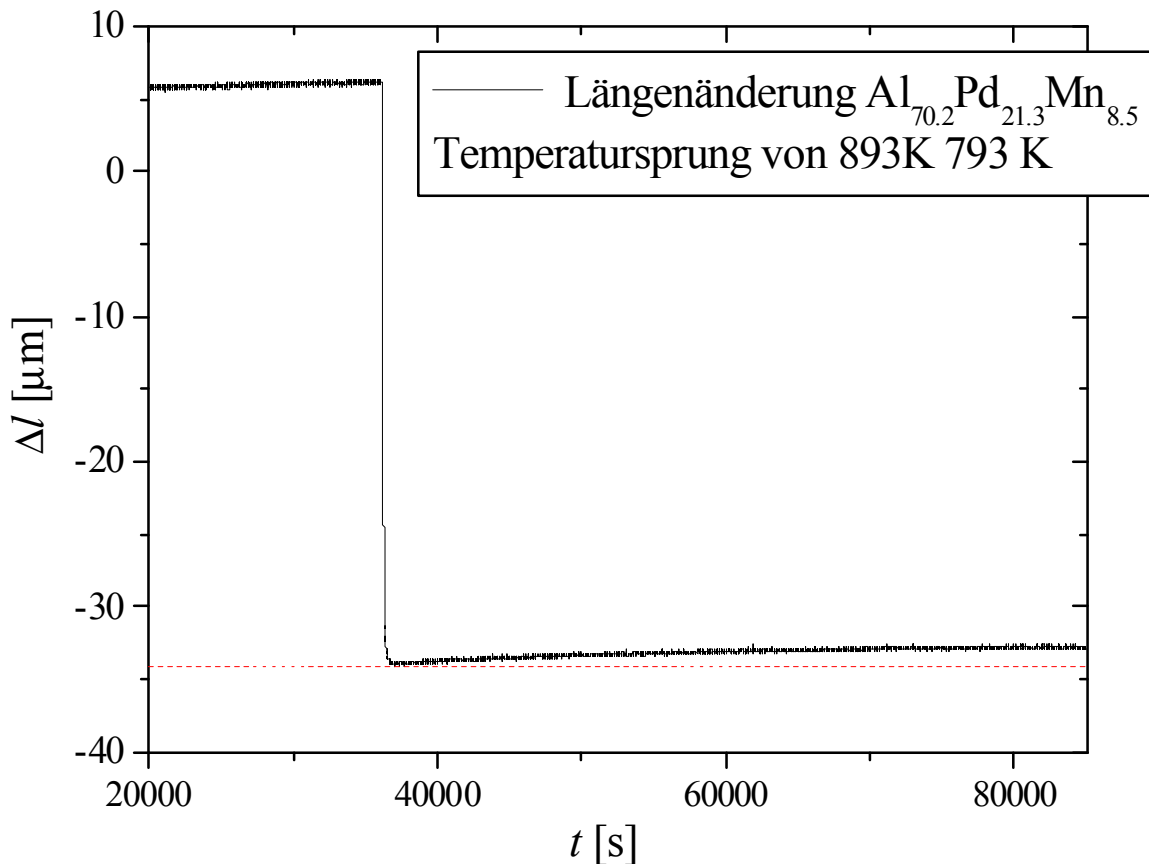
**Tabelle 14:** Vergleich der Aktivierungsenthalpien  $Q$  aus Messungen der Tracerdiffusion von Fremd- oder Eigenatomen (siehe dazu auch [Blüh98]) mit dem Ergebnis der Dilatometrie und Positronenlebensdauerspektroskopie.

Radiotracer	Vorfaktor [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$Q$ [eV]
$^{103}\text{Pd}$ (>450 °C)	$1.2 \cdot 10^{-2}$	2.32
$^{103}\text{Pd}$ (<450 °C)	$1.4 \cdot 10^{-10}$	1.20
$^{195}\text{Au}$ (>450°C)	$8.2 \cdot 10^{-2}$	2.57
$^{195}\text{Au}$ (<450°C)	$4.6 \cdot 10^{-12}$	0.90
$^{59}\text{Fe}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	2.61
$^{68}\text{Ge}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1.54
$^{54}\text{Mn}$	$(3.4-8.9) \cdot 10^{-4}$	1.9-2.0
$^{114\text{m}}\text{In}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.72
$^{65}\text{Zn}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	1.21
$^{65}\text{Zn}$ in Al	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1.21
Dilatometrie		$(1.4 \pm 0.6)$
Positronenlebensdauerspektroskopie		$(4.7 \pm 1.5)$

Messungen der zeitabhängigen Reflexverschiebung in der Röntgenbeugung bei hohen Temperaturen [Schmitt00] gewonnene Zeitkonstanten bestätigen ebenfalls die Ergebnisse der zeitdifferentiellen Dilatometrie (siehe Abb. 64).

Bei der Messung der zeitdifferentiellen Dilatometrie an ikosaedrischem Al-Pd-Mn Quasikristallen zeigte sowohl die polykristalline, als auch die einkristalline Al-Pd-Mn Probe ein sehr auffälliges Verhalten in der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes (siehe Abb. 65). Nach jedem Abkühlschritt konnte die instantane Schrumpfung der Probe, hervorgerufen durch die Anharmonizität des Gitters (siehe dazu Kap. 2.3), beobachtet werden. Bei der darauffolgenden isothermen Einstellung des thermischen Gleichgewichtes bei der Endtemperatur  $T_f$  konnte keine weitere Kontraktion der Länge, wie dies in reinen Metallen oder intermetallischen Verbindungen zu beobachten

ist [Schae99, Schae99a], festgestellt werden. Quasikristallines Al-Pd-Mn zeigt im Gegensatz dazu eine deutliche Ausdehnung.



**Abbildung 65:** Reversible Anomalie der Längenänderung nach einem Temperatursprung von 893K auf 793K. Man erkennt eine deutliche Ausdehnung der Probe bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes, im Gegensatz zu der erwarteten Schrumpfung der Probe.

Diese Anomalie der Längenänderung kann reversibel über den gesamten Temperaturbereich der Messung beobachtet werden, und ist ebenfalls unabhängig von kleineren Änderungen der Zusammensetzung und der Struktur (polykristallin oder einkristallin).

Aus Messungen der Röntgenstrukturreflexe in Abhängigkeit von der Temperatur, welche von Edagawa et al vorgenommen wurden, kann eine „Quasi“-Gitterkonstante  $a$  bestimmt werden [Edagawa00]. Die so bestimmte Gitterkonstante zeigt nur eine einfache lineare Abhängigkeit mit der Temperatur. Somit können Phasenumwandlungen, die zur Änderung der Gitterkonstanten und somit zur Änderung des Volumens beitragen könnten, während der Dilatometrieexperimente im Al-Pd-Mn-Quasikristall ausgeschlossen werden. Messungen der spezifischen Wärmekapazität, ebenfalls von

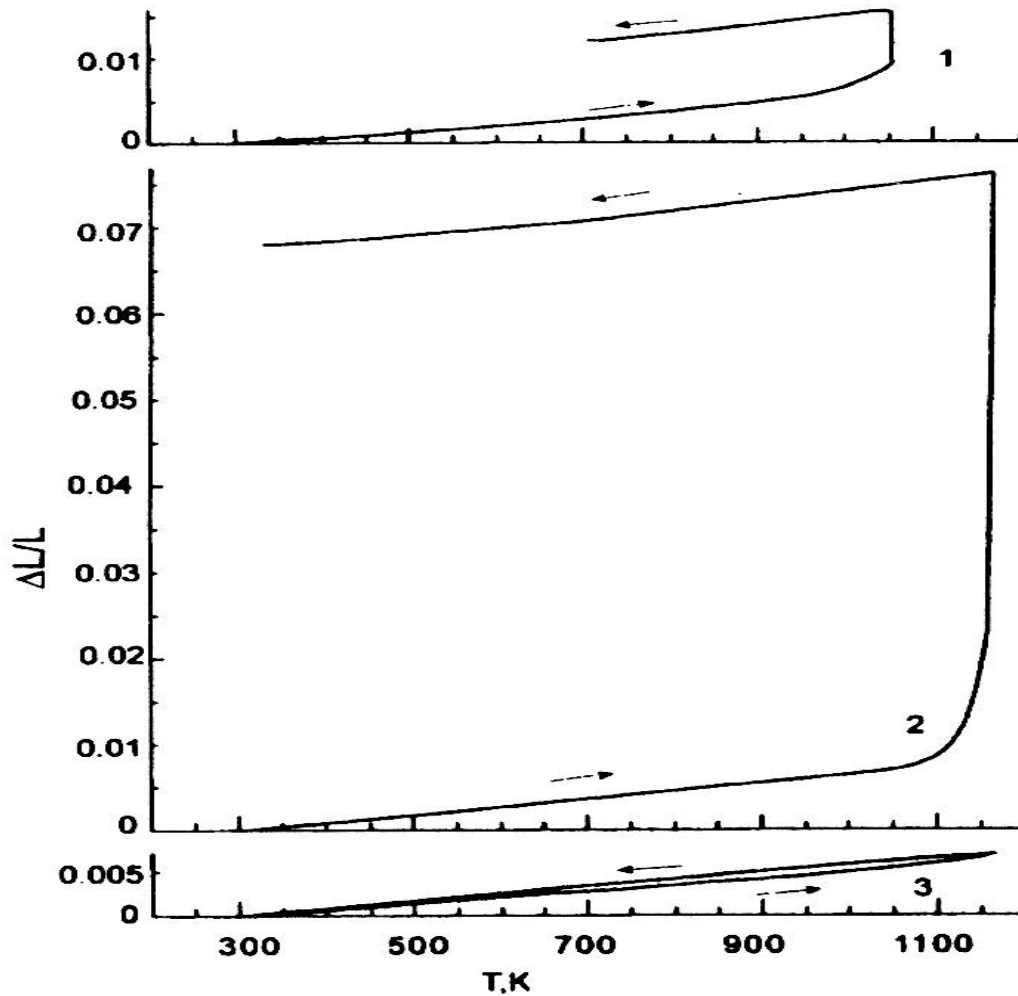


Edagawa et al., zeigen in dem für die diese Arbeit untersuchten Temperaturbereich kein auffälliges Verhalten der Wärmekapazität (z.B. Sprünge) [Edagawa00].

Ein in i-Al-Pd-Mn Quasikristallen bekannter Phasenübergang,  $F_{2m} \rightarrow F_2$ , kann ebenfalls als Ursache der in dieser Arbeit ermittelten anomalen Längenänderung ausgeschlossen werden, da die hier erreichten Abkühlraten mit  $0.56 \text{ K / s}$  ( $\cong 2000 \text{ K / h}$ ) diesen Prozess nicht begünstigen [Hirai00].

Messungen an anderen quasikristallinen Systemen wie z.B. i-Al-Pd-Re oder i-Al-Cu-Fe zeigen auch eine starke Längenänderung bei isothermen Temperexperimenten (siehe Abb. 66), der allerdings im Gegensatz zu den hier dargestellten Messungen nicht reversibel ist [Prekul98]. Diese Längenänderung ist positiv, d.h. nach dem Aufheizen dehnt sich die Probe isotherm weiter aus. Nach einem dritten Heizzyklus kann keine weitere isotherme Ausdehnung mehr festgestellt werden. Prekul et al. schreiben diesen Effekt der Phasenumwandlung von kristallinen Restphasen, welche im Herstellungszustand mittels Röntgendiffraktometrie noch festgestellt werden konnten, zu. Nach dreimaligem Aufheizen sind diese kristallinen Restphasen nicht mehr nachweisbar und die Proben zeigen keine isotherme Ausdehnung mehr.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Prekul et al. sind die in dieser Arbeit erhaltenen Messungen vollständig reversibel. Zudem waren alle Messergebnisse reproduzierbar, obwohl die Proben aufgrund der Degradation der Spiegelflächen regelmäßig ausgebaut, neue Spiegelflächen geschliffen, und nach dem Einbau wieder justiert werden mussten. Ein Artefakt als Erklärung dieser Anomalie der Längenänderung scheidet meines Erachtens somit aus. Zur Klärung dieser Anomalie sind in Zukunft noch Messungen an anderen Systemen erforderlich, um die genaue Herkunft dieses Verhaltens bestimmen zu können.



**Abbildung 66:** Irreversible relative Längenänderung einer Al-Pd-Re-Probe bei einem zyklischen Temperexperiment nach Prekul et al. Die vertikalen Abschnitte in Kurve (1) und (2, 3) entsprechen einer isothermen Haltezeit von 30 bzw. 60 Minuten. Nach dreimaligem Aufheizen konnte keine isotherme Längenänderung mehr festgestellt werden.

## **7 Zusammenfassende Diskussion der Hochtemperatur- experimente zur Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen in i-Al-Pd-Mn**

Erstmals können mit den vorliegenden Messungen thermische Leerstellen in i-Al-Pd-Mn-Quasikristallen direkt und spezifisch untersucht werden. Einerseits wurde die lokale atomistische Sondenmethode der Positronenzerstrahlungsspektroskopie und andererseits die hochempfindliche makroskopische Methode der zeitdifferentiellen Dilatometrie nach schnellen Temperaturwechseln im Temperaturregime der thermischen Leerstellenbildung herangezogen.

Bei beiden Methoden wurden sowohl bei den Temperaturabhängigkeiten der Effekte als auch bei den Zeitabhängigkeiten der Gleichgewichtseinstellung nach schnellen Temperaturwechseln ähnliche Züge beobachtet. Bei der Positronenlebensdauerermessung wird bei 910 K ein reversibler S-förmiger Anstieg der mittleren Positronenlebensdauer beobachtet (siehe Abb. 46), der in enger Analogie zu Metallen [Schae87] und intermetallischen Verbindungen [Schae99] einer direkten Beobachtung der Bildung thermischer Leerstellen zugeordnet wird.

Bei den dilatometrischen Messungen wird in dem Bereich um 910 K (siehe Abb. 63) eine Temperaturabhängigkeit der Amplitude der zeitabhängigen Einstellung der Länge aufgrund von thermischen Leerstellen beobachtet. Im Falle der intermetallischen Verbindung FeAl konnte gezeigt werden [Schae99], dass mit beiden Methoden die gleiche thermische Leerstelle nachweisen werden konnte.

Aus den Messungen der Positronenlebensdauer an Al-Pd-Mn in Abhängigkeit von der Temperatur können für den Bereich bei 910 K die Temperaturabhängigkeit der Konzentration der thermischen Leerstellen  $C_V$  entsprechend Gleichung 2.11 direkt aus dem Experiment bestimmt werden.

Aus den Ergebnissen der Positronenlebensdauermessungen können wir nun bei der Temperatur  $T = 910 \text{ K}$  mit der Annahme  $s = 4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (spezifische Positroneneinfangrate der Majoritätskomponente Al [Schae87a]) die thermische Leerstellenkonzentration  $C_{V,\text{posi}} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ , wo für beide Messmethoden die sichersten Daten vorliegen, bestimmen. Dieser Wert der Konzentration  $C_V$  wird größer, wenn ein höherer Wert für  $s$  angenommen wird.

Für die zeitdifferentielle Dilatometrie kann die Konzentration der thermischen Leerstellen direkt aus Abbildung 63 über die Beziehung 7.2 (siehe dazu auch Kap. 2.3)

$$3 \frac{\Delta l_S}{l_0} = C_{V,\text{Dila}} \frac{\Delta V}{V} \quad (7.2)$$

bestimmt werden. Mit der Annahme von  $\Delta V/V = 0.7$  ergibt sich für die Leerstellenkonzentration schließlich  $C_{V,\text{Dila}} = 3.4 \cdot 10^{-4}$ . Diese beiden Werte für die thermische Leerstellenkonzentration sind im Rahmen der Unsicherheit der Annahmen und der Messungen vergleichbar.

Die aus den Positronenlebensdauermessungen ermittelte Rate  $1/t_{E,\text{posi}} = (5 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für die Einstellung der thermischen Leerstellengleichgewichtskonzentration (siehe dazu auch Kap. 4.3) ist dabei gut mit den Daten aus der Dilatometrie vergleichbar, wo aus Abbildung 64 direkt der Wert mit  $1/t_{E,\text{dila}} = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  abgelesen werden kann. Ähnliche Erholungsraten wurden bei röntgenographischen Messungen des Gitterparameters [Schmit00] und bei Ionen-channeling-Experimenten [Carst01] an i-Al-Pd-Mn gefunden (siehe Abb. 64).

Die mit beiden Messmethoden bestimmten thermischen Leerstellenkonzentrationen und Gleichgewichtseinstellzeiten sind also sehr ähnlich und es wird jeweils wohl derselbe Defekt beobachtet. Allerdings scheinen sich die zugehörigen Temperaturabhängigkeiten zu unterscheiden, was sich in den entsprechenden Vorfaktoren und den effektiven Aktivierungsenthalpien ausdrückt (siehe Tabelle 15)

Es soll nun versucht werden, diejenigen physikalischen Prozesse zu skizzieren, die sich im Rahmen dieses Parametersatzes abspielen könnten. Wenn man die Werte  $H_V^F$

= 0.6 eV aus der zeitdifferentiellen Längenänderung und  $H_V^M = 2.2$  eV aus der Positronenzerstrahlung zusammen mit der aus einfachen Metallen bekannten Beziehung  $H_V^F + H_V^M = Q^{SD}$  betrachtet, so ist die Summe  $H_V^F + H_V^M = 2.8$  eV mit den bei hohen Temperaturen gemessenen Selbstdiffusionsenthalpien oder Fremddiffusionsenthalpien  $Q^{SD}$  für Fe, Pd, Mn oder Au (siehe dazu Tab. 14) in i-Al-Pd-Mn vereinbar. Bei dieser Kombination von Parametern sind auch die Vorfaktoren mit einfachen atomaren Prozessen, wie sie in reinen Metallen vorliegen, noch einigermaßen kompatibel. Die dilatometrischen Daten ergeben eine effektive Tracerdiffusionsenthalpie  $Q^{SD} = H_V^F + H_V^M = (1.4 \pm 0.6)$  eV die mit der Selbstdiffusion in reinem Al [Beyeler68] und auch mit der Diffusion aluminiumähnlicher Atome wie In und Zn in i-Al-Pd-Mn vergleichbar sind. Die Werte für den sehr niederen Vorfaktor  $t_{E,0} = 0.2$  s (siehe Tab. 15) oder den sehr hohen Vorfaktor  $s \exp(S_V^F/k_B) = 1.7 \cdot 10^{23} s^{-1}$  die sich aus der Dilatometriemessungen zur Leerstellenwanderung beziehungsweise aus der temperaturabhängigen Messung der Positronenzerstrahlung zur Leerstellenbildung derzeit ergeben, könnten auf Prozesse hinweisen, die wesentlich komplexer ablaufen, eventuell unter Einbeziehung einer Vielzahl von Atomen. Hinweise für das Auftreten von komplexen atomaren Prozessen in Quasikristallen ergeben sich auch aus Untersuchungen des Tieftemperaturverhaltens ( $T < 450$  °C) [Frank01] der Selbst- und Fremddiffusion in i-Al-Pd-Mn. Von Frank et al. wurde hierzu ein Modell der Diffusion mit Unterstützung durch kollektive Phasonen-Flips vorgeschlagen [Frank01]. Dabei zeigen sich in der Diffusion von Au und Pd in Al-Pd-Mn ebenfalls sehr kleine Werte für den Vorfaktor  $D_0$ , was in einer Analogie zur Diffusion in metallischen Gläsern mit einem direkten Diffusionsmechanismus erklärt werden kann. Die dabei auftretenden Phasonen-Flips stellen durch die lokale Anregung zeitweise genug freies Volumen für die direkte Diffusion zur Verfügung und liefern zudem ebenfalls sehr kleine Vorfaktoren.

Es verbleibt nun, noch die unerwartete dilatometrisch gemessene Ausdehnung der Probe nach Abkühlen zu erklären. Offenbar ist das Verschwinden thermischer Leerstellen mit einer Strukturänderung mit Volumenaufweitung verbunden. Dies zeigt auch die in Röntgenbeugungsexperimenten in demselben Temperaturbereich gemessene Zunahme des Gitterparameters [Schmit01].

**Tabelle 15:** Vergleich der experimentell bestimmten Vorfaktoren und der daraus resultierenden Entropien und effektiven Aktivierungsenthalpien für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer und der zeitdifferentiellen Längenänderung in Al-Pd-Mn. Dabei sind die Werte für die Werte Bildungsentropie  $S_V^F$  der thermischen Leerstellen aus der Positronenzerstrahlung, bzw. der Dilatometrie direkt aus den experimentell bestimmbar Vorfaktoren abzuleitbar. Die Werte für die Wanderungsentropie  $S_V^M$  ergeben sich für die Positronenzerstrahlung ausschließlich durch die im Modell (siehe dazu Kap. 4.3) getroffenen Annahmen, bei der Dilatometrie wird nur der Vorfaktor bestimmt und die Bildungsentropie ebenfalls durch eine Modellannahme abgeleitet.

Messgröße	<b>Bildung</b> von thermischen Leerstellen		<b>Wanderung</b> von thermischen Leerstellen	
	Vorfaktor	Entropie $S_V^F$	Vorfaktor	Entropie $S_V^M$
<b>Positronenzerstrahlung</b>	$s \exp(S_V^F/k_B)$ $= 1.7 \cdot 10^{23} \text{s}^{-1}$	$\approx 19 k_B$	$t_{E,0} = 10^{-6} \text{s}$	$\approx 2 k_B$
Aktivierungsenthalpie	$H_V^F = (2.5 \pm 0.5) \text{eV}$		$H_V^M = (2.2 \pm 1.0) \text{eV}$	
<b>Dilatometrie</b>	$\ln \Delta V/V + S_V^F/k_B$ $= -0.8$	$\approx 0 k_B$	$t_{E,0} = 0.2 \text{s}$	$\approx -15 k_B$
Aktivierungsenthalpie	$H_V^F = (0.6 \pm 0.2) \text{eV}$		$H_V^M = (0.8 \pm 0.2) \text{eV}$	

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der Positronenlebensdauer, der Dopplerverbreiterung der 511 keV Positron-Elektron-Zerstrahlungslinie und der zeitdifferentiellen Dilatometrie an verschiedenen quasikristallinen Systemen und Approximanten durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf dem ikosaedrischen Quasikristall des Al-Pd-Mn-Systems.

Aus Messungen der Positronenlebensdauer bei Raumtemperatur für Al-basierte Quasikristalle und Approximanten unterschiedlicher Zusammensetzungen und Vorbehandlung konnte das Vorliegen struktureller Leerstellen mit einer Konzentration von  $C_V \geq 10^{-4}$  gezeigt werden. Strukturelle Leerstellen konnten auch in den nicht Al-basierten Quasikristallen der Zn-Mg-RE-Systeme nachgewiesen werden.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der mittleren Positronenlebensdauer in i-Al-Pd-Mn ermöglichten eine direkte Beobachtung der Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen im Quasikristall und durch die Anpassung mit einem einfachen 3-Zustandsmodell der Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur konnten die Aktivierungsparameter für die Bildung und Wanderung, sowie die dazugehörigen Vorfaktoren, bestimmt werden. Alternativ dazu wurde die Leerstellenbildung zudem mit der Methode der zeitdifferentiellen Längenänderung nach schnellen Temperaturwechseln untersucht. Die dabei auftretende reversible Anomalie in der Längenänderung [Baier00] wird auf komplexe Ordnungs-Unordnungsübergänge zurückgeführt.

Durch Messungen der Dopplerverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie der Positron-Elektron-Reaktion konnten Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Leerstelle in i-Al-Pd-Mn gewonnen werden. Die Umgebung der Leerstelle ist dabei von Aluminium dominiert.

## 9 Summary

In this work measurements of the positron lifetime, the Doppler broadening of the 511 keV annihilation photon-line and time-differential dilatometry measurements were performed on quasicrystals and crystalline approximants. The main interest was within the icosahedral quasicrystal of the Al-Pd-Mn system.

From measurements of the positron lifetime at ambient temperatures for aluminium based quasicrystals and approximants in dependence of composition and pre-treatment the existence of structural vacancies with a concentration range higher than  $C_V \geq 10^{-4}$  could be deduced. In the non-aluminium based quasicrystal systems with Zn-Mg-RE (rare earth) compounds structural vacancies with a similar concentration range were detected too.

Measurements of the temperature dependence of the mean positron lifetime in i-Al-Pd-Mn provided a direct insight into the formation and migration of thermal vacancies in the quasicrystal and with a simple 3-state trapping model of the positron lifetime in dependence of the temperature the activation parameters for the formation and the migration and the corresponding pre-factors could be derived. Alternatively the vacancy formation process was studied by the measurement of the time-differential length change after fast temperature changes. The reversible anomaly of the length change after fast cooling was ascribed to complex order-disordering phenomena.

With the coincident measurement of the 511 keV photon line of the positron-electron annihilation some aspects of the chemical environment of the vacancy were investigated. In the i-Al-Pd-Mn quasicrystal the vacancy in the as-prepared state was clearly surrounded by aluminium atoms.



## Literaturverzeichnis

- [Alatalo96] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppienen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi, and R.M Nieminen, *Phys. Rev B* **54**, 2397 (1996).
- [Alonso88] M. Alonso, E.J. Finn, *Quantenphysik*, Addison Wesley Publishing Company, 37 (1988).
- [Alonso88a] M. Alonso, E.J. Finn, *Physik*, Addison Wesley Publishing Company, 88 (1988).
- [Baier00] F. Baier, M. A. Müller, B. Grushko, and H.-E. Schaefer, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 652 (2000).
- [Baier00a] F. Baier, H.-E. Schaefer, MRS conference, Boston, USA (2000).
- [Baier01] F. Baier, M. A. Müller, W. Sprengel, B. Grushko, R. Sterzel, W. Assmus, H.-E. Schaefer, *Mat. Sci. Forum* **363-365**, 179 (2001).
- [Baluffi65] D.N. Seidmann, R.W. Baluffi, *Phys. Rev.* **139**, 1824 (1965).
- [Becvar00] F. Becvar, J. Cizek, L. Lestak, I. Novotny, I. Prochazka, F. Sebesta, *Nuc. Inst. Meth. A* **443**, 557 (2000).
- [Beeli98] C. Beeli, T. Gödecke, R. Lück, *Phil. Mag. Lett.* **78**, 339 (1998).
- [Bellisard00] J. Bellissard, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 450 (2000).
- [Beraha97] L. Beraha, M. Duneau, H. Klein, M. Audier, *Phil. Mag. A* **76**, 587 (1997).
- [Berg69] B. Bergsen, M.J. Scott, *Sol. State Com.* **7**, 1203 (1969).
- [Berger95] C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackman, *Proc. of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific, 423 (1995).
- [Beyeler68] M. Beyeler, Y. Adda, *J. Phys.* **29**, 245 (1968).
- [Boissieu94] M. de Boissieu, P. Stephens, M. Boudard, C Janot, D.L. Chapman, M. Audier, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3538 (1994).
- [Bilus00] A. Bilusic, A. Smontara, J.C. Lasjaunias, J. Ivkov, Y. Calvayrac, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 711 (2000).
- [Blaurock01] K. Blaurock, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2001)

- [Blüh98] R. Blüher, P. Scharwaechter, W. Frank, H. Kronmüller, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1014 (1998).
- [Blüh00] R. Blüher, W. Frank, B. Grushko, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 689 (2000).
- [Boudard91] M. Boudard, M. De Boissieu, C. Janot, J.M. Dubois, C. Dong, *Phil. Mag. Lett.* **64**, 197 (1991).
- [Boudard92] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H.U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier, J.M. Dubois, *J. Phys. Cond. Matt.* **4**, 10149 (1992).
- [Boudard96] M. Boudard, H. Klein, M. de Boissieu, M. Audier, H. Vincent, *Phil. Mag. A* **74**, 939 (1996).
- [Brit01] Encyclopedia Britannica, Quasicrystal essay (2001).
- [Carst01] H. D. Carstanjen, private Mitteilung (2001).
- [Chind95] R. Chindambaram, M.K. Snyal, P.M.G. Nambissan, P. Sen, *Mat. Sci. Forum* **175-178**, 331 (1995).
- [Conn69] D.C. Connors, R.N. West, *Phys. Rev. Lett.* **30 A**, 24 (1969).
- [Dubois94] J.M. Dubois, S.S. Kang, A. Perrot, *Mat. Sci. Eng. A* **179-180**, 122 (1994).
- [Duneau85] M. Duneau, A. Katz, *Phys. Rev Lett.* **54**, 2688 (1985).
- [Edagawa00] K. Edagawa, K. Kajiyama, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 646 (2000).
- [Edagawa00a] K. Edagawa, K. Suzuki, S. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1674 (2000).
- [Feuer96] M. Feuerbacher, Dissertation, RWTH Aachen (1996).
- [Feuer97] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Bau-feld, M. Bartsch, U. Messerschmidt, *Mat. Sci. Eng. A* **226-228**, 943 (1997).
- [Feuer00] M. Feuerbacher, H. Klein, M. Bartsch, U. Messerschmidt, K. Urban, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 736 (2000).
- [Fish2000] I.R. Fisher et al., *Mater. Sci. Eng. A* **294-296**, 10 (2000). [Forster91] M. Forster, Dissertation, Universität Stuttgart (1991).
- [Frank98] W. Frank, P. Scharwaechter, R. Blüher, in: *Continuum Models and Discrete Systems*, E. Inan, K.Z. Markov (eds.), World Scientific, Singapore, 562 (1998).
- [Frank01] W. Frank, R. Blüher, I. Schmich, *Proc. Intern. Conf. Quasicrystals 2001*, Sendai, Japan (2001).

- [Frenn98] K. Frenner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1998).
- [Galler00] R. Galler, H. Mehrer, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 693 (2000).
- [Giac92] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press (1992).
- [Grushko99] B. Grushko, private Mitteilung (1999).
- [Hakala98] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **57**, 7621 (1998).
- [Hirai00] I Hirai, T. Ishimasa, A. Letoublon, M. Boudard, M. de Boissieu, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 33 (2000).
- [Janot94] C Janot, *Quasicrystals: A Primer*, Oxford Science Publications (1994).
- [Kalu93] P.A. Kalugin, A. Katz, *Europhys. Lett.* **21**, 921 (1993).
- [Kalugin85] P.A.A. Kalugin, A.Y. Kitayev, L.S. Levitov, *J. Phys. Lett.* **46**, L 601 (1985).
- [Kana97] I. Kanazawa, E. Hamada, T. Saeki, K. Sato, M. Nakata, S. Takeuchi, M. Wollgarten, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2269 (1997).
- [Kenzie67] I.K. MacKenzie, T.L. Khoo, A.B. McDonald, B.T. McKee, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 946 (1967).
- [Kenzie83] K. MacKenzie in *Positron solid state physics*, W. Brandt, A Dupasquier (eds.) North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 196 (1983).
- [Kirk74] P. Kirkegaard, M. Eldrup, *Comp. Phys. Commun.* **7**, 1203 (1974).
- [Kirk81] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Morgensen, D.J. Pedersen, *Comp. Phys. Commun.* **23**, 975 (1981).
- [Kluge00] F. Kluge, Ph. Ebert, B. Grushko, K. Urban, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 874 (2000)
- [Kramer84] P. Kramer, R. Neri, *Acta Cryst. A* **40**, 580 (1984).
- [Krist92] K. Kristiakova, S. Mäkinen, J. Kristiak, D. Janickovic, *Mat. Sci. Forum* **105-110**, 1113 (1992).
- [Lawth94] D.W. Lawther, R.A. Dunlap, *Phys. Rev. B* **49** 3183 (1994).
- [Levi84] D. Levine, P. Steinhardt, *Phys. Rev Lett.* **53**, 2477 (1984).
- [Lynn76] K.G. Lynn, A.N. Goland, *Sol. Stat. Comm.* **18**, 1549 (1976)
- [Mackay62] A.L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [McKinley48] W.A. McKinley, M. Feshbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1759 (1948).
- [Mehr96] H. Mehrer, *Mater. Trans. JIM* **37**, 1259 (1996).

- [Minj98] P.E. Mijnders, A.C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut, A. Bansil, *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 10383 (1998).
- [Mo00] Z.M. Mo, K.H. Kuo, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 243 (2000).
- [Müll00] M. A. Müller, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).
- [Müll01] M. A. Müller, W Sprengel, J. Major, H.-E. Schaefer, *Mat. Sci. Forum* **363-365**, 85 (2001).
- [Müll01a] M.A. Müller, A.A. Rempel, K. Reichle, W. Sprengel, J. Major, H.-E. Schaefer, *Mat. Sci. Forum* **363-365**, 70 (2001).
- [Penrose74] R. Penrose, *Math. Intell.* **2**, 32 (1974).
- [Prekul98] A.F. Prekul, V.A. Kazanstevev, E.V. Shalaeva, N.I. Shchegolikhina, *JETP Letters* **67**, 203 (1998).
- [Pus88] M.J. Puska, C. Corbel, *Phys. Rev. B* **38**, 9874 (1988).
- [Pus83] M.J. Puska, R.M. Nieminen, *J. Phys. F* **13**, 333 (1983)
- [Rempel90] A.A. Rempel, A.P. Druzhkov, A.I. Gusev, *Soviet Physics – Solid State* **32**, 779 (1990).
- [Rempel01] A.A. Rempel, M.A. Müller, K.J. Reichle, W. Sprengel, J. Major, H.-E. Schaefer, to be published (2001).
- [Roth97] J. Roth, F. Gähler, *Defects and Diffusion Forum* **143-147**, 815 (1997).
- [Rüdiger00] A. Rüdiger, U. Köster, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 890 (2000).
- [Sadoc93] A. Sadoc, J.M. Dubois, *J. non Cryst. Sol.* **153-154**, 83 (1993)
- [Sato99] K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, R. Tamura, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ohdiara, and S. Takeuchi, *Phys. Rev. B.* **59**, 6712 (1999).
- [Schae82] H.-E. Schaefer, in: *Positron Annihilation*, Eds. P.G. Colemann et al., North Holland, Amsterdam, 369 (1982).
- [Schae87] H.-E. Schaefer, *phys. stat. sol. a* **102**, 47 (1987).
- [Schae87a] H.-E. Schaefer, R. Gugelmeier, M. Schmolz, A. Seeger, *Mat. Sci. Forum* **15/18**, 111 (1987).
- [Schae95] H.-E. Schaefer, R. Würschum, P. Hof, W. Straub and T. Gessmann, *Mat. Sci. Forum* **175-178**, 505 (1995)
- [Schae97] H.-E. Schaefer, Badura, *Defects and Diffusion Forum*, **143-147**, 193 (1997).
- [Schae99] H.-E. Schaefer, K. Frenner, R. Würschum, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 948 (1999).

- [Schae99a] H.-E. Schaefer, K. Frenner, and R. Würschum, *Intermetallics* **7**, 277 (1999)
- [Schmit00] F. Schmithüsen, MRS conference contribution, Boston, USA (2000).
- [Schmit01] F. Schmithüsen, Dissertation, ESRF Grenoble, Frankreich (2001).
- [Seeg55] A. Seeger, *Handbuch der Physik* VII, 383 (1955).
- [Seeg87] A. Seeger, F Banhardt, *phys. stat. sol. a* **102**, 171 (1987).
- [Seeg90] A. Seeger, F. Banhart, *Helv. Phys. Acta* **63**, 403 (1990).
- [Senec95] M. Senechal, *Quasicrystals and Geometry*, Cambridge University Press (1995).
- [Shecht84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [Spreng96] W. Sprengel, T.A. Lograsso, H. Nakajima, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5233 (1996).
- [Spreng97] W. Sprengel, T.A. Lograsso, and H. Nakajima, *Defects and Diffusion Forum* **143-147**, 849 (1997)
- [Wehner00] B.I. Wehner, U. Köster, A. Rüdinger, C. Pieper, D.J. Sordelet, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 830 (2000)
- [Wolf97] B. Wolf, C. Deus, P. Paufler, *Surface and Interface Analysis* **25**, 561 (1997).
- [Würsch91] R. Würschum, W. Greiner, R.Z. Valiev, M. Rapp, W. Sigle, *Scripta Met. Mater.* **25**, 2451 (1991)
- [Würsch94] R. Würschum, B. Grushko, K. Urban, H.-E. Schaefer, *Phil. Mag.* **B70**, 913 (1994).
- [Würsch95] R. Würschum, C. Grupp, H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 97 (1995).
- [Würsch95a] R. Würschum, T. Troev, B. Grushko, *Phys. Rev. B* **52**, 6411 (1995).
- [Würsch96] R. Würschum, K. Badura-Gergen, E.A. Kümmerle, C. Grupp, and H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. B* **54**, 849 (1996).
- [Würsch97] R. Würschum, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart (1997).
- [Yurechko00] M. Yurechko, B. Grushko, V. Shemet, Proceeding of the 10<sup>th</sup> International IUPAC conference HTMC 10-14 April 2000, Juelich , Editors by K. Hilpert, F. W. Froben and L. Singheiser, 119-122 (2000).
- [Yurechko01] M. Yurechko, T.Ya. Velikanova, B. Grushko, *Dopovidi National Academy of Science of Ukraine*, Submitted (2001).

*Literaturverzeichnis*

- [Zhang89] Z. Zhang, K. Urban, *Phil. Mag. Lett.* **60**, 97 (1989).  
[Zum96] Th. Zumkley, H. Mehrer, K. Freitag, M. Wollgarten, N. Tamura, K. Urban, *Phys. Rev. B* **54**, R 6815 (1996).

## Symbolverzeichnis

---

---

<b>A</b>	Verstärker
<b>a</b>	Linearer Temperaturkoeffizient der freien Positronenlebensdauer
ADC	Analog-Digital-Wandler
<b>b</b>	Linearer Temperaturkoeffizient der Positronenlebensdauer in der strukturellen Leerstelle
<b>B</b>	Base für Photomultiplier
BS	Strahlteiler
<b>C</b>	Vakuumlichtgeschwindigkeit
CDB	Koinzidente Dopplerverbreiterung
CFD	Constant-Fraction-Diskriminiator
$C_V$	Konzentration der Leerstellen
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient
DL	Verzögerungsstufe
$\Delta l$	Längenänderung
<b>E</b>	Energie
$E_\gamma$	Zerstrahlungsenergie
$E_k$	Kinetische Energie
$E_B$	Bindungsenergie
FC	Schnelle Koinzidenzstufe
<b>g</b>	Linearer Temperaturkoeffizient der Positronenlebensdauer in der thermischen Leerstelle
$G_V^F$	Gibbssche freie Enthalpie für thermische Leerstellen
$H_V^F$	Leerstellenbildungsenthalpie
$H_V^M$	Leerstellenwanderungsenthalpie
$I_f$	Intensität der Komponente der freien Positronenlebensdauer $t_f$
$I_V$	Intensität der Komponente der gebundenen Positronenlebensdauer $t_V$
<b>k</b>	Produkt der Positroneneinfangrate $s$ und der Konzentration der Leerstellen $C_V$
$k_B$	Boltzmannfaktor

---

---

keV	$10^3$ eV
MCA	Vielkanalanalysator
$m_e$	Elektronenmasse
$n$	Sprungzahl
$\nu$	Sprungfrequenz
$n_f$	Anzahl der freien Positronen
$N_E$	Zählrate in Abhängigkeit der Energie $E$
$n_V$	Anzahl der in Leerstellen gebundenen Positronen
$p_L$	Longitudinalimpuls
$p_T$	Transversalimpuls
$p_Z$	Elektronenimpuls in z-Richtung
ps	Picosekunden
$\Psi_j$	Wellenfunktion des Elektrons
$\Psi_+$	Wellenfunktion des Positrons
$Q$	Aktivierungsenthalpie
$r_e$	Elektronenradius
$\mathbf{r}$	Massendichte
$\mathbf{r}_{e,\text{mean}}$	Mittlere Valenzelektronendichte
S	Szintillationskristall
$S_V^F$	Leerstellenbildungsentropie
$S_V^M$	Leerstellenwanderungsentropie
SCA	Single-channel-analyser
$\mathbf{s}$	Spezifische Positroneneinfangrate
$S_V^F$	Leerstellenbildungsentropie
$T$	Temperatur
TAC	Time-to-Amplitude converter
$T_M$	Schmelztemperatur
$\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{t}_{\text{mean}}$	Mittlere Positronenlebensdauer
$\mathbf{t}_f$	Freie Positronenlebensdauer
$\mathbf{t}_{f,0}$	Freie Positronenlebensdauer für Modellanpassung
$\mathbf{t}_{1,0}$	Positronenlebensdauer der strukturellen Leerstelle für Modellanpassung
$\mathbf{t}_{2,0}$	Positronenlebensdauer der thermischen Leerstelle für Modellanpassung

---



## *Symbolverzeichnis*

---

$t_V$	Positronenlebensdauer in einer Leerstelle
$t_E$	Einstellzeit der thermischen Gleichgewichtskonzentration
$q$	Winkelverschiebung der Positronenzerstrahlung
$V_{e,\text{mean}}$	Mittlere Valenzelektronenanzahl
$W(t)$	Zeitliche Verteilung der Zerstrahlungsereignisse

---

## **Danksagung**

Zu guter Letzt möchte ich nicht vergessen die Personen zu erwähnen, ohne deren Mitwirkung die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen wäre:

- Prof. Dr. H.-E. Schaefer, der mir die Möglichkeit gegeben hat in seiner Gruppe diese Arbeit zu verfolgen, und mir die ganze Zeit immer in Diskussionen, mit Tipps und mit Ratschlägen zur Seite gestanden ist,
- Prof. H.-R. Trebin für die Möglichkeit am Institut für Theoretische und Angewandte Physik diese Arbeit durchzuführen,
- Prof. Dr. U. Kneißl für die Anfertigung des Mitberichts und für die Möglichkeit am Stuttgarter Dynamitron arbeiten zu können,
- Prof. Dr. R. Würschum, der mich am Anfang gut in die Materie eingeführt hat,
- Prof. Dr. W. Frank, für eine abschließende Diskussion zum Thema Diffusion in Quasikristallen,
- Dr. W. Sprengel, der mit seinen Vorschlägen oft dazu beitrug einen toten Punkt zu überwinden,
- Dr. M. Müller und Dr. A. Rempel, die beide einen entscheidenden Anteil an meinen Experimenten hatten, zudem hat Dr. Rempel einen großen Beitrag für die nun vorliegende Version dieser Arbeit mit seinen Korrekturvorschlägen geleistet,
- Dipl.-Phys. K. Reimann, der für Probleme mit Druckern und andern Schwierigkeiten in unserer Computerabteilung immer ein offenes Ohr hatte,
- Dipl.-Phys. K. Reichle, mit dem man nicht nur über Physik reden konnte,
- den Herren Dipl.-Phys. K. Blaurock, K. Frenner und E. Shapiro, die alle einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben, ebenso G. Knöner für seine Mitwirkung bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter,
- D. Wendel und H. Maisch vom MPI Stuttgart, die sicher oft schon die Hände über dem Kopf zusammenschlugen, wenn der „Baier“ wieder mit seinen „Quasis“ kam, und wieder einmal etwas unmögliches zur Probenpräparation verlangte,

## *Danksagung*

- meinen Kollegen vom Institut für Theoretische und Angewandte Physik, mit denen man nicht nur die Physik, sondern auch noch andere Dinge gemeinsam haben konnte,
- den Herren G. Wiederoder und M. Schäfer aus unserer Werkstatt. Sie halfen manches Problem zu umgehen,
- Dr. J. Major und Dr. H. Stoll, MPI Stuttgart, für ihre Hilfe wenn das Lebensdauerspektrometer mal wieder aus unerfindlichen Gründen nicht funktionierte,
- Dr. B. Grushko, Prof. K. Urban und Dr. M. Feuerbacher, Forschungszentrum Jülich, welche für die Herstellung der meisten Proben verantwortlich waren, und mit deren Hilfe manche Diskussion zu einem fruchtbaren Ergebnis führte,
- Dipl.-Phys. R. Sterzel und Prof. W. Assmus, Universität Frankfurt, für die Bereitstellung der Proben des Zn-Mg-RE Systems,
- Unseren Damen im Sekretariat, die immer Zeit für einen hatten, und viel von der Organisation übernahmen.
- Und allen anderen, die hier vielleicht nicht erwähnt sind, herzlichen Dank...

Aber vor allem möchte ich meinen Eltern für alles danken. Die ganze Mühe und die ganze Zeit, es hat sich am Ende doch gelohnt, und dafür möchte ich einfach sagen: „Danke“, auch wenn das bei weitem nicht genug ist...