

Untersuchung der elektrischen  
Hyperfeinwechselwirkung in  
 $M_{n+1}AX_n$ -Phasen mittels der  
gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität zu Göttingen

—

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Daniel Jürgens

aus Erwitte

Göttingen, 2013

### Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Hans Hofsäss, II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Dr. Michael Uhrmacher, II. Physikalisches Institut, AG Prof. Dr. Hofsäss, Uni Göttingen

Dr. Ulrich Vetter, II. Physikalisches Institut, AG Prof. Dr. Hofsäss, Uni Göttingen

### Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Hans Hofsäss, II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Reiner Kirchheim, Institut für Materialphysik, Uni Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen

Prof. Dr. Christian Jooß, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen

Prof. Dr. Wolfram Kollatschny, Institut für Astrophysik, Universität Göttingen

PD Dr. Jörn Große-Knetter, II. Phys. Institut, AG Prof. Dr. Quadt, Uni Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Untersuchte Materialien</b>	<b>9</b>
2.1	Entdeckung der H-Phasen und anderer Komplexcarbide und -nitride . . . .	9
2.2	Materialeigenschaften . . . . .	13
2.3	Aktuelle Forschung und Entwicklung . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Theoretische und experimentelle Grundlagen der Messmethoden</b>	<b>17</b>
3.1	PAC-Spektroskopie . . . . .	17
3.1.1	Ungestörte $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation . . . . .	18
3.1.2	Gestörte $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation . . . . .	19
3.1.3	Elektrische Hyperfeinwechselwirkung . . . . .	20
3.2	Eigenschaften der verwendeten PAC-Isotope . . . . .	23
3.2.1	Die Sonde $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$ . . . . .	23
3.2.2	Die Sonde $^{181}\text{Hf}(\beta^-)^{181}\text{Ta}$ . . . . .	24
3.3	Beschreibung des Messaufbaus . . . . .	25
3.3.1	Detektoren für den Nachweis von Gammastrahlung . . . . .	25
3.3.2	<i>Slow-Fast</i> -Apparatur . . . . .	27
3.3.3	Digitales PAC-Spektrometer . . . . .	29
3.3.4	Datenaufnahme und -auswertung . . . . .	31
3.4	Röntgenstrukturanalyse . . . . .	35
3.4.1	Aufbau und Messgeometrie . . . . .	36
3.5	Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	37
3.5.1	Mathematische und physikalische Aspekte . . . . .	38
3.5.2	DFT-Rechnungen mit LAPW und APW+lo . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Probenmaterial und Vorarbeiten</b>	<b>45</b>
4.1	Probensynthese und -bearbeitung . . . . .	45
4.2	Sondenimplantation und Aktivierung . . . . .	51
4.2.1	$^{111}\text{In}$ -Dotierung . . . . .	51
4.2.2	$^{181}\text{Hf}$ -Dotierung . . . . .	52
4.3	Ausheilen der Strahlenschäden . . . . .	53
<b>5</b>	<b>PAC-Experimente an 211-Phasen</b>	<b>55</b>
5.1	MAX-Phasen mit Indium als A-Element . . . . .	55
5.1.1	$\text{Ti}_2\text{InC}$ . . . . .	56
5.1.2	$\text{Zr}_2\text{InC}$ . . . . .	60
5.1.3	$\text{Hf}_2\text{InC}$ . . . . .	64

5.2	MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element . . . . .	69
5.2.1	Ti <sub>2</sub> AlC, V <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>2</sub> AlC, Nb <sub>2</sub> AlC und Ti <sub>2</sub> AlN . . . . .	69
5.3	MAX-Phasen mit A-Elementen jenseits der dritten Hauptgruppe . . . . .	77
5.3.1	Cr <sub>2</sub> GeC und Ti <sub>2</sub> GeC . . . . .	77
5.3.2	Nb <sub>2</sub> AsC und Ti <sub>2</sub> SC . . . . .	83
<b>6</b>	<b>PAC-Experimente an 312- und 413-Phasen</b>	<b>87</b>
6.1	312-MAX-Phasen mit Titan als M-Element . . . . .	87
6.1.1	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> und Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> . . . . .	87
6.2	413-MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element . . . . .	94
6.2.1	Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> und Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> . . . . .	94
<b>7</b>	<b>PAC-Messungen mit der Sonde <sup>181</sup>Hf/<sup>181</sup>Ta</b>	<b>101</b>
7.1	Vorbemerkungen zu den <sup>181</sup> Hf-Messungen . . . . .	101
7.2	<sup>181</sup> Hf-implantierte MAX-Phasen Hf <sub>2</sub> InC und Zr <sub>2</sub> InC . . . . .	102
7.2.1	Kontrollmessungen von <sup>181</sup> Hf/ <sup>181</sup> Ta in anderen Materialien . . . . .	108
7.3	Neutronenbestrahlung der MAX-Phasen Hf <sub>2</sub> InC und Zr <sub>2</sub> InC . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Temperaturabhängige PAC-Messungen</b>	<b>119</b>
<b>9</b>	<b>Diskussion</b>	<b>127</b>
9.1	Einfluss der Ausheilschritte auf die Phasenstabilität . . . . .	127
9.2	Deutung der elektrischen Feldgradienten . . . . .	130
9.2.1	Bestimmung des A-Platz-EFGs mit Hilfe der <sup>111</sup> Cd-Sonde . . . . .	130
9.2.2	Bestimmung des M-Platz-EFGs mit Hilfe der <sup>181</sup> Ta-Sonde . . . . .	131
9.3	Theoretische Modellierung der elektronischen Struktur mit WIEN2k . . . . .	132
9.3.1	Programmstruktur von WIEN2k . . . . .	132
9.3.2	Details zur Berechnung der Hyperfeinparameter . . . . .	133
9.4	Analyse der elektrischen Feldgradienten innerhalb der MAX-Familie . . . . .	137
9.4.1	Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse . . . . .	137
9.4.2	Verhalten der EFGs bei gleichbleibenden M- und A-Elementen . . . . .	141
9.4.3	Auswirkung der Stapelfolge auf die Stärke des EFGs . . . . .	151
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>185</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>186</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>187</b>

# 1 Einleitung

Auf der Suche nach neuen hochschmelzenden Verbindungen wurden von den Chemikern Benesovsky, Jeitschko und Nowotny ab Mitte der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, bei denen die Synthese von Dreistoffsystemen basierend auf Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Sauerstoff im Vordergrund stand [1–4]. Etwa eine halbe Dekade später fanden sie ternäre hexagonale Carbide und Nitride der Übergangsmetalle (wie Titan, Vanadium, Chrom) und Metametalle (wie Aluminium, Indium, Silicium), die sie zuerst mittels Röntgen- und Neutronenbeugung untersuchten und der Klasse der „H-Phasen“ zuordneten [4–8]. Bei diesen anfänglichen, rein kristallographisch motivierten Charakterisierungen blieb es zunächst.

Erst in den 90er Jahren widmete sich Barsoum detailliert dieser Materialklasse. Nach der Entdeckung der Verbindung  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  und dem Vergleich zur H-Phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  wurde klar, dass diese Verbindungen generell die gleiche Grundstruktur aufweisen, die ihnen ähnliche Eigenschaften verleiht. Er benannte daraufhin die H-Phasen um in die  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ -Phasen, kurz MAX-Phasen, wobei der Buchstabe M für ein frühes Übergangsmetall steht, der Buchstabe A für ein Element der Gruppe IIIA-IVA (entsprechend der CAS-Nomenklatur des Periodensystems) und X für Kohlenstoff und/oder Stickstoff. Der Index  $n$  ist eine natürliche Zahl zwischen eins und drei und verweist auf das unterschiedliche stöchiometrische Verhältnis der beteiligten Elemente und die daraus folgende Änderung der Stapelfolge [9–11].

Neben der Syntheseoptimierung durch isostatisches und uniaxiales Heißpressen wurden umfangreiche Studien zur Bestimmung der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften durchgeführt. Dabei fiel auf, dass die Verbindungen dieser Materialklasse sowohl keramische als auch metallische Verhaltensweisen zeigen. Ähnlich wie Metalle sind sie sehr gute Strom- und Wärmeleiter und lassen sich ebenso einfach bearbeiten. Gleichzeitig besitzen sie wie Keramiken eine bemerkenswerte Oxidationsbeständigkeit bis hin zu hohen Temperaturen [10–14]. Die außergewöhnlichen Kombinationen von diesen und weiteren Eigenschaften dienen als Motivation, die oben genannten Verbindungen näher zu studieren. Ziel ist es im Detail zu verstehen, welche physikalischen und chemischen Prozesse für die unterschiedlichen Merkmale verantwortlich sind, welchen Ursprung diese Prozesse im Hinblick auf die atomare Struktur haben und wie sie sowohl qualitativ als auch quantitativ zu erklären sind.

Die Klasse der MAX-Phasen, zu der mittlerweile über 60 Verbindungen zählen, tritt nach der erfolgreichen Prozessierung diverser Dünnschichtsysteme wie  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  und  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [15–19] immer stärker in das Blickfeld der industriellen Applikation. Während es bisher für die meisten verwendeten Hochleistungsmaterialien wie

zum Beispiel die auf Nickel basierenden Superlegierungen, Siliciumcarbid oder auch Molybdändisilicid keine kostengünstigen Alternativlösungen gibt, könnten in Zukunft  $Ti_2AlC$  und  $Ti_3SiC_2$  in einigen Fällen diese Stoffe ersetzen. Besonders im Hinblick auf die Verwendung von oxidationsbeständigen Dünnschichten als Korrosionsschutz werden einige MAX-Phasen als vielversprechende Kandidaten angesehen [19].

Neben den gebräuchlichen Techniken, die größtenteils einen makroskopischen Einblick gewähren, spielen vor allem solche Messmethoden eine fundamentale Rolle, mit denen ein mikroskopisches Verständnis gewonnen werden kann. Darunter fallen beispielsweise die Methoden der nuklearen Festkörperphysik, die es erlauben, die atomaren elektrischen und magnetischen Felder mittels eingebauter Sonden im Wirtsmaterial zu charakterisieren und zu analysieren. Am weitesten verbreitet sind die Mößbauer-Spektroskopie und die Kernspinresonanz. Weniger bekannt, aber dafür vielseitig einsetzbar, ist die zeitdifferentielle gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation TDPAC, kurz PAC. Alle drei Anwendungen basieren auf der Hyperfeinwechselwirkung der Sonde mit ihrer lokalen Umgebung. Die Vorteile der PAC liegen zum einen darin, dass mit ausgewählten Sondenkernen wie  $^{111}Cd$  und  $^{181}Ta$  elektrische Feldgradienten (EFG) an verschiedenen Gitterpositionen im gleichen Kristallsystem gemessen werden können. Zusätzlich lässt sich diese Methode bis hin zu hohen Temperaturen und Drücken anwenden, was besonders für Hochtemperaturwerkstoffe wie die MAX-Phasen hinsichtlich der Untersuchung der thermischen Stabilität und Defektbildung von Interesse ist.

Bei der PAC-Methode werden radioaktive Sondenkerne in das zu untersuchende Material durch Ionenimplantation und/oder Diffusion eingebracht oder durch Neutronenbestrahlung generiert, die über eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade zerfallen. Die Emission der Gammaquanten erfolgt dabei über einen isomeren Zwischenzustand, der ein nicht-verschwindenes elektrisches Quadrupolmoment aufweist (für die Beobachtung einer magnetischen Hyperfeinwechselwirkung muss das Kernniveau ein entsprechendes magnetisches Dipolmoment besitzen). Während der Lebensdauer dieses Zustandes kann das Kernquadrupolmoment mit dem lokalen elektrischen Feld wechselwirken, wobei der vorliegende Feldgradient eine Niveaufspaltung bewirkt. Da die Depopulation des Zwischenzustandes anisotrop verläuft, lässt sich durch Koinzidenzmessungen der beiden verschiedenen Photonen unter bestimmten Winkeln eine Modulation der exponentiell abfallenden Lebensdauerkurve beobachten. Die Modulation wird in Form einer Störfunktion extrahiert und liefert Aussagen über die Stärke des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Die Stärke und die Orientierung des EFGs ist in hohem Maße von den unmittelbaren Nachbarn um die Sonde abhängig. Leichte Veränderungen von Atomabständen und -positionen führen wegen der kurzreichweitigen Wechselwirkung zu einer spürbaren Änderung des EFGs.

Für die Interpretation der Ergebnisse aus den PAC-Messungen ist es wichtig zu wissen, welchen Gitterplatz die Sonden in der Struktur besetzen. In der Arbeit wird mit radioaktiven Sonden gearbeitet, die selbst Konstituenten der MAX-Phasen sind. Dabei hofft man, dass sie *ihren natürlichen Gitterplatz* einnehmen und dadurch die schwierige Platzzuordnung einfach gelöst wird. Zu diesem Zweck werden radioaktive  $^{111}In/^{111}Cd$ -Sonden und  $^{181}Hf/^{181}Ta$ -Sonden in den Verbindungen  $M_2InC$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) verwendet. Ne-

ben der Identifizierung des Gitterplatzes der Sonden wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten untersucht, um den Wert bei  $T = 0$  K extrapolieren zu können.

Die experimentellen Arbeiten werden für die überwiegende Anzahl der Verbindungen durch Berechnungen der Feldgradienten auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergänzt. Die DFT gilt heutzutage als die verlässlichste Methode den EFG zu berechnen. Diese Ergebnisse können dann mit den experimentellen Daten verglichen werden. Außerdem kann nach systematischen Trends innerhalb der Materialklasse der MAX-Phasen gesucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist die gesamte Familie der MAX-Phasen für die mikroskopische Messmethode der PAC zugänglich zu machen. Dies gelingt, wenn typische EFGs für die speziellen Gitterplätze gefunden und auch berechnet werden können. Dafür müssen jedoch vorher geeignete Ausheilverfahren gefunden werden, die einen möglichst hohen Anteil der Sonden auf dem jeweiligen Platz garantieren, was Motivation dieser Arbeit ist. Erst dann lassen sich detailliertere Aussagen beispielsweise über Stapelfehler und Druckabhängigkeiten gewinnen. Rechnungen für fast alle bekannten MAX-Phasen unterstützen dabei zukünftige experimentelle Untersuchungen.





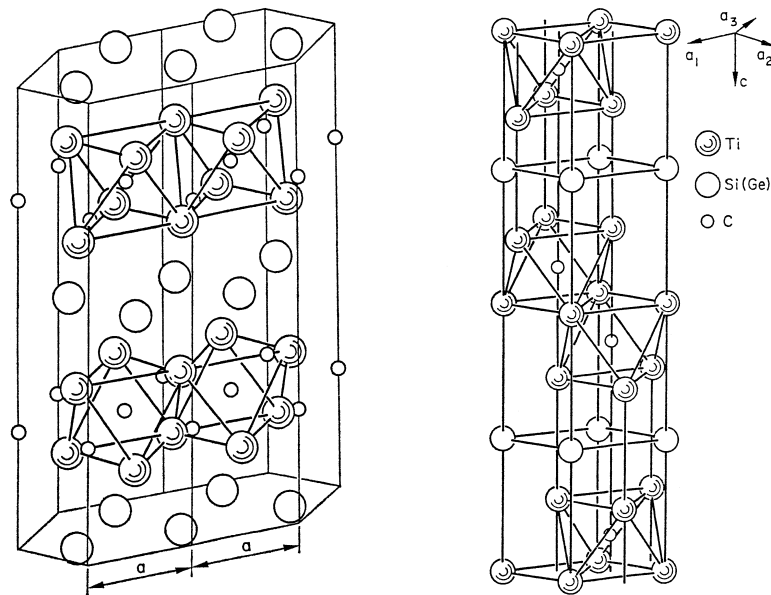
## 2 Untersuchte Materialien

Die  $M_{n+1}AX_n$ -Phasen gehören zu einer Verbindungsklasse von nanolaminar aufgebauten hexagonalen ternären Komplexcarbiden und -nitriden und zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie verschiedenste Eigenschaften von Keramiken und Metallen kombinieren. Der Buchstabe M steht dabei für ein frühes Übergangsmetall aus den Gruppen 3 bis 6, A für ein Element der Gruppe 13 bis 16 (vormals in der CAS-Notation IIIA – IVA genannt) und X für Kohlenstoff und/oder Stickstoff. Der Index  $n = 1 - 3$  spiegelt das stöchiometrische Verhältnis der Konstituenten wider und gliedert die Familie der MAX-Phasen in drei strukturelle Kategorien: die 211-, 312- und 413-Phasen.

### 2.1 Entdeckung der H-Phasen und anderer Komplexcarbide und -nitride

Ursprünglich wurde diese Materialklasse von Nowotny, Jeitschko und Benesovsky in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt [5, 6, 20–23]. Auf der Suche nach hochschmelzenden ternären Verbindungen mit Übergangsmetallcarbiden und -siliciden als Bestandteil synthetisierten sie durch anfängliches Verpressen von gemischten Pulvern aus Metallen sowie Binärcarbiden und anschließendem Sintern bei hohen Temperaturen eine Vielzahl von bisher unbekanntem Materialien. Unter ihnen sind in etwa 40 verschiedene Komplexcarbide mit der Formel  $T_2MX$  (T: frühes Übergangsmetall, M: Metametall, X: Kohlenstoff/Stickstoff), die sie unter dem Sammelbegriff H-Phase zusammenfassten und die der Raumgruppe  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  (194) angehören. Die Kristallstruktur (siehe Abbildung 2.1 links) hat als Grundgerüst ein hexagonal dicht gepacktes  $[T_2M]$ -Wirtsgitter, in dem über Kanten verbundene  $[T_6X]$ -Oktaeder in regelmäßigen Abständen verschachtelt sind [8]. Der Zwischenbereich zweier benachbarter  $[T_6X]$ -Oktaederlagen wird durch eine hexagonal angeordnete Schicht aus *Metametal*-Atomen [8] ausgefüllt.

Neben dem  $T_2MX$ -Typ konnten Jeitschko und Nowotny im System Ti–Si–C nach Vorarbeiten von Brukl [24] die Verbindung  $Ti_3SiC_2$  herstellen und mittels Röntgenbeugung charakterisieren. Die Struktur  $Ti_3SiC_2$  zeigt dabei eine geometrische Verwandtschaft zur H-Phase [8, 23] mit dem Unterschied, dass entlang der *c*-Achse nun  $Ti_6C$ -Doppelschichten existieren, die voneinander jeweils durch eine Silicium-Atomlage getrennt sind (siehe Abbildung 2.1 rechts). Die doppelten  $Ti_6C$ -Oktaederlagen liegen in Form einer kubisch dichten Packung vor und entsprechen dabei einem Ausschnitt aus dem Binärcarbid TiC [8]. Dass dieser neue Typ eine Erweiterung der H-Phase darstellt, zeigt auch das System Ti–Ge–C. Hier konnten beide Phasen  $Ti_2GeC$  und  $Ti_3GeC_2$  synthetisiert werden, wobei sich  $Ti_3GeC_2$  stöchiometrisch und volumenmäßig als Summe von  $Ti_2GeC$  und TiC auffassen lässt. Jeitschko und Nowotny äußerten daraufhin die Vermutung, dass durch die



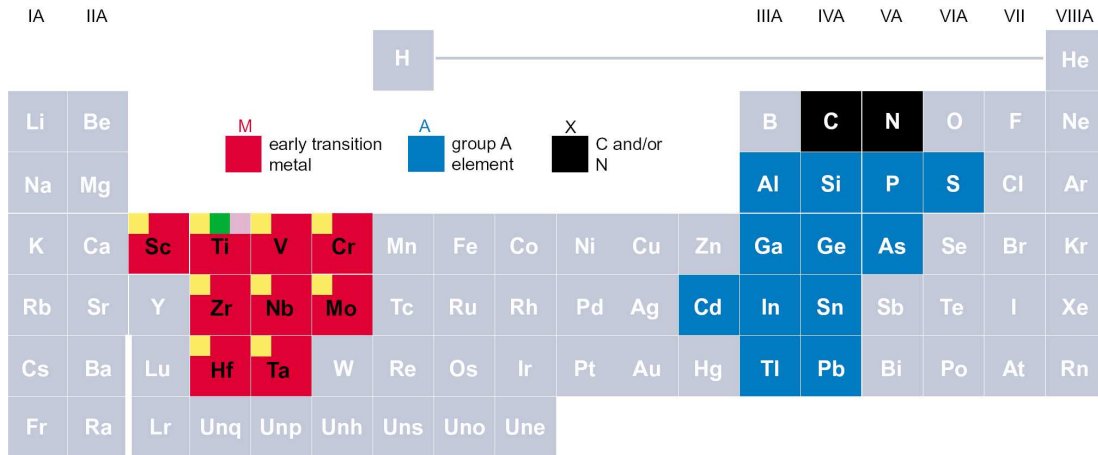
**Abbildung 2.1:** Kristallstrukturen der beiden H-Phasen  $T_2MX$  und  $Ti_3Si(Ge)C_2$ , wie sie um 1960 herum entdeckt wurden. Entnommen aus [8]. (Copyright ©1971, Elsevier)

Kombination von mehreren  $[T_6X]$ -Gruppen zu Schichten und Schichtpaketen noch weitere Komplexcarbide, ähnlich denen der H-Phase, existieren würden [23], konnten dies aber nicht experimentell nachweisen. Sie konnten jedoch zeigen, dass die T–C-Bindungen in den H-Phasen und in den Verbindungen vom  $Ti_3SiC_2$ -Typ besonders stark sind. An den Beispielen von  $Ti_2AlC$  und  $Ti_3SiC_2$  resultiert dies daraus, dass dort die Ti–C-Abstände kleiner sind als in dem entsprechenden Binärcarbid  $TiC_{1-x}$  [8]. Aktuelle Arbeiten bestätigen dies [25].

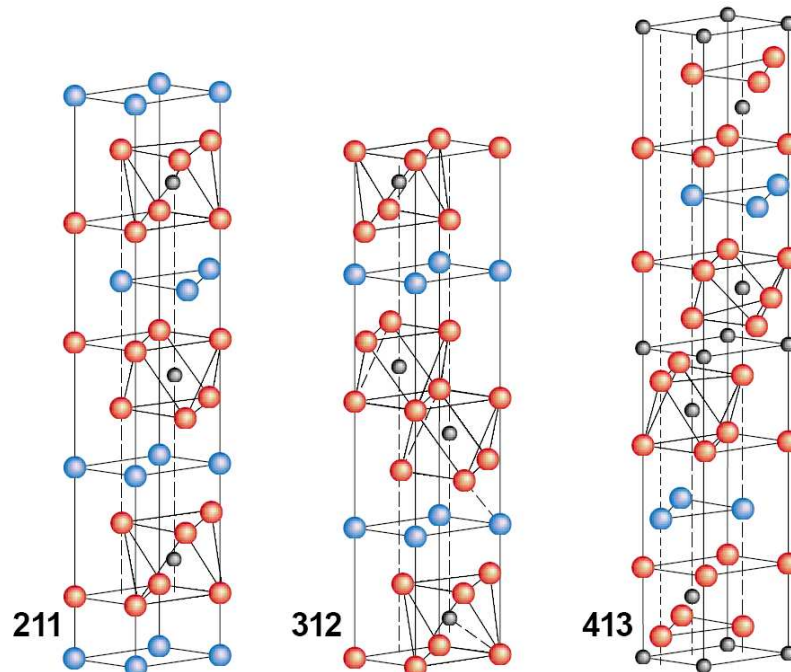
Nach ihrer Entdeckung gerieten die H-Phasen für lange Zeit in Vergessenheit, bis M. W. Barsoum Mitte der 90er-Jahre dieser Materialklasse neue Aufmerksamkeit schenkte und die neue Nomenklatur  $M_{n+1}AX_n$ -Phasen (mit  $n = 1 - 3$ ) einführte [9, 10, 26]. Eine Umbenennung war bereits deswegen sinnvoll, da zu den bekannten  $M_2AX$ -Verbindungen (kurz 211) und Strukturen des 312-Typs wie  $Ti_3SiC_2$  [23] und  $Ti_3AlC_2$  [27, 28] zu dieser Zeit erstmals die Verbindung  $Ti_4AlN_3$  [29, 30] gefunden wurde, die der 413-Klasse zuzuordnen ist. Vor kurzem ist es zudem gelungen, weitere Vertreter der 413-Gruppe zu synthetisieren, wie beispielsweise  $Nb_4AlC_3$  [31],  $Ta_4AlC_3$  [32, 33] und  $V_4AlC_3$  [34, 35].

Mittlerweile sind nahezu 60 verschiedene Verbindungen bekannt, die überwiegend der 211-Klasse angehören (siehe Tabelle 2.1). Anhand der Abbildung 2.2 wird deutlich, aus welchen Elementen des Periodensystems die MAX-Phasen aufgebaut sind. Trotz der unterschiedlichen Stöchiometrien erfolgt der kristalline Aufbau nach einem klaren Schema: Die Transformation von 211  $\Rightarrow$  312  $\Rightarrow$  413 geschieht dadurch, dass sich nur die Anzahl der MX-Oktaederlagen bezüglich der A-Schichten ändert. Während bei den 211-Phasen auf zwei M-Schichten eine A-Lage folgt, sind es für den 312-Typ Pakete aus drei M-Schichten (i. e. M–X–M–X–M), die durch eine Zwischenschicht aus A-Atomen voneinander getrennt

werden. Im Fall der 413-Phasen werden vier M-Lagen, deren Oktaederlücken ebenfalls durch Stickstoff- und/oder Kohlenstoffatome aufgefüllt sind und somit eine  $M_4X_3$ -Kette bilden, von je einer Monolage des A-Elements separiert. Abbildung 2.3 visualisiert in anschaulicher Weise die Stapelfolge der M- und A-Schichten dieser drei Klassen.



**Abbildung 2.2:** Farblich markiert sind die chemischen Elemente, aus denen die MAX-Phasen gebildet werden. Rot: Frühe Übergangsmetalle (M); blau: A-Elemente aus den Gruppen IIA – VIA entsprechend der CAS-Nomenklatur des Periodensystems; schwarz: Kohlenstoff und Stickstoff. Entnommen aus Referenz [11]. (Copyright ©2001, Sigma Xi)



**Abbildung 2.3:** Kristallstrukturen der 211-, der 312- und der 413-MAX-Phasen aus Referenz [11]. Rote und schwarze Atome bilden die Übergangsmetallcarbide/-nitrid-Schichten, die durch Monolagen von A-Atomen (blau) getrennt sind. (Copyright ©2001, Sigma Xi)

**Tabelle 2.1:** Liste der bekannten MAX-Phasen, sortiert nach Stöchiometrie und der Valenzelektronenkonfiguration der M- und A-Elemente (vergleiche Referenz [19]). Die Verbindungen mit der Kennzeichnung (\*) liegen gleichzeitig auch als Nitride vor.

M-Element		A-Element			
Valenzelektr.- konfiguration	Gruppe 12 $s^2$	Gruppe 13 $s^2p^1$	Gruppe 14 $s^2p^2$	Gruppe 15 $s^2p^3$	Gruppe 16 $s^2p^4$
211-MAX-Phasen					
$3d$	Ti <sub>2</sub> CdC	Sc <sub>2</sub> InC Ti <sub>2</sub> AlC* Ti <sub>2</sub> GaC* Ti <sub>2</sub> InC* Ti <sub>2</sub> TiC V <sub>2</sub> AlC V <sub>2</sub> GaC* Cr <sub>2</sub> AlC Cr <sub>2</sub> GaC*	Ti <sub>2</sub> GeC Ti <sub>2</sub> SnC Ti <sub>2</sub> PbC  V <sub>2</sub> GeC  Cr <sub>2</sub> GeC	V <sub>2</sub> PC V <sub>2</sub> AsC	Ti <sub>2</sub> SC
$4d$		Zr <sub>2</sub> InC* Zr <sub>2</sub> TiC* Nb <sub>2</sub> AlC Nb <sub>2</sub> GaC Nb <sub>2</sub> InC Mo <sub>2</sub> GaC	Zr <sub>2</sub> SnC Zr <sub>2</sub> PbC Nb <sub>2</sub> SnC	Nb <sub>2</sub> PC Nb <sub>2</sub> AsC	Zr <sub>2</sub> SC Nb <sub>2</sub> SC
$5d$		Hf <sub>2</sub> InC Hf <sub>2</sub> TiC Ta <sub>2</sub> AlC Ta <sub>2</sub> GaC	Hf <sub>2</sub> SnC* Hf <sub>2</sub> PbC		Hf <sub>2</sub> SC
312-MAX-Phasen					
$3d$		Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> V <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>		
$5d$		Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>			
413-MAX-Phasen					
$3d$		Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>		
$4d$		Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>			
$5d$		Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>			

## 2.2 Materialeigenschaften

Aufgrund ihrer Schichtstruktur werden die thermodynamisch stabilen MAX-Phasen als Nanokompositmaterialien bezeichnet. Sie vereinen auf außergewöhnliche Weise gleichzeitig verschiedene Eigenschaften von Keramiken und Metallen. Beispielsweise besitzen sie wie Keramiken eine hohe Festigkeit sowie eine geringe Dichte und sind zusätzlich feuerfest und oxidationsbeständig. Ihre metallischen Eigenschaften spiegeln sich in ihren guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten wider. Sie trotzen ferner großen Temperatursprüngen, gelten als unempfindlich gegenüber mechanischen Schockbelastungen und sind dennoch leicht zu bearbeiten [10, 19, 36].

Die besondere Kombination der Eigenschaften hat maßgeblich die Erforschung der MAX-Phasen forciert. Mit dem Ziel, Erklärungen für diese ungewöhnlichen Verhaltensweisen zu finden, rückte die mikroskopische Betrachtung immer stärker in den Vordergrund.

Ihre Ähnlichkeit zu den Binärcarbiden und -nitriden kann jedoch nur einige dieser Eigenschaften erklären. Die Einbringung der metallischen Zwischenschichten hat demnach auf mikroskopischer Ebene betrachtet einen signifikanten Einfluss auf das mechanische, elektrische und thermische Verhalten. Während in der Regel die binäre Übergangsmetallcarbide eine intrinsische Sprödigkeit aufweisen [36], ist dies für die  $M_{n+1}AX_n$ -Phasen (vornehmlich für  $n > 1$ ) nicht der Fall. Am Beispiel von  $Ti_3SiC_2$  ist der Grund für die Toleranz gegenüber Beschädigungen durch die schwache Kopplung der  $Ti_3C_2$ -Schicht mit der Siliciumschicht gegeben [37]. Die Titan- und Kohlenstoffatome formen stark gerichtete kovalente  $(Ti-C)_n$ -Ti Bindungsketten in den Ti-C-Schichten. Diese festen Bindungen tragen so zu der Hitzebeständigkeit sowie einer hohen elastischen Starre bei und sind sogar kürzer in dem entsprechenden Binärcarbid TiC. Die Ti-Si-Bindung ist dafür deutlich schwächer und erlaubt deshalb, dass Dehnungen und Kompressionen über Scherdeformationen stattfinden können. Dadurch wird ein einfaches Abgleiten der Basisebenen ermöglicht, da Scherdeformation und Schubfestigkeit vergleichsweise klein sind [36]. Die Bildung von reversiblen Versetzungsbändern – die sogenannten *kink bands* – spielt bei den MAX-Phasen eine übergeordnete Rolle und bestimmt maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Dies führt mikroskopisch gesehen dazu, dass Risse und Bruchstellen eine kurze Reichweite besitzen und sich nicht weiter vergrößern können. Dieses Verhalten macht sich durch einen schleifenförmigen Verlauf in den Spannungs-Dehnungskurven bemerkbar, die solche Materialien als Mitglied der Gruppe *kinking non-linear elastic solids* ausweisen [38–41].

Neben den rein mechanischen Eigenschaften fallen die MAX-Phasen auch durch ihre gute metallische Leitfähigkeit auf. Berechnungen der Zustandsdichten [19, 36] haben gezeigt, dass hauptsächlich die *d-d*-Orbitalbindung der Übergangsmetallatome, die an die A-Schichten angrenzen, für das metallische Verhalten verantwortlich ist und den größten Beitrag an der Zahl der besetzten Zustände in der Nähe des Fermilevels liefert. Der absolute Wert der Zustandsdichte bei der Fermienergie ist jedoch kein Maß dafür, dass Phasen mit höheren Werten bessere elektrische Leiter sind als Verbindungen mit weniger besetzten Zuständen [19]. Die ursprünglich aufgestellte Faustregel, dass der Einbau von mehr A-Schichten in der MAX-Struktur zu einem besseren Leitvermögen führt, gilt nur

bedingt. Für das System Ti–Ge–C trifft zu, dass die Leitfähigkeit von  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  höher ist als für den 312-Typ  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$ . Bei den Nitriden hingegen übersteigt der Leitfähigkeitswert für TiN die von allen anderen Ti–A–N-Phasen [19].  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  weisen hingegen kaum einen Unterschied auf.

Außerdem zeigen die MAX-Phasen eine überdurchschnittliche Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen [42–45]. Für die Systeme Ti–Al–X (X = C, N) wird die Oxidation im Temperaturbereich 800 – 1100°C maßgeblich durch die Diffusion von Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ ) in das Material und durch die Diffusion von  $\text{Ti}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen aus dem System bestimmt. Dadurch bildet sich an der Oberfläche zuerst eine schützende Schicht aus Titan-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ) mit gelöstem Aluminium, bezeichnet als  $(\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y)\text{O}_{2-y/2}$  mit  $y < 0.05$  [42, 43]. Auf der Seite des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks lösen sich Aluminiumionen, die dann durch die (Ti–Al)–O-Mischschicht wandern und auf der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren. Diese Entmischung verursacht die Bildung von Poren entlang der Basisebenen, die eine weitere  $\text{Al}^{3+}$ -Diffusion verhindern, jedoch Titan- und Sauerstoffionen durchlassen. Dadurch entsteht schließlich ein Dreischichtsystem aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Lage gefolgt von einer  $\text{TiO}_2$ -reichen Schicht und einem porösen Bereich. Abhängig von der Dauer und der Temperatur können sich diese Schichtfolgen mehrfach wiederholen [42, 43].

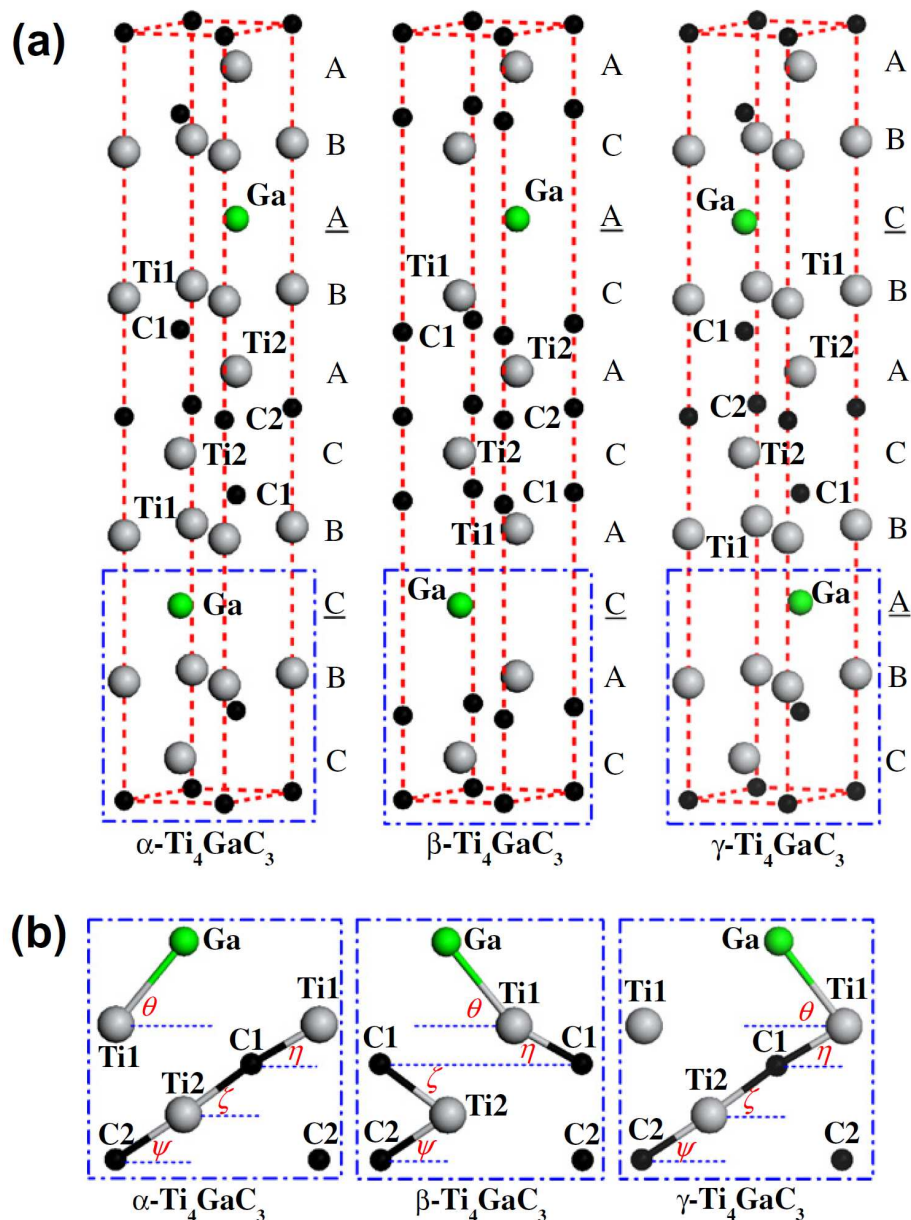
## 2.3 Aktuelle Forschung und Entwicklung

Während die neuesten Verbindungen, die man synthetisieren konnte, alle der 413-Klasse angehören, die somit nun sieben Mitglieder zählt (siehe Tabelle 2.1), hat sich in den letzten zehn Jahren gezeigt, dass die 211-Klasse der MAX-Phasen nahezu abgeschlossen ist. Die Suche nach neuen Phasen wird dabei maßgeblich von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen unterstützt, mit deren Hilfe sowohl die Größe der Gitterparameter als auch ihre thermodynamische Stabilität prognostiziert werden können.

Interessanterweise zeigt die Familie der MAX-Phasen außerdem einen Polymorphismus. Dies bedeutet, dass sich die A-Atome durch Umordnungen an leicht anderen Gitterpositionen innerhalb der Einheitszelle befinden. Dieser Polymorphismus kann durch Scherspannungen, Dehnungen oder temperaturbedingt auftreten [32, 46–48], wobei die A-Atome entlang der (0001)-Basisebene zwischen zwei lokalen energetischen Minima gleiten können [36]. Für die 413-Phasen sind mittlerweile drei verschiedene polymorphe Zustände bekannt, die als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase bezeichnet werden (siehe Abbildung 2.4). Bis auf  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  ( $\alpha + \beta$ ) [32, 33, 49] und  $\text{Ti}_4\text{GaC}_3$  ( $\alpha + \gamma$ ) [50, 51] kristallisieren alle 413-Verbindungen als Volumenmaterial in den  $\alpha$ -Zustand. Die Gründe hierfür und die Ursachen, wie genau solche Transformationen ablaufen, sind bisher nur unzureichend bekannt und verstanden, sodass auf diesem Feld weitere Arbeiten nötig sind.

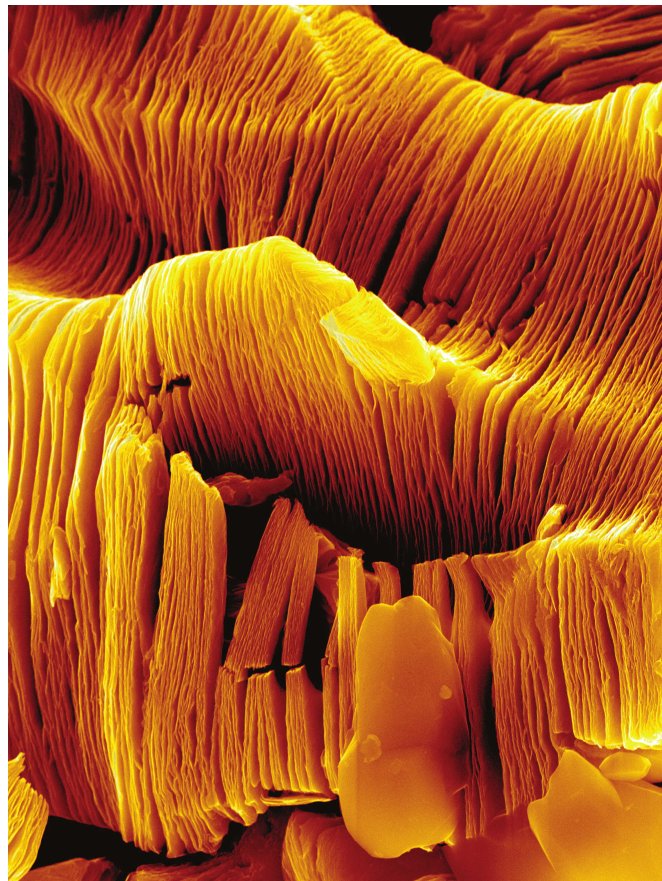
Neben der gewöhnlichen Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese, mit der nur polykristallines Volumenmaterial produziert werden kann, ist die Herstellung von Einkristallen und Dünnschichten ein aktueller Forschungsbereich. Gelingt es die Abscheidungen der Dünnschichten aus MAX-Phasen weiter zu optimieren, eröffnet dies im Hinblick auf die gute

elektrische Leitfähigkeit sowie die chemische Beständigkeit der Materialien eine Vielzahl von industriellen und technischen Anwendungen [19]. Erste Erfolge wurden bereits bei den Phasen  $V_2GeC$  und  $Cr_2AlC$  erzielt, die schon bei Temperaturen um  $450^\circ C$  deponiert werden können [15, 52].



**Abbildung 2.4:** (a) Kristallstrukturen der drei polymorphen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen von  $Ti_4GaC_3$ . (b) Geometrische Beziehung in der  $11\bar{2}0$  Ebene zwischen den Winkeln der Bindungen  $Ti_2-C_2$  ( $\psi$ ),  $Ti_2-C_1$  ( $\xi$ ),  $Ti_1-C_1$  ( $\eta$ ) und  $Ti_1-Ga$  ( $\theta$ ) in Bezug auf die Basisebene (0001). Die blau gestrichelten Rechtecke in (b) entsprechen den Ausschnitten in (a); die fein gestrichelten blauen Linien in (b) beschreiben die Grundfläche. Graphik entnommen aus Referenz [51]. (Copyright ©2011, Elsevier)

Vor kurzem wurde eine neue Besonderheit der MAX-Phasen entdeckt: Durch Ätzen mit Flußsäure lässt sich das A-Element herauslösen und so freistehende zweidimensionale  $M_{n+1}X_n$ -Strukturen erzeugen [53, 54]. Diese Übergangsmetallcarbide werden MXene genannt und besitzen ebenfalls interessante Eigenschaften. Bisher konnten nur zwei kleine Gruppen von Nicht-Metalloxiden in feine Schichten delaminiert werden, nämlich hexagonale van der Waals gebundene Systeme wie Graphen und h-BN sowie Chalkogenide wie  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  [53]. Diese Nano-Blätter lassen sich eng zusammenrollen und ihre Eigenschaften durch Änderung der Oberflächenliganden (OH-Gruppen, Halogene) beeinflussen. Neuste Studien zeigen, dass der Prozess des Aufblätterns bei verschiedenen aluminiumhaltigen MAX-Phasen mit unterschiedlicher Stapelfolge erreicht werden kann, sodass es neben den anfänglichen 2D- $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -Sheets (hergestellt aus  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [53]) mittlerweile auch freistehende Nanostrukturen aus  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{C}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  existieren [54]. Durch eine gezielte Einlagerung von Lithium könnten die MXene als neue Energiespeichermaterialien fungieren [53], was derzeit Gegenstand der Forschung ist.



**Abbildung 2.5:** Farbcodiertes SEM-Bild von  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  nach Ätzen mit Flußsäure im Ultraschallbad. Durch das Entfernen der Aluminium-Zwischenlagen bleiben zweidimensionale  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -Schichten stehen, die graphen-ähnliche Eigenschaften besitzen. Diese neue Materialklasse wird in Anlehnung an die Verwandtschaft mit den MAX-Phasen MXene genannt. Abbildung entnommen aus Referenz [55]. (Copyright ©2011, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)



# 3 Theoretische und experimentelle Grundlagen der Messmethoden

## 3.1 PAC-Spektroskopie

Bei der zeitdifferentiellen gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (englisch: *time differential perturbed angular correlation*, abgekürzt TDPAC oder auch PAC) handelt es sich eine kernphysikalische Messmethode der nuklearen Festkörperphysik, womit sich Stärke und Richtungen von Hyperfeinfeldern am Kernort bestimmen lassen.

Ursprünglich wurde diese Methode dazu verwendet, die Anzahl von Koinzidenzen zwischen zwei sukzessiv emittierten Gammaquanten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (oder auch  $\alpha$ -,  $\beta$ -Teilchen und Konversionselektronen) als Funktion des Winkels von zwei planar angeordneten Zählern zu messen, wobei einer der Detektoren festgehalten und der andere um den Winkel  $\theta$  dazu gedreht wurde. Neben der bloßen Richtungsmessung der Gammaquanten konnte auch die Polarisation der Photonen bestimmt werden [56]. Etwas aufwändiger, aber dennoch mit Hilfe der ungestörten Winkelkorrelation realisierbar, ist die Bestimmung von Spins, Paritäten und g-Faktoren von Kernniveaus.

Die oben beschriebenen Informationen der Kerneigenschaften lassen sich jedoch nur dann gewinnen, wenn während der Zerfallkaskade keine Störung der Kernorientierung durch extranukleare Felder auftritt. Im Laufe der Zeit entwickelte sich die Messung von solchen „Störeffekten“ zu einem Charakterisierungsverfahren der nuklearen Festkörperphysik, in dem die lokalen Hyperfeinfeldern durch den Einsatz von radioaktiven Isotopen in Festkörpern bestimmt werden können. Der Vorteil der gestörten Winkelkorrelation ist hierbei, dass die Wechselwirkung zwischen den verwendeten Sondenkernen mit den extranuklearen Feldern sehr stark von kleinsten Änderungen der atomaren und elektronischen Struktur beeinflusst wird. Defektkonfigurationen, leichte Variationen der Gitterparameter oder kleine Schwankungen in der örtlichen Elektronenverteilung führen zu anderen magnetischen Feldern oder elektrischen Feldgradienten, die der Methode eine hohe Sensitivität auf subatomarer Skala verleihen. Während ähnliche nukleare Messverfahren wie die Mößbauer-Spektroskopie auf wenige Isotope beschränkt sind, lassen sich für die gestörte Winkelkorrelation eine Vielzahl von Radionukliden verwenden, die über ein isomeres Zwischenniveau mit einem hinreichend großen Kernquadrupolmoment und/oder magnetischen Dipolmoment sowie über eine anisotrope Ausstrahlcharakteristik verfügen.

### 3.1.1 Ungestörte $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation

Die Winkelkorrelationsmessung basiert auf der Nutzung von radioaktiven Sondenkernen, die jeder für sich über die Ausstrahlung eines ersten Gammas  $\gamma_1$  aus dem Anfangszustand  $|I_i, m_i\rangle$  einen Zwischenzustand  $|I_s, m_s\rangle$  bevölkern, der anschließend durch Emission eines zweiten Gammas  $\gamma_2$  in einen energetisch niedrigen (End-)Zustand  $|I_f, m_f\rangle$  übergeht.

Für ein Ensemble von Sonden geschieht die Aussendung des ersten Photons aufgrund der fehlenden Kernorientierung isotrop. Durch den Nachweis eines der Gammaquanten entlang einer festgelegten Richtung  $\vec{k}_1$  wird nun eine Auswahl an Kernen getroffen, deren Spin gleich orientiert ist. Dies hat zur Folge, dass nun die magnetischen  $m$ -Unterzustände des Zwischenniveaus ungleich besetzt werden. Das bedeutet, dass die Emission des zweiten Gammas aus dem Zwischenzustand bei einer koinzidenten Messung nun anisotrop erfolgt, da zuvor durch die Detektion von  $\gamma_1$  eine spezielle Auswahl von Unterzuständen getroffen wurde [57]. Von Interesse ist nun die Wahrscheinlichkeit, unter welchem Winkel  $\theta$  das zweite Photon in Richtung  $\vec{k}_2$  emittiert wird. Diese Wahrscheinlichkeit kann durch die Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  ausgedrückt werden, die auf den jeweiligen Übergangsamplituden  $\langle I_s, m_s, \vec{k}_1 | \mathcal{H}_1 | I_i, m_i \rangle$  und  $\langle I_f, m_f, \vec{k}_2 | \mathcal{H}_2 | I_s, m_s \rangle$  basiert [57]:

$$W(\theta) = W_{m_i, m_f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \left| \sum_{m_s} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_s \rangle \langle m_s | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2. \quad (3.1)$$

$\theta$  beschreibt den Winkel zwischen den beiden Richtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$ .  $\mathcal{H}_1$  sowie  $\mathcal{H}_2$  stellen die Wechselwirkungsoperatoren für die jeweilige Emission der Gammaquanten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  dar. Weil der Zwischenzustand  $m_s$  nicht beobachtet wird, muss in Gleichung 3.1 über  $m_s$  kohärent summiert werden [57]. Um die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten für alle Anfangs- und Endzustände zu erfassen, müssen diese noch aufsummiert werden:

$$W(\theta) = \sum_{m_i, m_f} W_{m_i, m_f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_s} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_s \rangle \langle m_s | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2. \quad (3.2)$$

Die obige Gleichung 3.2 lässt sich nach Berechnung der Matrixelemente und anschließender Summation laut [56, 57] vereinfachen zu:

$$W(\theta) = \sum_{k_{gerade}}^{k_{max}} A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) P_k(\cos(\theta)). \quad (3.3)$$

Die Orientierungs- und Winkelverteilungskoeffizienten  $A_k(\gamma_1)$  und  $A_k(\gamma_2)$  sind

$$A_k(\gamma_1) = \frac{F_k(L_1 L_1 I_i I_s) + (-1)^{L_1+L_1} \cdot 2\delta_1(\gamma_1) F_k(L_1 L_1' I_i I_s) + \delta_1^2(\gamma_1) F_k(L_1' L_1' I_i I_s)}{1 + \delta_1^2(\gamma_1)}$$

$$A_k(\gamma_2) = \frac{F_k(L_2 L_2 I_f I_s) + 2\delta_2(\gamma_2) F_k(L_2 L_2' I_f I_s) + \delta_2^2(\gamma_2) F_k(L_2' L_2' I_f I_s)}{1 + \delta_2^2(\gamma_2)} \quad (3.4)$$

nur vom Spin  $I_s$  des Zwischenniveaus, den Multipolaritäten  $L_j$  ( $j = 1; 2$ ) und im Falle eines ( $E+M$ )-Übergangs von den Mischungsverhältnissen  $\delta_1(\gamma_1) = \langle I_s || L_1' \pi_1' || I_i \rangle / \langle I_s || L_1 \pi_1 || I_i \rangle$  und  $\delta_2(\gamma_2) = \langle I_s || L_2' \pi_2' || I_f \rangle / \langle I_s || L_2 \pi_2 || I_f \rangle$  abhängig [56, 58, 59]. Die entsprechenden  $F_k$ -

Koeffizienten sind in Ref. [56] tabelliert. Die  $A_k(\gamma_1)$  und  $A_k(\gamma_2)$  werden meist als Anisotropiewerte  $A_{k_1 k_2}$  oder  $A_{kk}$  zusammengefasst. Der Summationsindex  $k$  nimmt in Gleichung 3.3 nur gerade Werte an. Für ihn gilt im  $(E+M)$ -Fall mit den Multipolaritäten  $L'_{1,2}$  für gemischte Übergänge nach Ref. [57]:  $0 \leq k \leq \min[2I_s, \max(2L_1, 2L'_1), \max(2L_2, 2L'_2)]$ .

### 3.1.2 Gestörte $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation

Die  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation wird beeinflusst, wenn die Kernmomente des Zwischenzustands während dessen endlicher Lebensdauer mit den lokalen elektrischen und/oder magnetischen Feldern wechselwirken. Diese Hyperfeinwechselwirkung hat eine zeitabhängige Umbesetzung der  $m$ -Unterzustände des Zwischenniveaus zur Folge. Die Änderung wird durch die Verwendung eines unitären Zeitentwicklungsoperators  $\Lambda(t)$  beschrieben, wobei der ursprünglich nach der Emission des ersten Gammas besetzte Unterzustand  $|m_s\rangle$  verschieden bevölkert werden kann und die Notation  $|m_u\rangle$  erhält. Es gilt dabei [57]:

$$|m_s\rangle \rightarrow \Lambda(t) |m_s\rangle = \sum_{m_u} |m_u\rangle \langle m_u | \Lambda(t) |m_s\rangle . \quad (3.5)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in die ungestörte Winkelkorrelationsfunktion von Gleichung 3.2 gelangt man zu der zeitabhängigen Darstellung von  $W(\theta, t)$ :

$$W(\theta, t) = W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_{m_s, m_u} \langle m_f | \mathcal{H}_2 | m_u \rangle \langle m_u | \Lambda(t) | m_s \rangle \langle m_s | \mathcal{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 . \quad (3.6)$$

Die rechte Seite der Gleichung kann durch mehrere Rechenoperationen, die im Detail in Referenz [56] beschrieben sind, mit Hilfe des Störfaktors  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  und den Kugelflächenfunktionen  $Y_{k_i}^{N_i}(\theta_i, \varphi_i)$  umgeformt werden zu [57]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ N_1, N_2}} A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \\ \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) . \quad (3.7)$$

Dabei gilt die Nebenbedingung  $k_i \leq \min[2I_s, L_i + L'_i]$  mit  $i = 1; 2$  und  $|N_i| \leq k_i$  zu beachten. Für die Standard-Sonden  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$  beträgt  $k \leq 4$  [57].

Der Störfaktor  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{\substack{m_s, m_u \\ m'_s, m'_u}} (-1)^{2I+m_s+m_u} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \cdot \\ \cdot \begin{pmatrix} I_s & I_s & k_1 \\ m'_s & -m_s & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_s & I_s & k_2 \\ m'_u & -m'_u & N_2 \end{pmatrix} \langle m_u | \Lambda(t) | m_s \rangle \langle m'_s | \Lambda(t) | m'_u \rangle^* . \quad (3.8)$$

Die Besonderheit des Störfaktors ist, dass er die komplette Information der Wechselwirkung des Systems enthält. Neben der numerischen Auswertung lässt sich dieser Koeffizient im Fall einer statischen, axialsymmetrischen Wechselwirkung auch analytisch berechnen.

### 3.1.3 Elektrische Hyperfeinwechselwirkung

Grundsätzlich existieren sowohl die elektrische als auch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung sowie eine Kombination aus beiden. Da in den untersuchten Materialien bisher keinerlei Anzeichen für Magnetismus beobachtet wurde, konzentriert sich dieses Unterkapitel auf die erstere.

Als elektrische Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet man die Interaktion des Kernquadrupolmoments  $Q$  des Sondenzustandes mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG)  $V_{ij}$  am Kernort. Dieser ist die zweite Ableitung des elektrischen Potentials  $\Phi(\vec{r} = 0)$  nach den Ortskoordinaten [57]

$$V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{r}=0} \quad (3.9)$$

und vereinfacht sich unter der Ausnutzung der Poisson-Gleichung im geeignet gewählten Hauptachsensystem zu einem spurlosen Tensor [57]

$$V_{ii} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| . \quad (3.10)$$

Aufgrund der Spurfreiheit ist der EFG bereits durch die Angabe seiner größten Komponente  $V_{zz}$  – die Stärke des EFGs – und des Asymmetrieparameters  $\eta$  vollständig charakterisiert. Der Asymmetrieparameter beschreibt dabei die Abweichung des EFGs von der Axialsymmetrie und ist wie folgt definiert [57]:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \eta \leq 1 . \quad (3.11)$$

In axialsymmetrischen Fällen, in denen  $V_{xx}$  und  $V_{yy}$  identisch sind, verschwindet der Parameter  $\eta$ . Des Weiteren existiert in Systemen, bei denen alle drei Kristallachsen äquivalent sind oder die eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzen, kein EFG.

Die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Zwischenzustandes des  $\gamma$ - $\gamma$ -Übergangs mit dem vorhandenen EFG führt zu einer Aufspaltung des Energieniveaus in verschiedene  $m$ -Unterzustände. Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$ , der diese Störung beschreibt, ist im axialsymmetrischen Fall von der Form

$$\mathcal{H}_{Q,m} = \hbar \omega_Q (3m^2 - I(I+1)) \quad (3.12)$$

mit der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} . \quad (3.13)$$

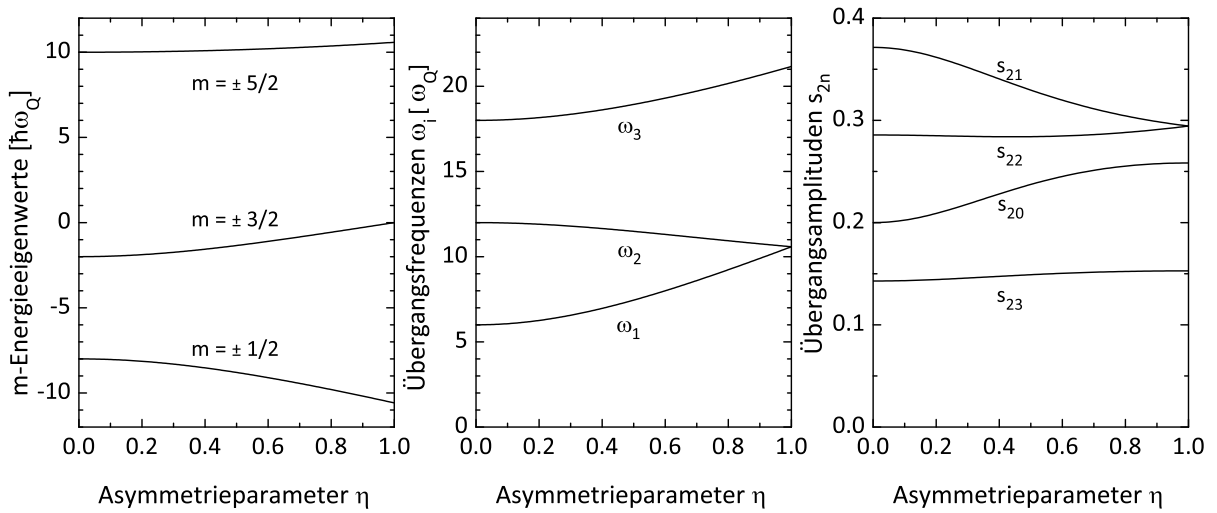
Daraus folgt für die Energieeigenwerte die Beziehung

$$E_{Q,m} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} (3m^2 - I(I+1)) , \quad (3.14)$$

woraus sich die Übergangsenergie zwischen zwei Unterniveaus  $m$  und  $m'$  berechnen lässt zu [57]:

$$E_{Q,m} - E_{Q,m'} = 3 |m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q . \quad (3.15)$$

Die Energieaufspaltung des Zwischenniveaus durch die elektrische Quadrupolwechselwirkung wird folglich vom Kernspin  $I$  beeinflusst und ist nicht äquidistant. Für einen Zustand mit ganzzahligem Spin spaltet das Niveau in  $I + 1$  Unterzustände auf, für halbzahligem Spin erhält man  $I + \frac{1}{2}$  Niveaus. Für Sondenkerne mit einem Spin von  $I = \frac{5}{2}$  führt dies zu einer Aufspaltung in drei  $m$ -Unterniveaus, zu denen drei verschiedene Übergangsfrequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  existieren. Diese Aufspaltung ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Einfluss des Asymmetrieparameters  $\eta$  auf den Verlauf der  $m$ -Energieeigenwerte (links), der Übergangsfrequenzen  $\omega_i$  (Mitte) und der Übergangsamplituden  $s_{2n}$  (rechts) für den Kernspin  $\frac{5}{2}^+$  nach Referenzen [60] und [61].

Liegt eine Axialsymmetrie vor, so stehen die Frequenzen im festen Verhältnis von  $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = 1 : 2 : 3$

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)}{\hbar} = \frac{3 e Q V_{zz}}{20 \hbar} = 6 \omega_Q \\ \omega_2 &= \frac{E_Q(\pm 5/2) - E_Q(\pm 3/2)}{\hbar} = \frac{6 e Q V_{zz}}{20 \hbar} = 12 \omega_Q \\ \omega_3 &= \omega_1 + \omega_2 = \frac{9 e Q V_{zz}}{20 \hbar} = 18 \omega_Q . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Oftmals wird statt der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  die spinunabhängige Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q$  verwendet. Beide Größen sind für den Kernspin  $\frac{5}{2}$  nach Gleichung 3.13 wie folgt miteinander verknüpft:

$$\nu_Q = \frac{e Q V_{zz}}{\hbar} = \frac{20}{\pi} \omega_Q = \frac{10}{3 \pi} \omega_Q^0 . \quad (3.17)$$

$\omega_Q^0$  ist dabei die niedrigste, nicht-verschwindende Übergangsfrequenz und in diesem Fall identisch mit  $\omega_1$ . Allgemein sind  $\omega_Q^0$  und  $\omega_Q$  wie folgt miteinander verbunden:

$$\begin{aligned} \omega_Q^0 &= 3\omega_Q & n &= |m^2 - m'^2| & \text{ganzzahliger Spin} \\ \omega_Q^0 &= 6\omega_Q & n &= \frac{1}{2}|m^2 - m'^2| & \text{halbzahliger Spin} . \end{aligned} \quad (3.18)$$

Für die Winkelkorrelation aus Gleichung 3.7 bedeutet das Vorhandensein eines statischen axialsymmetrischen EFG und der daraus resultierende Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  wegen  $\exp(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}[E_m - E_{m'}]t)$  (siehe Gleichung 3.14) eine Störung von der Form [56]

$$\begin{aligned} G_{k_1 k_2}^{NN}(t) &= \sum_{m, m'} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \\ &\quad \exp(-3i|m^2 - m'^2|\omega_Q t) . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Durch die Einführung der Gewichtungsfaktoren  $s_{nN}^{k_1 k_2}$ ,

$$s_{nN}^{k_1 k_2} = \sum_{m, m'} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} , \quad (3.20)$$

wobei genau über die  $m$ - und  $m'$ -Zustände summiert wird. Gemäß der Relation in Gleichung 3.18 lässt sich der Störfaktor vereinfacht darstellen als [57]:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_n s_{nN}^{k_1 k_2} \cos(n\omega_Q^0 t) . \quad (3.21)$$

Findet die bisher betrachtete axialsymmetrische elektrische Quadrupolwechselwirkung in einer polykristallinen Probe statt, so kann statistisch gesehen über alle Orientierungen des EFGs gemittelt werden. Dies bedeutet, dass die zeitabhängige Winkelkorrelationsfunktion nur noch vom Winkel zwischen den beiden Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  der Gammaquanten beeinflusst wird. Der obige Störfaktor  $G_{k_1 k_2}^{NN}(t)$  ist im polykristallinen Fall nicht mehr von  $N$  abhängig und vereinfacht sich wegen  $k_1 = k_2 = k$  zu:

$$G_{kk}(t) = \sum_n^{n_{\max}} s_{kn} \cos(n\omega_Q^0 t) \quad (3.22)$$

mit den Übergangsamplituden

$$s_{kn} = \sum_{m, m'} \left( \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & m - m' \end{pmatrix} \right)^2 . \quad (3.23)$$

Daraus folgt dann für die gestörte Winkelkorrelation  $W(\theta, t)$  [57]:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos(\theta)) \approx 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos(\theta)) . \quad (3.24)$$

## 3.2 Eigenschaften der verwendeten PAC-Isotope

Die Auswahl der Isotope, die für die gestörte  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) verwendet werden können, richtet sich sowohl nach den physikalischen Eigenschaften als auch nach deren Verfügbarkeit. Grundvoraussetzungen sind, dass die Radionuklide über eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade zerfallen und die Ausstrahlung des zweiten Gammaquants aus dem Zwischenzustand anisotrop erfolgt. Ferner müssen die Kernmomente hinreichend groß sein, damit eine Hyperfeinaufspaltung überhaupt zu beobachten ist. Der minimal notwendige Wert der Lebensdauer des Zwischenzustandes wird durch die Zeitaufösung der Apparatur nach unten limitiert. Eine sehr kurze Lebensdauer bedeutet auch, dass die Sonde nur wenig Zeit besitzt die lokale Umgebung zu erfassen. Es ist also erforderlich, dass die zeitliche Abfolge der korrelierten Photonen nicht zu kurz ist und eine ausreichend hohe Zahl von korrelierten Ereignisse aufgezeichnet wird. Ebenfalls spielt die Energieauflösung der Detektoren eine wichtige Rolle. Das Szintillatormaterial muss die beiden Gammalinien, die für die Winkelkorrelation benutzt werden, noch voneinander trennen können.

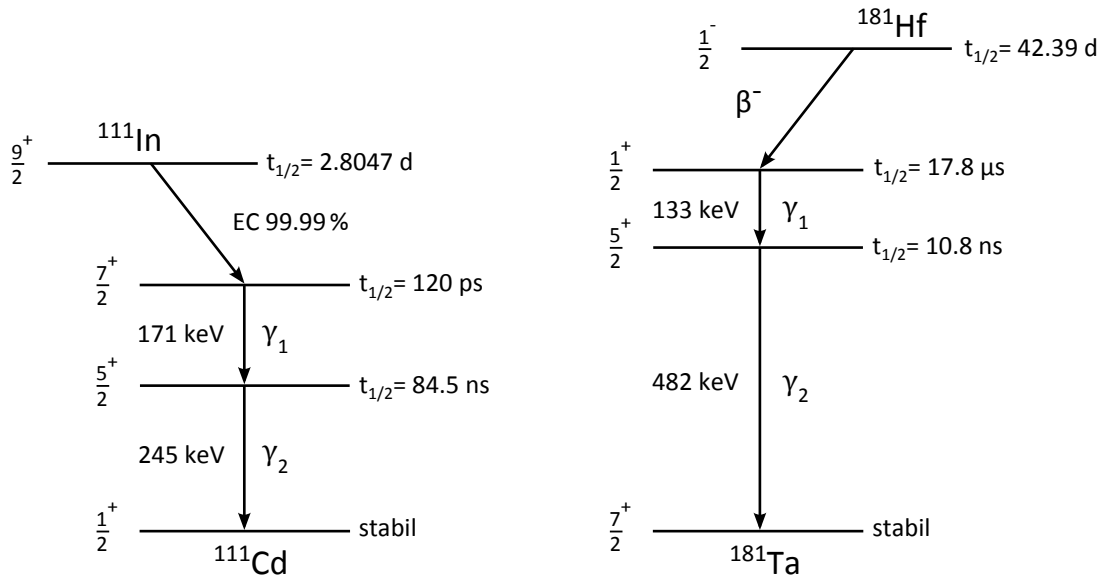
Die eigentliche Einschränkung auf eine kleine Menge an tatsächlich verwendeten Nukliden – gemessen an der Zahl der existierenden Isotope – beruht auf ihrer Verfügbarkeit. Während nur die wenigsten Radionuklide kommerziell vertrieben werden, müssen die übrigen PAC-Isotope in Forschungsreaktoren (z.B. FRM II München, HMI Berlin), durch Zyklotrons oder durch On-Line Massenseparatoren (ISOLDE/CERN Genf) produziert werden. Oftmals ist es dabei notwendig, dass direkt am Ort der Erzeugung die eigentliche Messung durchgeführt wird, da die Mutterisotope eine Halbwertszeit von nur wenigen Minuten oder Stunden besitzen, sodass ein Transport an ein externes Forschungsinstitut nutzlos ist.

### 3.2.1 Die Sonde $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$

Das Radionuklid  $^{111}\text{In}$  ist das meist verwendete PAC-Isotop. Der Grund dafür liegt hauptsächlich an der kommerziellen Verfügbarkeit, des großen Quadrupolmoments sowie der günstigen Lebensdauer. Von großem Vorteil ist, dass es in der Nuklearmedizin eine Anwendung zur Markierung von Blutzellen gibt, die eine zuverlässige und preisgünstige Lieferung dieses Isotops sicherstellt.

Für die industrielle Herstellung werden primär Zyklotrons verwendet, an denen durch Kernreaktionen wie  $^{112}\text{Cd}(p, 2n)^{111}\text{In}$  oder  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$  die Sondenkerne hergestellt werden. Nach der Kernumwandlung wird durch chemische Prozesse die  $^{111}\text{In}$ -Aktivität extrahiert und in Form von flüssigem, trägerfreien  $^{111}\text{InCl}_3$  vertrieben.

Der instabile  $^{111}\text{In}$ -Kern zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.805 Tagen [62, 63] zu 99.9 % über Elektroneneinfang (englisch: *electron capture*, EC) in den angeregten  $I = 7/2^+$  Zustand des  $^{111}\text{Cd}$  [62, 63]. Dieses Niveau bildet den Beginn der nun folgenden Gamma-kaskade. Durch Emission eines ersten Photons mit der Energie von 171 keV wird dieser Zustand ( $T_{1/2} = 120$  ps) in den Zwischenzustand mit Kernspin  $I = 5/2^+$  überführt [62, 63]. Während der Halbwertszeit von 84.5 ns [63] besteht nun die Möglichkeit, dass das elektrische Quadrupolmoment  $Q = +0.765(15)$  b [64] und/oder das magnetische Dipolmoment  $\mu_{5/2^+} = -0.7656(25) \mu_K$  [57] mit den Hyperfeinfeldern am Kernort wechselwirkt und dadurch entsprechend aufgespalten wird. Anschließend fällt der Kern durch Aussendung eines zweiten Gammaquants, welches eine Energie von 245 keV besitzt [62, 63], in den stabilen  $1/2^+$  Grundzustand des  $^{111}\text{Cd}$  (siehe Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2:** Vereinfachte Zerfallsschemata der beiden verwendeten PAC-Isotope  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ . Die Halbwertzeiten der Zustände sowie die Energien der Strahlungsübergänge wurden der *Evaluated Nuclear Structure Data File* (ENSDF) Datenbank entnommen [63].

### 3.2.2 Die Sonde $^{181}\text{Hf}(\beta^-)^{181}\text{Ta}$

Das Mutterisotop  $^{181}\text{Hf}$  kann leicht aus dem natürlich vorkommenden  $^{180}\text{Hf}$  durch eine  $(n, \gamma)$ -Neutroneneinfangsreaktion erzeugt werden. Der Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang ist in dem Fall sehr groß und liegt bei 13 barn [65]. Das so generierte  $^{181}\text{Hf}$  wandelt sich über einen Beta-Zerfall mit einer Halbwertzeit von 42.4 Tagen zu  $^{181}\text{Ta}$  um. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 93 % wird dabei der  $I = 1/2^+$  Zustand bevölkert, der auch das Startniveau für die nachfolgende Kaskade bildet. Das für die PAC interessante Zwischenniveau mit dem Spin von  $I = 5/2^+$  wird nach der Emission eines Gammaquants mit der Energie von 133 keV erreicht (siehe Abbildung 3.2). Anders als beim  $^{111}\text{Cd}$  ist dieses Niveau deutlich kurzlebiger und weist nur eine Halbwertzeit von 10.8 ns auf. Die geringe Lebensdauer wird hingegen durch ein starkes elektrisches Kernquadrupolmoment  $Q_{5/2^+} = +2.35(6)$  b [62] und ein hohes magnetisches Dipolmoment  $\mu_{5/2^+} = +3.29(3) \mu_K$  [62] kompensiert. Die Depopulation dieses Niveaus geschieht durch Aussendung eines zweiten Photons der Energie 482 keV, wodurch der Grundzustand des  $^{181}\text{Ta}$  erreicht wird. Ein ausführliches Zerfallsschema ist in Referenzen [62, 63] zu finden.

Die gemessenen Kopplungskonstanten  $\nu_Q$  beider Sonden lassen sich unter Ausnutzung der Gleichung 3.17 sowie der Kenntnis der Kernquadrupolmomente  $Q$  in die entsprechenden Beträge der EFG-Stärken  $V_{zz}$  transformieren. Für die Umrechnung von  $\nu_Q$  zu  $V_{zz}$  gilt unter Berücksichtigung der Fehler der Quadrupolmomente:

$$\begin{aligned} \underline{^{111}\text{Cd}} : \quad Q(245 \text{ keV}) &= 0.765(15) \text{ b}, & \nu_Q [\text{MHz}] &= 18.50(37) \cdot V_{zz} [10^{21} \text{ V/m}^2] \\ \underline{^{181}\text{Ta}} : \quad Q(482 \text{ keV}) &= 2.35(6) \text{ b}, & \nu_Q [\text{MHz}] &= 56.82(1.45) \cdot V_{zz} [10^{21} \text{ V/m}^2] \end{aligned} \quad (3.25)$$



## 3.3 Beschreibung des Messaufbaus

Die Methode der gestörten Winkelkorrelation mag auf den ersten Blick suggerieren, dass die Richtungsänderung zwischen zwei Photonen gemessen wird, die aus dem selben Kern emittiert werden. Tatsächlich handelt es sich aber um eine Messung, bei der der Zeitunterschied zwischen den Startsignalen (Gammaquanten, die den  $5/2^+$  Zustand bevölkern) und den Stoppsignalen (Gammaquanten, die denselben Zustand entvölkern) bestimmt wird. Durch dieses Start-Stopp-Prinzip wird folglich die Lebensdauer des Zwischenniveaus gemessen, die sich aus dem exponentiellen Abfall ergibt. Kommt es während dieser Zeit zu einer Störung durch Hyperfeinwechselwirkungen, so erfährt die Exponentialfunktion eine Modulation. Um aus dieser Modulation möglichst einfach die gewünschte Störfunktion zu extrahieren, sind vier Detektoren mit einem festen Winkel von  $90^\circ$  zueinander in horizontaler Ebene angeordnet. Da jeder Detektor sowohl Start- als auch Stoppsignale liefert, folgt daraus, dass simultan acht  $90^\circ$ - und vier  $180^\circ$ -Koinzidenzspektren aufgezeichnet werden müssen.

Für die durchgeführten Winkelkorrelationsexperimente wurden zwei verschiedene Versuchsanordnungen verwendet. Messungen an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde fanden an sogenannten *Slow-Fast*-Apparaturen statt, während für das Isotop  $^{181}\text{Ta}$  ein digitales PAC-Spektrometer eingesetzt wurde. Beide Aufbauten werden in den Abschnitten 3.3.2 und 3.3.3 näher beschrieben.

### 3.3.1 Detektoren für den Nachweis von Gammastrahlung

Typischerweise werden in der PAC Photonen mit Energien von wenigen bis einigen hundert Kiloelektronenvolt (keV) benutzt (siehe Abbildung 3.2). In diesem Energiebereich wechselwirkt die elektromagnetische Strahlung primär über den Photoeffekt und den Comptoneffekt mit Materie. Bei dem Photoeffekt transferiert das einfallende Gammaquant seine Gesamtenergie auf ein gebundenes Elektron, welches daraufhin die Atomhülle verlässt. Bei dem Comptoneffekt findet eine elastische Streuung eines Gammas an einem freien Elektron statt, wobei nur ein Teil der Photonenenergie auf das Elektron übertragen wird. Die Elektronen, die bei den beiden Prozessen freigesetzt werden, werden zur Energiebestimmung der Strahlung verwendet. Für diesen Vorgang werden hauptsächlich Szintillations- oder Halbleiterdetektoren eingesetzt.

Ein Szintillationsdetektor besteht im Wesentlichen aus einem (dotierten) anorganischen Einkristall, dessen Atome eine möglichst hohe Kernladungszahl  $Z$  besitzen, damit der Absorptionswirkungsquerschnitt für Gammaquanten besonders groß wird und eine hohe Wahrscheinlichkeit für den Nachweis eines Photons gegeben ist. Durch den Einfall von Gammastrahlung werden Elektronen im Kristall generiert, die im Coulombfeld der Atome abgebremst werden und durch Stöße Atome ionisieren oder Dotieratome elektronisch anregen können. Dabei ist die Anzahl der angeregten Atome direkt proportional zur Energie der jeweiligen Elektronen. Unter Aussendung von Lichtquanten – das Szintillationslicht – erreichen die angeregten Atome wieder ihren Grundzustand. Trifft dieses Licht an der Grenzfläche des Kristalls und der Röhre auf die Photokathode, so werden dort wiederum Elektronen herausgelöst. Durch eine angelegte Spannung werden diese Primärelektronen

in der Röhre zur ersten Dynode hin beschleunigt, bei deren Aufprall sie eine Vielzahl von Sekundärelektronen erzeugen, die wiederum zur nächsten Dynode beschleunigt werden. So entsteht im Inneren des Photoelektronenvervielfachers eine Elektronenlawine. Der Strom an der letzten Dynode ist ein Maß für die Energie des registrierten Gammaquants. Für eine gute Zeitbestimmung, das heißt wann genau das Photon detektiert worden ist, wird der Strom an einer der mittleren Dynoden abgegriffen.

Für den Nachweis von Gammastrahlung werden ebenfalls Halbleiterdetektoren aus Silicium (für niederenergetische Photonen  $< 50$  keV) und Germanium (für mittel- bis hochenergetische Photonen) eingesetzt, deren Einkristalle neben ihrer Reinstform auch mit Lithium dotiert sein können. Das Vorhandensein einer Sperrschicht bietet die Möglichkeit die Detektoren als eine Art Diode zu betreiben. Der Kristall befindet sich üblicherweise zwischen zwei Elektroden, an die nun in Sperrrichtung eine Hochspannung angelegt wird, wodurch gezielt die Größe der Verarmungszone beeinflusst werden kann [57]. Die einfallenden Photonen erzeugen über den Photoeffekt in dieser Schicht freie Ladungsträger. Durch den großen elektrischen Widerstand der Verarmungszone entsteht in diesem Bereich ein starkes elektrisches Feld, welches es ermöglicht, dass die entstandenen Ladungsträger zu der entsprechenden Elektrode des Detektors driften, bevor sie rekombinieren können. Die dort angesammelte Ladung kann anschließend abgegriffen werden und liefert Auskunft über die Energie der nachgewiesenen Gammaquanten. Um die thermische Anregung von Elektronen-Loch-Paaren zu reduzieren und so das Rauschen zu unterdrücken, müssen die Detektoren während des Betriebs notwendigerweise mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Bei den lithiumgedrifteten Halbleiterdetektoren ist eine ständige Kühlung vonnöten, da die sonst einsetzende Diffusion der Lithiumatome die Detektoren zerstört.

Obwohl Halbleiterdetektoren über eine sehr gute Energieauflösung verfügen (0.2 % bei 1 MeV [57]), bieten die Szintillationsdetektoren eine deutlich bessere Zeitauflösung, was sie für die Verwendung in PAC-Experimenten prädestiniert [57]. Zudem können die Kristalle in größeren Abmessungen hergestellt werden, sind preisgünstiger und müssen nicht gekühlt werden. Die beiden Standardmaterialien für diese Anwendung sind zum einen mit Thallium dotiertes Natriumiodid, NaI(Tl), und zum anderen Bariumfluorid-Kristalle ( $\text{BaF}_2$ ). Bei NaI(Tl)-Szintillatoren ist aufgrund des Iodanteils der Absorptionswirkungsquerschnitt für den Photoeffekt sehr hoch. Die Dotierung mit Thallium begünstigt außerdem eine gute Lichtausbeute von 38 Photonen pro keV einfallender  $\gamma$ -Strahlung, wobei die Energieauflösung mit 7 % [66] nur mäßig ist (siehe Tabelle 3.1). Der Grund, warum Bariumfluorid ein gern verwendetes Material ist, liegt in seiner schnellen Komponente des Szintillationslichts von nur (600 – 800) ps. Da die mittlere Wellenlänge dieses Anteils mit rund 200 nm im ultravioletten Bereich liegt, müssen die Photomultiplier mit einem speziellen Glasfenster ausgestattet sein.

Um einen möglichst guten Kompromiss zwischen einer schnellen Abklingzeit, einer hohen Lichtausbeute und einer vertretbaren Energieauflösung zu erzielen, wurde das digitale PAC-Spektrometer anfangs mit LYSO ( $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ )<sup>1</sup> Kristallen ausgestattet. Später konnten durch die Wahl eines neuen Szintillatormaterials, nämlich des Cer dotierten

---

<sup>1</sup> Hersteller Crystal Photonics

Lanthanbromids  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ , sowohl Zeit- als auch Energieauflösung nochmals signifikant verbessert werden. Mit einer Energieauflösung von 3% und besser [67] können selbst eng benachbarte Gammalinien voneinander getrennt dargestellt werden (siehe Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1:** Eigenschaften der bekanntesten anorganischen Szintillatormaterialien. Der mittlere Wert der Wellenlänge des Emissionsspektrums sowie die durchschnittliche Abklingzeit der angeregten Leuchtzentren sind in Spalte zwei und drei aufgelistet. In Spalte vier finden sich die Anzahl der Photonen, die in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Gammaquants entstehen. Die letzte Spalte fasst die prozentuale Energieauflösung für den 662 keV Photopeak des  $^{137}\text{Cs}$ -Isotops zusammen.

Szintillator	Wellenlänge [nm]	Abklingzeit [ns]	Lichtausbeute (Photonen / keV $\gamma$ )	Energieauflösung (662 keV $^{137}\text{Cs}$ )
$\text{NaI}(\text{Tl})^{\text{a}}$	415	250	38	7%
$\text{BaF}_2^{\text{b}}$	220(195)	0.6 – 0.8	1.8	10 – 11%
	310	630	10	
$\text{CsI}(\text{Tl})^{\text{c}}$	550	1000	54	5 – 7%
$\text{LaBr}_3(\text{Ce})^{\text{d}}$	380	16	61 – 63	3%
$\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5(\text{Ce})^{\text{e}}$	430	42	32	8 – 10%

<sup>a</sup> Referenzen [66–68]

<sup>b</sup> Referenzen [69–71]

<sup>c</sup> Referenzen [72, 73]

<sup>d</sup> Referenzen [67, 68]

<sup>e</sup> Referenzen [74, 75]

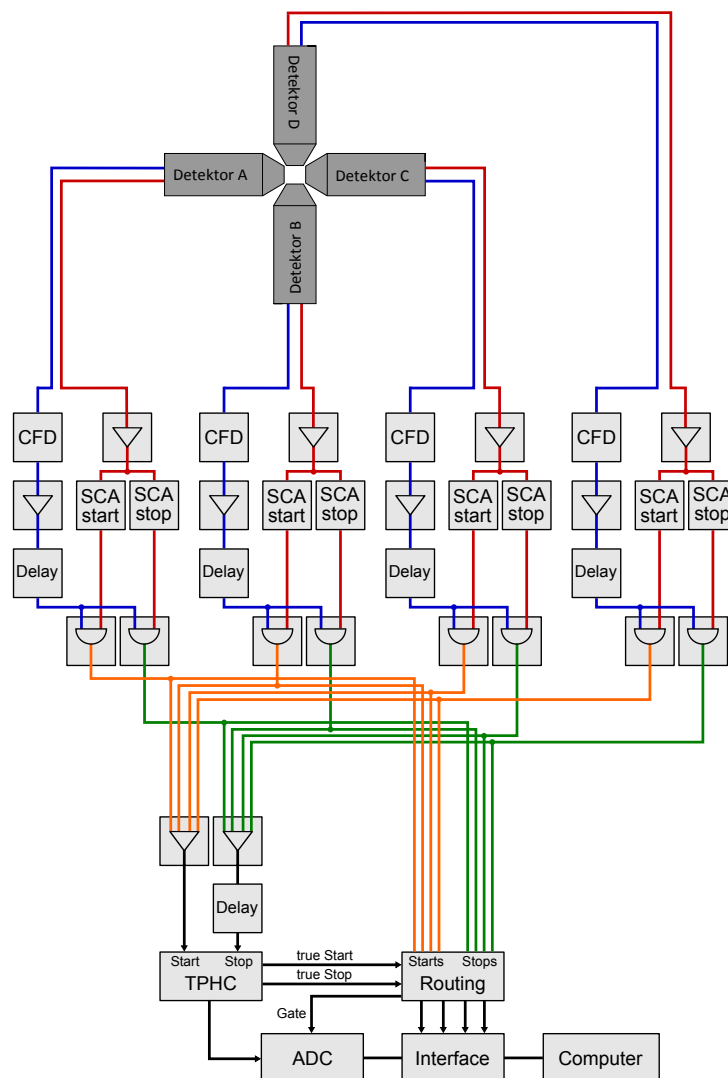
### 3.3.2 Slow-Fast-Apparatur

Bei der *Slow-Fast*-Anordnung werden die Ausgangspulse der vier Detektoren, die jeweils aus einem  $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Szintillationskristall und einer XP2020 Photovervielfacherröhre nebst Hochspannungsversorgung und integriertem Vorverstärker bestehen, in ein schnelles, negatives Zeitsignal und in ein langsames, positives Energiesignal aufgeteilt und anschließend getrennt voneinander verarbeitet. Während das scharfe Zeitsignal dazu dient, das zeitliche Eintreffen des Photons möglichst genau zu bestimmen, wird das Energiesignal zur Start-/Stopp-Identifikation benutzt.

Dazu wird im langsamen Kreis das Dynodensignal zuerst in einem Vorverstärker verarbeitet und in zwei nachfolgenden Einkanaldiskriminatoren (SCA) nach der Energie des Startgammas  $\gamma_1$  (171 keV) und des Stoppgammas  $\gamma_2$  (245 keV) durch Setzen von je zwei Schwellen getrennt. Beide Signale werden anschließend zwei Koinzidenzstufen zugeführt (siehe Abbildung 3.3).

Im schnellen Zweig wird die rasch ansteigende Flanke des Anodensignals in einem Constant-Fraction-Diskriminator (CFD) prozessiert und amplitudenunabhängig eine Zeitmarke zugeordnet. Die so normierten Zeitsignale müssen danach zuerst eine Verzögerungsstrecke zurücklegen, damit sie zeitgleich mit den Energiesignalen in den Koinzidenzeinheiten ankommen. Diese erstellen sogenannte „Überlapp-Koinzidenzen“, was bedeutet, dass die elektronische Einheit nur so lange einen Standardpuls ausgibt, wie an beiden Eingängen

ein Puls anliegt. Das schnelle Zeitsignal bestimmt folglich die Kürze des Ausgangspulses. Das lange Energiesignal ergibt die Markierung, so dass anschließend „Energie-markierte Zeitsignale“ vorliegen. Abhängig von der Energie werden die Start- und Stoppsignale in zwei verschiedenen Mixern (UND-Gattern) zusammengeführt, wobei die Startpulse direkt an den Zeitpulshöhenkonverter (THPC) weitergeleitet werden und die Stoppsignale zuerst noch verzögert werden müssen. Im Zeitpulshöhenwandler startet jedes Signal mit der Energieinformation  $\gamma_1$  das Hochlaufen einer Rampe, die von dem zugehörigen Stoppsignal wieder angehalten wird. Der so erzeugte Spannungsunterschied entspricht dabei der Zeitdifferenz zweier Gammaquanten, die aus dem selben Kern stammen. Dieser Wert wird an einen Analog-Digital-Wandler (ADC) übergeben, der daraus ein digitales Signal formt, welches über eine Schnittstelle an einen Messrechner übertragen wird. Die



**Abbildung 3.3:** Blockschaltbild der Messelektronik der *slow-fast* PAC-Apparatur nach Referenz [76]. Von jedem Detektor werden die schnellen Zeitsignale (blau) und die langsamen Energiesignale (rot) abgegriffen. Die benötigten Verstärkereinheiten sind als Dreiecke dargestellt, die Koinzidenzstufen in Form von Halbkreisen.

Routing-Einheit, die gleichzeitig auch die Start- und Stoppsignale von den Koinzidenzeinheiten empfängt, bestimmt dabei für jedes nachgewiesene  $\gamma_1$ - $\gamma_2$ -Paar die angesprochene Detektorkombination. Diese Information wird dann an die Schnittstelle und den ADC weitergegeben, sodass der entsprechende Eintrag in einem der 1024 Kanäle von einem der insgesamt zwölf Koinzidenzhistogramme erfolgen kann. Für den Fall, dass in der Routing-Einheit keine Kombination gefunden werden konnte, wird das Signal verworfen. Neben den echten Koinzidenzen treten auch zufällige Koinzidenzen auf, in denen die Gammaquanten nicht aus dem selben Kern stammen oder die Zuordnung falsch ermittelt wurde. Dies macht sich in den Lebensdauerkurven als konstanter Untergrund bemerkbar.

### 3.3.3 Digitales PAC-Spektrometer

Anders als bei konventionellen *Slow-Fast*-Apparaturen ist die Verwendung von Nuklearmesselektronik (NIM- und CAMAC-Messtechnik) bei digitalen PAC-Spektrometern sehr überschaubar, da die Signalverarbeitung hauptsächlich über die Software geregelt wird. Während bei den analogen Aufbauten noch zwischen Zeit- und Energiezweigen unterschieden wird und dafür verschiedenste Verstärker, Diskriminatoren und Logikelemente für die Signalverarbeitung zum Einsatz kommen, benötigt die digitale Anlage an „Hardware“ prinzipiell nur eine Hochspannungsversorgung für die Detektoren und eine Hochfrequenzuhr für die anfängliche Synchronisation der Digitizer vor der Datenaufnahme. Die Ausgangssignale der Detektoren lassen sich direkt in die Digitizer-Karten einspeisen und nach der Digitalisierung softwaregesteuert weiterverarbeiten [77]. Wichtige Anforderungen an die Digitizer sind neben der Samplingrate und dem Auflösungsvermögen auch Faktoren wie die Auslesegeschwindigkeit des internen Speichers.

Die hierbei verwendeten Digitizer stammen von der Firma Agilent Acqiris und besitzen eine maximale Sampling-Rate von  $2 \cdot 10^9$  Samples pro Sekunde und eine effektive Auflösung von 6.5 bit [77]. Die Signalamplituden, die der ADC umwandeln kann, liegen im Bereich von 50 mV bis 5.0 V. Der Vorteil dieser Karten basiert auf dem Ringspeicher, der das gleichzeitige Aufzeichnen und Auslesen der Daten erlaubt. Dies hat eine deutliche Reduktion der Totzeit zur Folge. Gestartet werden die internen Uhren der Digitizer durch manuelles Aufrufen eines externen Startsignals, welches von einer 2 GHz Uhr stammt, die einen Puls mit starker Anstiegsflanke an den zweiten Eingang der Karten schickt [77].

Jeder Digitizer ist genau einem Detektor zugeordnet und digitalisiert ausschließlich dessen Pulsformen. In jedem Messrechner vom Typ IBM x3550 M3 ist eine solche Digitizerkarte eingebaut. Die Ausstattung jedes Messrechners besteht aus je zwei Intel Xeon E5620 Vierkern-Prozessoren mit einer Taktfrequenz von jeweils 2.40 GHz, mittlerweile 24 GB Arbeitsspeicher und zwei 500 GB Festplatten. Anfänglich wurden vier Messrechner benutzt [77], die im Laufe der Zeit auf sechs erweitert wurden. Alle Computer sind über ein Gigabit Ethernet-System mit einem Servercomputer verbunden, der die Form der Detektorsignale und die daraus gewonnenen Zeit- und Energieinformationen in einem manuell einstellbaren Koinzidenzintervall abspeichert [77]. Dafür stehen acht 1 TB Festplatten zur Verfügung. Neben der Datenaufnahme ist gleichzeitig auch eine Koinzidenzsuche und die damit verbundene Berechnung der Störfunktion möglich.

Generell stehen dem Nutzer zwei Messmodi zur Verfügung. Zum einen können sämtliche Signale, die die Photomultiplier liefern, aufgezeichnet werden. Bei diesem Vorhaben fallen allerdings erhebliche Datenmengen an, die entsprechend archiviert werden müssen. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit nur die aufeinander folgenden Ereignisse aufzunehmen, die in ein bestimmtes Koinzidenzintervall fallen, dessen Länge manuell einstellbar ist. Am Beispiel des  $^{181}\text{Hf}$ -Isotops besitzt dieses Intervall eine Länge von 200 ns, was etwa der 20-fachen Halbwertszeit des 482 keV-Zwischenniveaus entspricht. Zwei aufeinander folgende Signale mit einem größeren zeitlichen Abstand werden demnach nicht mehr als koinzident angesehen und verworfen. Durch diese Vorab-Selektion wird ein Großteil der unkorrelierten Ereignisse heraus gefiltert, was den Speicherbedarf deutlich reduziert.

Da dieses System nur auf der zeitlichen Abfolge der registrierten Photonen basiert, wird eine vorherige Einstellung der Energiefenster überflüssig. Dies bedeutet, dass es sogar möglich ist, die Messdaten nach mehreren verschiedenen  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskaden auszuwerten, sofern das Zeitintervall ein Vielfaches der jeweiligen Lebensdauern der Zwischenniveaus abdeckt. Der Nutzer muss an dieser Stelle allerdings beachten, dass die Hochspannungen der Detektoren so eingestellt sind, dass die relevanten Gammalinien nur solche Signalamplituden erzeugen, die noch von den Digitizern verarbeitet werden können.

Im Unterschied zu analogen Spektrometern sind bei der digitalen Apparatur kaum Hardwareeinstellungen erforderlich. Dadurch ist dieses Instrument besonders für die PAC-Messungen an sehr kurzlebigen Isotopen geeignet.



**Abbildung 3.4:** Aufbau der digitalen PAC-Apparatur in seiner ursprünglichen Form nach Referenz [77]. Mittlerweile wurde die Anlage von vier LYSO- auf sechs  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektoren umgebaut. Durch den Austausch der vier Messrechner durch sechs flache PCs lässt sich die komplette Elektronik in einem Rack unterbringen. (Copyright ©2010, AIP Publishing LLC)

### 3.3.4 Datenaufnahme und -auswertung

Für die Datenaufnahme an den analogen PAC-Spektrometern steht das Programm **THOPAC** zur Verfügung [78]. Diese Programm ermöglicht neben der Kanaluordnung der Start-Stopp-Ereignisse für die jeweilig angesprochenen Kombinationen auch eine simultane Darstellung der einzelnen Zeitspektren  $N(\theta, t)$ . Bei der Verwendung von vier Detektoren ergeben sich daraus vier Paare, die unter einem Winkel von  $180^\circ$  stehen sowie acht weitere  $90^\circ$  Paare. Während der laufenden Messung besteht die Möglichkeit einen ersten Überblick über den Verlauf der Störfunktion  $R(t)$  und deren Fourier-Transformierte zu erhalten. Die nach den Messungen abgespeicherten Koinzidenzhistogramme werden anschließend mit dem Programm **SpectraPac** [77] weiter verarbeitet.

Jedes Koinzidenzspektrum  $N_{ij}(\theta, t)$  (mit  $i, j = 1..6$ ) setzt sich aus dem exponentiellen Zerfall des Sondenniveaus sowie dessen zeitlicher Modulation durch die Winkelkorrelation  $W(\theta, t)$  (siehe Gleichung 3.26) zusammen. Hinzu kommt ein statistischer Untergrund aus zufälligen Koinzidenzen  $N_{bg}$ . Aufgrund der endlichen Zeitauflösung  $\sigma$  der Apparatur sind die prompte Anstiegsflanke an der Stelle des Zeitnullpunkts  $t = t_0$  sowie der restliche Teil des Spektrums mit einer Gaußverteilung überlagert, sodass der gesamte Verlauf der Lebensdauerkurve mit einer gaußgefalteten Exponentialfunktion gemäß

$$N_{ij}(\theta, t) = W(\theta, t) \cdot \frac{N_0}{2} \exp \left[ \frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \left( \frac{\sigma^2 \ln 2}{2T_{\frac{1}{2}}} - (t - t_0) \right) \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{\sigma \ln 2}{T_{\frac{1}{2}} \sqrt{2}} - \frac{t - t_0}{\sigma \sqrt{2}} \right] \quad (3.26)$$

$$+ \frac{B}{\sigma \sqrt{2}} \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right] + N_{bg}$$

beschrieben werden kann. Dabei steht  $N_0$  für die Anzahl der Koinzidenzen bei  $t_0$  und  $T_{\frac{1}{2}}$  für die Halbwertszeit. Die Normalverteilung mit dem freien Fitparameter  $B$  in der zweiten Zeile der Gleichung 3.26 dient dazu, den prompten Anstieg bei  $t_0$  zu approximieren.

Die Bestimmung der Zeitnullpunkte und der Untergrundereignisse geschieht nach obiger Formel mit dem Programm **SpectraPac** [77]. Nach Substraktion der zufälligen Koinzidenzen werden die Lebensdauerkurven auf die jeweiligen Zeitnullpunkte verschoben und die entsprechenden geometrischen Mittel  $\bar{N}$  für die  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Kombinationen gebildet. Anschließend folgt daraus die Berechnung der Störfunktion  $R(t)$ , hier am Beispiel für vier Detektoren:

$$R(t) = 2 \frac{\bar{N}(180^\circ, t) - \bar{N}(90^\circ, t)}{\bar{N}(180^\circ, t) + 2\bar{N}(90^\circ, t)} \quad (3.27)$$

mit  $\bar{N}(180^\circ, t) = \sqrt[4]{N_{13} N_{24} N_{31} N_{42}}$

und  $\bar{N}(90^\circ, t) = \sqrt[8]{N_{12} N_{14} N_{21} N_{23} N_{32} N_{34} N_{41} N_{43}}$ .

Für die Verwendung von sechs Detektoren erhält man insgesamt 30 Koinzidenzspektren. Bei 24 von ihnen beträgt der relative Detektorwinkel  $90^\circ$ , die übrigen sechs entsprechen Kombinationen von  $180^\circ$  Winkelstellungen.

Das Verhältnis  $R(t)$  hat den Vorteil, dass sich die Nachweiswahrscheinlichkeiten der Detektoren und die Exponentialfunktionen herauskürzen. Durch geschickte Wahl der Detektoranordnung vereinfachen sich die Legendre-Polynome  $P_2(\cos(\theta))$  (siehe Gleichung 3.24) wegen  $\cos(90^\circ) = 0$  und  $\cos(180^\circ) = -1$  stark, sodass in guter Näherung (für  $A_{22} \gg A_{44}$ ) gilt [79]:

$$R(t) = 2 \frac{\bar{N}(180^\circ, t) - \bar{N}(90^\circ, t)}{\bar{N}(180^\circ, t) + 2\bar{N}(90^\circ, t)} = A_{22}^{eff} G_{22}(t). \quad (3.28)$$

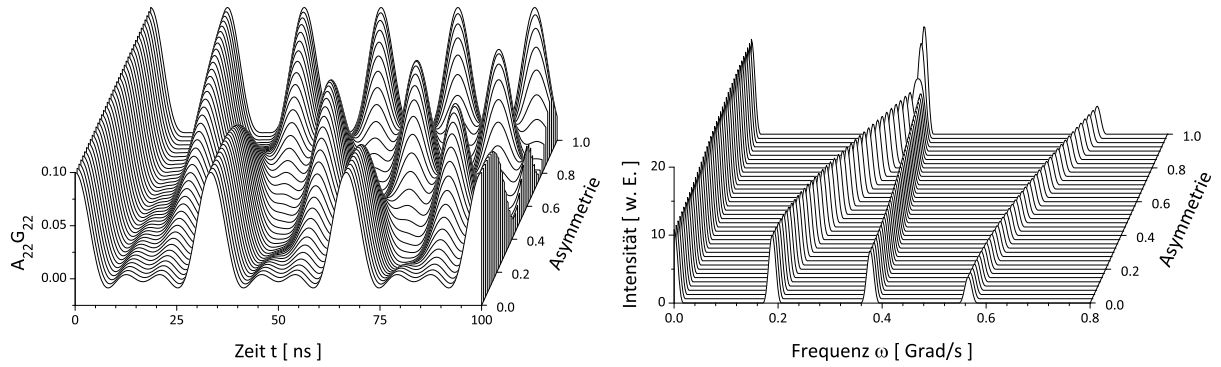
Die effektive Anisotropie  $A_{22}^{eff}$  ist aufgrund des endlichen Raumwinkels der Detektoren (Entfernung zur Quelle, Szintillatorgeometrie) stets kleiner als der theoretische Wert [80].

Die Datenaufnahme am digitalen Spektrometer erfolgt mit dem Programm **PacMan**, die Parametereinstellungen und die Verarbeitung der Ereignisse mit der Software **PacMaster** [77]. Dort lässt sich im Konfigurationsmenu für jeden Detektor manuell die Länge des Koinzidenzintervalls festlegen sowie der Energiebereich einstellen, in dem die für die Messung relevanten Photonen liegen sollen. Für die Energiebestimmung der Gammaquanten wird jedes gemessene Detektorsignal separat über die Zeit integriert. Die an der Anode erzeugte Ladungsmenge kann dadurch bestimmt werden und dient als Maß für die Energie des Photons. Um zu überprüfen, ob die eingestellte Hochspannung Signale mit Amplituden oberhalb von 5.0 Volt erzeugt, die das Eingangslimit der Digitizer übersteigen und somit abgeschnitten werden, wurde ein Vorschaufenster für jeden Detektor implementiert. Die Energiespektren werden im nachfolgenden Untermenu als Histogramme visualisiert, wobei über Schiebeleisten die aktuellen Werte der Hochspannungen modifiziert werden können. Der letzte Reiter des Programms **PacMaster** bietet einen Überblick über die aktuell erfasste Anzahl von Ereignissen pro Detektor und die Prozessierung der Datenmenge.

Während einer aktuellen Messung mit dem digitalen Spektrometer können ebenfalls die Daten simultan ausgewertet werden. Diese Aufgabe übernimmt das Programm **SpectraPac**. Dafür ist zuerst die Berechnung der Energiespektren vonnöten. Angaben zu der Anzahl der Kanäle, zum betrachteten Energieintervall und zur Anzahl der einzulesenden Datenpakete dienen dazu, aus den Aufzeichnungen die Histogramme zu erstellen. Für die anschließende Energiekalibrierung können zwei farblich verschiedene Marker auf die jeweiligen Höchstwerte der Start- und Stopp-Gammalinien gesetzt werden, deren Energiezuordnung auf der rechten Seite des Fensters in den Eingabefeldern geschieht. Aus den vier verschiedenen Energiespektren wird durch diese Eichung ein Gesamtspektrum generiert. Ähnlich wie bei einer analogen Apparatur können nun die Energiefenster gesetzt werden. Danach muss der Benutzer nur noch die Kanalbreite wählen und entscheiden, bis zu welcher Zeitdifferenz die Koinzidenzspektren berechnet werden sollen. Die Bildung der Störfunktion und der Fourier-Transformierten erfolgt anschließend wie oben beschrieben.

Die Auswertung der experimentellen Störfunktionen geschieht mit dem Fitprogramm **winfIt**, welches von F. Heinrich entwickelt wurde [81]. Mit dieser Software ist es möglich elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkungen, jedoch keine kombinierte Wechselwirkung, auszuwählen. In den hier vorliegenden Fällen werden parametrisierte theoretische Störfunktionen für polykristalline Proben, die für rein elektrische Quadrupolwechselwirkungen gelten, an die Daten angepasst (siehe Beispiel in Abbildung 3.5).





**Abbildung 3.5:** Verlauf der Störfunktion  $A_{22}G_{22}$  (links) und der Übergangsfrequenzen (rechts) in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters für rein elektrische Quadrupolwechselwirkung bei fester Kopplungskonstante  $\nu_Q = 200$  MHz für den Spin  $\frac{5}{2}^+$  nach [60].

Ein implementierter nicht-linearer Levenberg-Marquardt-Algorithmus, basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate [82], sorgt für eine bestmögliche Bestimmung der Parameter [81]. Die zur Verfügung stehenden Fitfunktionen besitzen die Form nach [83]:

$$G_{22}(t) = a_{\text{fast}} \exp(-\lambda_{\text{fast}} t) + \exp(-\lambda t) \sum_{i=0}^N a^{(i)} G_{22}^{(i)}(t) + \text{back} \quad (3.29)$$

$$\text{mit } G_{22}^{(i)}(t) = \sum_{n=0}^{N_f} K_{22}^{(i,n)}(t) \quad (3.30)$$

$$\text{und } K_{22}^{(i,n)}(t) = s_{2n}(\eta^{(i)}) \cos(g_n(\eta^{(i)}) \omega^{(i)} t) \exp \left[ - (g_n(\eta^{(i)}) \omega^{(i)} \tau)^2 / 16 \ln(2) \right] \quad (3.31)$$

$$\times \exp \left[ - \frac{(g_n(\eta^{(i)}) \omega^{(i)} \delta^{(i)} t)^b}{b} \right].$$

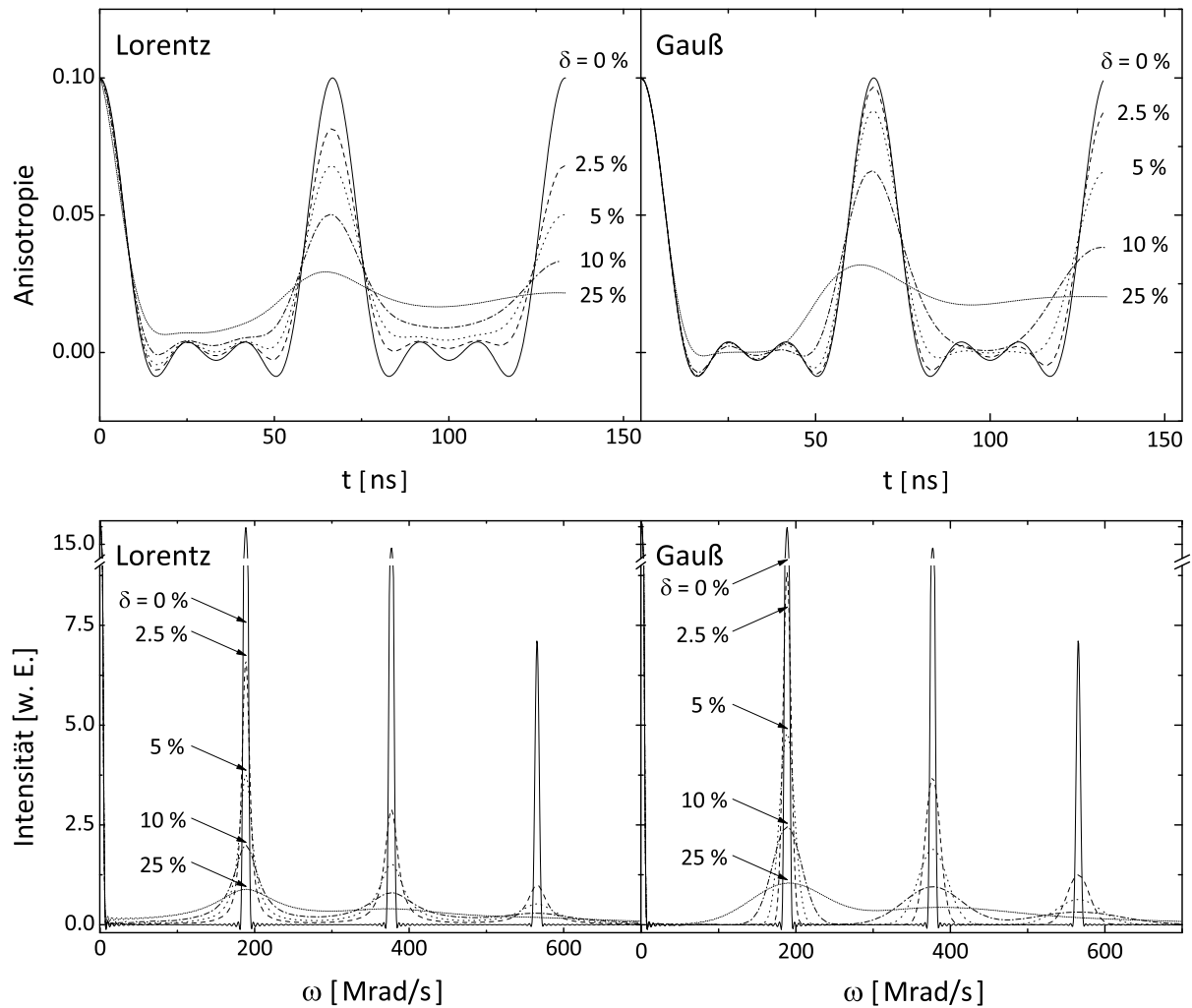
Erklärungen der Parameter (siehe Referenz [83]):

$a_{\text{fast}}$	Amplitude der schnellen Relaxation (für dynamische Wechselwirkung)
$\lambda_{\text{fast}}$	Schwächungskonstante für schnelle Relaxation (für dynamische WW)
$\lambda$	Schwächungskonstante für langsame Relaxation (für dynamische WW)
back	Verschiebung der Grundlinie der Störfunktion entlang der $y$ -Achse
$N$	Anzahl der verwendeten theoretischen Störfunktionen
$N_f$	Zahl der Wechselwirkungsfrequenzen für den jeweiligen Zwischenzustand
$a^{(i)}$	Anteil für die Besetzung des $i$ -ten Sondenplatzes
$\eta^{(i)}$	Asymmetrieparameter des $i$ -ten Sondenplatzes
$\delta^{(i)}$	Maß für die Linienverbreiterung der $i$ -ten Kernquadrupolwechselwirkung
$\omega^{(i)}$	Kernquadrupolfrequenz $\omega_Q$ der Wechselwirkung des $i$ -ten Sondenplatzes
$b$	Dämpfungskonstante (Lorentz-Verteilung $b = 1$ , Gauß-Verteilung $b = 2$ )
$\tau$	Zeitauflösung des PAC-Spektrometers

Es ist möglich, dass der Zeitparameter  $t$  innerhalb der theoretischen Störfunktion um die Differenz  $t_0$  gegenüber der Zeit  $t'$  des experimentellen Spektrums verschoben ist. Diese Verschiebung entspricht einer Korrektur des Zeitnullpunktes des PAC-Spektrums gemäß

$$t = t' - t_0 \quad . \quad (3.32)$$

Leichte Veränderungen der lokalen Sondenumgebungen führen bereits zu einer Verteilung der elektrischen Feldgradienten, sodass die Signalamplitude mit zunehmender Zeit abnimmt und an Schärfe verliert. Die theoretische Beschreibung dieser Dämpfung  $\delta$  geschieht durch Annahme einer Lorentz- oder Gauß-Verteilung der Quadrupolkopplungskon-



**Abbildung 3.6:** Simulierte Störfunktionen (oben) und deren Fourier-Transformierte (unten) mit fester Grundfrequenz ( $\nu_Q = 100$  MHz, polykristalliner Fall) für unterschiedlichen Verteilungsfunktionen (links: Lorentz, rechts: Gauß) mit verschiedenen Verteilungsbreiten  $\delta = \delta_Q/\nu_Q$  von 0 % bis 25 %. Bei gleicher prozentualer Dämpfung fällt die Abschwächung der Anisotropie unter Annahme einer Lorentz-Verteilung deutlich stärker aus. Dies lässt sich besonders gut an den Signalamplituden nach Ende der ersten Schwingungsperiode (bei  $t = 66$  ns) und an den unterschiedlichen Intensitäten des ersten Fourierpeaks erkennen.

stanten, deren Wahl durch den Parameter  $b$  (siehe Gleichung 3.29) festgelegt wird. Bei der Lorentz-Verteilung besitzt die Einhüllende der Störfunktion einen exponentiell abnehmenden Verlauf, wobei bei der Gauß-Verteilung die Einhüllende gaußförmig geschwächt wird (siehe Abbildung 3.6). Für statische Wechselwirkungen hat sich zur Beschreibung der Frequenzverbreiterung die Anwendung eines lorentzförmigen Linienprofils etabliert, auch wenn es dafür keine physikalisch motivierte Begründung gibt [84–87]. In der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls diese Verteilungsfunktion verwendet, da mit diesem Dämpfungstyp eine bessere Anpassung der theoretischen Störfunktionen an die Messdaten gelingt als für die Annahme einer Gauß-Verteilung.

Mit dem Programm `winfite` können nicht nur die üblichen Korrelationspektren für Zwischenzustände mit dem Kernspin  $I = \frac{5}{2}^+$  ausgewertet werden, sondern auch viele andere Spinzustände. Abhängig von der Größe des Kernspins ändert sich die Anzahl der Wechselwirkungsfrequenzen deutlich (z.B. existieren 36 quadrupolare Wechselwirkungsfrequenzen für den Spin  $I = 4$ ) und dadurch auch die vom Asymmetrieparameter  $\eta$  abhängigen Übergangsamplituden  $s_{2n}(\eta^{(i)})$  und die Frequenzfaktoren  $g_n(\eta^{(i)})$ . Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, kann durch Auswahl der entsprechenden Frequenztafel für den jeweiligen Spin die entsprechende Anzahl an Übergangsfrequenzen in das Programm geladen werden. Jede Frequenztafel enthält dabei auch die Abhängigkeiten der  $s_{2n}$ - und  $g_n$ -Werte von  $\eta$  [83]. Weitere Informationen zu den verschiedenen theoretischen Störfunktionen sind in Referenz [60] zu finden.

Neben der Anpassung der Störfunktion bietet das Programm zudem die Option, von den experimentellen und theoretischen Kurven jeweils die Fourier-Transformierte zu berechnen. Als Fensterfunktion wird in der vorliegenden Arbeit das Kaiser-Bessel-Fenster mit dem Gewichtungsfaktor  $\beta = 6$  gewählt, wobei nur der Realteil (Cosinusterm) der komplexen Fourier-Transformierten für die Darstellung verwendet wird.

## 3.4 Röntgenstrukturanalyse

Zur zerstörungsfreien Untersuchung periodisch angeordneter Strukturen von Festkörpern auf atomarer Ebene hat sich die Nutzung von verschiedenen Röntgenstrahltechniken etabliert. Da die Wellenlänge der verwendete Röntgenstrahlung verglichen mit den Abständen der Gitterebenen die gleiche Größenordnung von wenigen Angström besitzt, kommt es zu Beugungseffekten. Mit der Methode der Röntgendiffraktometrie (XRD) können detaillierte Kenntnisse über den kristallographischen Strukturzustand gewonnen werden. XRD ist bereits seit vielen Jahren ein Standardverfahren in der Physik und wird sowohl zur qualitativen Phasenanalyse als auch zur Bestimmung von Korngrößen sowie -orientierungen und inneren Spannungen verwendet.

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der konstruktiven Interferenz und Reflexion der Strahlung an  $[hkl]$ -Netzebenen, die den Abstand  $d$  voneinander besitzen. Die Grundlage bildet das Bragg'sche Gesetz, welches den Zusammenhang von konstruktiver Interferenz in Abhängigkeit von den Ebenenabständen und den Beugungswinkeln beschreibt:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) . \quad (3.33)$$

$\lambda$  bezeichnet dabei die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,  $d$  den Gitterabstand der Netzebenen,  $\theta$  den Beugungswinkel und die ganze Zahl  $n$  die Beugungsordnung des Reflexes.

Durch die Kenntnis der Beugungswinkel lassen sich die Netzebenenabstände berechnen, wodurch dem Material die jeweilige Kristallsymmetrie mit den entsprechenden Gitterparametern zugeordnet werden kann. Die Breite der gemessenen Reflexe ist ein Indikator für die Kristallinität der Probe, Verschiebungen der Beugungswinkel deuten auf Änderungen der Gitterkonstanten hin. Neben der Bestimmung dieser grundlegenden Eigenschaften sind noch viele weitere strukturelle Charakteristika mittels der Diffraktometrie zugänglich, deren theoretische Beschreibung und experimentelle Realisierung ausführlich in der Fachliteratur beleuchtet werden [88–90].

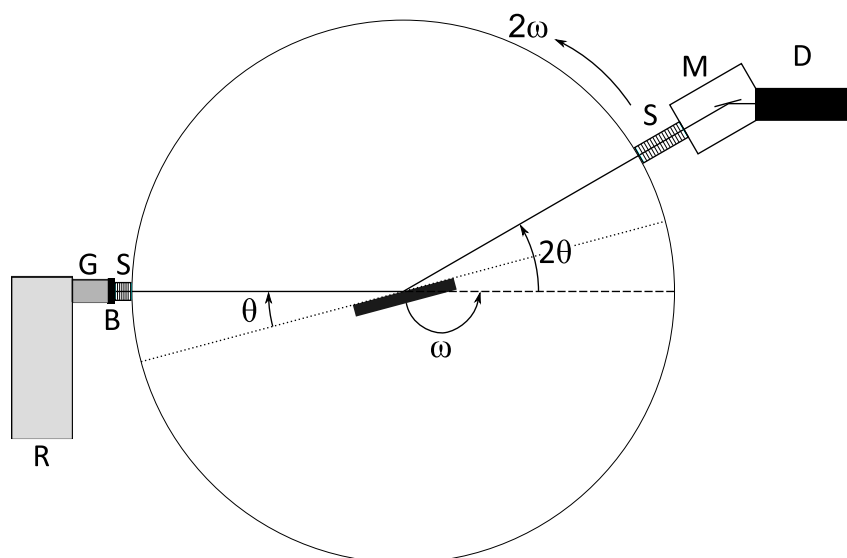
### 3.4.1 Aufbau und Messgeometrie

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Röntgendiffraktometer handelt es sich um ein Gerät der Serie *D8 Advance* der Firma *Bruker AXS*, welches mit einem  $\omega - 2\theta$  Goniometer ausgerüstet ist. Primärseitig ist eine Siemens Kupferlangfeinfokusröhre fest eingebaut, die über einen Hochspannungsgenerator mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Filamentstrom von 40 mA versorgt wird. Die durch ein strichförmiges Berylliumfenster austretende Strahlung wird anschließend mit Hilfe eines Göbelspiegels auf die Cu-K $_{\alpha}$ -Linie monochromatisiert, wobei gleichzeitig die anfangs divergenten Strahlen nun einen parallelen Verlauf nehmen. Die Breite des Röntgenstrahls lässt sich hinter dem Göbelspiegel durch Einführen einer Blende entsprechend einstellen. Mögliche Streueffekte an der Grenzkannte der Blende können durch einen nachfolgenden Soller, der aus feinen parallel angeordneten Kupferlamellen besteht, minimiert werden.

Die Probe wird zu Justagezwecken auf einen speziell präparierten Plexiglashalter montiert, der bis auf einen 10 mm dicken Stempel im Zentrum ausgehöhlt ist. Dies dient dazu die Störeffekte durch Eigenreflexion des Halters zu minimieren. Der Objektträger wird über einen Federmechanismus auf einen  $x$ - $y$ - $z$ -Tisch befestigt, der über eine Eulerwiege parallel und senkrecht zur Ebene gedreht werden kann.

Auf der Sekundärseite befindet sich zuerst ein 150 mm langer Sollerkollimator, der die nicht parallel reflektierte Strahlung herausfiltert. Röntgenfluoreszenz, die von der Probe ausgehen kann, wird durch einen nachfolgenden LiF-Monochromator unterdrückt. Abschließend werden die perfekt gebeugten Photonen durch einen Detektor, bestehend aus einem Cer-dotierten Yttrium-Aluminium-Perovskit-(YAP)-Szintillator zusammen mit einem Photomultiplier, nachgewiesen. Die Steuerung des Goniometers und aller anderen Komponenten sowie die Aufnahme der Diffraktogramme geschieht über die von Bruker bereitgestellte Software **XRD-Commander**.

Da aufgrund des Herstellungsverfahrens die vorhandenen MAX-Phasen in polykristalliner Form vorliegen, bietet sich als Messgeometrie die so genannte  $\theta$ - $2\theta$ -Anordnung an. Dabei ist der Winkel des einfallenden Strahls zur Probe identisch mit dem Winkel zwischen Probe und Detektor (siehe Abbildung 3.7). Da der Streuvektor parallel zur Oberflächennormalen der Probe ausgerichtet ist, können mit dieser Methode nur die Abstände der  $[hkl]$ -Netzebenen entlang dieses Vektors vermessen werden [90]. Dies bedeutet wiederum, dass nur die Netzebenen, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, für spezielle Winkel  $\theta$  die Bragg'sche Bedingung erfüllen.



**Abbildung 3.7:** Strahlengang bei der  $\theta$ - $2\theta$ -Messgeometrie. Aufbau der Primärseite (links): Röntgenröhre (R), Göbelspiegel (G), Blendenschicht (B), Soller (S). Mitte: Probe. Aufbau der Sekundärseite (rechts): langer Soller (S), LiF-Monochromatorblock (M), Detektor (D). Die Probe dreht sich mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , der Detektor auf dem Meßkreis mit  $2\omega$ .

## 3.5 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die experimentelle Bestimmung von Festkörpereigenschaften ist der erste Schritt zum tiefgreifenden Verständnis dieser Eigenschaften. Dabei ist das Ziel möglichst genau die beobachteten physikalischen Prozesse mit den schon entwickelten theoretischen Modellen zu beschreiben. In der Vergangenheit wurde zur Berechnung der experimentell ermittelten elektrischen Feldgradienten oftmals das sogenannte Punktladungsmodell verwendet, welches annimmt, dass die Ladungen der beteiligten Atome am Kernort punktförmig lokalisiert sind. Diese Näherung trifft jedoch nur auf kugelsymmetrische Ladungsverteilungen zu und liefert hauptsächlich brauchbare Resultate für ionisch gebundene Materialsysteme, in denen die Atome abgeschlossene Elektronenhüllen besitzen. Für beispielsweise metallische oder kovalente Bindungen und ihre Mischformen ist das Punktladungsmodell nur sehr selten geeignet.

Besser ist es daher andere theoretische Ansätze zu verwenden. Erfolgreiche Verfahren sind die sogenannte *ab-initio*-Berechnungen der Elektronenstruktur auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche von Hohenberg, Kohn und Sham Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelt wurde [91, 92]. Die Idee ist dabei, die Ladungsdichte der Elektronen  $\rho(\vec{r})$  als Basisvariable zu wählen, um die Grundzustandsenergie eines Systems zu bestimmen, woraus alle weiteren Materialeigenschaften extrahiert werden können. Diese Wahl der Ladungsdichte als primäre Variable hat signifikanten Einfluss auf die Schnelligkeit und Effizienz der Rechnungen, da das Vielteilchenproblem von wechselwirkenden Elektronen und Kernen nun auf ein System von Ein-Elektronen-Gleichungen abgebildet werden kann, welches sich entsprechend einfacher lösen lässt [93]. Die Hintergründe und mathematischen Grundlagen zur Dichtefunktionaltheorie sind Bestandteil des folgenden Abschnitts, der aufgrund der Komplexität und des Umfangs des Gebietes nur einen groben Abriss darstellt. Für eine detaillierte Übersicht sei der Leser auf die entsprechende Spezialliteratur verwiesen [93–95].

### 3.5.1 Mathematische und physikalische Aspekte

Die theoretische Beschreibung von Materialeigenschaften mündet geradewegs in die Schwierigkeit, Vielteilchen-Probleme zu lösen. Alle beteiligten Atome müssen dabei aufgeteilt werden in ihre Atomkerne (mit Kernmasse  $M_{I,J}$ , Raumkoordinaten  $\vec{R}_{I,J}$  und Kernladungszahl  $Z_{I,J}$ ) sowie ihre dazugehörigen Elektronen (mit Elektronenmasse  $m$ , Raumkoordinaten  $\vec{r}_{i,j}$  und Ladung  $e$ ). Die Schwierigkeit ist, dass die einzelnen Kerne und Elektronen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können, sondern sowohl untereinander als auch mit benachbarten Teilchen über Coulombwechselwirkung interagieren. So wird jede Bewegung eines einzelnen Teilchens durch die Verteilung der anderen Kerne und Elektronen beeinflusst. Für ein nicht-relativistisches, stationäres System lässt sich der Hamiltonian  $\mathcal{H}$  wie folgt schreiben [96]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Bei  $N$  Teilchen ist die Wellenfunktion des Systems abhängig von  $3N$  Parametern. Die Eigenvektoren und Eigenwerte für diesen Hamiltonian können nicht mehr analytisch bestimmt werden, sondern es bedarf dazu spezieller Näherungsverfahren. In der Born-Oppenheimer-Näherung werden ausschließlich die Elektronen quantenmechanisch behandelt, sodass das Vielteilchenproblem als ein sich bewegendes, wechselwirkendes Elektronengas in einem externen Potential angesehen werden kann. Der entsprechende Hamiltonian (in Einheiten der Hartree-Energie<sup>1</sup>) kann demnach geschrieben werden als [93]:

<sup>1</sup> Ein Hartree entspricht einer Energie von 27.21 Elektronenvolt (eV)

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{E_{\text{kin}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{\text{ee}}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{V_{\text{en}}} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{\text{ext}} . \quad (3.35)$$

$\hat{T}$  ist dabei der Operator für die kinetische Energie der Elektronen ist,  $\hat{W}$  der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsoperator und  $\hat{V}_{\text{ext}}$  der Operator für ein externes Feld (beispielsweise für die Elektronen-Nukleonen-Wechselwirkung). Die totale Energie dieses Systems entspricht dann dem Erwartungswert des Hamiltonians  $\mathcal{H}$

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = T + W + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (3.36)$$

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, dass die komplette elektronische Struktur eines Systems für wechselwirkende Elektronen in einem externen Feld vollständig durch die Elektronendichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  bestimmt ist, wenn sich das System im Grundzustand befindet [91, 97]. Dies bedeutet, dass sich das quantenmechanische Vielteilchenproblem von  $N$  wechselwirkenden Elektronen, die sonst durch  $3N$  Variablen beschrieben werden müssten, auf ein Ein-Elektronensystem reduzieren lässt. Da die Ladungsdichte  $\rho$  jedoch nur von drei Parametern abhängig ist, bleiben im Endeffekt nur drei Variablen übrig, durch die das gesamte System beschrieben werden kann. Laut Hohenberg und Kohn ist die Grundzustandsenergie ein Funktional der Ladungsdichte

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (3.37)$$

wobei  $F_{HK}[\rho]$  das sogenannte Hohenberg-Kohn-Dichtefunktional darstellt, welches universal für jedes beliebige Vielelektronensystem ist [91]. Zwar ist die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Ladungsdichte, aber dieses Funktional ist leider nicht bekannt. Bekannt jedoch ist, dass  $E[\rho]$  ein Minimum für die *wahre* Ladungsdichte  $\rho_0$  annimmt [97]. Für jede andere Dichte  $\rho$  ist die Energie höher. In mathematischer Hinsicht bedeutet dies, dass es mit Hilfe eines Variationsprinzips möglich sein sollte, die Ladungsdichte zu berechnen. Dafür ist es ausreichend, statt der  $N$  Wellenfunktionen von miteinander wechselwirkenden Elektronen nur  $N$  voneinander unabhängige Ein-Elektronen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\vec{r})$  anzusetzen, um den Grundzustand zu beschreiben. Diese sind die  $N$  Lösungen der Schrödinger-Gleichung in einem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$

$$\mathcal{H} \psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) , \quad (3.38)$$

mit der Ladungsdichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) . \quad (3.39)$$

Der Vorteil dieser Methode ist, dass  $N$  unabhängige Einteilchen-Funktionen verwendet werden, die für sich gesehen schneller und einfacher zu lösen sind. Diese Funktionen in Gleichung 3.38 werden auch Kohn-Sham-Gleichungen genannt. Die Wechselwirkungen mit anderen Elektronen, die an sich eine unabhängige Betrachtung verbieten würden,

werden durch die Einführung des effektiven Potentials  $V_{eff}$  berücksichtigt. Dieses effektive Potential ist wiederum von der Ladungsdichte abhängig und setzt sich zusammen aus dem Kernpotential  $V_{en}$ , dem klassischen Coulombintegral  $V_{ee}$  der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung und eines Austausch-Korrelationspotentials  $V_{xc}$ . Als Gesamtenergie  $E_{total}$  ergibt sich daraus die Beziehung

$$E_{total}[\rho] = \underbrace{T_0[\rho]}_{E_{kin}} + \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}}_{E_{en}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'}_{E_{ee}} + E_{xc}[\rho], \quad (3.40)$$

wobei  $T_0[\rho]$  die Energie des nicht-wechselwirkenden Elektronengases ist. Folglich hat nun die Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (siehe Gl. 3.38) die Form [98]

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \epsilon_i \right) \varphi_i(\vec{r}) = 0, \quad (3.41)$$

die in selbstkonsistenten Rechnungen iterativ gelöst werden können, da sämtliche Potentiale von  $\rho(\vec{r})$  abhängen.

Der Umstand, dass die Abhängigkeit des Austausch- und Korrelationsterms von der Ladungsdichte nur für sehr wenige Systeme exakt bekannt ist, führt dazu, dass für diesen Term eine Näherung vorgenommen werden muss. Eine weit verbreitete Näherung ist dabei die *Lokale-Dichte-Approximation* (LDA), in der die Energie  $E_{xc}$  durch das LDA-Funktional

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.42)$$

ersetzt wird [93, 96]. Die Austausch- und Korrelationsenergie  $\epsilon_{xc}$  wird bei diesem Ansatz als Funktion der Elektronendichte des homogenen Elektronengases am Ort  $\vec{r}$  angenommen. Das Volumen wird in infinitesimal kleine, identische Untervolumina mit konstanter Dichte unterteilt, die jedes für sich zur Austausch- und Korrelationsenergie beitragen. Dieses Verfahren liefert per Definition besonders in Materialien mit geringer Dichtevariation (z.B. in Metallen) sehr gute Ergebnisse, scheint aber interessanterweise auch präzise für viele andere Systeme mit inhomogenen Ladungsverteilungen zu sein [96].

Obwohl die *Lokale-Dichte-Approximation* besser als erwartet funktioniert, produziert sie mitunter Fehler [93]. So versagt sie beispielsweise bei der Beschreibung von korrelierten Elektronensystemen [99]. Als Erweiterung wurde die *Generalisierte-Gradienten-Approximation* (GGA) entwickelt, bei der nicht nur die lokalen Dichten in den infinitesimalen Volumina betrachtet werden, sondern auch der Einfluss der Dichten von benachbarten Volumina, die als „Gradientendichte“ [96] mit in die Bestimmung von  $E_{xc}$  einfließen:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho, |\nabla\rho|) d\vec{r}. \quad (3.43)$$

Für die Funktion  $f(\rho, |\nabla\rho|)$  existieren mehrere verschiedene Modelle, die meist den Namen der Entwicklern tragen (z.B. PBE-GGA von Perdew, Burke und Ernzerhof von 1996 [100]). In vielen Fällen sind die Funktionale der Gradientennäherung gegenüber die der LDA-Methode besser geeignet, da sie zusätzlich Terme wie  $|\nabla\rho|$ ,  $\nabla^2\rho$  und  $\nabla\rho \cdot \nabla|\nabla\rho|$  bein-



halten. Aus diesem Grund sind sie mittlerweile die am meisten verwendeten Funktionale für die Approximation der Austausch- und Korrelationsenergie in Dichtefunktionalrechnungen, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Neben den beiden Standard-Näherungen LDA und GGA existieren für die Beschreibung von Systemen mit korrelierten Elektronen (Übergangsmetalloxide, Lanthanide, Actinide) sogenannte *Orbital-Dependent Functionals*, wie beispielsweise die LDA+U Methode [101, 102]. Dort werden die elektronischen Zustände in die lokalisierten *d*- und (oder) *f*-Elektronen und in die delokalisierten *s*- und *p*-Elektronen aufgeteilt [101]. Für Fragestellungen in der Quantenchemie hat sich die Verwendung diverser Hybrid-Funktionale (zum Beispiel B3LYP [103]) etabliert, mit denen sich beispielsweise Bindungsenergien hinreichend genau beschreiben lassen [104, 105].

### 3.5.2 DFT-Rechnungen mit LAPW und APW+lo

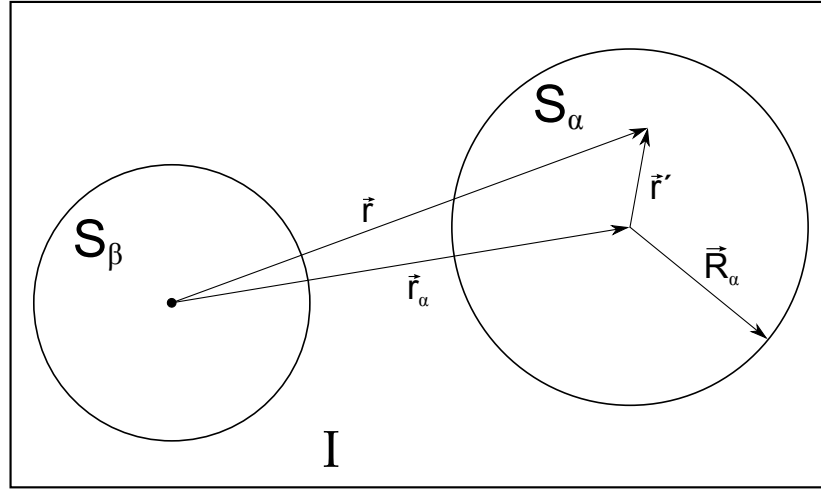
Die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie sind mit dem Bandstrukturprogramm WIEN2k, Version 11.1, entstanden. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden mit Hilfe der *Full-potential linearized-augmented-plane-wave* (FP-LAPW) Methode numerisch gelöst [98, 106]. Ausgangspunkt für diesen Lösungsansatz ist die LAPW-Methode [107, 108], bei der ein Basissatz von Wellenfunktionen verwendet wird, der besonders auf das jeweilige Problem zugeschnitten ist. Dabei wird die Einheitszelle in zwei Bereiche eingeteilt (siehe Abbildung 3.8), wobei die eine Region die nicht-überlappenden atomaren Kugeln (englisch: *Muffin-Tin spheres*)  $S_\alpha$  umfasst und die zweite Region als Zwischenbereich  $I$  fungiert [106, 109], in der die Elektronen als frei gelten und durch ebene Wellen beschrieben werden. Innerhalb einer atomaren Kugel  $\alpha$  mit Radius  $R_\alpha$  wird eine Kombination aus einer radialen Funktion und einer Kugelflächenfunktion  $Y_{ml}$  angenommen. Für beide Bereiche gelten folgende Beziehungen:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_{ml}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.44)$$

$\vec{k}$  stellt dabei einen Wellenvektor in der irreduziblen Brillouinzone dar,  $\vec{K}$  ist ein reziproker Gittervektor,  $\vec{r}_\alpha$  ist der Abstand der Atomkerne innerhalb der Einheitszelle, die das Volumen  $V$  besitzt.  $u_l^\alpha$  ist die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung bei einer festen, optimalen Energie  $E_{1,l}^\alpha$  und  $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$  die Ableitung der Energie bei dieser optimalen Energie  $E_{1,l}^\alpha$  [96, 109, 110]. Der Grundgedanke des LAPW-Verfahrens ist der, dass die Wellenfunktion für die *richtige* Energie  $\mathcal{E}$  durch eine lineare Näherung

$$u_l(r', \mathcal{E}) = u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + (\mathcal{E} - E_{1,l}^\alpha) \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \quad (3.45)$$

gefunden werden kann [99]. Somit stellt diese Methode durch den zusätzlichen Beitrag von  $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$  eine energieunabhängige Erweiterung der ursprünglich entwickelten APW-Technik von Slater [111, 112] dar.



**Abbildung 3.8:** Darstellung zur Aufteilung der Einheitszelle, bestehend aus zwei unterschiedlichen Atomen  $\alpha$  und  $\beta$ , in *Muffin-Tin*-Kugeln ( $S_\alpha$ ,  $S_\beta$ ) und in eine Zwischenregion (I) nach Referenz [96]. Der schwarze Punkt beschreibt den Koordinatenursprung des Achsensystems, der mit der Position eines Atomkerns zusammenfallen kann, aber nicht muss.

Die Koeffizienten  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  und  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  müssen so bestimmt werden, dass die Basisfunktion innerhalb der Kugel für alle  $lm$ -Werte jeder ebenen Welle (charakterisiert durch  $\vec{k} + \vec{K}$ ) in Wert und Ableitung an der Grenzfläche der Kugel entspricht [96, 106]. Die Konvergenz des Basissatzes der Wellenfunktion kann durch einen Abschneideparameter ermittelt werden, der als das Produkt von  $K_{max}$ , der Betrag des größten  $K$ -Vektors, und  $R_\alpha^{min}$ , der kleinste Radius der atomaren Kugel  $\alpha$  in der Einheitszelle, definiert ist [109].

Mit dem LAPW-Verfahren können nur die Valenzzustände, also die Zustände, die außerhalb der atomaren Kugeln liegen und die für die chemischen Bindungen verantwortlich sind, und die stark gebundenen Kernzustände, die sich innerhalb der *Muffin-Tin*-Bereiche befinden (z.B.  $1s$ -Elektronen), beschrieben werden. Nun kann es sein, dass Zustände mit der gleichen Drehimpulsquantenzahl  $l$ , aber verschiedenen Hauptquantenzahlen  $n$  (beispielsweise durch die Bildung von Hybridorbitalen) beide zu den Valenzzuständen gezählt werden. Diese Zustände liegen aber teilweise unterhalb der Fermi-Energie, die als Grenze der atomaren Kugel anzusehen ist, und teilweise darüber. Diese Mischzustände werden entsprechend *semicore*-Zustände genannt. Um diese Zustände ebenfalls beschreiben zu können, wurde der Basissatz der Wellenfunktionen durch *lokale Orbitale* (LO) ergänzt [113], die gleichzeitig die Linearisierung verbessern. Diese zusätzlichen Wellenfunktionen sind definiert für bestimmte  $l$  und  $m$  Quantenzahlen [96]:

$$\varphi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left( A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha . \end{cases} \quad (3.46)$$

Sie besitzen innerhalb der atomaren Kugel  $\alpha$  die gleichen beiden radialen Funktionen  $u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$  und  $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$  des LAPW-Basissatzes mit der Linearisierungsenergie  $E_{1,l}^\alpha$ . Der Wert für diese Energie soll dabei den höher liegenden Valenzzustand beschreiben. Der zweite, niedrige Zustand mit der Eigenschaft, bei der Energie  $E_{2,l}^\alpha$  scharf lokalisiert zu sein, wird mit einer dritten Radialfunktion  $u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)$  approximiert [96]. Da die lokalen Orbitale keine Beiträge zu den ebenen Wellen der Zwischenregion liefern, existieren folglich keine  $\vec{k}$ - und  $\vec{K}$ -Abhängigkeiten. Die Koeffizienten  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  und  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  lassen sich dadurch bestimmen, da die LO's normiert werden können und sowohl den Wert null als auch die Steigung null an der Grenzfläche der *Muffin-Tin*-Kugel besitzen.

Durch die Einführung der lokalen Orbitale in dem LAPW-Modell ist die Größe des Basissatzes der Wellenfunktionen angewachsen, was direkte Auswirkungen auf die benötigte Rechenzeit hat. Auf der Suche nach einer effizienteren Möglichkeit das APW-System von Slater zu linearisieren, haben Sjöstedt *et al.* herausgefunden, dass durch Einführung einer neuen Art von lokalen Orbitalen („lo“) die kleinere APW-Standardbasis (siehe Gleichung 3.44 ohne den Anteil  $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$ ) beibehalten werden kann [114], die sogar noch energieunabhängig ist. Diese wird als APW+lo bezeichnet. Die neuen Orbitale sind von der Form

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left( A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.47)$$

und sehen fast so aus wie die der alten der LAPW-Basis mit dem Unterschied, dass die Koeffizienten  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  und  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  nun nicht mehr von den Vektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{K}$  abhängig sind [109] und am Rand der atomaren Kugeln nicht mehr die Steigung null besitzen müssen. Daher sind APW und die lokalen Orbitale beide an der Kugelgrenzfläche kontinuierlich, aber ihre ersten Ableitungen sind es nicht.

Es bleibt als Zusammenfassung festzuhalten, dass die APW+lo-Methode die Vorteile des LAPW+LO-Verfahrens zusammen mit der geringen Anzahl von Wellenfunktionen der APW-Basis kombiniert. Es lässt sich mit diesem Basissatz eine zur LAPW vergleichsweise gleichbleibende Genauigkeit erreichen [106], wobei der Rechenaufwand signifikant verkürzt wird. Für die Berechnungen der elektronischen Struktur wird aufgrund der oben genannten Vorteile primär diese Methode im Programmpaket WIEN2k verwendet.



# 4 Probenmaterial und Vorarbeiten

## 4.1 Probensynthese und -bearbeitung

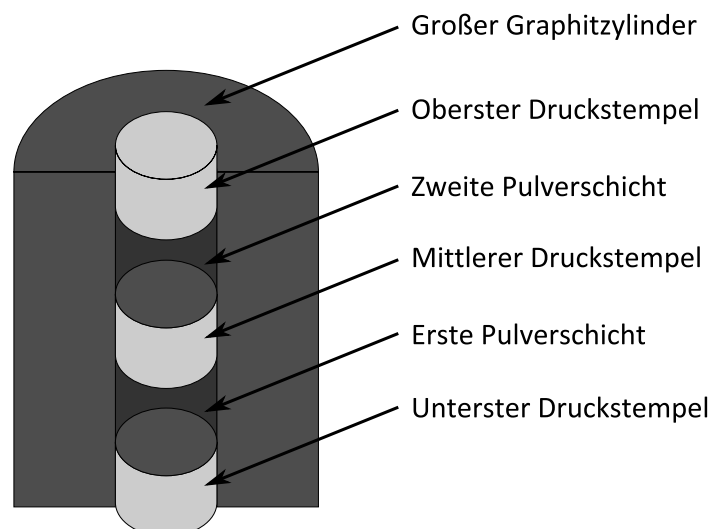
Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten MAX-Phasen sind zum Teil während eines Forschungsaufenthalts an der Drexel Universität in Philadelphia, USA, synthetisiert worden oder wurden von M. W. Barsoum zur Verfügung gestellt.

Der Ausgangspunkt bei der Herstellung der Verbindungen ist meist die Verwendung von elementaren Pulvern mit einer Reinheit von größer als 99%, die im genauen stöchiometrischen Verhältnis abgewogen werden. Zur Feststoffsynthese der Phase  $Ti_2AlC$  wird allerdings auf das bereits gesinterte Pulver aus  $Ti_2AlC$  von der Firma 3-ONE-2<sup>1</sup> zurückgegriffen. Um eine homogene Elementverteilung zu garantieren, werden die abgewogenen Pulver zusammen mit einigen Aluminiumoxid-Kügelchen in kleine Plastikgebilde gefüllt, die ähnlich wie eine Kugelmühle für mehrere Stunden gedreht werden. Die Sinterung der Gemische geschieht in einer Heißpresse (kurz: HP) unter Vorvakuum. Der nötige Pressdruck wird mittels eines vertikal verfahrbaren Stahlbolzens erzeugt.

Vor der Synthese ist es erforderlich die durchgemengten Pulver in einen dickwandigen Graphitzylinder zu füllen (siehe Abbildung 4.1). Dieser wird zuerst im Inneren mit einer Graphitfolie ausgekleidet und danach mit Bornitrid besprüht, um ein Anbacken des Pulvers an den Mantel zu unterbinden. Der Innenbereich des großen Zylinders ist gerade so dimensioniert, dass dieser problemlos mit verschiedenen langen Graphitstempeln mit 40 mm

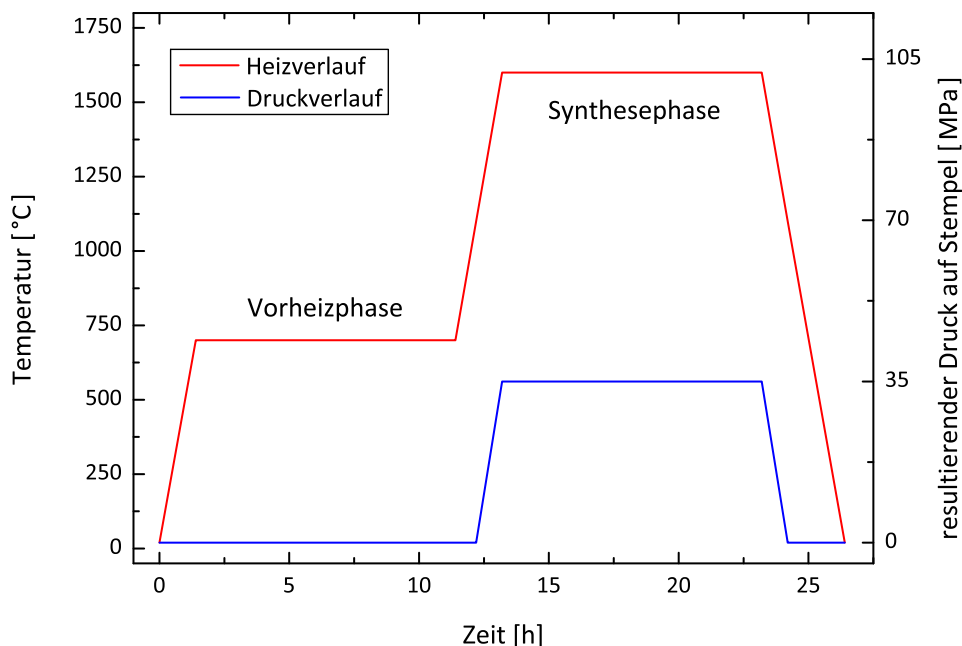
<sup>1</sup>Firma 3-ONE-2 LLC; 410 Easton Road, Willow Grove, PA 19090, USA

**Abbildung 4.1:** Vertikaler Schnitt durch den großen Graphitzylinder, in den abwechselnd mit Bornitrid besprühte Druckstempel und Pulvergemische eingefüllt werden. Damit sich während der Synthese die Pulver nicht mit der Innenwand des Zylinders und den Druckstempeln verbinden, werden sämtliche Kontaktflächen mit Graphitfolie versehen, die wiederum zuvor mit Bornitrid besprüht wird.



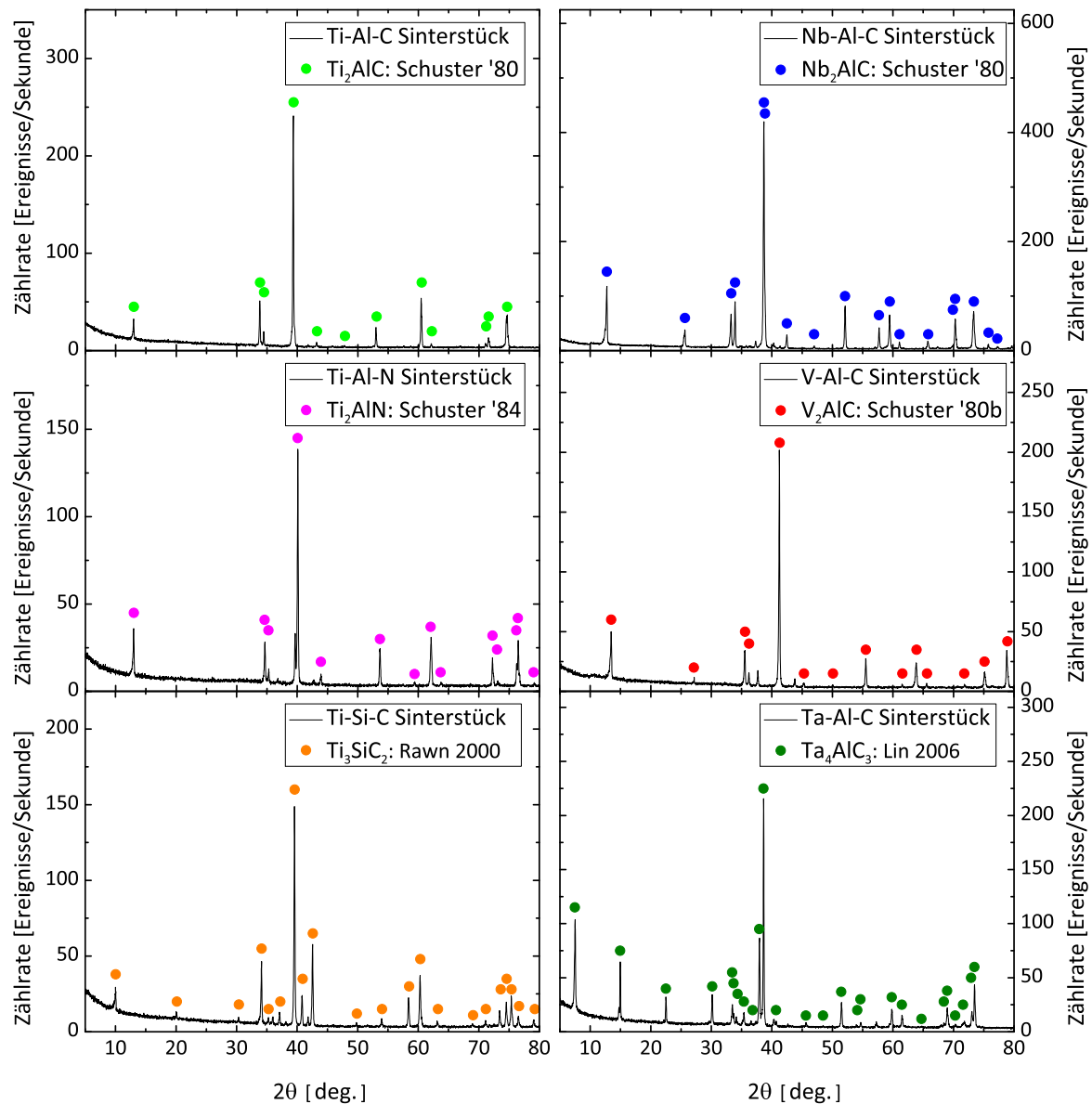
Durchmesser bestückt werden kann, die ebenfalls zuvor mit Bornitrid eingesprüht werden. Zwischen je zwei eingelassenen Stempeln findet das zu verpressende Pulver Platz, wobei als Trennschicht zwischen Pulver und Druckstempel mehrere kreisrunde Graphitpads zwischen gelegt werden. Die Höhe des großen Zylinders bietet die Möglichkeit gleich zwei voneinander getrennte Pulverlagen einzufüllen, sodass mit einem Durchlauf simultan zwei Pellets hergestellt werden können.

Nach der Bestückung des großen Graphitzylinders wird dieser in die Kammer der Heißpresse so eingebaut, dass der herausragende Graphitstempel mittig auf der Fläche des Stahlzylinders aufliegt. Die ringförmig angeordneten Heizstäbe um den Zylinder sorgen dafür, dass die Pressform bis zu einer Temperatur von 1600 °C erhitzt werden kann. Es hat sich als Vorteil herausgestellt, vor der eigentlichen Hochtemperatur-Hochdrucksynthese zuerst das Pulvergemisch im Zylinder drucklos bei 700 °C bis 800 °C für fünf bis zehn Stunden unter Vakuum vorzureagieren. Nach diesem anfänglichen Heizvorgang wird im Anschluss der Ofen über eine Rampenfunktion mit einer Rate von typischerweise 500 °C/h auf die gewünschte Sintertemperatur geregelt und kontinuierlich die Kraft mit 10.000 Pfund/h (entspricht 44,5 kN/h) auf die Graphitstempel erhöht. Die maximal erreichbare Belastung der Stempel ( $\varnothing 40$  mm) entspricht dabei einem Druck von 35 MPa auf das Sintermaterial. Nach Beendigung des Heiz- und Presszyklus werden Temperatur und Kraft wieder mit der gleichen Rate auf ihre Ausgangswerte abgesenkt.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Heiztemperatur und des Druckes auf die Graphitstempel ( $\varnothing 40$  mm) während des Sinterprozesses in der Heißpresse (HP) am Beispiel der MAX-Phase  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ . Zuerst wird das Material für 10 h bei 700 °C vorgeheizt und anschließend bei 1600 °C für 10 h unter einem Druck von 35 MPa synthetisiert.

Mit Hilfe der uniaxialen Heißpresse lassen sich primär münzenähnliche Pellets aber auch andere Presslinge abhängig von der Form des Graphitzylinders mit größerer Dicke herstellen. Nach der Synthese müssen diese Pellets zuerst manuell gesäubert und abgeschliffen werden, da sich an den Kontaktflächen von Pulver und Graphitfolie Carbidsschichten gebildet haben. Im Anschluss wird die Phasenqualität des Produkts mittels XRD überprüft.



**Abbildung 4.3:** Röntgendiffraktogramme der für diese Arbeit gesinterten Pellets  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ,  $\text{V}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ . Zum Vergleich sind die berechneten Reflexpositionen für die entsprechenden MAX-Phasen durch farbige Punkte angegeben. Als Ausgangspunkt dienen die jeweiligen Gitterparameter aus den kristallographischen Datensätze der Landolt-Börnstein Datenbank. Mittels des Programms *Diamond 3.0* [115] wurden daraus die  $2\theta$ -Werte für  $\text{Cu-K}\alpha_1$  Strahlung bestimmt. Die Original-Publikationen sind zu finden unter: Schuster '80 [116] ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ), Schuster '80b [117] ( $\text{V}_2\text{AlC}$ ), Schuster '84 [118] ( $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ), Rawn 2000 [119] ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) und Lin 2006 [120] ( $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ ).

In allen Fällen zeigen die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.3 die gewünschte MAX-Phase (mit Ausnahme des Ta-Al-C-Presslings, der nicht die 211-, sondern die 413-Struktur aufweist). In wenigen Fällen sind zusätzlich auch noch geringe Anteile anderer Verbindungen wie Binärcabide mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen erkennbar, auf deren Kennzeichnung in den Diagrammen aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wird. Neben der üblichen XRD-Charakterisierung der Presslinge liefert auch die Dichtebestimmung nach dem Archimedes'schen Prinzip eine Möglichkeit, Aussagen über die Porosität des Materials zu gewinnen (siehe Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Herstellungsparameter der produzierten MAX-Phasen in der Heißpresse. Die Angaben zur Reinheit der Ausgangsstoffe in Prozent finden sich in Klammern hinter den Elementensymbolen. Zur Produktion des  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ -Volumenmaterials muss ausschließlich das bereits in dieser Phase vorliegende Pulver der Firma 3-ONE-2 gesintert werden. Bei der Synthese von Ta-Al-C (Molverhältnis 2 : 1 : 1) sind während der Synthese geringe Pulvermengen aus dem Innenbereich des Graphitzylinders herausgetreten. Das Endprodukt entspricht dabei nicht der ursprünglich gewünschten 211-Phase, sondern der 413-Phase  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ .

Phase	Ausgangspulver	Mischen	Vorheizen	Synthese
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	$\text{Ti}_2\text{AlC}$ -Pulver von 3-ONE-2	–	–	1300 °C, 4 h
$\text{Ti}_2\text{AlN}$	Ti(99.5 %), AlN(99 %)	12 h	–	1500 °C, 4 h
$\text{Nb}_2\text{AlC}$	Nb(99.8 %), Al(99.5 %), C(99 %)	48 h	700 °C, 10 h	1600 °C, 10 h
$\text{V}_2\text{AlC}$	V(99.5 %), Al(99.5 %), C(99 %)	12 h	800 °C, 4 h	1600 °C, 6 h
$\text{Ta}_4\text{AlC}_3$	Ta(99.9 %), $\text{Al}_4\text{C}_3$ (99.5 %), C(99 %)	4 h	700 °C, 10 h	1600 °C, 10 h
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$	Ti(99.5 %), SiC(99 %), C(99 %)	12 h	–	1500 °C, 4 h

Für die Probensynthese in der HP eignen sich primär nur Ausgangsmaterialien mit hohen Schmelzpunkten. MAX-Phasen, die auf niedrigschmelzenden Metallen wie Indium, Zinn, Blei oder Gallium basieren, werden vornehmlich in der heißisostatischen Presse (HIP) produziert. Dafür werden vorab die Pulvergemische in evakuierte Borosilikatampullen eingeschlossen. Dies garantiert, dass während der Aufheizphase der HIP die sich verflüssigenden Metalle nicht in Form von Perlen ausgeschieden werden können, was bei der HP nicht gegeben ist.

Will man versuchen, dennoch indium-, zinn- und galliumhaltige MAX-Verbindungen in der Heißpresse zu synthetisieren, so sind als erster Schritt die Pulver in den abgeschmolzenen Borosilikatröhren in Muffelöfen vorzureagieren, um diese Metalle in eine stabile Zwischenverbindung zu überführen. Das so gewonnene Material wird anschließend wieder pulverisiert, in der Heißpresse abermals vorgeheizt und anschließend gesintert. In den Fällen, in denen Zinn verwendet wird, sieht man nach Beendigung der Synthese jedoch teilweise ausgeschiedene Zinntropfen auf der Oberseite des großen Graphitzylinders, sodass an dieser Stelle bereits klar ist, dass die gewünschte MAX-Phase nicht in der Stöchiometrie vorliegt, in der zuvor die Pulver präpariert wurden.



Der Ablauf der einzelnen Syntheseschritte für MAX-Phasen mit niedrigschmelzenden Metallen ist in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Während die Ampullen, deren Gemische Zinnpulver enthalten, zuvor bei 800 °C in einem Muffelofen für zehn Stunden vorreagiert werden, hat man bei der Verwendung von Gallium aufgrund des sehr geringen Schmelzpunktes von knapp 30 °C [121] eine stufenweise Temperaturerhöhung von 2 °C/Minute gewählt. Diese Ampullen werden ferner für je zwei Stunden bei 150 °C, 350 °C und 650 °C im Ofen belassen.

Während der Vorheizphase, in der das Glas langsam aufweichen und aufgrund des Unterdrucks in sich zusammenfallen soll, sind trotz sorgfältiger Präparation der Ampullen nicht alle Borosilikatröhrchen kollabiert. Als Resultat lässt sich beobachten, dass gleiche Füllmaterialien nach diesem Schritt verschiedene Festigkeiten besitzen, worauf in Tabelle 4.2 näher eingegangen wird.

**Tabelle 4.2:** Herstellungsparameter der MAX-Phasen mit niedrigschmelzenden Metallen.

Gewünschte Phase	Vorreaktion (in Borosilikat)	Vorreaktion (in HP)	Synthese (in HP)	exp. Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	publ. Dichte (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>
Ti <sub>2</sub> SnC <sup>b</sup>	800 °C, 10 h Pulver hart	800 °C, 10 h	1300 °C, 6 h	5.93	6.28
Ti <sub>2</sub> SnC <sup>c</sup>	800 °C, 10 h Pulver weich	800 °C, 10 h	1300 °C, 6 h	4.62	6.28
Nb <sub>2</sub> SnC	800 °C, 10 h	800 °C, 10 h	1300 °C, 6 h	8.11	8.37
Nb <sub>2</sub> GaC <sup>d</sup>	20 → 150 °C 150 °C, 2 h 150 → 350 °C 350 °C, 2 h 350 → 650 °C 650 °C, 2 h	800 °C, 10 h	1350 °C, 6 h	7.62	7.72

<sup>a</sup> Literaturwerte für die jeweiligen Dichten der MAX-Phasen entnommen aus den Publikationen [5] (Ti<sub>2</sub>SnC), [22] (Nb<sub>2</sub>SnC) und [21] (Nb<sub>2</sub>GaC).

<sup>b</sup> Ampullen mit kleinen Bläschen auf Glasoberfläche; hartes Material anschließend manuell zerkleinert; Feilspäne in HP bei 35 MPa verpresst.

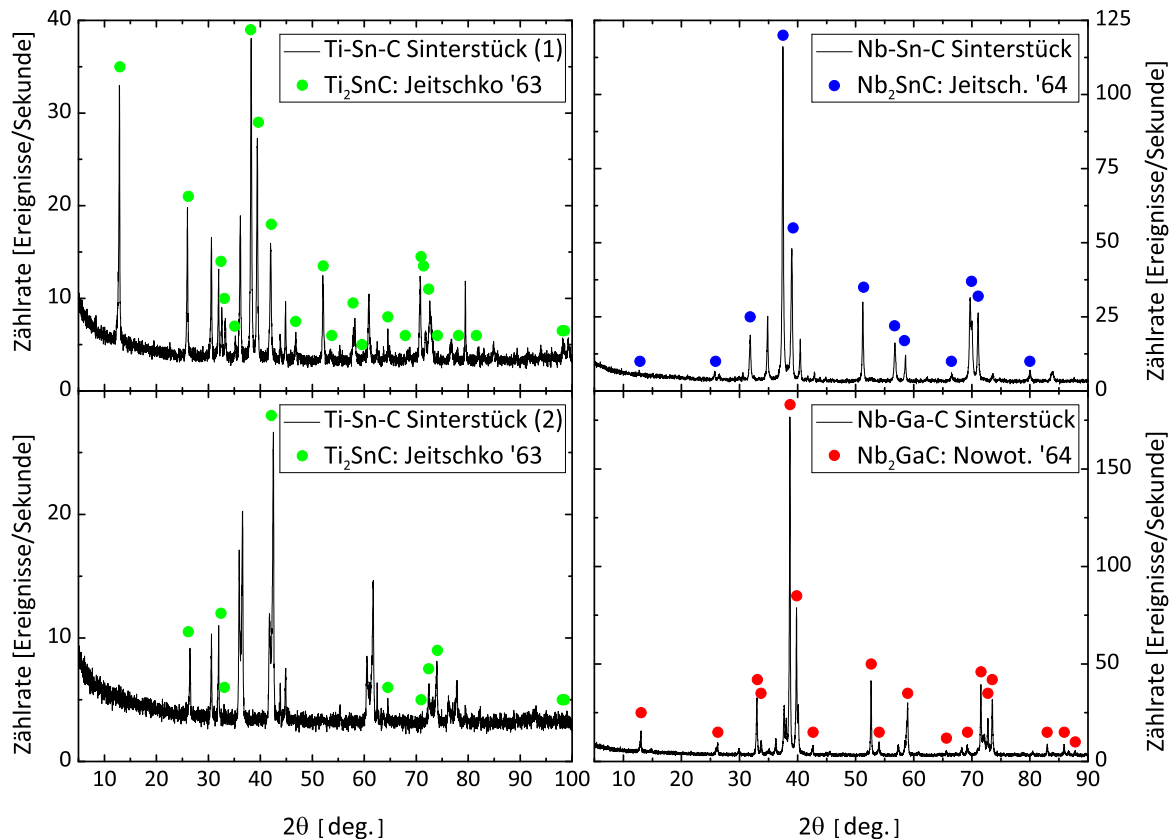
<sup>c</sup> Ampullen ohne Bläschen; Material weich, vor Synthese bei 12.5 MPa kaltgepresst. Beide Pulver in einem Durchgang gesintert, nachher auf der Pressform 1 g schwere Sn-Ausscheidung gefunden.

<sup>d</sup> Heizrate für Muffelofen und Heißpresse 2 °C/min. Das Vorheizen im Muffelofen führt dazu, dass Ampullen nur teilweise kollabiert sind (Ursache vermutlich kleine Undichtigkeit an Abschmelzstelle). Die Dichten beider Pellets sind nahezu identisch ( $\rho_{\text{exp}} = 7.59 \text{ g/cm}^3$  für nicht kollabierende Ampulle).

Die bei einem Druck von 35 MPa in der HP gesinterten Presslinge zeigen anders als in der HIP eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung. Während die Synthese der MAX-Phase Ti<sub>2</sub>SnC mit Hilfe der Heißpresse fehlgeschlagen ist, konnten in erster Linie die Verbindungen Nb<sub>2</sub>SnC und Nb<sub>2</sub>GaC – mit leichten Anteilen der üblichen Binärcarbide – mittels dieses Verfahrens erzeugt werden (siehe Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.4). Versuche, die indiumhaltige MAX-Phase Ti<sub>2</sub>InC auf diesem Weg herzustellen, sind

bereits nach der Vorreaktion daran gescheitert, dass sich das gewonnene Material mechanisch nicht zufriedenstellend zerkleinern ließ.

Die oben beschriebenen Experimente mit Zinn und Gallium als A-Element in Verbindung mit Niob und Kohlenstoff haben jedoch erstmals in der Geschichte der MAX-Phasensynthese gezeigt, dass auch mit Hilfe der uniaxial arbeitenden Heißpresse niederschmelzende MAX-Phasen erzielt werden können.



**Abbildung 4.4:** Röntgendiffraktogramme der gesinterten Presslinge  $Ti_2SnC$  (links oben: vorreagiertes Pulver hart; links unten: vorreagiertes Pulver weich)  $Nb_2SnC$  und  $Nb_2GaC$  (vorreagierte Ampullen kollabiert). Die angegebenen Reflexpositionen für die gewünschten MAX-Phasen wurden wie zuvor beschrieben mittels des Programms *Diamond 3.0* [115] berechnet. Alle Materialien zeigen zusätzlich noch weitere Reflexe, die anderen Phasengemischen zuzuordnen sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird jedoch auf deren Zuordnung in den einzelnen Diffraktogrammen verzichtet. Die Publikationen, auf deren Basis die Reflexionswinkel berechnet wurden, lauten: Jeitschko '63 [5] ( $Ti_2SnC$ ), Jeitschko '64 [22] ( $Nb_2SnC$ ) und Nowotny '64 [21] ( $Nb_2GaC$ ).

## 4.2 Sondenimplantation und Aktivierung

Um Sondenkerne in Materialsysteme einzubringen, existieren vier Standard-Techniken. Eine Variante ist das Beimischen des radioaktiven Isotops während der Probenherstellung, zwei weitere Alternativen stellen die Ionenimplantation und Diffusion von Radionukliden dar und eine letzte Möglichkeit besteht darin, mittels einer Kernreaktion das gewünschte Isotop im Probensystem direkt zu erzeugen.

### 4.2.1 $^{111}\text{In}$ -Dotierung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente mit der  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde basieren ausschließlich auf der Ionenimplantation von  $^{111}\text{In}$ , durchgeführt am Göttinger Schwerionenimplanter IONAS [122]. Die von Perkin Elmer gelieferte trägerfreie Indiumchloridlösung wird auf speziell für dieses Vorhaben entwickelte Edelstahl-Stäbchen, die an einem Ende eine 10 mm lange ausgefrästen Halbschale besitzen, in  $5\ \mu\text{l}$  Einheiten mit einer Pipette aufgetropft. Anschließend erfolgt das Eindampfen der Lösung unter einer Rotlichtlampe im Abzug. Insgesamt erhält jedes Stäbchen im Laufe der Präparation eine Aktivität zwischen 1 und 1.5 mCi. Nach Beendigung der Auftragung wird die Halbschale des Stäbchens, auf der die eingetrocknete Lösung haftet, mit einer Edelstahlhülse bedeckt und fixiert. Dadurch existiert nur eine wohldefinierte Austrittsmöglichkeit aus der Stäbchenspitze [123].

Neben der radiochemischen Stäbchenpräparation gilt es den Beschleuniger für die radioaktive Implantation vorzubereiten. Damit eine möglichst große Menge der  $^{111}\text{In}$ -Aktivität auf die Proben gelangt, wird vor der eigentlichen Implantation ein inaktiver  $^{115}\text{In}$ -Ionenstrahl mit einer Energie von 400 keV auf den Targethalter fokussiert. Ein minimaler Strahlfleck lässt sich erzielen, wenn die  $^{115}\text{In}$ -Ionen entlang ihres Weges mit möglichst geringen Verlusten zuerst die Blendenöffnung (Größe von  $5 \times 5\ \text{mm}^2$ ) und anschließend eine 0.5 mm große Bohrung im Target passieren, wonach sie dann auf einen Faraday-Cup treffen. Durch ionenoptisches Fokussieren sowie Justieren der Blenden- und Targethöhe lässt sich der Strom im Faraday-Cup optimieren und gleichzeitig der Strom auf der Blende und dem Probenhalter minimieren. Nach dieser Fokussierung ist die Strahlachse soweit festgelegt, sodass nur noch der  $90^\circ$  Separationsmagnet um vier Masseneinheiten von 115 auf 111 verstellt werden muss [123].

Für die nachfolgenden  $^{111}\text{In}$ -Implantationen wird der Reihe nach jeweils ein Edelstahl-Stäbchen über die Gasanschlussseite in die Ionenquelle vom Typ SO55 eingeführt. Nach dem Evakuieren der Quelle findet das Zünden des Plasmas unter einem kontrollierten Argonfluss statt. Das Filament heizt dabei auf indirektem Wege das Indiumstäbchen auf, sodass das Indiumchlorid verdampft und in den Plasmabereich der Quelle gezogen wird. Dort kommt es zur Molekülsplattung und Ionisation der beteiligten Atome, die dann mit Hilfe einer angelegten Spannung von 30 kV durch die Extraktionskuppel in den  $90^\circ$  Schaltmagneten gelangen. Nach der Massenseparation werden die  $^{111}\text{In}$ -Ionen in einer linearen Beschleunigungsstrecke auf eine Gesamtenergie von 400 keV gebracht und treffen dann in der Implantationskammer auf den Probenhalter. Neben dem messbaren Targetstrom kann auch mit einem eingebauten NaI(Tl)-Detektor die Zählrate überprüft werden. Sowohl der

Strom als auch die Zählrate dienen als Hilfsmittel für die Abschätzung der implantierten Aktivität. Durchschnittlich beträgt die Ausbeute bei der Ionenimplantation am IONAS etwa 10 bis 20 % gemessen an der Menge der Ausgangsaktivität [124].

### 4.2.2 $^{181}\text{Hf}$ -Dotierung

Für die PAC-Experimente mit der  $^{181}\text{Hf}$ -Sonde wurden zwei verschiedene Dotier-Methoden verwendet. Bei beiden ist der Startpunkt die Herstellung des Isotops, das sich nicht so einfach erwerben lässt wie  $^{111}\text{In}$ .

Als Ausgangsmaterial für die Ionenimplantation wird dabei pulverförmiges Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) verwendet, welches als Einwaage von je 10 mg in Quarzampullen abgeschmolzen und anschließend zur Neutronenbestrahlung an den Reaktor Maria in Swierk nahe Warschau versendet wurde. Bei einem Neutronenfluss von  $1.4 \cdot 10^{14} (\text{cm} \cdot \text{s})^{-1}$  verweilen die Ampullen mehrere Tage im Reaktor. Im gleichen Zuge ist es aber auch möglich, die Sonde direkt im Probenmaterial zu erzeugen, indem Hf-haltige MAX-Phasen im Reaktor bestrahlt werden. Hierbei kann es jedoch zu Problemen kommen, wenn weitere Elemente der Probe durch die Neutronen aktiviert werden.

Primär wird bei der Bestrahlung von Hafnium das radioaktive Isotop  $^{181}\text{Hf}$  über die Reaktion  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$  erzeugt, da das natürliche  $^{180}\text{Hf}$  mit 13 barn (siehe Tabelle 4.3) einen hohen Einfangwirkungsquerschnitt für thermische Neutronen besitzt und zudem in ausreichender Menge (relative Häufigkeit von 35 %) vorhanden ist. Die meisten anderen aktiven Nuklide, die gleichzeitig entstehen, tragen entweder aufgrund ihrer geringen Halbwertszeit und/oder aber aufgrund ihres kleinen Wirkungsquerschnitts kaum zur Gesamtaktivität bei. Einzig die beiden Isotope  $^{175}\text{Hf}$  und  $^{179}\text{Hf}$  mit einer Halbwertszeit von 70 beziehungsweise 26 Tagen könnten im Fall einer nachweisbaren Konzentration aufgrund ihrer Langlebigkeit eventuell die PAC-Messungen stören. Für das erste Nuklid ist

**Tabelle 4.3:** Auflistung der natürlichen Hafniumisotope, ihre relativen Häufigkeiten, der jeweilige Wirkungsquerschnitt für den Einfang thermischer Neutronen, die daraus entstehenden, metastabilen Isotope gemäß der Kernreaktion  $^A\text{Hf}(n, \gamma)^{A+1}\text{Hf}$  und ihre Halbwertszeit. Daten entnommen aus Referenz [65].

Hf-Isotop	rel. Häufigkeit [%]	Wirk.querschnitt [b]	Reakt.produkt	Halbwertszeit
$^{174}\text{Hf}$	0.16	600	$^{175}\text{Hf}$	70.0 d
$^{176}\text{Hf}$	5.26	23	$^{177}\text{Hf}$	51 m
$^{177}\text{Hf}$	18.60	$10^{-7}$	$^{178}\text{Hf}$	31 a
		1	$^{178}\text{Hf}$	4.0 s
$^{178}\text{Hf}$	27.28	k. A.	$^{179}\text{Hf}$	25 d
		54	$^{179}\text{Hf}$	18.7 s
$^{179}\text{Hf}$	13.62	0.43	$^{180}\text{Hf}$	5.5 h
$^{180}\text{Hf}$	35.08	13	$^{181}\text{Hf}$	42.39 d

jedoch die relative Häufigkeit des Mutterisotops mit 0.16 % sehr gering. Zudem emittiert der  $^{175}\text{Hf}$ -Kern zu 80 % nur eine starke Gammalinie mit der Energie von 343 keV [62], die jenseits der beiden relevanten Start- und Stoppllinien für die  $^{181}\text{Hf}$ -Messung liegt. Das Isotop  $^{179}\text{Hf}$  hingegen weist eine Reihe von Niveaufolgen auf, die durch Abstrahlung von Gammaquanten mit Energien im Bereich 130 keV bis 450 keV durchlaufen werden. Wegen des unbekanntem Wirkungsquerschnitts lässt sich leider nicht abschätzen, in welchem Maße dieses Nuklid erzeugt wird. Die aufgenommenen Energiespektren an der digitalen PAC-Apparatur liefern jedoch keinen Hinweis darauf, dass andere strahlende Hf-Nuklide vorliegen. Die Spektren zeigen einzig die drei Gammalinien von  $^{181}\text{Hf}$ . Sollten wider Erwarten dennoch Linienanteile von  $^{179}\text{Hf}$  in die gesetzten Energiefenster fallen, so würde sich der Effekt auf die Form der Koinzidenzspektren entweder nur durch einen konstanten Untergrund oder durch einen prompten Anstieg bei  $t = t_0$  äußern. Letzteres konnte in keinem der Fälle beobachtet werden.

Die obige Möglichkeit, neben der gewünschten Sonde  $^{181}\text{Hf}$  auch noch andere aktive Hf-Isotope in der Probe vorzufinden, besteht nur für die bestrahlte hafniumhaltige Phase  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . In allen anderen Fällen gingen den PAC-Experimenten mit dem  $^{181}\text{Hf}$ -Nuklid radioaktive Implantationen dieses Isotops am Massenseparator des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn voraus. Der dort verfügbare Beschleuniger BONIS ist ähnlich wie der Göttinger Implanter IONAS aufgebaut, liefert jedoch nur eine maximale Beschleunigungsenergie von 160 keV. Auch hier wird mit einem inaktiven Hafniumstrahl vorfokussiert, im Anschluss die Aktivität in die Quelle umgefüllt und der Separationsmagnet entsprechend auf die Masse 181 eingestellt. So ist gewährleistet, dass sämtliche anderen Hafniumisotope mit einer von 181 verschiedenen Masse nicht in die Proben eingebracht werden.

### 4.3 Ausheilen der Strahlenschäden

Das Abbremsen der Ionen verursacht primär durch den nuklearen Energieverlust auf lokaler Ebene Gitterschäden im Wirtsmaterial. Um die ursprüngliche Nahordnung wieder herzustellen, müssen diese Schäden auf thermischem Wege ausgeheilt werden. Dafür werden die Proben bei einem Innendruck von  $(1 - 5) \cdot 10^{-6}$  mbar in Quarzampullen abgeschmolzen und anschließend in einem Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen und Verweildauern geheizt. Für die meisten hier vorgestellten 211-MAX-Phasen hat sich ein schrittweises Annealing in einstündigen 100 K Schritten, ausgehend von 673 K als Starttemperatur bis hin zu maximal 1173 K bis 1373 K Endtemperatur als ausreichend herausgestellt. Für die MAX-Phasen wie  $\text{Ta}_4\text{AC}_3$  oder  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , die nach diesem Zyklus noch kein eindeutiges PAC-Spektrum aufgewiesen haben, wurde die Heizdauer auf mehrere Stunden erweitert.

Der Vorgang, die Proben in evakuierten Quarzampullen zu heizen, hat zum einen den Vorteil, dass Oxidationsvorgänge erschwert werden, aber auch zum anderen, dass thermisch induzierte Aktivitätsverluste (Diffusionsprozesse) innerhalb des Glasröhrchens eingeschlossen bleiben und nicht nach außen gelangen. So kann einer Kontamination des Ofens vorgebeugt werden.

Wichtig für die PAC-Experimente ist, dass es nur dann Sinn macht Proben im Quarz zu messen, wenn davon ausgegangen werden kann, dass der vorherige Ausheilschritt zu keiner signifikanten Diffusion der Aktivität in das Innere der Ampullen geführt hat. Bei der PAC-Messung kann nicht unterschieden werden, ob sich die Sonden im Probenmaterial oder aber auf der Innenseite des Quarzes befinden. Im schlimmsten Fall kann das PAC-Signal, welches vom Glasröhrchen ausgeht, die eigentliche Hyperfeinwechselwirkung in der Probensubstanz vollständig überdecken. Diesen Störanteil gilt es zu vermeiden, was sich besonders einfach experimentell realisieren lässt, indem die Ampulle nach dem Heizen geknackt und ausgetauscht wird.

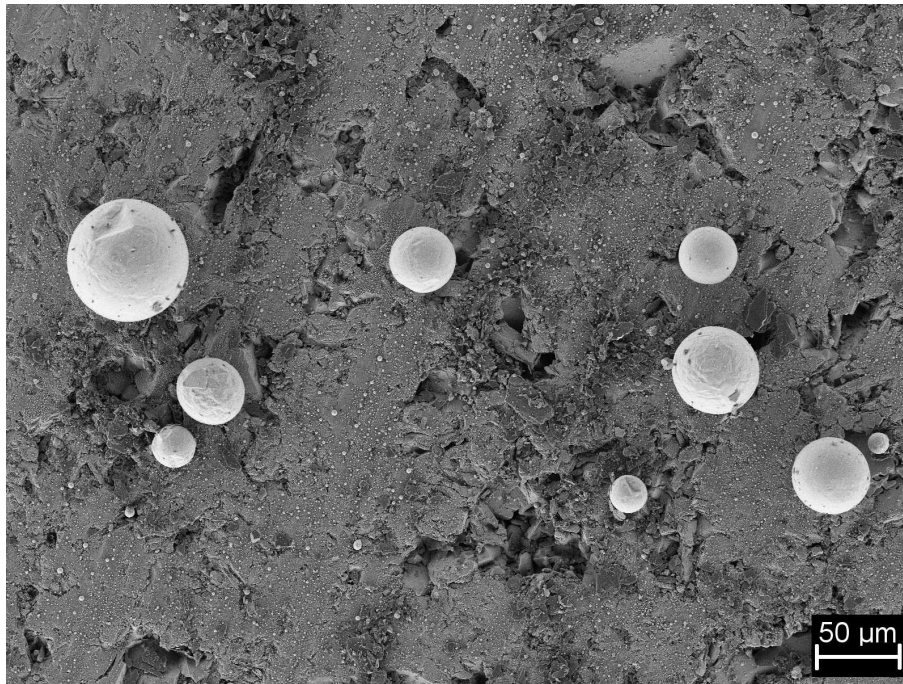
# 5 PAC-Experimente an 211-Phasen

Die in dieser Arbeit durchgeführten PAC-Messungen lassen sich in drei großen Abschnitten darstellen. In den ersten zwei Teilen (siehe Kapitel 5 und 6) werden die Messergebnisse, die mit der  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde erzielt wurden, in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der MAX-Phasen beschrieben. Der dritte Teil (siehe Kapitel 7) stellt die Ergebnisse mit der  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ -Sonde dar, die entweder direkt implantiert oder durch Neutronenaktivierung von natürlichem  $^{180}\text{Hf}$  im Probenmaterial erzeugt wurde.

## 5.1 MAX-Phasen mit Indium als A-Element

Die PAC-Untersuchung von MAX-Phasen, die Indium als Bestandteil enthalten, dient als Ausgangspunkt für alle nachfolgenden Messungen, denn das verwendete Radionuklid  $^{111}\text{In}$  ist chemisch gleich mit dem A-Element Indium. Ziel ist es durch geeignete Ausheilverfahren die lokal geschädigte Struktur so zu reparieren, sodass die implantierten Sonden ihren *natürlichen* Gitterplatz – den des Indiums – besetzen. Die Stärke und Symmetrie des an dieser Position wirkenden elektrischen Feldgradienten ist ein Charakteristikum für diese spezielle Sondenumgebung.

MAX-Phasen mit Indium zeigen einige besondere experimentelle Schwierigkeiten. Der Schmelzpunkt des Indiums liegt mit 429.8 K [121] so niedrig, dass schon bei der Herstellung der MAX-Phasen meist ein Indium-Überschuss zugegeben wird. Heizen bei höheren Temperaturen lässt dieses „freie Indium“ flüssig werden. Konsequenterweise führen anfängliche Ausheilschritte in evakuierten Quarzampullen ( $p \sim [1 - 5] \cdot 10^{-6}$  mbar) generell für die drei In-haltigen Verbindungen  $\text{M}_2\text{InC}$  (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) zu einem Verlust an Indium-Metall, welches in Form von kleinen Perlen vorwiegend an der Probenoberfläche ausgeschieden wird (siehe Abbildung 5.1). Diese Ausscheidungen sind hauptsächlich auf überschüssiges und nicht-reagiertes Indium während der Synthese zurückzuführen, welches sich bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt im Material sammelt und anschließend schrittweise an die Oberfläche segregiert. Verglichen mit den anderen beiden Phasen sind für  $\text{Ti}_2\text{InC}$  diese Indium-Ausscheidungen quantitativ gesehen am größten. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da abhängig von der anfänglichen Stöchiometrie der gemischten Ausgangsmaterialien, die unter verschiedenen Bedingungen in der HIP zu den gewünschten Phasen synthetisiert wurden, unterschiedliche prozentuale Anteile von nicht-reagiertem Indium übrig bleiben. In den verwendeten  $\text{Ti}_2\text{InC}$ -Proben liegt dieser Anteil bei etwa 5 % Vol. [125], für  $\text{Zr}_2\text{InC}$  sind es ca. 3.6 % Vol. [126] und in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  liegt mit ungefähr 2 % Vol. ein vergleichbarer Anteil wie in der Mischphase  $(\text{Ti}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5})_2\text{InC}$  vor [127]. Neben den sichtbaren Ausscheidungen von reinem Indium während des Ausheilprozesses zeigt sich in den PAC-Spektren bereits nach kurzen Heizschritten von wenigen Minuten ein deutlicher Wandel (siehe unten).



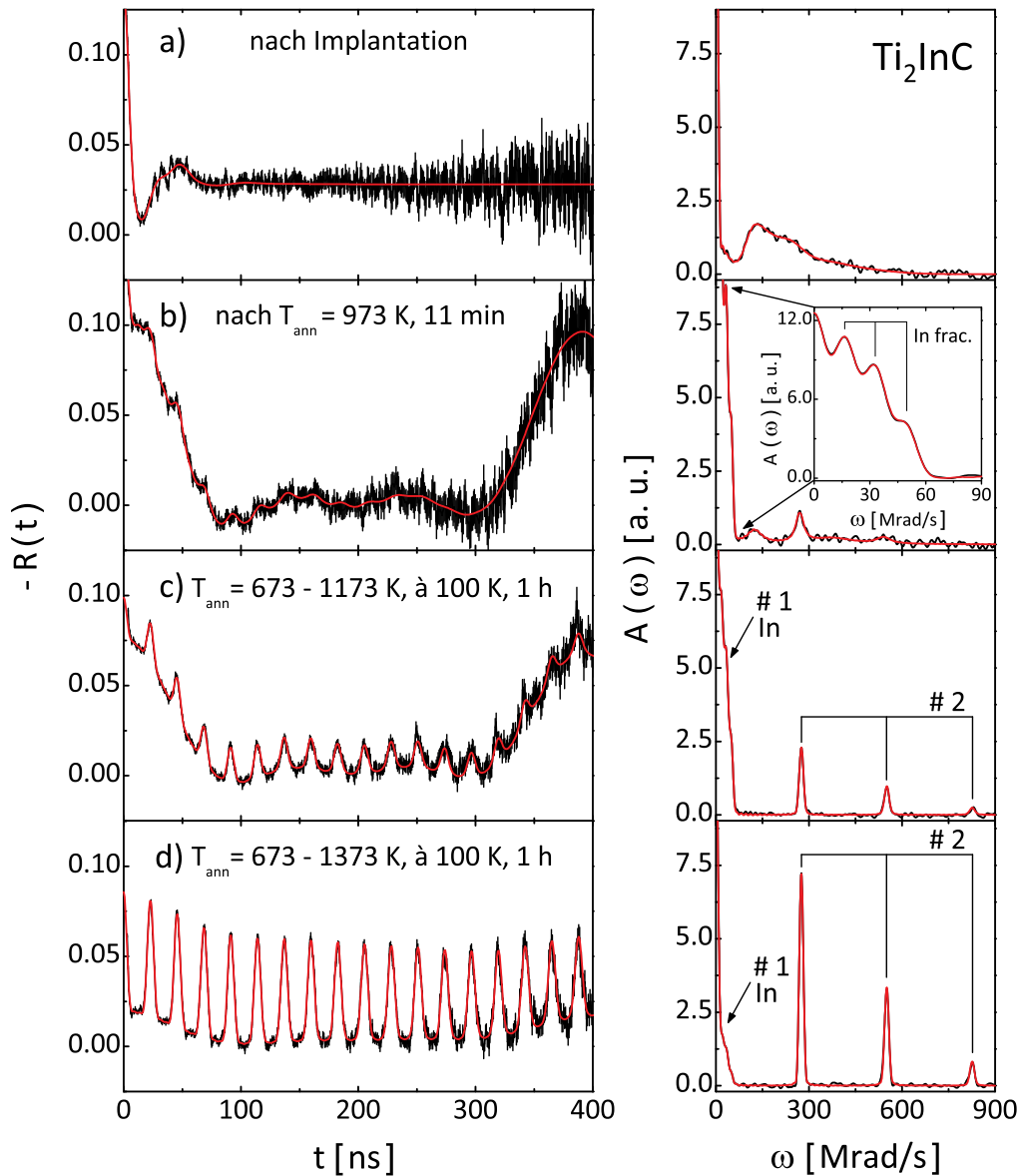
**Abbildung 5.1:** Ausschnitt einer SEM-Aufnahme von der Oberfläche einer Ti<sub>2</sub>InC Probe, die zuvor bei 773 K in einer evakuierten Quarzampulle für eine Stunde geheizt wurde. Die kugelförmigen Ausscheidungen, die sich auf der Oberseite gebildet haben, konnten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) eindeutig dem Element Indium zugeordnet werden. Dies deutet somit auf einen Überschuss an nicht-reagiertem Indium innerhalb des Probenmaterials hin [128].

### 5.1.1 Ti<sub>2</sub>InC

Typisch für alle untersuchten MAX-Phasen zeigt sich direkt nach der <sup>111</sup>In-Implantation ein stark gedämpftes PAC-Spektrum mit einer breiten Frequenzverteilung, die aufgrund einer hohen Defektdichte entsteht, die die Implantation erzeugt [129]. Nach kurzem Heizen von wenigen Minuten beginnt jedoch eine deutlich spürbare Veränderung: Der anfangs stark gedämpfte Verlauf der Störfunktion (siehe Abbildung 5.2a) verändert sich dahingehend, dass nun ein großer Anteil der Sonden von bis zu 80 % eine einheitliche Umgebung spürt, die eine niederfrequente Modulation der  $R(t)$ -Funktion erzeugt (siehe Abbildung 5.2b nach Heizen der Probe bei 973 K für elf Minuten). Diesem Anteil kann eine Quadrupolkopplungskonstante von  $\nu_Q^{(1)} = 17.1(2)$  MHz zugeordnet werden, die bekannt ist für <sup>111</sup>In/<sup>111</sup>Cd auf substitutionellen Plätzen in metallischem Indium [130, 131]. Dies bedeutet demnach, dass die Sonden nach kurzen Heizvorgängen aufgrund der chemischen Gleichheit primär in die vorhandenen Indium-Ausscheidungen diffundieren.

Zusätzlich zu dem Anteil der Sonden in Indium-Metall lässt sich bereits in diesem Ausheilstadium ein weiterer elektrischer Feldgradient (EFG) in Ti<sub>2</sub>InC beobachten, der zu Anfang mit der Kopplungskonstante von  $\nu_Q^{(2)} = 287(3)$  MHz und einer lorentzförmigen Verteilungsbreite  $\delta_Q^{(2)}$  von 4.3(6) % beschrieben werden kann (siehe Abbildung 5.2b). Der Beitrag dieses axialsymmetrischen EFGs mit  $f^{(2)} = 14(2)$  % steigt sukzessiv nach schritt-

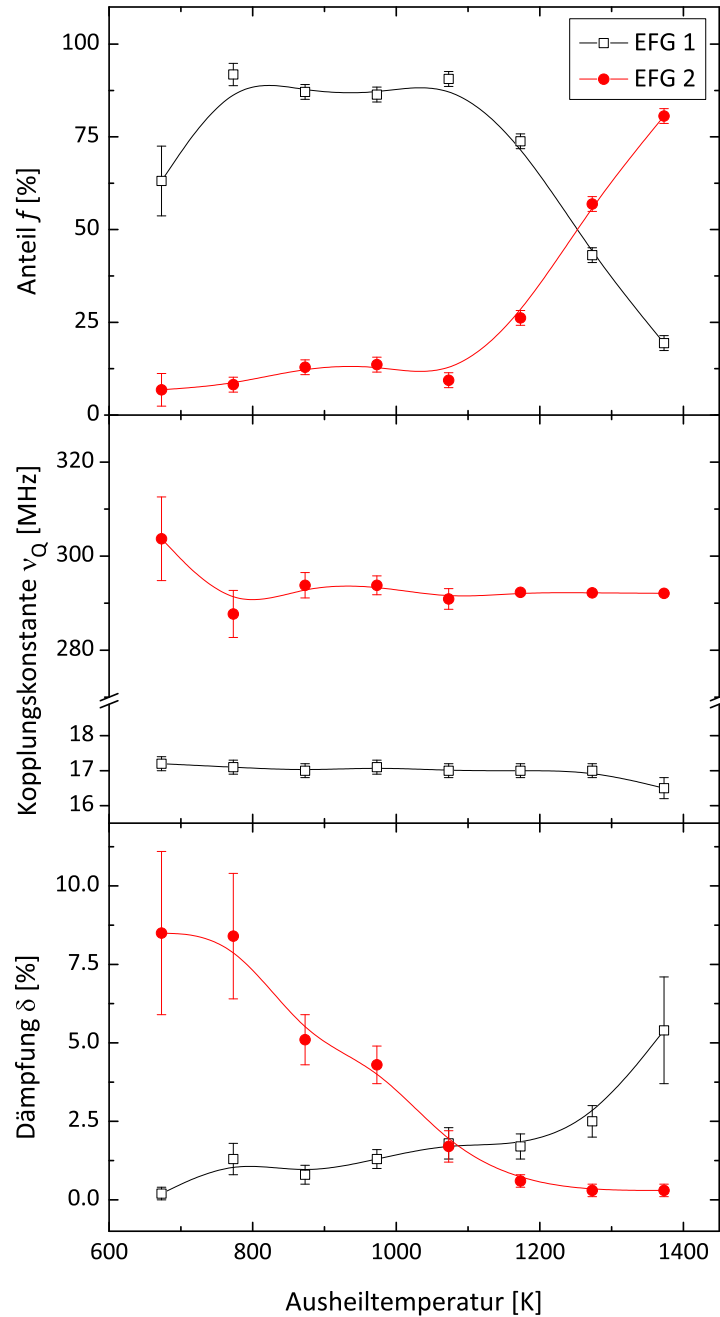




**Abbildung 5.2:** PAC-Spektren (links) und ihre Fourier-Transformierten (rechts) für  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  nach verschiedenen Ausheilsschritten. In (c) und (d) wurde die Probe in 100 K Schritten mit einer Dauer von je einer Stunde von 673 K bis zur angegebenen Endtemperatur geheizt. Die Pfeile in den FFT-Graphen weisen auf den Anteil der Sonden in metallischem Indium hin während die Reiter das Frequenztripel für Sonden auf dem A-Platz markieren [128].

weisem Heizen in 100 K Intervallen von 673 bis 1173 K für je eine Stunde erst langsam auf  $f^{(2)} = 26(1) \%$  an (siehe Abbildung 5.2c). Dabei nimmt die prozentuale Dämpfung ab und erreicht einen Wert von  $\delta_Q^{(2)} = 0.6(2) \%$ . Die Stärke des EFGs bleibt derweil im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant und resultiert in  $\nu_Q^{(2)} = 292.3(5) \text{ MHz}$ . Erst weitere Annealings oberhalb von 1173 K bis hin zu 1373 K (siehe Abbildungen 5.2d und 5.3) führen dazu, den Anteil dieses starken EFGs merklich zu steigern, sodass nach einer Stunde bei 1373 K im Ofen 81(2) % der verbliebenen Sonden diese lokale Umgebung spüren. Die

Kopplungskonstante kann wegen der vergrößerten Signalamplitude der Störfunktion nun genauer bestimmt werden und zeigt als Endwert  $\nu_Q^{(2)} = 292.1(2)$  MHz. Die Dämpfung  $\delta_Q^{(2)}$  verringert sich nun auf 0.3(1) % (siehe Abbildung 5.3). Der Asymmetrieparameter bleibt während der kompletten Ausheilphase konstant bei  $\eta^{(2)} = 0$  beziehungsweise wird



**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit der Anteile, Quadrupolkopplungskonstanten und Dämpfungen der elektrischen Feldgradienten von der Ausheiltemperatur in  $\text{Ti}_2\text{InC}$ . Die Probe wurde in 100 K Schritten je eine Stunde lang von 673 bis 1373 K unter Vakuum geheizt. EFG 1 beschreibt dabei die Sonden in metallischem Indium, EFG 2 symbolisiert den elektrischen Feldgradienten für  $^{111}\text{Cd}$  auf dem A-Platz.

anfangs aufgrund der hohen Dämpfungsrate von über 5 %, die eine genaue Bestimmung von  $\eta$  wegen der Korrelation mit  $\delta$  erschwert, auf Null festgelegt.

Alternativ zum schrittweisen Ausheilen der  $\text{Ti}_2\text{InC}$ -Proben kann ein vergleichbarer Anteil von 75–80 % des starken EFGs erzielt werden, wenn das Material direkt bei 1173 K für fünf Stunden getempert wird. Versuche, den Anteil von  $^{111}\text{Cd}$  auf Plätzen in metallischen Indium-Ausscheidungen unterhalb von 20 % zu reduzieren, sind nicht explizit unternommen worden. Jedoch zeigen Messungen, bei denen die Temperaturabhängigkeit des EFGs untersucht wurde, dass nach langem Heizen bei hohen Temperaturen das charakteristische Signal der  $^{111}\text{Cd}$ -In-Umgebung nahezu verschwunden ist (siehe Referenz [128]) und nur noch der zweite EFG vorliegt. Dieser wird im Folgenden als EFG des A-Platzes bezeichnet. Im Zuge des Ausheilens muss beachtet werden, dass es nach jedem Heizschritt vor einer neuen Messung die Quarzampulle auszutauschen gilt. Dies geschieht, um die auf der Innenseite der Glaswand kondensierte  $^{111}\text{In}$ -Aktivität vom Probenmaterial abzutrennen.

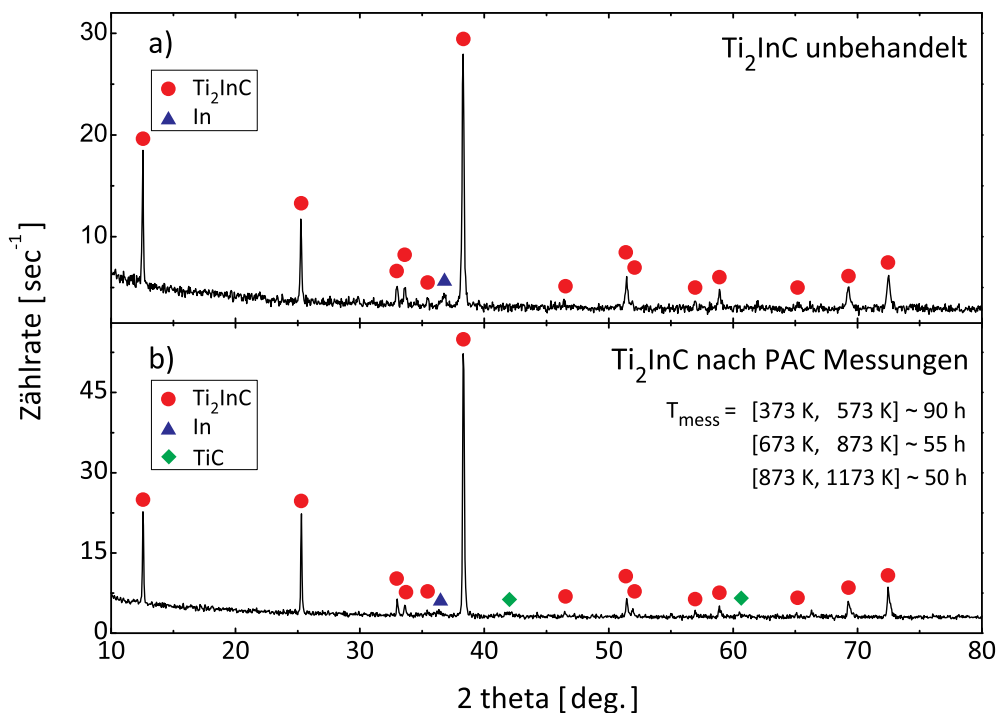
Man könnte jetzt vermuten, dass es eine Art von Phasenübergang zwischen zwei Plätzen gäbe, die durch die beiden Anteile beschrieben werden. Aber in den vorliegenden Messungen nimmt nach jeder höheren Temperatur die Gesamtmenge der  $^{111}\text{In}$ -Sonden in der Probe ab, die mit dem segregierten In-Metall die Probe verlassen. Es wandert also nicht der größte Anteil der Sonden von einem In-Metall-Platz zum A-Platz, sondern die Sonden auf dem A-Platz verbleiben in der Substanz und ihr relativer Anteil steigt an.

Während der Anteil des zweiten EFGs zu höheren Ausheiltemperaturen stark zunimmt (siehe Abbildung 5.3), sinkt folglich der Sondenanteil in den Indium-Clustern. Gleichzeitig fällt auf, dass die zugehörige langsame Frequenz des  $^{111}\text{Cd}$  in Indium nun stärker gedämpft wird. Auf den ersten Blick ist nicht eindeutig, ob sich die zunehmende Dämpfung durch den geringen Anteil des EFGs in Kombination mit dem kleinen Wert für  $\nu_Q$  aus einem Fitproblem resultiert oder ob sie einen physikalischen Ursprung hat. Letzteres kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Grundlegend würde sich die Größe der einzelnen Indium-Ausscheidungen durch das Tempern in der MAX-Phase verkleinern und gemessen an ihrem Volumen eine relativ große Oberfläche ausbilden. Dies ergäbe demnach eine Frequenzverbreiterung aufgrund benachbarter Leerstellen um die Sonden. Allerdings zeigen die XRD-Spektren nach dem Ausheilen und nach verschiedenen Temperaturmessungen immer noch Reflexe des Indium-Metalls (siehe Abbildung 5.4). Diese sind nur dann mit XRD nachweisbar, wenn es sich um größere Ansammlungen handelt. Bei kleinen Körnern verbreitern sich die Reflexe entsprechend der Scherrer-Formel und könnten aufgrund der ohnehin schwachen Intensität nicht mehr aufgelöst werden. Diese Beobachtung widerspricht folglich dem Vorhandensein von Indium-Nanokristalliten. Zum anderen existieren PAC-Messungen an Indium-Nanoclustern [132], in denen keine signifikante Dämpfungsänderung beobachtet wurde.

Die Hauptaussage der PAC-Messungen am System  $\text{Ti}_2\text{InC}$  ist ungeachtet dessen, dass sich anfänglich ein Teil der eingebrachten Sonden in Indium-Metall befindet, die Beobachtung eines ausgeprägten axialsymmetrischen EFGs. Dieser EFG besitzt eine vergleichsweise große Kopplungskonstante von  $\nu_Q^{(2)} = 292(1)$  MHz, die sich nach Beendigung des Aus-

heilens durch eine geringe Dämpfung von  $\delta_Q^{(2)} = 0.3(1)\%$  auszeichnet. Die hohe Stärke des EFGs ist außergewöhnlich, da sowohl die Kopplungskonstanten für  $^{111}\text{Cd}$  in verschiedenen Metallen [133] als auch in diversen Binär- und Ternärverbindungen [134–137] in der Regel um den Faktor zwei und kleiner ausfallen. Nur für dotierte Halbleitermaterialien wie beispielsweise Silicium [138] sind ähnlich hohe Frequenzen bekannt.

Aufgrund der chemischen Gleichheit von Sonde und A-Element, wegen der korrekten Symmetrie des Feldgradienten und der bisher unbekannt Stärke des EFGs, liegt der Schluss nahe, dass es sich hierbei um den A-Platz EFG in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  handelt.



**Abbildung 5.4:** Röntgendiffraktogramme von  $\text{Ti}_2\text{InC}$ . Oben: Unbehandeltes Material. Unten: In evakuierten Quarzampullen eingeschlossene Probe nach verschiedenen langen Mess-temperaturen im PAC-Ofen.  $T_{\text{mess}}$  gibt dabei an, in welchen Temperaturbereichen die Probe für wie lange vermessen worden ist [128].

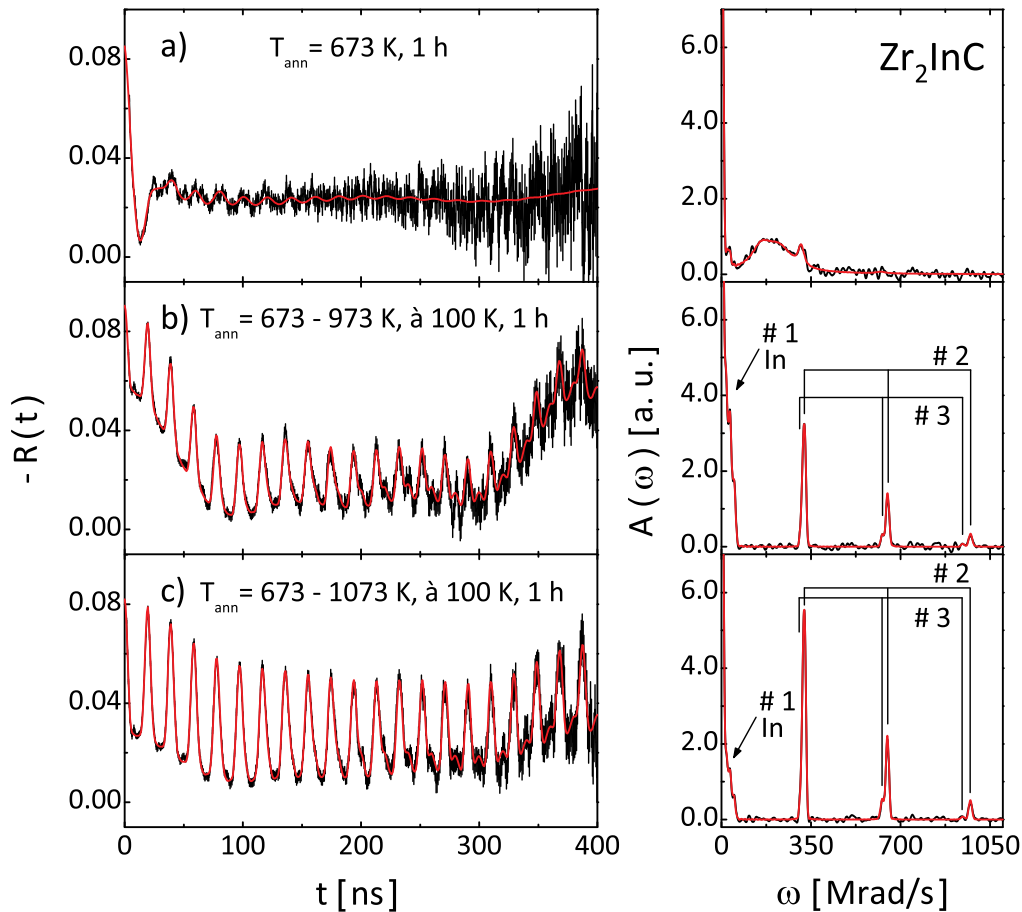
### 5.1.2 $\text{Zr}_2\text{InC}$

Die Untersuchung der MAX-Phase  $\text{Zr}_2\text{InC}$  dient zur weiteren Festigung der Arbeitshypothese, dass die implantierten  $^{111}\text{In}$ -Ionen nach einem entsprechenden Ausheilverfahren der Strahlenschäden ebenfalls in dieser Verbindung den A-Platz bevölkern. Ähnlich wie  $\text{Ti}_2\text{InC}$  ist auch  $\text{Zr}_2\text{InC}$  heißisostatisch synthetisiert worden, enthält aber prozentual geringere Mengen an nicht-reagiertem Indium (siehe Abschnitt 5.1).

Einen direkten Vergleich zwischen den PAC-Spektren beider Phasen bietet das analoge Ausheilen des Probenmaterials bei 673 K in Schritten von 100 K bei einer Dauer von ei-

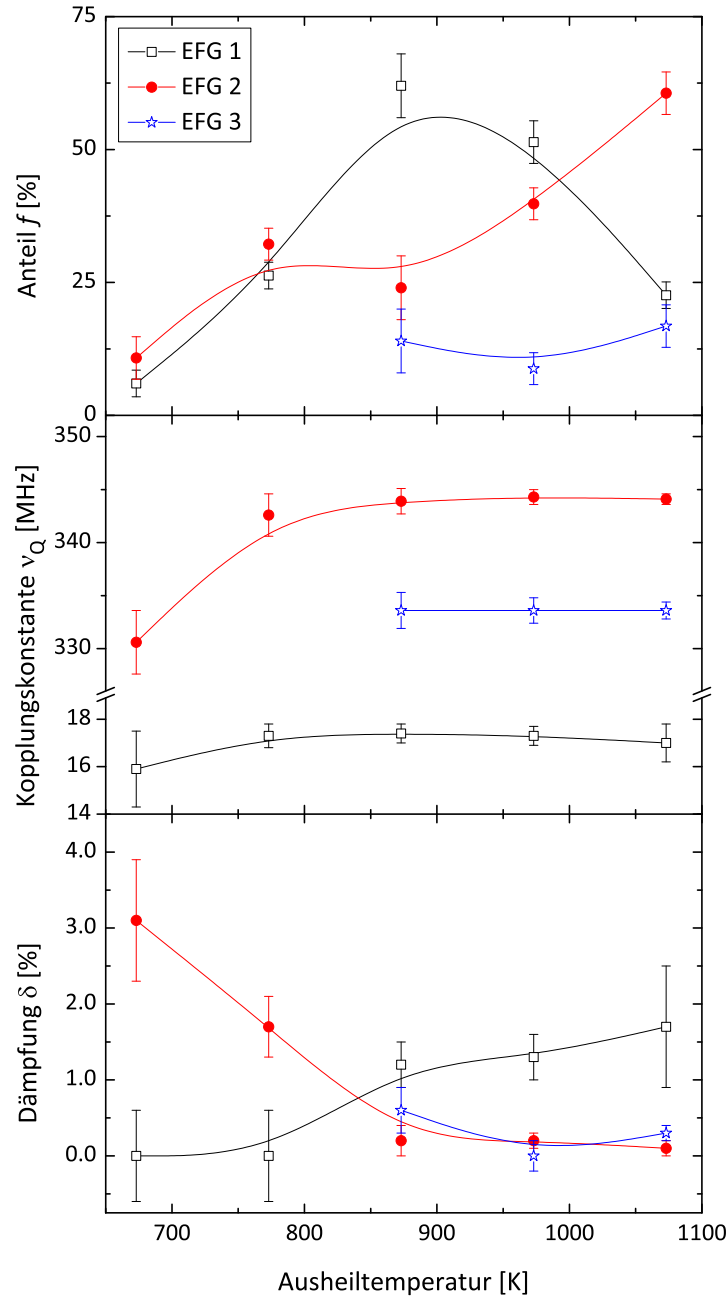
ner Stunde. Während für  $\text{Ti}_2\text{InC}$  bereits nach 673 K die Sonden primär die Umgebung des Indium-Metalls spüren, dominiert in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  zuerst eine breite Frequenzverteilung mit  $\nu_Q = 126(5)$  MHz und  $\delta_Q = 28(4)$  %. Dieser Anteil von  $f = 83(5)$  % reduziert sich im darauf folgenden Ausheilschritt auf 41(4) % und verschwindet nach  $T_{\text{ann}} = 873$  K zugunsten des In-EFGs mit  $f^{(1)} = 62(6)$  % und  $\nu_Q^{(1)} = 17.3(3)$  MHz. Neben der bekannten langsamen Kopplungskonstante  $\nu_Q^{(1)}$  (die Sonde befindet sich in Indium-Metall) ist anfänglich in der Fourier-Transformierten der Störfunktion ein schwacher Peak zu beobachten (siehe Abbildung 5.5a), der durch einen EFG mit  $\nu_Q^{(2)} = 331(3)$  MHz und  $\delta_Q^{(2)} = 3.1(8)$  % charakterisiert werden kann.

Anders als in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  beobachtet man bei geringer Dämpfung ein Dublett von zwei eng benachbarten axialsymmetrischen EFGs, die im Folgenden EFG #2 und #3 genannt werden. Diese Trennung ist erstmals während des oben beschriebenen Ausheilprozesses nach Heizen bei 873 K zu beobachten und besonders gut nach  $T_{\text{ann}} = 1073$  K im FFT erkennbar (siehe Abbildung 5.5c). Dabei wird die lokale Umgebung mit dem größeren



**Abbildung 5.5:** PAC-Spektren (links) und ihre Fourier-Transformierten (rechts) für  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  nach schrittweisem Ausheilen in Intervallen von je 100 K mit einer Dauer von je einer Stunde. Die Pfeile in den FFT-Graphen weisen auf den Anteil der Sonden in Indium-Metall (benannt als EFG #1) hin während die beiden Reiter die zugehörigen Frequenztripel für EFG #2 und EFG #3 markieren (siehe Referenz [128]).

EFG von  $\nu_Q^{(2)} = 344.1(5)$  MHz stärker von den Sonden populiert als der etwas kleinere EFG mit  $\nu_Q^{(3)} = 333.6(8)$  MHz (siehe Abbildung 5.6). Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Kopplungskonstante des Anteils mit EFG #2 mit fortschreitendem Tempern anfänglich zunimmt und sich ab 900 K nicht mehr ändert. Das Erreichen eines stabilen Wertes für



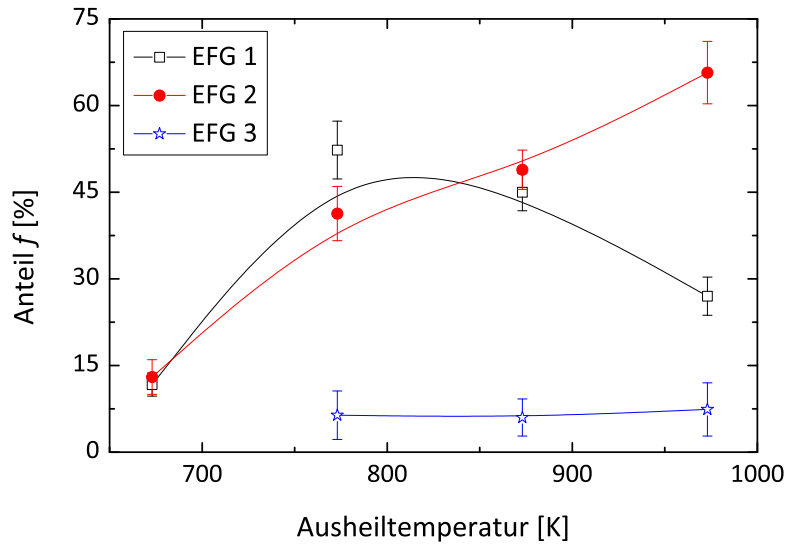
**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit der Hyperfeinparameter  $f$ ,  $\nu_Q$  und  $\delta_Q$  von der Ausheiltemperatur in  $\text{Zr}_2\text{InC}$ . Der fehlende Anteil zu 100 % bei  $T_{\text{ann}} < 800$  K entspricht dem einer breiten Verteilung mit  $\nu_Q = 126(5)$  MHz,  $\delta_Q = 28(4)$  %. Die Probe wurde in 100 K Schritten je eine Stunde lang von 673 bis 1073 K unter Vakuum geheizt. EFG 1 beschreibt dabei die Sonden in metallischem Indium, EFG 2 und EFG 3 symbolisieren die beiden eng benachbarten elektrischen Feldgradienten für  $^{111}\text{Cd}$  auf dem A-Platz.

$\nu_Q^{(2)}$  ist auch in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  zu beobachten.

Etwas ausführlicher wird an dieser Stelle das Verhalten von Proben in Indium-Metall beschrieben. Nach Ausheilen bei 1073 K beträgt der Anteil der Sonden in Indium nur noch 23(2) %. Im Vergleich zu  $\text{Ti}_2\text{InC}$  ist dies bei identischen Ausheilparametern (Anfangstemperatur von 673 K, Schrittweite von je 100 K, Dauer von je einer Stunde) eine Reduktion um den Faktor von nahezu vier. Anders ausgedrückt: In  $\text{Zr}_2\text{InC}$  wird der gleiche Anteil von  $^{111}\text{Cd}$  in Indium-Metall bei einer wesentlich geringeren Ausheiltemperatur erreicht, die ca. 300 K unterhalb der von  $\text{Ti}_2\text{InC}$  liegt. Abbildung 5.6 verdeutlicht den Unterschied des Verlaufs des Sondenanteils in Indium-Clustern, welche sich innerhalb des  $\text{Zr}_2\text{InC}$ -Probenmaterials befinden. Hier wird – beginnend bei einem sehr kleinen Indium-Anteil – ein Maximum bei einer Ausheiltemperatur von 900 K erreicht während sich in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  ein Plateau bei einem Prozentsatz von  $f^{(1)} \approx 80\%$  im Temperaturbereich von 700 bis 1100 K ausbildet (siehe Abbildung 5.3).

Auch in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  verursacht das thermische Ausheilen eine deutlich beobachtbare Bildung von Indium-Kügelchen auf der Probenoberfläche, deren Anzahl jedoch von dem jeweiligen Probenstück und der gewählten Temperatur abhängig ist. Die Menge der verlorengehenden Aktivität ist anhand der Ergebnisse mehrerer Experimente in guter Näherung vergleichbar mit dem Verlust an Sonden in  $\text{Ti}_2\text{InC}$ . Die Vermutung, dass sich möglicherweise überschüssiges Indium bei längeren Heizdauern in die MAX-Struktur einfügt, lässt sich durch ein dreistündiges Temperprogramm als Vergleich zu den einstündigen Annealings nicht verifizieren. Es fällt nur auf, dass bei beiden Heizzyklen die sichtbaren Indium-Ausscheidungen aus dem Probenmaterial im zweiten Ausheilschritt bei 773 K spürbar abnehmen. Also segregiert die größte Menge an Indium-Metall bereits während des ersten Heizvorgangs aus der MAX-Phase. Bei dem darauf folgenden Tempern finden sich nur ein bis zwei Perlen im Quarz und/oder auf der Probe. Nach 973 K stoppt der Indium-Verlust gänzlich. Die Verlängerung der Ausheildauer hat demnach aus makroskopischer Sicht keinen messbaren Einfluss auf die Ausscheidung des überschüssigen A-Elements nach außen.

Die Analyse der aufgenommenen PAC-Spektren nach den längeren Heizschritten liefert einen vergleichsweise ähnlichen Verlauf bezüglich der Fraktionen und der Kopplungskonstanten in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  (siehe Abbildung 5.7). Der maximale Anteil des EFG #1 (i. e.  $\nu_Q^{(1)} = 17.3(3)$  MHz) sinkt leicht unter 60 %, der kleinere der beiden EFGs (i. e. #3) erscheint dafür schon nach 773 K. Die anfängliche breite Verteilung nach 673 K bleibt weiterhin in ihrer Dominanz bestehen, was darauf schließen lässt, dass die Sonden trotz der verdreifachten Heizdauer nicht stärker in das Indium-Metall diffundieren. Dies ist jedoch bei höheren Temperaturen nicht mehr der Fall. Hier fällt auf, dass sich dieser Sondenanteil durchaus durch längeres Annealing weiter reduzieren lässt. Mehrere PAC-Messungen nach Tempern bei 1073 K für fünf Stunden haben ferner gezeigt, dass sich ein 20 prozentiger Anteil von  $^{111}\text{Cd}$  in Indium-Cluster einstellt. Dies ist genau das Resultat, welches sich auch durch das einstündige Ausheilprogramm bis hin zu der oben genannten Temperatur erreichen lässt. Eine weitere Reduktion dieser Sondenumgebung  $f^{(1)}$  kann demnach nur bei höheren Temperaturen oder deutlich längeren Heizphasen realisiert werden.



**Abbildung 5.7:** Verlauf der Anteile der drei elektrischen Feldgradienten in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  nach schrittweisem Ausheilen in 100 K Intervallen, beginnend bei 673 K. Im Unterschied zu Abbildung 5.6 beträgt in diesem Fall die Heizdauer drei Stunden mit Ausnahme für 873 K. Hier befand sich die Probe sechs Stunden im Ofen.

### 5.1.3 $\text{Hf}_2\text{InC}$

Die dritte untersuchte MAX-Phase mit Indium als A-Element ist  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . Diese Verbindung weist im direkten Vergleich eine hohe Ähnlichkeit mit den Gitterparametern des Materials  $\text{Zr}_2\text{InC}$  auf, wobei hier die Längen der Kristallachsen um 1.2 % geringer ausfallen (siehe Tabelle 5.1). Hafnium ist wie Zirkonium isoelektrisch zu Titan und ebenfalls Mitglied der vierten Gruppe (CAS-Notation: IVB) des Periodensystems. Aus chemischen und kristallographischen Gesichtspunkten wäre demnach im Vorfeld zu erwarten, dass PAC-Messungen mit der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde einen ähnlich starken EFG zeigen wie in  $\text{Zr}_2\text{InC}$ .

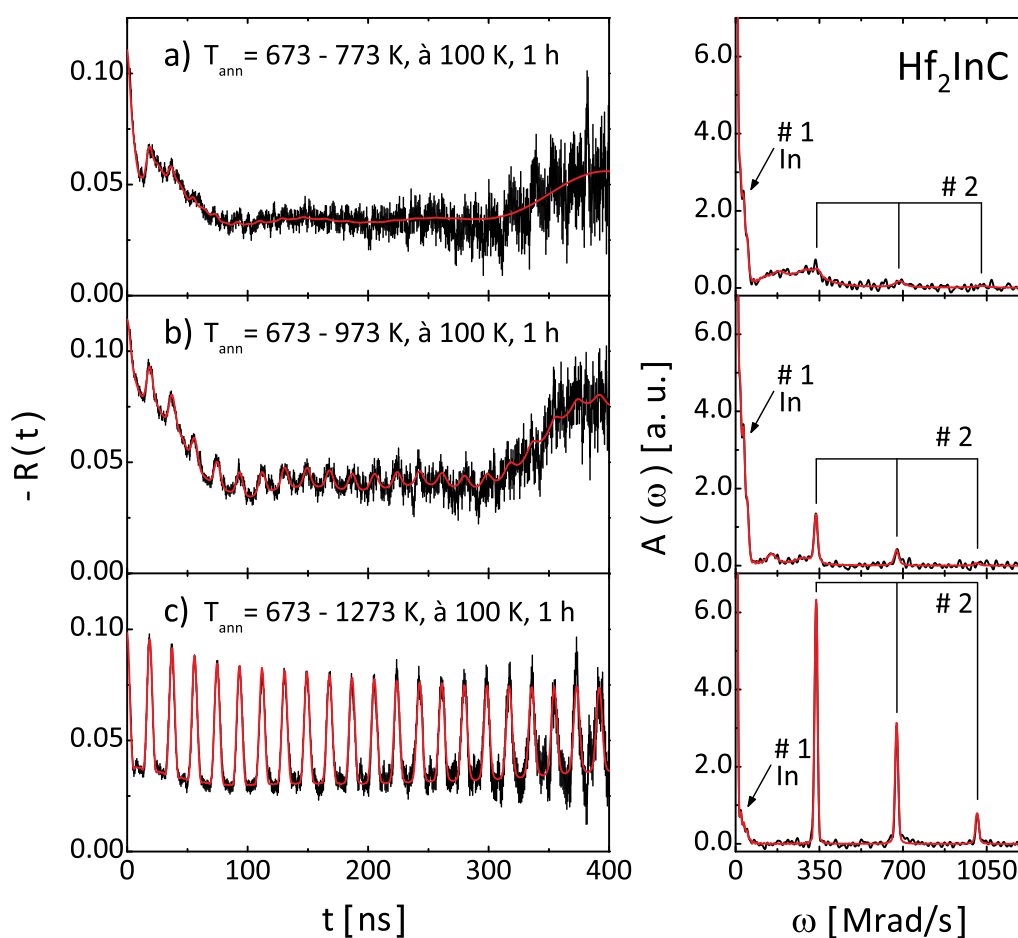
**Tabelle 5.1:** Experimentelle Gitterparameter der Verbindungen  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , entnommen aus Ref. [20] (siehe auch Einträge der Landolt-Börnstein Datenbank).

Phase	$a$ -Achse [ $\text{\AA}$ ]	$c$ -Achse [ $\text{\AA}$ ]	freier Parameter $z$	Volumen $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]
$\text{Ti}_2\text{InC}$	3.132	14.06	0.086	119.4
$\text{Zr}_2\text{InC}$	3.347	14.91	0.086	144.7
$\text{Hf}_2\text{InC}$	3.307	14.73	0.086	139.5

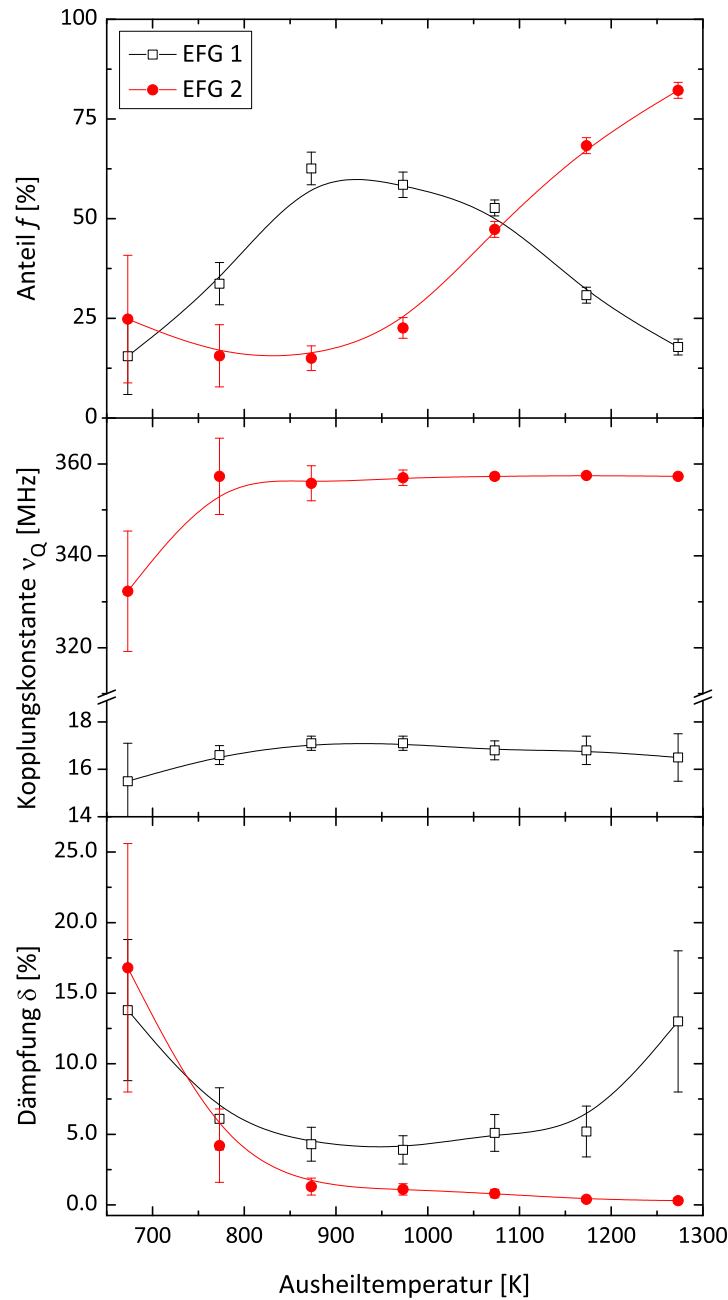
Volumenproben aus  $\text{Hf}_2\text{InC}$  wurden nach Verifikation der Phasenzugehörigkeit mittels XRD mit  $^{111}\text{In}$  implantiert und – wie bereits beschrieben – in Schritten von je 100 K mit einer Dauer von einer Stunde im Temperaturbereich von 673 K bis 1273 K in evakuierten Quarzampullen ausgeheilt. Dabei zeigt sich, dass die durch die Strahlenschäden bedingte



breite Verteilung erst bei höheren Temperaturen oberhalb von 1073 K vollständig verschwindet. Wie zuvor in  $\text{Ti}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  beobachtet, diffundieren auch in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  die Sonden bereits nach anfänglichem Heizen in die vorhandenen Indium-Ausscheidungen des Probenmaterials. Abbildung 5.8a zeigt die dafür charakteristisch langsame Frequenz von 17 MHz im Verlauf der Störfunktion sowie auch die ersten Anzeichen eines starken EFGs #2 mit  $\nu_Q^{(2)} = 359(8)$  MHz. Letzterer Anteil ist jedoch nicht bei allen untersuchten Proben sofort nach Tempern bei 773 K zu sehen, sondern erscheint in einigen Fällen erst in den darauf folgenden Heizschritten. Generell aber wächst durch sukzessives Annealing bis zu 1273 K der Sondenanteil des EFGs #2 kontinuierlich an während gleichzeitig der Anteil an  $^{111}\text{Cd}$  in Indium-Metall zunehmend absinkt.



**Abbildung 5.8:** PAC-Spektren (links) und ihre Fourier-Transformierten (rechts) für  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  nach schrittweisem Ausheilen in Intervallen von je 100 K mit einer Dauer von jeweils einer Stunde. Die Pfeile in den FFT-Graphen weisen auf den Anteil der Sonden in Indium-Metall (benannt als EFG #1) hin während die Reiter das zugehörige Frequenztripler für die Sonden auf dem A-Platz (i.e. EFG #2) markieren.



**Abbildung 5.9:** Abhängigkeit der Hyperfeinparameter der beobachteten EFGs von der Ausheiltemperatur in  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . Der fehlende Anteil zu 100 % entspricht dem einer breiten Verteilung bedingt durch verbleibende Implantationsschäden. Die Probe wurde in 100 K Schritten je eine Stunde lang von 673 bis 1273 K unter Vakuum geheizt. EFG 1 beschreibt die Sonden in metallischem Indium. EFG 2 steht für den Feldgradienten, der auf die  $^{111}\text{Cd}$ -Sonden wirkt, die den A-Platz besetzen.

Im Verlauf des Ausheilens schwächt sich die anfangs breite Frequenzverteilung mit  $\nu_Q \sim (200 - 250)$  MHz ab und verschiebt sich zu geringeren Frequenzen (siehe Abbildung 5.8b). In der FFT-Darstellung wird daraus eine kleine Erhebung, sichtbar bei  $\omega_1 = 150$  Mrad/s. Die zweite und dritte  $\omega$ -Komponente dieser Kopplungskonstanten sorgen derweil für eine

leichte Erhöhung des Fußes und der Basis des ersten Peaks von EFG #2. Man könnte an dieser Stelle vermuten, dass sich ein dritter EFG gebildet hat, der eventuell einer möglichen Besetzung des M-Platzes zugeordnet werden könnte. Anhand der entsprechenden Hyperfeinparameter dieses Anteils (Fittergebnisse:  $\nu_Q^{(3)} = 152(7)$  MHz,  $\delta_Q^{(3)} = 15.4(3.5)\%$ ,  $\eta^{(3)} = 0.22(12)$ ) lässt sich jedoch keine konkrete Aussage diesbezüglich ableiten. Die hohe Dämpfungsrate von 15 % verhindert eine exakte Bestimmung des Asymmetrieparameters, der für den Fall, dass sich die Sonden auf dem M-Platz befinden, ebenfalls Null sein müsste. Da im Zuge der nachfolgenden Ausheilschritte dieser Anteil verschwindet und es zudem aus chemischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist, dass  $^{111}\text{In}$  Hafnium substituiert, wenn ein In-Platz in der Nähe ist, wird darauf nicht detaillierter eingegangen. Es wird eher vermutet, dass es sich dabei um ein Relikt der implantationsinduzierten Strahlenschäden handelt, die ab einer Temperatur von 1100 K nicht mehr mit der PAC-Methode sichtbar sind und demnach als vollständig ausgeheilt angesehen werden können.

Nach dem vollständigen Ausheilen verbleiben nur zwei verschiedene Sondenumgebungen mit der Notation EFG #1 und EFG #2 (vergleiche Abbildung 5.8c). Diese Beobachtung ist analog zu den Messergebnissen in der Verbindung  $\text{Ti}_2\text{InC}$ . Auch hier dominiert am Ende des Ausheilprozesses ein starker EFG (siehe Abbildung 5.9), der mit  $\nu_Q^{(2)} = 357.3(3)$  MHz die größte Kopplungskonstante innerhalb der In-basierenden MAX-Phasen aufweist. Charakteristisch sind die geringe Dämpfung von  $\delta_Q^{(2)} = 0.3(2)\%$  sowie die vorliegende Axialsymmetrie ( $\eta^{(3)} = 0$ ). Beide Größen zeigen, dass die Sonden einen einheitlichen, wohldefinierten Gitterplatz besetzen, der mit großer Wahrscheinlichkeit der A-Platz sein muss. Erwähnenswert ist die enge Verwandtschaft der Werte für die Kopplungskonstanten  $\nu_Q^{(2)}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$ . Wie man anhand der Gitterparameter naiv erwarten würde, müsste der EFG in der Hf-haltigen Verbindung im direkten Vergleich leicht an Stärke zunehmen. Mit einem relativen Anstieg von 3.8 % ist dies tatsächlich der Fall. Im Gegensatz zu  $\text{Zr}_2\text{InC}$  tritt jedoch kein benachbarter Satelliten-EFG auf.

### Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen:

Bei den beschriebenen PAC-Untersuchungen der MAX-Phasen, die Indium als Konstituenten beinhalten, lassen sich folgende Beobachtungen festhalten:

- Makroskopische Beobachtung: Die drei Verbindungen  $\text{M}_2\text{InC}$  (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) weisen bedingt durch die HIP-Synthese metallische Indium-Ausscheidungen innerhalb des Probenmaterials auf. Diese werden teilweise während des Ausheilprozesses auf den Probenoberflächen in Form von Indium-Kügelchen ausgeschieden. Dabei fällt auf, dass für  $\text{Zr}_2\text{InC}$  die Indium-Segregation nach außen bei einer bestimmten Temperatur stoppt.
- Mikroskopische Beobachtung: Die Sonden werden zu Beginn der Ausheilzyklen hauptsächlich in metallischem Indium eingebaut. Dies ist daran zu erkennen, dass die PAC-Spektren einen hohen Anteil eines niederfrequenten EFGs #1 mit der Kopplungskonstanten von 17 MHz aufweisen, die bekannt für den EFG von  $^{111}\text{Cd}$  auf substitutionellen Plätzen in Indium-Metall ist.

- Das Ausscheiden von Indium-Metall aus den Proben ist mit einem deutlichen Verlust an  $^{111}\text{In}$ -Aktivität verbunden.
- In allen drei Verbindungen wird am Ende des Ausheilverfahrens mindestens ein axialsymmetrischer EFG beobachtet. Seine Stärke ist im Vergleich zu den meisten anderen EFGs an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde, die in diversen anderen Materialien gefunden wurden, außergewöhnlich hoch.
- Die eingebrachten  $^{111}\text{In}$ -Ionen sind chemisch gesehen identisch mit dem A-Element der MAX-Phasen. Daher ist es plausibel anzunehmen, dass die Sonden nach dem Ausheilen und der Segregation des Indium-Überschusses den A-Platz besetzen.
- $\text{Zr}_2\text{InC}$  zeigt unerwartet zwei eng benachbarte EFGs. Dies belegen mehrere verschiedene Messungen an diesem Material. Kristallographisch gesehen gibt es jedoch nur einen wohldefinierten A-Platz. Der mögliche Ursprung des zweiten, kleineren EFGs wird in Kapitel 9 näher beleuchtet.
- Die beobachteten EFGs besitzen eine Kopplungskonstante  $\nu_Q$  im Bereich von 290 MHz bis 360 MHz. Allerdings sind sie für die verschiedenen Verbindungen nicht gleich und weisen eine Maximaldifferenz von 65 MHz auf (siehe Tabelle 5.2).

**Tabelle 5.2:** Auflistung der Hyperfeinparameter der elektrischen Feldgradienten an der Sonde  $^{111}\text{Cd}$  in den Verbindungen  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Hf}_2\text{InC}$  nach Beendigung des Ausheilverfahrens. Der fehlende Anteil zu 100 % entspricht der Umgebung in Indium-Metall.

Verbindung	max. Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Lorentz-Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie- parameter $\eta$
$\text{Ti}_2\text{InC}^{\text{a}}$	81(2)	292.1(3)	0.3(2)	0.00
$\text{Zr}_2\text{InC}^{\text{b}}$	61(4)	343.9(3)	0.2(1)	0.00
	17(3)	333.1(7)	0.5(3)	0.00
$\text{Hf}_2\text{InC}^{\text{c}}$	82(4)	357.3(3)	0.3(2)	0.00

<sup>a</sup> nach stufenweisem Ausheilen von 673 K bis 1373 K in 100 K Abständen und 1 h Intervallen

<sup>b</sup> nach stufenweisem Ausheilen von 673 K bis 1073 K in 100 K Abständen und 1 h Intervallen

<sup>c</sup> nach stufenweisem Ausheilen von 673 K bis 1273 K in 100 K Abständen und 1 h Intervallen

## 5.2 MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element

In den bisher beschriebenen Experimenten ist es gelungen, die  $^{111}\text{In}$ -Atome aufgrund ihrer chemischen Gleichheit mit dem A-Element Indium durch entsprechende Ausheilschritte auf den A-Platz der MAX-Phasen  $\text{M}_2\text{InC}$  (mit  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) zu bringen. Die Eigenschaften der ermittelten EFGs – ihre jeweilige Stärke und Symmetrie – können somit als Charakteristikum für diese lokale Sondenumgebung angesehen werden.

Die nachfolgenden PAC-Studien indiumfreier Verbindungen dieser Materialklasse bauen auf dieser Erkenntnis auf, wenn es darum geht, welchen Gitterplatz die Sonden bevölkern.

Technologisch gesehen sind die auf Aluminium basierenden MAX-Phasen in Bezug auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Sie lassen sich sehr leicht durch Heißpressen der jeweiligen elementaren Pulver (alternatives Herstellungsverfahren unter Benutzung von  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) zu dichten und phasenreinen Presslingen synthetisieren, was im Rahmen dieser Arbeit realisiert worden ist.

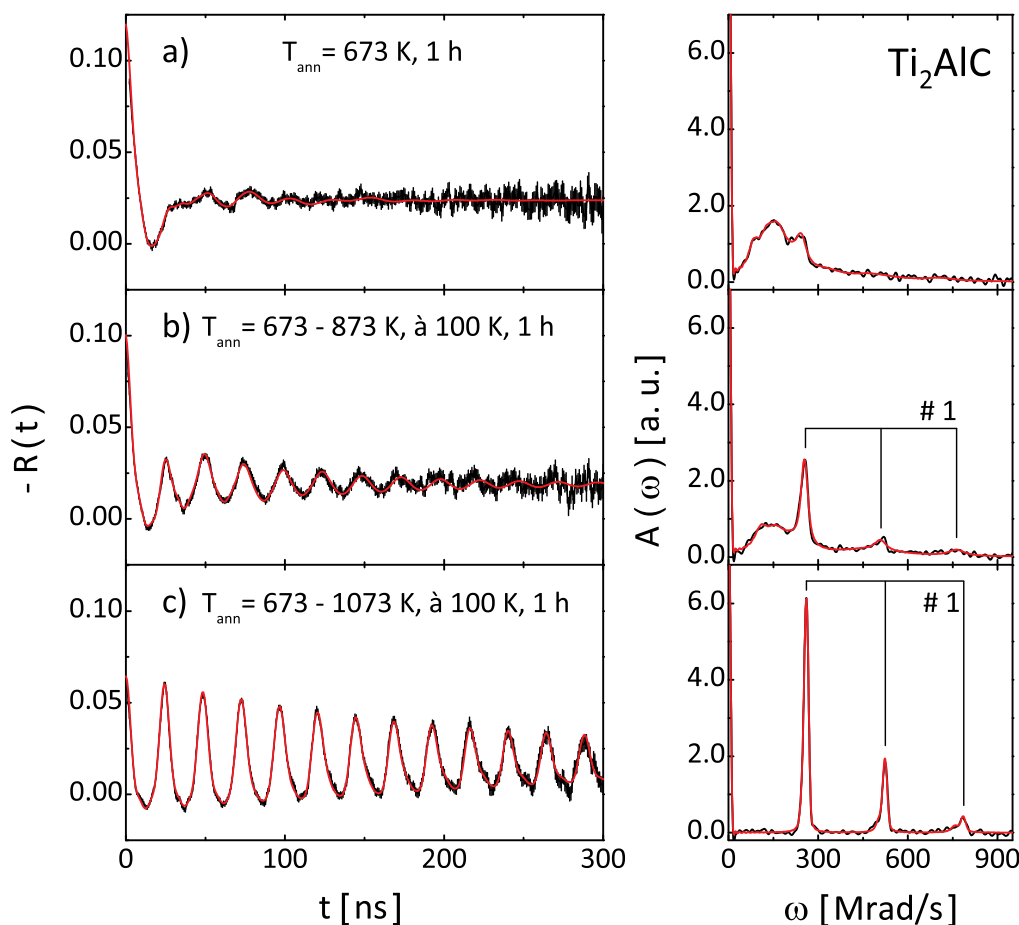
Bei der Untersuchung dieser Verbindungen mit der PAC-Methode lässt sich ausnutzen, dass  $^{111}\text{In}$  isovalenzelektronisch zu Aluminium ist. Folglich wird erwartet, dass dieses Radionuklid nach dem Ausheilen der Strahlenschäden ebenfalls die ungestörte Umgebung des A-Platz spürt.

### 5.2.1 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , $\text{V}_2\text{AlC}$ , $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , $\text{Nb}_2\text{AlC}$ und $\text{Ti}_2\text{AlN}$

Insgesamt existieren fünf verschiedene 211-MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element und Kohlenstoff als X-Element (siehe Tabelle 2.1). Die entsprechenden M-Elemente sind – aufsteigend nach ihrer Rangfolge im Periodensystem – Titan, Vanadium, Chrom, Niob und Tantal. Dem gegenüber steht nur ein Ternärnitrid, nämlich  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ .

Die PAC-Untersuchung der oben genannten Ternärcarbide ist Thema dieses Abschnittes. Mit Ausnahme von  $\text{Ta}_2\text{AlC}$ , welches sich nach der Synthese als 413-Phase  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  herausgestellt hat (siehe Kapitel 4), standen alle übrigen Verbindungen als polykristallines Volumenmaterial zur Verfügung. Analog zu den vorherigen Messungen sind in allen Fällen die Annealingsequenzen mit den gleichen Parametern durchgeführt worden.

Bereits nach einstündigem Heizen bei 673 K der Phase  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  zeigt sich eine anfängliche Modulation der Störfunktion (siehe Abbildung 5.10a), die im Verlauf des Temperprozesses deutlich zunimmt. Die implantationsbedingte breite Verteilung verschwindet nach 973 K zugunsten zweier eng benachbarter EFGs mit den Kopplungskonstanten von 266(1) MHz und 277(1) MHz, wobei der stärkere EFG den größeren Anteil besitzt. Nach 1073 K scheint das Material bereits vollständig ausgeheilt zu sein. Das entsprechende PAC-Spektrum kann durch die beiden oben genannten axialsymmetrischen Anteile beschrieben werden. Der zweite EFG mit der kleineren Kopplungskonstanten bleibt weiterhin bestehen und lässt sich anhand der Füße links von den drei Hauptfrequenzen in der Fourier-Transformierten identifizieren (siehe Abbildung 5.10c). Sein Anteil am Gesamtspektrum beträgt ca. 40 %, wobei die Stärke nach dem letzten Ausheilschritt marginal auf  $\nu_Q^{(2)} = 268.0(1.0)$  MHz ansteigt und mit  $\delta_Q^{(2)} = 1.6(3)$  % eine dreimal so hohe Verteilungsbreite besitzt wie EFG #1 mit  $\delta_Q^{(1)} = 0.5(1)$  %.



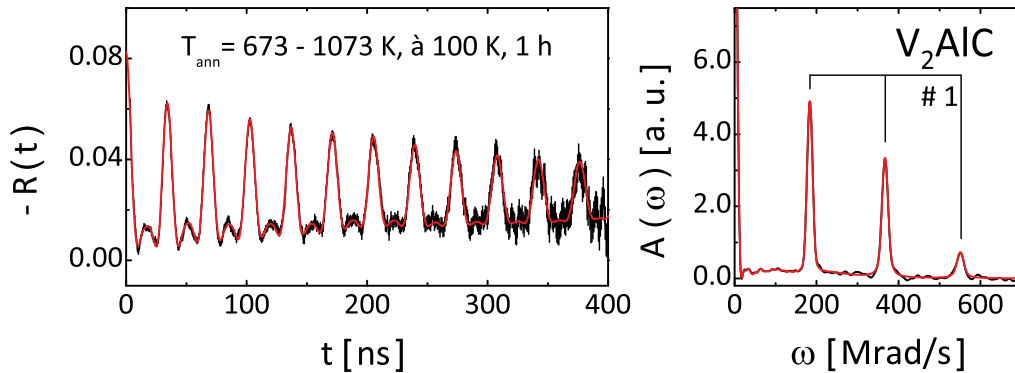
**Abbildung 5.10:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  nach diversen Ausheilsschritten.

Bei einer Ausheiltemperatur oberhalb von 1073 K beginnt sich die Probenoberfläche langsam zu verfärben. Während zuerst nur die Randbereiche einen Farbwechsel zu einem schwach bräunlichen Ton aufweisen, zeigt sich nach fünf Stunden Heizen bei 1173 K die Oberfläche einheitlich tief dunkelgrau mit der Tendenz zu schwarz. Im Inneren der Quarzampulle ist gleichzeitig ein leicht gelbbraunlicher Schleier zu beobachten. Diese Farbveränderungen sowie das Kondensieren eines dünnen Films in der Ampulle legen die Vermutung einer partiellen Phasenumwandlung nahe. Mit der PAC-Methode lässt sich diese These allerdings nicht verifizieren. Die Störfunktion zeigt nach oben genanntem Ausheilen nunmehr nur noch einen einzigen Anteil. Der kleinere EFG mit der stärkeren Verteilungsbreite ist verschwunden – es bleibt einzig der bereits zuvor schon dominante axialsymmetrische EFG mit  $\nu_Q^{(1)} = 277.8(3)$  MHz bestehen (vergleiche dazu Abbildung 5.14a). Etwaige breite Verteilungen, die einen Hinweis auf die lokale Sondenumgebung in Binärcarbiden geben könnte oder EFGs mit kleinen Kopplungskonstanten, die für  $^{111}\text{Cd}$  in Aluminium oder aber Titan charakteristisch sind, werden nicht beobachtet.

Vergleicht man die Stärke des hier wirkenden EFGs mit dem in der In-haltigen MAX-Phase  $\text{Ti}_2\text{InC}$  beobachteten (siehe Tabelle 5.2), so zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit: Die gemessenen Kopplungskonstanten weisen nur einen geringfügigen Unterschied von  $\Delta\nu_Q = 14.3$  MHz auf. Anders formuliert sinkt die Stärke des  $^{111}\text{Cd}$ -EFGs für den

Austausch des A-Elements Indium durch Aluminium bei gleichbleibenden M- und X-Elementen Titan und Kohlenstoff um lediglich ca. 5%. Diese Konstanz des EFGs ist ein starkes Indiz dafür, dass die Sonden Aluminium substituieren und folglich auch in dieser Verbindung den allgemeinen A-Platz besetzen.

Das Temperverfahren der durch die  $^{111}\text{In}$ -Implantation induzierten Strahlenschäden in der Verbindung  $\text{V}_2\text{AlC}$  liefert ebenfalls einen starken und scharfen Feldgradienten (siehe Abbildung 5.11). Dieser EFG mit Notation #1 kann als eindeutiges Zeichen für die Besetzung des Aluminiumplatzes durch die Sonden verstanden werden, auch wenn sich der Wert der Quadrupolkopplungskonstanten mit 195 MHz deutlich von dem in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  unterscheidet. Jene Umgebung vereinigt jedoch im Gegensatz zu  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  nicht 100% aller Sonden, sondern maximal 80%. Die Proben gelten trotz des verbleibenden Restanteils

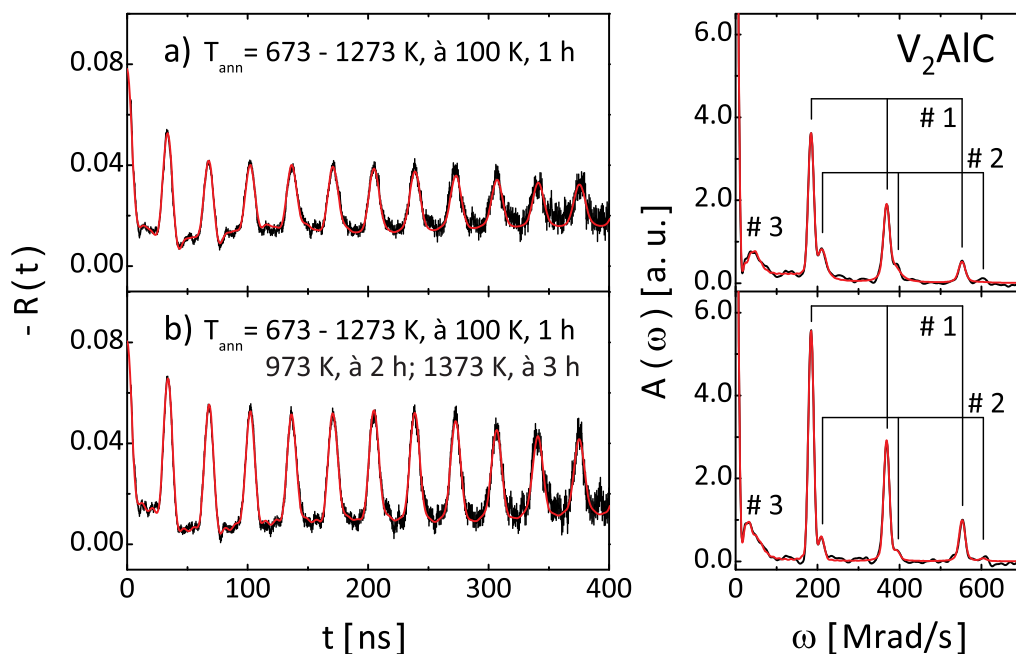


**Abbildung 5.11:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{V}_2\text{AlC}$ . Die angegebenen Ausheilschritte führen zu einem Anteil von 75(4)%, dem der EFG #1 zugeordnet wird. Dieser Anteil symbolisiert dabei die Sonden auf substitutionellen Al-Plätzen.

(i. e.  $\nu_Q \sim 100(15) \text{ MHz}$ ,  $\delta_Q = 17(6) \%$ ) nach 1073 K als ausgeheilt. Der Versuch, bei höheren Temperaturen den Anteil des axialsymmetrischen EFGs weiter zu steigern, war hierbei nicht erfolgreich. Nach Tempern des Materials bei 1173 K wird anstelle einer klaren Modulation eine merkliche Veränderung der Störfunktion beobachtet. Diese Veränderung manifestiert sich darin, dass sowohl die Intensitäten der drei Hauptfrequenzen in der FFT-Darstellung abnehmen als auch der niederfrequente Anteil anwächst (siehe FFT in Abbildung 5.12a). Ferner entsteht aus dem Frequenztripel ein Dublett, bei dem sich ein größerer EFG (#2) herausbildet. Jene Übergangsfrequenzen lassen sich jedoch nicht wie in der Substanz  $\text{Zr}_2\text{InC}$  von den Hauptpeaks trennen, sondern verschmelzen aufgrund ihrer viermal so starken Dämpfung und ihres asymmetrischen Verhältnisses (i. e.  $\eta = 0.26(3)$ ) mit den rechten Flanken des EFG #1. Die Schlussfolgerung aus dieser Beobachtung ist, dass die Sonden nicht mehr die zuvor *perfekte* Nachbarschaft um ihren A-Platz herum spüren, sondern dass sich die Nahumgebung bei 1173 K offenkundig verändert hat. Rein optisch deutet nichts auf eine beginnende Phasenumwandlung hin, da Probenoberfläche sowie das Innere der Quarzampulle keinerlei Verfärbungen zeigen. Auch ein erhöhter Verlust an  $^{111}\text{In}$ -Aktivität kann nicht verzeichnet werden. Es bleibt die Vermutung, dass das in der Ampulle vorherrschende Vakuum womöglich doch nicht ausreichend gewesen ist

und die oberste Schicht der Probe bedingt durch die große Hitze einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt war, was sich mit XRD jedoch nicht nachweisen lässt.

Die Vermutung, dass sich die lokale Struktur durch weiteres Heizen – nun bei 1273 K – wieder erholen könnte, trifft zuerst nicht ein. Vielmehr resultiert daraus ein Anstieg des Anteils des EFG #3 und eine weitere Abschwächung der Schwingungsamplitude des EFG #1. Erst durch Tempern bei 1373 K für insgesamt drei Stunden zeigt sich eine Verbesserung des PAC-Spektrums. Das Dublett bildet sich zugunsten des EFGs #1 zurück und dessen Übergangsfrequenzen erlangen ihre alten Intensitäten (siehe Abbildung 5.12b). Neben dieser *Verbesserung* kann jedoch der Anteil des EFGs #3 nicht reduziert werden.



**Abbildung 5.12:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{V}_2\text{AlC}$ . a) Ausgehend von einem schrittweisen Annealing bis 1073 K (siehe Abbildung 5.11) bildet sich nach 1173 K aus dem dominanten EFG #1 ein Dublett und es entsteht mit einem geringen Anteil ein weiterer EFG (#3). Die Intensität des Frequenztripels (#1) nimmt nach Heizen bei 1273 K weiter ab. b) Durch dreistündiges Tempern ( $1 \times 1 \text{ h} + 1 \times 2 \text{ h}$ ) bei 1373 K lässt sich die Nahordnung der Sonden auf dem A-Platz weitgehend wiederherstellen, wobei der Anteil #3 nicht reduziert werden kann.

In der Reihe der Al-haltigen MAX-Phasen ist  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  diejenige Verbindung, die sich bereits bei sehr geringen Substrattemperaturen von  $T_{\text{min}} = 723 \text{ K}$  mit Hilfe von Magnetronspütern abscheiden lässt [15], was sie besonders für industrielle Anwendungen interessant macht. Die hier verwendeten Volumenproben von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  stammen aus der HP-Synthese von T. El-Raghy, hergestellt an der Drexel Universität Philadelphia, und weisen laut Angaben (siehe Referenz [139]) neben Spuren von  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ( $\approx 3\%$ ) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $< 1\%$ ) vorherrschend die gewünschte Phase auf. Durch eigene XRD-Untersuchungen können hingegen keine anderen Mischphasen nachgewiesen werden.



Analog zu den bisher vorgestellten PAC-Messungen sind Proben dieses Materials ebenfalls nach der Implantation in 100 K Stufen von je einer Stunde Dauer – ausgehend von 673 K bis hin zu 1073 K – ausgeheilt worden. Während die metallisch glänzenden Oberflächen bei 973 K keine oder nur eine kaum wahrnehmbare Veränderungen zeigen, nimmt nach 1073 K die Mattigkeit zu und der Farbwechsel geht hin zu dunklen Grau- und Brauntönen. Neben dieser rein optischen Beobachtung zeigen mehrere PAC-Messungen, dass die Amplitude der Störfunktion – dominiert durch einen axialsymmetrischen EFG mit der Kopplungskonstante von  $\nu_Q^{(1)} = 189.3(3)$  MHz – nach dem Heizen bei 973 K ihr Maximum erreicht und durch nachfolgendes Tempern bei 1073 K nicht weiter gesteigert werden kann, sondern vielmehr abnimmt. Für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  kann somit eine ideale Ausheiltemperatur von 973 K angegeben werden. Der einstündige Heizprozess kann jedoch nicht erreichen, dass alle Sonden die gleiche lokale Umgebung, nämlich die des A-Platzes (#1), spüren. Dieser Anteil beträgt unter den beschriebenen Bedingungen nur maximal 60 %. Zusätzlich zu dem starken und wohldefinierten EFG #1 existiert, ähnlich wie in  $\text{V}_2\text{AlC}$ , eine breite EFG-Verteilung mit etwa  $\delta_Q = 30 - 40$  %, die sich im FFT-Spektrum als eine ausgedehnte Erhebung im Frequenzbereich  $\omega$  von (100 – 500) Mrad/s manifestiert. Statt über eine sukzessive Erhöhung der Ausheiltemperatur lässt sich durch einmaliges Heizen des Probenmaterials bei 973 K für insgesamt fünf Stunden der Sondenanteil  $f^{(1)}$  auf etwa 75 % steigern (siehe Abbildung 5.14c und Tabelle 5.4). Dadurch wird einerseits die breite Frequenzverteilung minimiert und außerdem garantiert, dass die Probenoberfläche ihr metallisch glänzendes Aussehen beibehält.

Neben Titan, Vanadium und Chrom kann ebenfalls Niob zusammen mit Aluminium und Kohlenstoff zu einer 211-MAX-Phase synthetisiert werden. Proben aus  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  wurden in dieser Studie unter Verwendung von zwei verschiedenen Ausgangsgemischen – einmal durch elementare Nb-, Al- und C-Pulver sowie ein anderes Mal mit Hilfe von Aluminiumcarbid ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) – hergestellt. Beide gesinterten Mischungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Phasenreinheit aus und weisen in XRD-Untersuchungen neben  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  das höchste Reflexionsverhalten aller MAX-Verbindungen auf. Für die PAC-Messungen wurden ausschließlich  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ -Proben verwendet, die auf den elementaren Pulvern basieren.

Das Ausheilverhalten von  $^{111}\text{In}$ -dotiertem  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  unterscheidet sich nur geringfügig von den zuvor beschriebenen Materialien  $\text{V}_2\text{AlC}$  und  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ . Es zeigt sich, dass erst bei hohen Temperaturen oberhalb von 1200 K die Störfunktion von einem scharfen axialsymmetrischen EFG mit  $\nu_Q^{(1)} = 243.3(3)$  MHz dominiert wird und darunter der größte Anteil der Sonden einer breiten Verteilung unterliegt. Die Oberfläche weist im polierten Zustand eine größere Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen auf als es beispielsweise bei  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  der Fall ist. Erst bei  $T_{\text{ann}} = 1273$  K zeigen sich minimale farbliche Veränderungen hin zu schwachen Brauntönen sowie ein anfängliches Beschlagen des Quarzes mit einem schimmernden goldbräunlichen Film. Bei 1372 K verliert die Oberfläche gänzlich ihr metallisches Aussehen und erscheint einheitlich matt in gelb-bräunlichen Farben. Erst bei diesen Temperaturen kann ein Sondenanteil von  $f^{(1)} \approx 100$  % erzielt werden (siehe PAC-Spektrum in Abbildung 5.14d), der durch die gleiche, oben genannte Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q^{(1)}$  festgelegt ist. Die Stärke dieses EFGs ist somit von ähnlicher Größe wie in den anderen  $\text{M}_2\text{AlC}$ -Phasen (siehe Tabelle 5.4) und ist folglich als Zeichen für die Beset-

zung des A-Platzes der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonden anzusehen. Der Einbau in potentiellen Binärphasen wie NbC oder aber in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$  sowie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  scheidet als Interpretationsmöglichkeit aus, da deren charakteristischen EFGs entweder keine oder deutlich unterschiedliche Frequenzen besitzen [86, 140, 141].

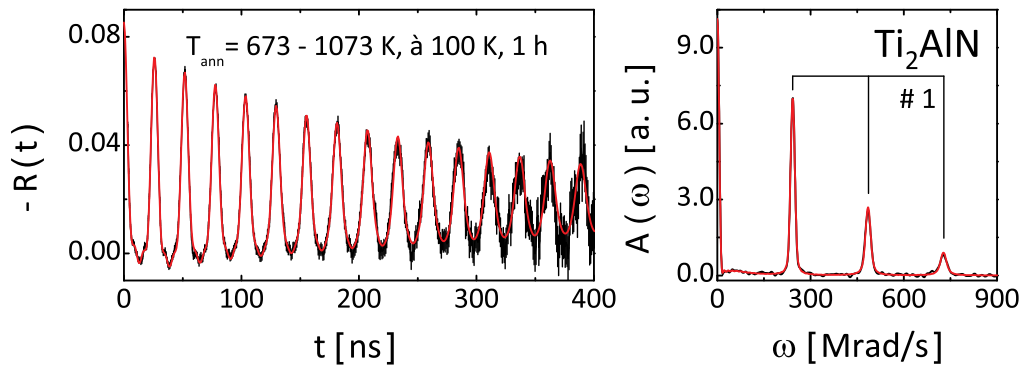
Während die Ternärcarbide den Großteil der Mitglieder der 211-Verbindungsklasse stellen (siehe Tabelle 2.1), gibt es unter den Al-haltigen Phasen nur ein Paar, welches sich ausschließlich durch das X-Element unterscheidet. Diese beiden Materialien sind  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Anhand der experimentellen kristallographischen Daten in Tabelle 5.3 wird ersichtlich, dass die Besetzung der Oktaederzentren durch Kohlenstoff oder durch Stickstoff kaum einen Effekt auf die Dimensionen der jeweiligen Einheitszellen hat. Die Ti–N-Bindung ist allerdings sowohl im Binärnitrid als auch in der MAX-Phase kürzer als die entsprechende Ti–C-Bindung [25, 30], sodass die Länge der  $a$ -Achse für  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  geringfügig kleiner ist als bei  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Aufgrund der kompakten Bauform der Ti–N-Oktaeder bei unveränderter Länge der  $c$ -Achse deuten naive Überlegungen darauf hin, dass die Bindungsstärke zwischen Aluminium und Titan weniger intensiv zu sein scheint als bei dem Ternärkarbid. Folglich wird in der Verbindung  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  – für  $^{111}\text{Cd}$ -Sonden auf dem A-Platz – ein schwächerer EFG vermutet als in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

**Tabelle 5.3:** Bindungslängen [25, 30] und Gitterparameter von  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  [118, 142] sowie der entsprechenden Binärphasen TiC [143] und TiN [144].

Bindungslänge	TiC	TiN	$\text{Ti}_2\text{AlC}$	$\text{Ti}_2\text{AlN}$
Ti–C [Å]	2.164		2.117	
Ti–N [Å]		2.120		2.087
Gitterparameter				
$a$ -Achse [Å]	4.328	4.241	3.056	2.991
$c$ -Achse [Å]			13.623	13.621

Die Ergebnisse der PAC-Untersuchungen bestätigen ein analoges Ausheilverhalten wie in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Nach Heizen bei 1073 K lässt sich ein dominanter EFG mit einem Anteil von 90 – 95 % beobachten (siehe Abbildung 5.14e). Erste Messungen ergaben eine Kopplungskonstante von  $\nu_Q = 258.9(7)$  MHz [128], wobei nähere Studien von  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ -Proben aus der gleicher Charge sowie Proben aus eigener Produktion einen unwesentlich kleinen EFG von 257.3(5) MHz aufgrund von verbesserter Zählstatistik liefern. Damit zeigt sich, dass die Wahl des X-Elements bei gleichbleibenden M- und A-Konstituenten und nahezu unveränderten Gitterparametern einen spürbaren Einfluss auf den Betrag des Feldgradienten hat, den die Sonden auf dem A-Platz spüren. Die Abnahme der Kopplungskonstanten um ca. 20 MHz durch den Austausch von Kohlenstoff durch Stickstoff lässt darauf schließen, dass sich die obige Annahme einer schwächeren Wechselwirkung von Aluminium(Cadmium) und Titan bewahrheiten könnte, was mit Hilfe von DFT-Rechnungen näher zu analysieren wäre.

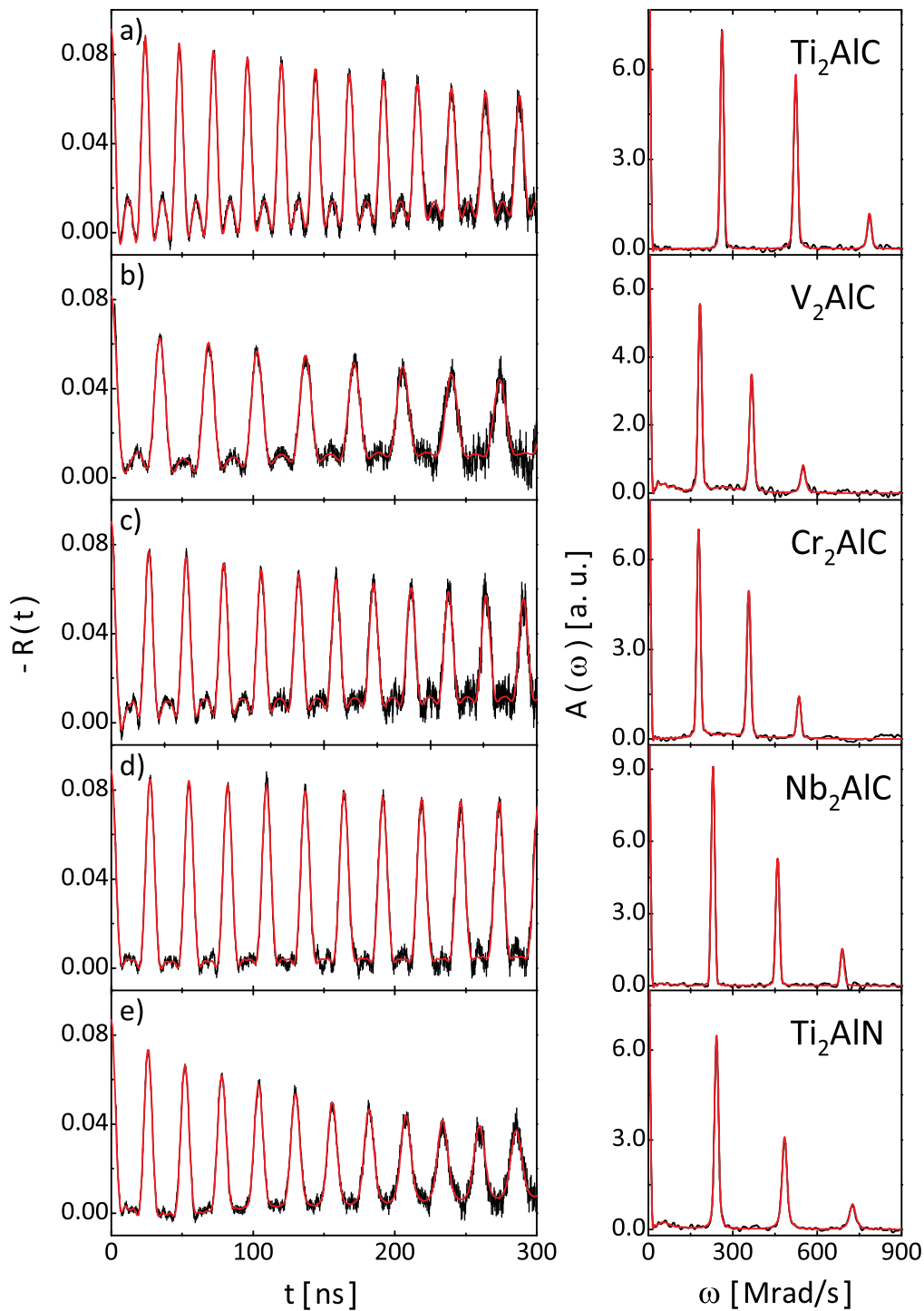
Bei näherer Analyse der Messdaten fällt auf, dass die Dämpfung mit 1.2(2) % ungewohnt hoch ist. Damit hat dieser EFG die größte bisher beobachtete Verteilungsbreite. Der dadurch implizierte rasche Rückgang der Amplitude der Störfunktion wird besonders im direkten Vergleich mit den anderen PAC-Spektren der  $M_2AlC$ -Phasen in Abbildung 5.14 deutlich. Ferner ist erkennbar, dass das Material eine starke Textur aufweist. Deshalb wird der Verlauf der  $R(t)$ -Funktionen maßgeblich davon beeinflusst, in welcher Lage die Probe zur Detektoranordnung positioniert wird (siehe Abbildung 5.13). Eine Abweichung vom polykristallinen Idealfall ist zwar auch bei anderen uniaxial heißgepressten MAX-Phasen zu beobachten, jedoch ist dieser Effekt bei  $Ti_2AlN$  am stärksten ausgeprägt.



**Abbildung 5.13:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von  $^{111}Cd$  in  $Ti_2AlN$ . Die Probe befindet sich flach in der Detektorebene, sodass auch die ursprüngliche Pressrichtung in dieser Ebene liegt. Die Textur des Materials macht sich dadurch bemerkbar, dass die Störfunktion einen „zackenartigen“ Verlauf aufweist. Für rein polykristalline Substanzen ohne Vorzugsrichtung besitzt die  $R(t)$ -Funktion einen Verlauf gemäß Abbildung 3.6. Durch die Textur ändert sich im FFT nun das Verhältnis der Peakhöhen, da die Übergangsamplituden  $s_{2n}$  anders gewichtet werden müssen.

**Tabelle 5.4:** Zusammenfassung der Hyperfeinparameter der elektrischen Feldgradienten an der Sonde  $^{111}Cd$  in den MAX-Carbiden  $M_2AlC$  (mit  $M = Ti, V, Cr, Nb$ ) und in dem Nitrid  $Ti_2AlN$  nach Ende der Ausheilprozesse beziehungsweise nach Ende der Temperaturmessungen.

Verbindung	max. Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Lorentz-Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie- parameter $\eta$
$Ti_2AlC$	100	277.8(3)	0.5(1)	0.00
$V_2AlC$	79(5)	194.6(4)	0.9(2)	0.00
$Cr_2AlC$	74(6)	189.3(3)	0.5(1)	0.00
$Nb_2AlC$	95(2)	243.3(3)	0.2(1)	0.00
$Ti_2AlN$	94(3)	257.3(5)	1.2(2)	0.00



**Abbildung 5.14:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in den Verbindungen  $\text{M}_2\text{AlC}$  (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ ) sowie in  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  nach Beendigung der Ausheilprozesse oder nach Temperaturmessungen. Teilweise finden sich neben den typischen A-Platz Feldgradienten weitere Anteile, die allerdings jeweils hohe Dämpfungswerte aufweisen.

## 5.3 MAX-Phasen mit A-Elementen jenseits der dritten Hauptgruppe

Vom chemischen Standpunkt aus ist es nicht überraschend, dass durch das Ausheilverfahren die eingebrachten  $^{111}\text{In}$ -Sonden sowohl den Indiumplatz in den  $\text{M}_2\text{InC}$ -Phasen (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) als auch den Aluminiumplatz in den  $\text{M}_2\text{AlC}$ -Verbindungen (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ ) besetzen. Für 211-MAX-Phasen, deren A-Elemente nicht der dritten Hauptgruppe des Periodensystems angehören und die somit nicht isovalenzelektronisch zu Indium sind, kann ohne die in Abschnitt 5.1 und 5.2 beschriebenen Ergebnisse nicht darauf geschlossen werden, welchen Gitterplatz die Sonden einnehmen.

Zur Identifizierung der Sondenplätze dient in erster Linie die Stärke des elektrischen Feldgradienten und in zweiter Linie seine Symmetrie. Sollten die  $^{111}\text{In}$ -Atome eine andere Position als den A-Platz im Kristallgitter einnehmen, so müsste sich auch die Größe des EFGs signifikant verändern. Für interstitielle Plätze wird sogar ein Asymmetrieparameter mit  $\eta \neq 0$  erwartet. Die nachfolgenden PAC-Untersuchungen haben das Ziel die Hypothese der bevorzugten Besetzung des A-Platzes zu stützen, unabhängig davon, aus welcher Gruppe das A-Element stammt.

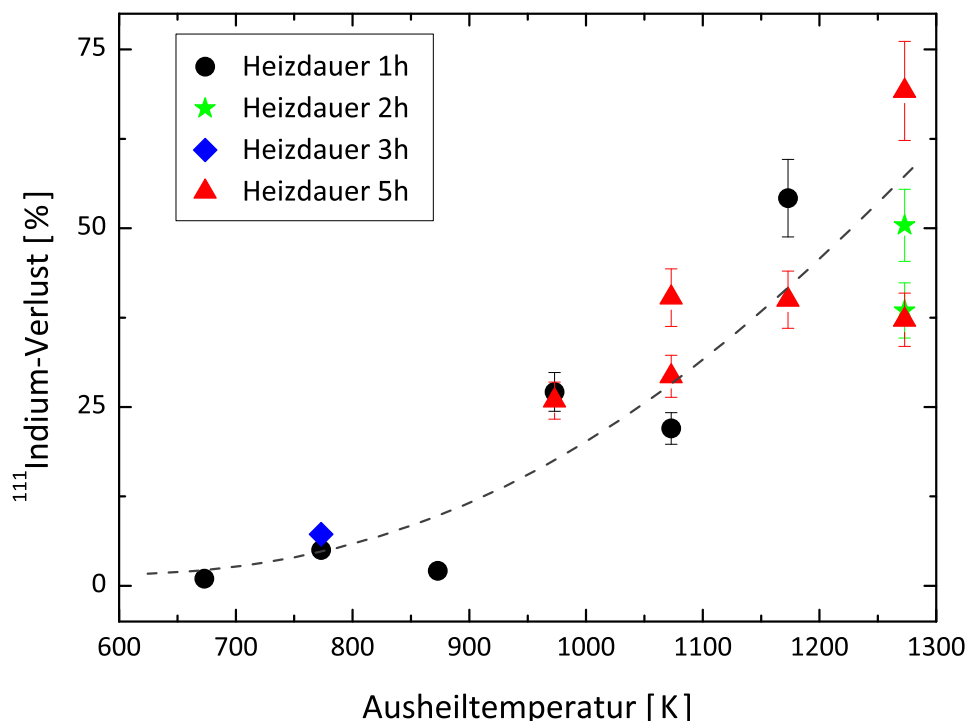
### 5.3.1 $\text{Cr}_2\text{GeC}$ und $\text{Ti}_2\text{GeC}$

Im ersten Schritt wurden PAC-Experimente an MAX-Phasen durchgeführt, deren A-Element Mitglied der vierten Hauptgruppe ist. Während Silicium ausschließlich 312- und 413-Verbindungen mit Titan und Kohlenstoff bildet, nämlich  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  und  $\text{Ti}_4\text{SiC}_3$  (siehe Tabelle 2.1), und bleihaltige Phasen an Luft nicht stabil sind [145], bleiben als Alternativen nur Germanium und Zinn übrig. Für diese Studie standen Proben der MAX-Phasen  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  und  $\text{Nb}_2\text{SnC}$  zur Verfügung, wobei der Fokus auf den ersten beiden gelegt wurde, da gleichzeitig der Einfluss des M-Elements auf den EFG bei gleichbleibendem A-Element untersucht werden kann. Zudem wird für Sn-haltige Proben eine ähnliche Problematik des  $^{111}\text{In}$ -Verlustes aufgrund des geringen Schmelzpunktes des Zinns erwartet.

Die PAC-Messungen an  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  gestalten sich generell schwieriger als die voran gegangenen Experimente. Während anfangs die Proben nach dem Heizen in den Quarzampullen belassen wurden (weder das Material noch die Ampullen hatten sich durch das Annealing signifikant optisch verändert), weisen die anschließend aufgenommenen Spektren Modulationen von sehr kleiner Amplitude auf [146]. In den Fourier-Transformierten ist bis 1073 K überwiegend eine breite Verteilung zu erkennen, die sich bei einer Ausheiltemperatur von 1173 K zu niedrigen Frequenzen ausweitet. Zusätzlich erscheint im FFT ein vergleichbar hoher EFG wie in den Al-haltigen Verbindungen, dessen dritte Übergangsfrequenz allerdings aufgrund der äußerst schwachen Anisotropie der  $R(t)$ -Funktion kaum sichtbar ist. Jene Signalschwäche verwundert auf den ersten Blick, zumal diese bisher bei keiner anderen Messserie beobachtet worden ist. Der Grund für die starke Abschwächung zeigt sich rückblickend am Ende des ersten Ausheilprozesses: Nach dem einstündigen Heizen der Probe in Schritten von je 100 K bis zu 1073 K wurde erstmals die Quarzampulle im Glas gewechselt. Dabei fiel auf, dass mehr als die Hälfte der vorhandenen Aktivität sich

nicht mehr im Probenmaterial befand, sondern in dem Glasröhrchen [146]. Für die weiteren Heizvorgänge wurde die Probe wieder in der Ampulle belassen und vermessen. Erst im letzten Schritt geschah die Messung ohne Quarz und offenbarte eine gewohnt starke Modulation der Störfunktion. Die nachfolgenden Versuchsreihen haben gezeigt, dass bei jedem Heizen ein gewisser Anteil der Sonden die Probenstücke verlässt und sich im Quarz befindet. Aufgrund der geringen Menge an  $^{111}\text{In}$  ist im Glas nicht zwangsläufig ein Niederschlag zu sehen, wenn keine anderen Stoffe gleichzeitig verdampfen. Wichtig ist jedoch, dass die ausgetretenen Sonden maßgeblich die PAC-Messungen beeinflussen [146]. Sofern die Ampullen nach dem Heizen nicht entfernt oder getauscht werden, können die Sondenanteile von  $^{111}\text{Cd}$  in Quarz von denen in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  nicht voneinander getrennt werden.

Dieser Verlust an In-Sonden wird hier genauer untersucht: Abhängig von der Annealingtemperatur und der Heizdauer ändert sich der prozentuale Anteil an freigesetzten Sonden. Dieser Anteil lässt sich bestimmen, indem die Aktivität der Ampullen vor dem Öffnen beidseitig mitsamt der Probe und nachher ohne Probe gemessen wurde ( $\beta$ - $\gamma$ -Kontamat Typ LB 124 B der Firma Berthold). Wie anhand der Abbildung 5.15 zu erkennen ist, ist der Verlust an Aktivität direkt mit der Zunahme der Heiztemperatur sowie dessen Dauer korreliert [128]. Bei höheren Temperaturen über 1000 K treten zudem verstärkt gräuliche Verfärbungen auf. Anders als bei den In-haltigen MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , bei denen die Sonden gleichzeitig durch das Ausscheiden von nicht-reagiertem Indium die Substanzen verlassen haben, ist bei  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  nicht klar, was erstens den Verlust der Sonden bewirkt und zweitens, welchen Ursprung die gräulichen Schleier innerhalb der

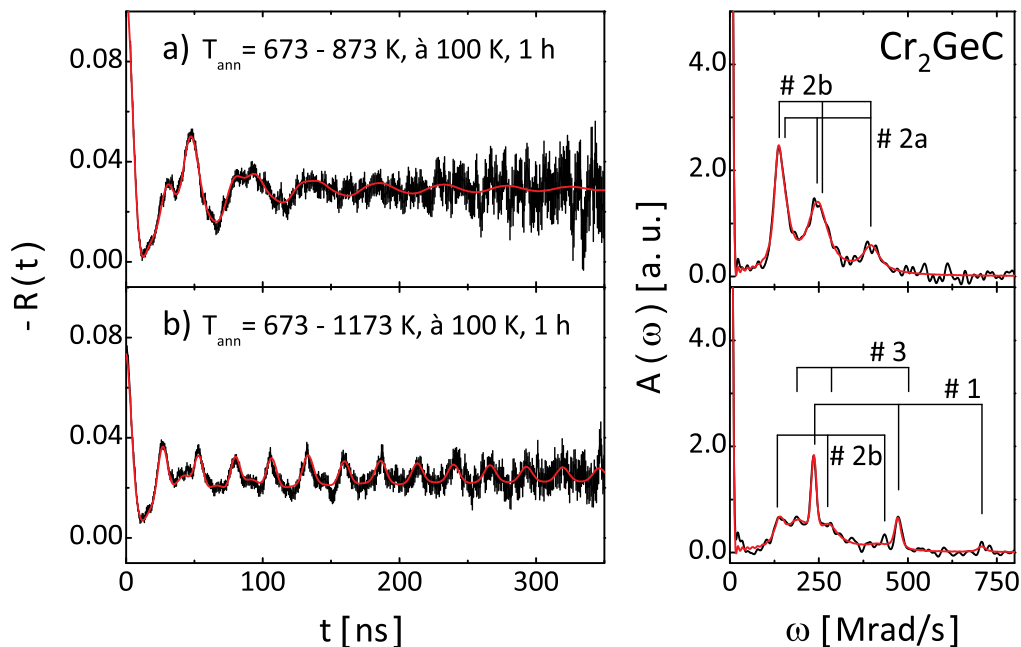


**Abbildung 5.15:** Verlust der  $^{111}\text{In}$ -Aktivität in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur und der Heizdauer von  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . Die Ampullen wurden zuerst mitsamt der Probe und anschließend ohne Probe beidseitig mit einem  $\beta$ - $\gamma$ -Kontamat vermessen [128].

Ampullen haben. Letztere könnten durch eine Sublimation von überschüssigem Germanium oder aber Chrom verursacht worden sein, oder sind die Anzeichen einer beginnenden Phasenzersetzung.

Die XRD-Scans vor den PAC-Untersuchungen haben keinen Hinweis auf nicht-reagiertes Chrom und Germanium geliefert. Ferner müsste ein Verdampfen der beiden Metalle nicht zwangsläufig zu einem erhöhten Verlust an  $^{111}\text{In}$  führen. Anfänglich wurde davon ausgegangen, dass die Beschaffenheit der Probenoberfläche einen wesentlichen Einfluss auf das Verlassen der Sonden aus der MAX-Phase hat [146]. Jedoch hat sich diese These nicht bewahrheitet. Proben, die mittels Funkenerosion geschnitten und deren Oberfläche anschließend nicht weiter behandelt wurden, unterschieden sich hinsichtlich des Indium-Verlustes nicht von denjenigen, die zuvor metallisch glänzend poliert wurden [147].

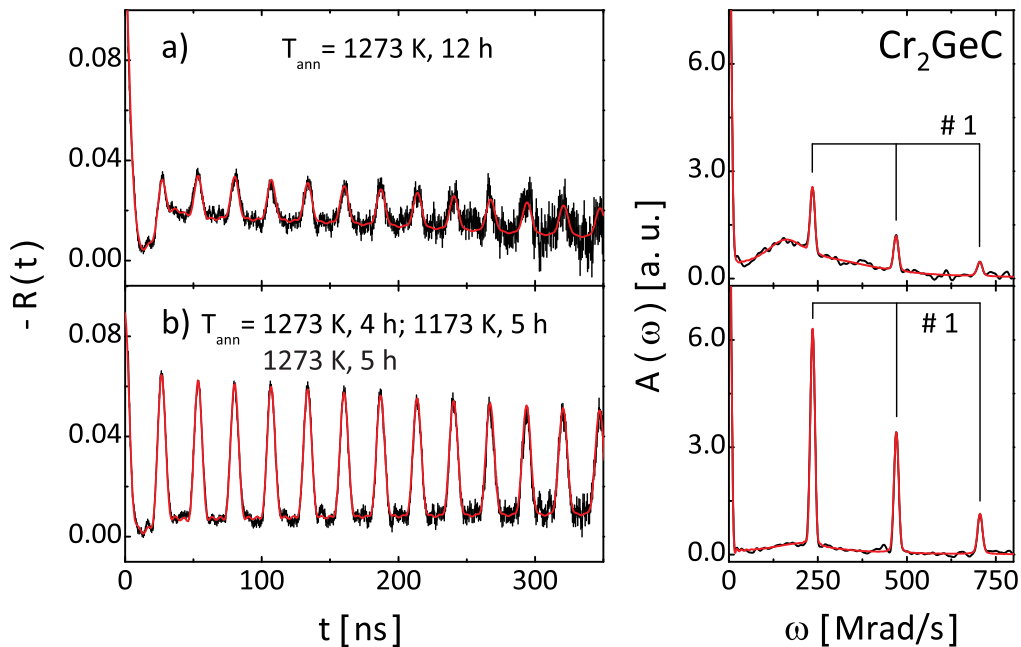
Analog zu den bereits präsentierten PAC-Experimenten wurden ebenfalls  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ -Proben von 673 K bis 1173 K in Schritten von je 100 K für je eine Stunde unter Vakuum geheizt und vor der eigentlichen Messung aus ihrem Quarzröhrchen befreit [146, 147]. Hier zeigt sich anfangs ein breites Frequenztripler, welches sich am besten durch zwei asymmetrische EFGs mit nahezu gleichen Kopplungskonstanten  $\nu_Q = 135 - 140$  MHz beschreiben lässt (siehe Kennzeichnung #2a und #2b in Abbildung 5.16a). Im weiteren Verlauf des Heizens nehmen die Intensitäten des ersten und dritten Frequenzpeaks ab, wobei der zweite an Schärfe gewinnt. Daraus entwickelt sich die erste Übergangsfrequenz eines starken



**Abbildung 5.16:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . Die Probe wurde unter Vakuum schrittweise von 673 K bis 1173 K für jeweils eine Stunde geheizt und anschließend an Luft vermessen. Der Versuch, die beiden Anteile #2 und #3 in Teil b) durch erneutes Heizen in 100 K-Stufen von 973 K bis 1273 K (Dauer jeweils fünf Stunden) zu reduzieren, hatte keinen Erfolg.

EFGs mit der Notation #1, der nach 1173 K eindeutig die Modulation der Störfunktion prägt. Allerdings existieren zusätzlich noch andere Sondenumgebungen (siehe Abbildung 5.16b und Tabelle 5.5), die trotz wiederholtem Tempern bei 973 K bis 1273 K – diesmal in Längen von jeweils fünf Stunden – nicht verschwinden.

Wie sich zeigt, liefert das bewährte schrittweise Ausheilen in Intervallen von 100 K bei  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  nicht das erwünschte Ergebnis eines dominanten EFGs. Anhand der Fitparameter der Störfunktion, die nach dem Heizen bei 1173 K aufgenommen wurde (siehe Abbildung 5.16b), spüren nur etwa 30 % der Sonden einen EFG, dessen Stärke mit  $\nu_Q^{(1)} = 250.2(9)$  MHz charakteristisch für die Besetzung des A-Platzes ist. Um diesen Anteil der Sonden auf diesem Platz zu erhöhen, wurden Proben des Materials direkt bei hohen Temperaturen für mehrere Stunden geheizt. Zwei dieser resultierenden PAC-Spektren sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Dabei fällt auf, dass trotz eines zwölfstündigen Hochtemperatur-Annealings bei 1273 K keine Steigerung des Anteils #1 erzielt werden konnte. Die breite Frequenzstreuung lässt vielmehr auf eine undefinierte Verteilung der Sonden im Material schließen. Neu ist allerdings das Erscheinen eines EFGs mit einer sehr kleinen Kopplungskonstanten, deren Dämpfung den Verlauf der Störfunktion zu längeren Zeiten ( $t > 150$  ns) kontinuierlich auf  $R \rightarrow 0$  absinken lässt (siehe Abbildung 5.17a). Einen spürbaren Anstieg des Sondenanteils des EFG #1 konnte letztendlich durch mehrmaliges Heizen bei Temperaturen von 1273 K beziehungsweise 1173 K realisiert werden (siehe Abbildung 5.17b), wobei das Probenmaterial zwischen den Heizschritten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Der Nachteil dieses Verfahrens – erst die Probe zu heizen, dann abkühlen zu lassen, zwischenzeitig die Ampulle zu wechseln und da-



**Abbildung 5.17:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ , aufgenommen nach verschiedenen Ausheilprozessen bei höheren Temperaturen und längeren Verweildauern im Ofen. Die drei Übergangsfrequenzen, die durch den Reiter #1 zusammengefasst werden, spiegeln den EFG wider, der auf die Sonden am A-Platz wirkt.

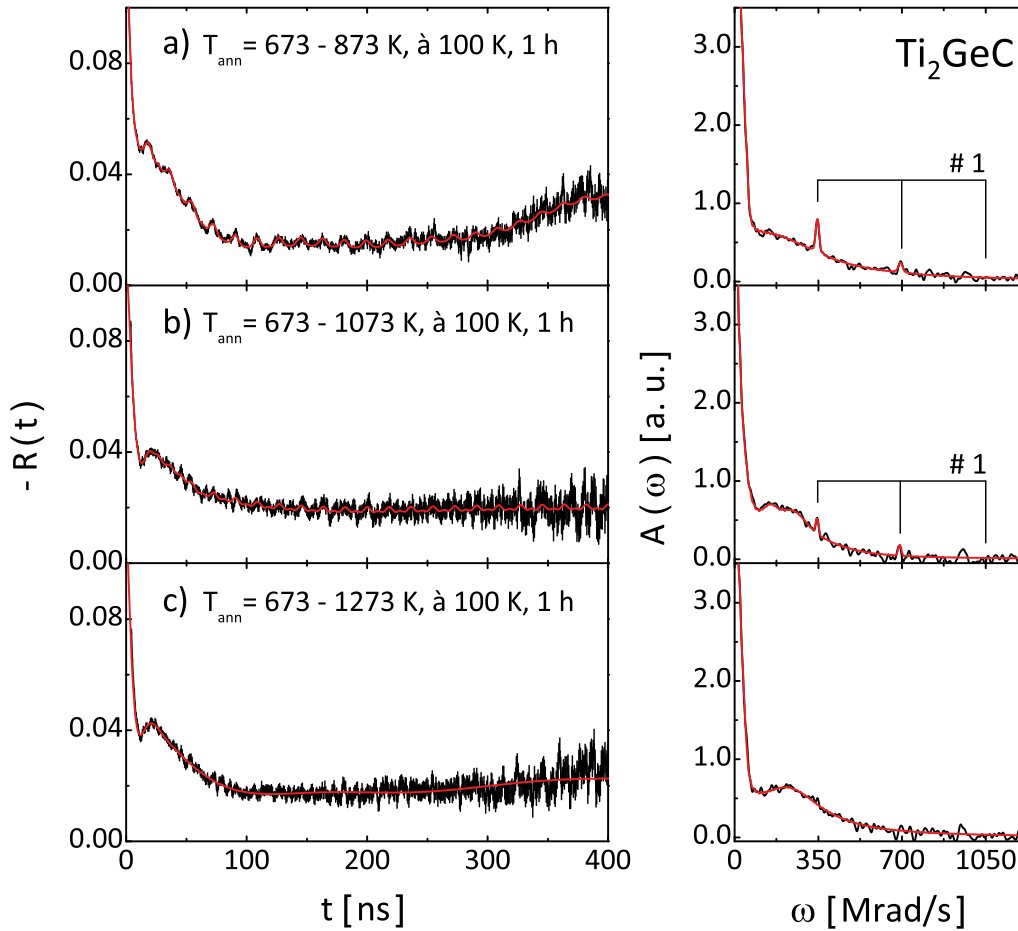


nach wieder zu heizen – äußert sich durch einen erheblichen Verlust an Aktivität, wie bereits zuvor berichtet wurde. Dadurch ist eine anschließende, detaillierte Charakterisierung mittels der PAC-Methode nur noch eingeschränkt zu verwirklichen. Im Rahmen der durchgeführten Experimente scheint dieses Verfahren jedoch die einzige Möglichkeit zu sein, die Sonden mehrheitlich auf dem A-Platz zu positionieren. Diese Tatsache macht besonders deutlich, dass die chemischen Eigenschaften des verwendeten A-Elements von fundamentaler Wichtigkeit sind und darüber entscheiden, wie gut die implantierten  $^{111}\text{In}$ -Sonden die A-Atome substituieren können.

**Tabelle 5.5:** Fitwerte der Hyperfeinparameter für die elektrische Quadrupolwechselwirkungen von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  nach verschiedenen Heizzyklen. Die entsprechenden Störfunktionen sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt.

Abbildung	Sondenanteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Lorentz-Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie $\eta$
5.16a	#2a 70(3)	135.3(2.3)	13.6(1.5)	0.43(8)
	#2b 30(2)	139.5(3.1)	6.5(1.1)	0.17(6)
5.16b	#1 29(8)	250.2(0.9)	1.3(0.4)	0.00(4)
	#2b 17(8)	147.8(6.2)	7.2(3.2)	0.00(25)
	#3 54(9)	151.6(9.8)	24.3(6.5)	0.57(15)
5.17a	#1 17(3)	249.4(0.9)	0.5(0.2)	0.00(2)
	#2 79(5)	167(16)	47.2(7.7)	0.12(10)
	#3 5(2)	5(5)	5.1(5.1)	0.95(52)
5.17b	#1 75(5)	249.6(0.5)	0.3(0.1)	0.00(2)
	#2 25(5)	105(23)	49.3(9.7)	0.24(21)

In der Reihe der ternären Germaniumcarbide gehören des weiteren  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  und  $\text{V}_2\text{GeC}$  zur Familie der 211-MAX-Phasen, wobei die letztere Verbindung nicht verfügbar war. Proben aus  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  wurden ebenfalls vor der Implantation mit Siliciumcarbid-Papier mit 2400er Körnung metallisch glänzend geschliffen und nach der  $^{111}\text{In}$ -Dotierung sukzessiv ausgeheilt. Bereits nach dem ersten Heizschritt von 673 K wird auf der Oberfläche ein kleiner schwach bräunlicher Fleck beziehungsweise ein leicht dunkler ovaler Ring sichtbar, der mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ausmaße des Beamsports darstellt. Unterhalb von 1073 K erfährt die Färbung der Oberfläche und des Strahlflecks keine Veränderung. PAC-Messungen bis zu dieser Ausheiltemperatur zeigen allerdings nur Spuren eines vergleichbar starken EFGs mit einer Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 368(4)$  MHz (siehe Abbildung 5.18). Der Anteil dieses EFGs erreicht sein Maximum von  $f^{(1)} = 8(2)$  % nach Heizen bei 873 K, nimmt jedoch danach stetig ab und kann ab 1073 K nicht mehr vom statistikbedingten Rauschen der Störfunktion unterschieden werden. Das PAC-Spektrum in Abbildung 5.18a zeigt neben einer breiten Verteilung eine langsame, aber im weiteren Verlauf zunehmend stärker gedämpfte Wechselwirkungsfrequenz von  $\nu_Q^{(2)} = 16.4(5)$  MHz, ähnlich wie sie in den In-haltigen Phasen beobachtet wird. Ein Vergleich mit den Literaturwerten



**Abbildung 5.18:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ . Die Probe wurde in Schritten von je 100 K bis 1273 K getempert. Ein Bruchteil der Sonden spürt bis 1073 K einen EFG mit  $\nu_Q^{(1)} = 368(3)$  MHz, dessen Stärke als Signatur für die Besetzung des A-Platzes verstanden wird. Die zugehörigen Übergangsfrequenzen des EFG #1 sind mittels eines Reiters zusammengefasst.

ergibt, dass die EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  in den Metallen Titan und Germanium nicht für dessen Ursprung in Frage kommen können, da deren Kopplungskonstanten mit  $\nu_Q^{\text{Ti}} = 27.8(2)$  MHz [133] und  $\nu_Q^{\text{Ge}} = 0$  MHz [148] bekannt sind. Auch mögliche Defektkonfigurationen von reinem Germanium liefern deutlich andere Feldgradienten (siehe Referenzen [148–150]). Da bei einer Temperatur von 673 K, wo erstmals dieser niederfrequente Anteil erscheint, nicht von einer Dissoziation der MAX-Phase unter Vakuumbedingungen ausgegangen werden kann, bliebe als Alternative die Besetzung des M-Platzes übrig. Verunreinigungen durch nicht-reagierte Metalle oder Binärverbindungen lassen sich in den  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ -Proben mittels XRD ebenfalls nicht nachweisen.

Da mit Hilfe des einstündigen stufenweisen Ausheilprogramms – wie auch in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  – kein einheitlicher EFG erzielt werden konnte, wurde die Verweildauer im Ofen pro Heizschritt auf je fünf Stunden ausgedehnt. Während sich die PAC-Spektren bis zu einer Temperatur von 973 K voneinander nur dadurch unterscheiden, dass bei dem fünfstündi-

gem Heizverfahren der Unterschwinger bei ca. 10 – 15 ns stärker ausgeprägt ist, zeigt sich oberhalb von 973 K ab 40 ns ein geradliniger Verlauf der Störfunktion ohne nennenswerte Signalamplitude. Diese Spektren haben damit die gleiche Form wie  $R(t)$ -Funktionen von Proben im nicht-ausgeheilten Zustand.

Neben dem Umstand, dass in  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  nur ansatzweise ein starker EFG zu sehen ist, fällt bei dieser Studie auf, dass die Sonden während des Ausheilens primär im Wirtsmaterial verbleiben. Unterhalb von 1073 K beträgt der Aktivitätsverlust zwischen zwei und acht Prozent, oberhalb von 1073 K verlassen im Schnitt etwa zehn bis maximal 15 Prozent der vorhandenen  $^{111}\text{In}$ -Atome die MAX-Phase. Ebenfalls lassen sich keine Verfärbungen der Quarzampullen feststellen, wohl aber eine Veränderung der Oberfläche ab 1073 K. Der anfängliche metallische Glanz verschwindet zugunsten einer leicht dunklen punktierten und faserähnlichen Struktur, deren Ausprägung maßgeblich von der Länge des Heizintervalls abhängt. Nach fünf Stunden bei 1273 K nimmt die Schwärzung zu und es erscheinen makroskopisch sichtbare Körner. Aufgrund der optischen Veränderung als auch der Tatsache, dass die PAC-Spektren bei dem fünfständigen Temperprozess eine ähnliche Sondenverteilung wie direkt nach der Implantation aufweisen, scheint eine Phasenstabilität fragwürdig.

### 5.3.2 $\text{Nb}_2\text{AsC}$ und $\text{Ti}_2\text{SC}$

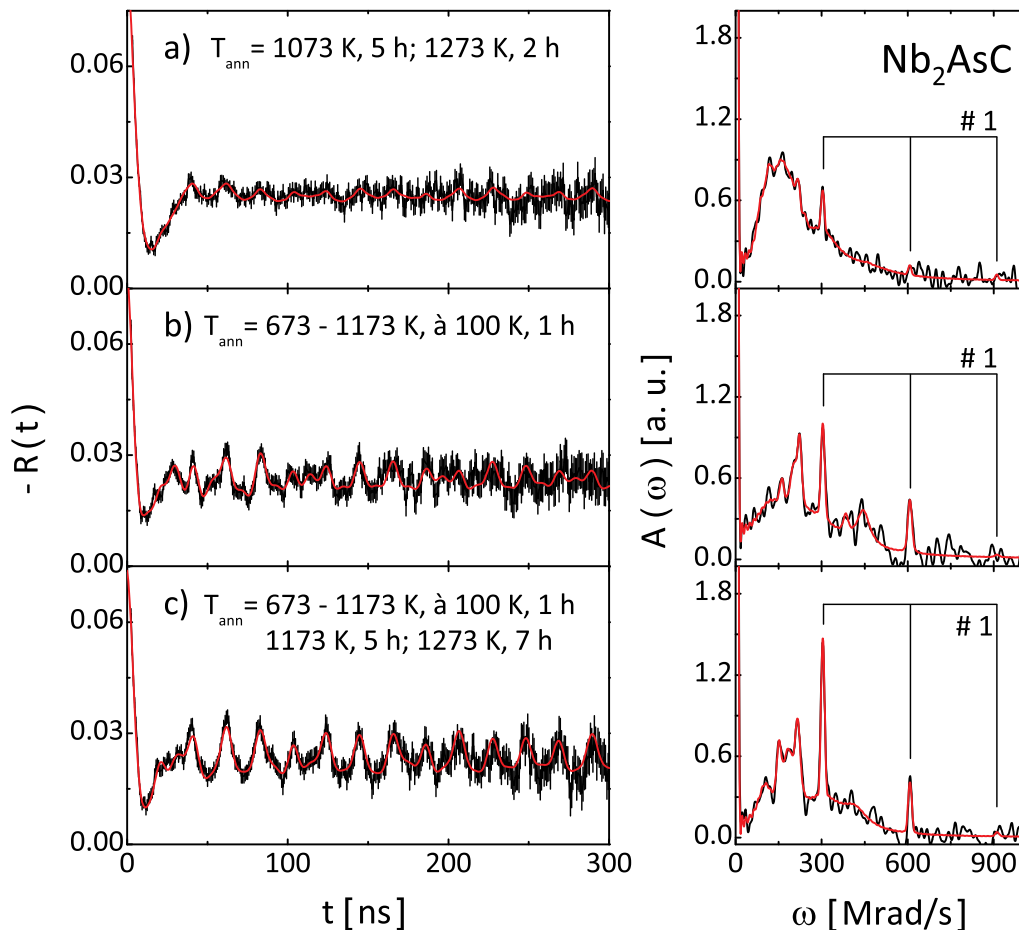
Die PAC-Untersuchungen an den Verbindungen  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  und  $\text{Ti}_2\text{GeC}$  suggerieren bereits, dass das Bestreben der  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden den A-Platz zu besetzen, abnimmt, wenn das A-Element nicht mehr aus der dritten Hauptgruppe (CAS Notation: III) des Periodensystems stammt und damit nicht mehr isovalenzelektronisch zu Indium ist. Durch den Einsatz von Arsen als Bestandteil der MAX-Phase  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  vergrößert sich der Abstand zur dritten Hauptgruppe weiter. Die auf Schwefel basierenden Verbindungen bilden mit einer Differenz von drei Gruppen (VI vs. III) das Extrem innerhalb der Materialklasse.

Polykristalline Proben der Verbindung  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  wurden nach der Implantation sowohl direkt bei hohen Temperaturen geheizt als auch nach dem bekannten Stufenschema (100 K Schrittweite, Dauer von je einer Stunde) bis 1173 K getempert. Auszüge der aufgenommenen PAC-Spektren finden sich in Abbildung 5.19. Generell fällt auf, dass die Signalamplituden der Störfunktionen bei unverändertem experimentellem Aufbau von deutlich geringem Ausmaß sind als bei den In- und Al-haltigen MAX-Phasen. Dies macht sich folglich auch in der schwachen Intensität der Frequenzpeaks bemerkbar.

Anhand der Fourier-Darstellung der  $R(t)$ -Funktionen (siehe Abbildung 5.19) wird die Komplexität der Sondenverteilung in der Struktur deutlich. Um möglichst genau den Verlauf der experimentellen Daten beschreiben zu können, sind nun bis zu vier verschiedene Fitanteile erforderlich. Ein Anteil, im Folgenden EFG #1 genannt, sticht dabei aufgrund seiner Axialsymmetrie und seiner hohen Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 323(4)$  MHz hervor. Im direkten Vergleich zu den vorherigen Messungen zeigt dieser EFG einen sehr ähnlichen  $\nu_Q$ -Wert und lässt daher stark vermuten, dass sich ein Teil der Sonden auf substitutonellen Arsenplätzen in  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  befindet. Allerdings ist dieser Anteil sehr gering und

vereinigt maximal 10–15 % aller Sonden [128]. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die  $c$ -Achse mit  $11.9 \text{ \AA}$  deutlich kürzer ist als bei den bisher untersuchten MAX-Phasen (siehe Tabelle 11.2). Naiv betrachtet könnte dadurch eine stärkere Wechselwirkung der Nb–C–Oktaederschichten mit den As–Zwischenschichten hervorgerufen werden, sodass die kürzere Nb–As–Bindung die Ersetzung von Arsen durch  $^{111}\text{In}$  erschwert.

Wahrscheinlicher ist allerdings die Tatsache, dass sich während des Heizens das Probenmaterial verändert hat und aus diesem Grund die Sonden vorwiegend eine andere Umgebung spüren. Bereits nach  $673 \text{ K}$  enthielt die Ampulle einen gelblichen Fleck. Im Zuge des fortschreitenden Ausheilens bildeten sich am Probenrand weißliche, kristalline Ausscheidungen, die nach  $1173 \text{ K}$  entfernt werden konnten. Gleichzeitig fanden sich nach jedem Heizen gräulich verfärbte Stellen und Streifen im Glas. Nach den mehrstündigen Hochtemperaturbehandlungen konnte in der direkten Probenachbarschaft ein leicht glitzernder, aber transparenter Film im Quarz beobachtet werden. Röntgendiffratogramme nach den

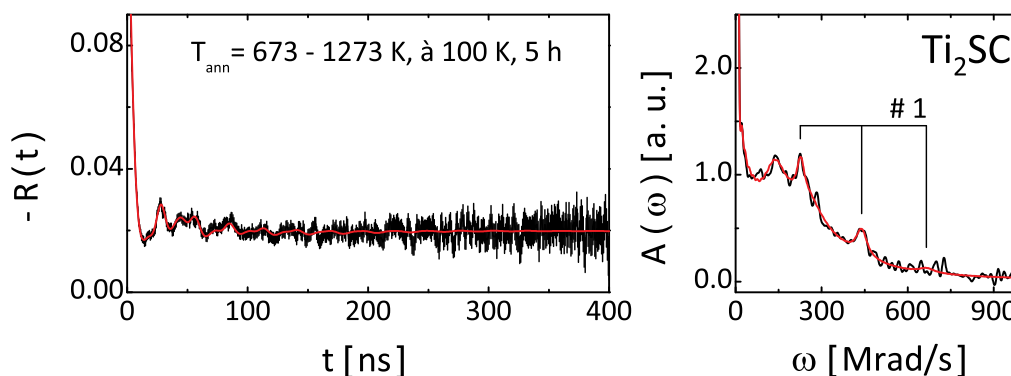


**Abbildung 5.19:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Nb}_2\text{AsC}$ . Die Proben wurden wie in den Spektren angegeben getempert. Der Fitanteil, der einen axialsymmetrischen EFG mit  $\nu_Q^{(1)} = 323(4) \text{ MHz}$  beschreibt, wird aufgrund seiner Stärke so verstanden, dass die Sonden den A-Platz besetzen. Die zugehörigen Übergangsfrequenzen des EFG #1 sind mittels eines Reiters gekennzeichnet [128].

PAC-Messungen weisen auf eine teilweise Phasenzersetzung hin, bei der sich verschiedene Arsen- und Nioboxide gebildet haben. Erwähnenswert in diesem Kontext ist, dass die  $\text{Nb}_2\text{AsC}$ -Reflexe trotz dieser Umwandlung nicht verschwunden sind, sondern vielmehr an Intensität zugenommen haben [128].

Schwefel besitzt mit sechs Valenzelektronen eine doppelt so große Anzahl an Außenelektronen wie Indium. Damit ist der Unterschied beider Elemente innerhalb der MAX-Familie am größten. Deshalb steht am Ende der Versuchsreihe die PAC-Untersuchungen der Verbindung  $\text{Ti}_2\text{SC}$  an. Das Ziel ist es herauszufinden, ob und wie effizient sich die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden hierbei auf substitutionelle A-Gitterplätze integrieren lassen, wo Schwefel eine deutlich andere chemische Wertigkeit als Indium besitzt.

Bis zu einer Ausheiltemperatur von 973 K zeigen die PAC-Spektren einen Verlauf, wie er direkt nach der Implantation beobachtet wird. Ab 1073 K werden leichte Modulationen innerhalb der ersten 150 ns der Störfunktion sichtbar, die allerdings keine erkennbare Periodizität aufweisen und deren Amplitude sehr gering ist. Die Erhöhung der Heiztemperatur auf 1273 K ändert nur marginal das Aussehen der  $R(t)$ -Funktion und macht sich primär dadurch bemerkbar, dass sich in der Fourier-Transformierten mehrere Peaks geringfügig aus der breiten Verteilung erheben (siehe Abbildung 5.20). Alle Faktoren zusammen gestalten es sehr schwierig, die experimentellen Daten durch geeignete und sinnvolle Fitfunktionen zu beschreiben. Ferner gelingt es nicht einen axialsymmetrischen Anteil an die Störfunktionen anzupassen. Das Spektrum in Abbildung 5.20 zeigt in rot einen bestmöglichen Fit, bei dem für einen der verwendeten Anteile (siehe Notation #1 im FFT) der Asymmetrieparameter mit  $\eta^{(1)} = 0.16(7)$  so gering wie möglich ausfällt. Anhand der Messdaten kann an dieser Stelle jedoch keine konkrete Aussage gemacht werden, ob dieser Anteil #1 tatsächlich der Sondenumgebung des A-Platzes entspricht. Erschwerend kommt hinzu, dass auf der abfallenden Flanke der breiten Verteilung die dritte Übergangsfrequenz des EFG #1 nicht mehr zufriedenstellend aufgelöst werden kann, was eine korrekte Bestimmung von  $\eta$  und damit auch von  $\nu_Q$  verkompliziert.



**Abbildung 5.20:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_2\text{SC}$ . Die Probe wurde in Schritten von 100 K bei einer Dauer von jeweils fünf Stunden im Bereich von 673 K bis 1273 K in evakuierten Quarzampullen ausgeheilt.

### Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen:

- In den Al-haltigen Verbindungen lässt sich ein hoher Anteil der Sonden auf dem Al-Platz einbauen, wie die Ähnlichkeit der Quadrupolkopplungskonstanten  $\nu_Q$  im direkten Vergleich mit den In-haltigen MAX-Phasen beweist. Steigt die Anzahl der Valenzelektronen für das verwendete A-Element an, so sinkt das Bestreben des PAC-Isotops  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  jene in der Struktur zu substituieren. Es zeigt sich also, dass die Wertigkeit des A-Elements der untersuchten MAX-Phasen einen erheblichen Einfluss auf die Besetzung des A-Platzes durch die  $^{111}\text{In}$ -Atome hat.
- Verbindungen aus der Klasse der ternären Aluminiumcarbide weisen nach dem Ausheilen teilweise noch einen stark gedämpften Anteil auf. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass die Sonden in reinen Metallen wie Titan und Aluminium sitzen. Solche EFGs sind in der Literatur bekannt, passen aber nicht zu den Beobachtungen. Die PAC-Spektren zeigen keine weiteren scharfen EFGs mit Kopplungskonstanten, deren Werte unterhalb von den  $\nu_Q$ -Werten der A-Platz-EFGs liegen.
- Obwohl die X-Atome in der MAX-Struktur innerhalb der M-Oktaeder eingeschlossen und damit räumlich isoliert von der A-Schicht sind, lässt sich bei gleichbleibenden M- und A-Konstituenten ein Unterschied in der Stärke des EFGs ausmachen. Für das Nitrid wird im System Ti–Al–X eine schwächere Hyperfeinwechselwirkung beobachtet. Demnach kann mit der PAC-Methode unterschieden werden, ob es sich um ein Carbid oder ein Nitrid handelt, was besonders deswegen bemerkenswert ist, da beide Substanzen im Wesentlichen die gleichen Gitterparameter besitzen (siehe Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.6:** Zusammenfassung der Fitwerte für  $^{111}\text{Cd}$  auf den A-Plätzen in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  und  $\text{Ti}_2\text{SC}$  nach Ende der Ausheilprozesse.

Verbindung	max. Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Lorentz-Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie- parameter $\eta$
$\text{Cr}_2\text{GeC}$	75(5)	249.6(5)	0.5(2)	0.00
$\text{Ti}_2\text{GeC}$	7(5)	368(4)	0.4(2)	0.00
$\text{Nb}_2\text{AsC}$	14(4)	323(4)	0.4(2)	0.00
$\text{Ti}_2\text{SC}$	7(6)	234(6)	4.6(3.4)	0.16(7)

# 6 PAC-Experimente an 312- und 413-Phasen

Die elektrischen Feldgradienten an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde in diversen 211-MAX-Phasen sind im vorherigen Kapitel 5 hinreichend untersucht worden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den PAC-Messungen an Verbindungen der 312- und 413-Klasse. Beide Untergruppen unterscheiden sich von der 211-Struktur nur durch eine beziehungsweise zwei zusätzliche M–X-Schichten innerhalb der Oktaederlage (siehe Abbildung 2.3).

Ziel dieser Studie ist es zu erforschen, ob die Stärke des EFGs abhängig von der Stapelfolge ist. Im Fall einer Substitution des M-Elements existieren in den 312- und 413-Systemen zwei verschiedene Gitterplätze, wobei entweder die Sonde innerhalb der Oktaederschicht M- und X-Atome als nächste Nachbarn hat oder am Rand der Oktaederlage zusätzlich an A-Atome grenzt (siehe Abbildung 2.3). Für eine M-Platz-Besetzung müssten demnach zwei verschiedene EFGs zu beobachten sein. In den vorherigen Messungen hat sich jedoch gezeigt, dass  $^{111}\text{In}$  bevorzugt den A-Platz besetzt, wenn das A-Element die gleiche Wertigkeit wie die Sonde besitzt. Der EFG in diesen 312- und 413-Strukturen müsste – auch bei gleicher Elementkomposition – nicht zwangsläufig eine andere Stärke im Vergleich zu den 211-Phasen aufweisen, da die Hyperfeinwechselwirkung aufgrund der  $1/r^3$ -Abhängigkeit äußerst kurzreichweitig ist: Atome jenseits der ersten M–X–M-Lage haben aus diesem Grund kaum noch keinen Einfluss auf eine Sonde am A-Platz. Dies setzt allerdings voraus, dass sich erstens bei gleichbleibendem A–A-Abstand die Distanz der A-Schicht zum angrenzenden  $M_{n+1}X_n$ -Lagenpaket (mit  $n = 2 - 3$ ) nicht ändert. Der zweite Punkt wäre, dass der zusätzliche M–X-Einschub keinen signifikanten Einfluss auf die Ladungsverteilung entlang der M–A-Bindung hat.

## 6.1 312-MAX-Phasen mit Titan als M-Element

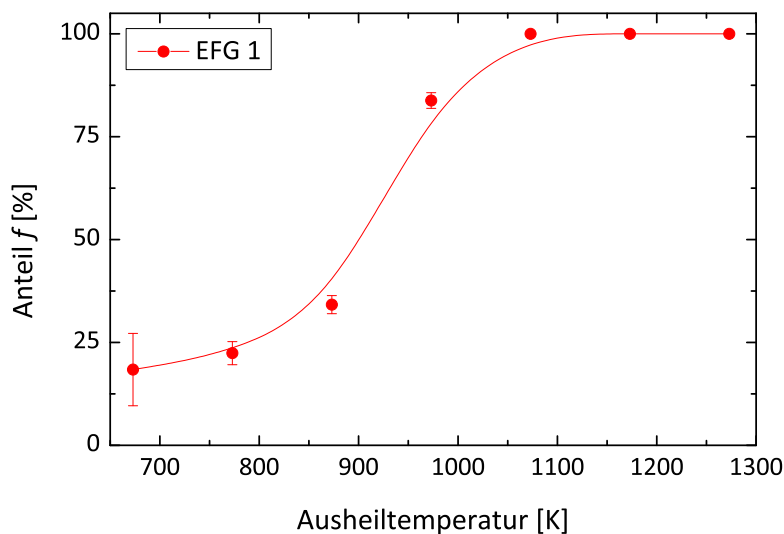
### 6.1.1 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ und $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

Beide MAX-Phasen  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  wurden im Zuge dieser Arbeit mittels des Hochtemperatur-Hochdruck-Verfahrens (HP) hergestellt (siehe Abschnitt 4.1), wobei die Verbindung  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  bereits unter einem weniger starken Druck von  $p = 25$  MPa synthetisiert werden konnte. Die anschließenden XRD-Untersuchungen bestätigen in beiden Fällen eine hohe Phasenreinheit der gewünschten MAX-Verbindung.

Aufgrund der Gleichheit der Konstituenten, aus denen die Verbindungen  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  bestehen, überrascht es kaum, dass wie in der 211-Phase nach dem schrittweisen Ausheilen des Materials bei der gleichen Temperatur von 1073 K ein einheitlicher EFG

beobachtet wird (siehe Abbildung 6.1). Dieser Feldgradient zeigt ebenfalls die erwartete Axialsymmetrie, die für die Besetzung des A-Platzes spricht. Die Größe der Kopplungskonstante fällt mit  $\nu_Q^{(1)} = 263.3(3)$  MHz etwas schwächer aus als diejenige in der 211-Phase ( $\Delta\nu_Q^{(1)} = 14.5$  MHz), während die Dämpfung mit  $\delta_Q = 0.5(2)$  % identisch ist.

Eine weitere Erhöhung der Annealingtemperatur von 1073 K auf 1273 K kann den Anteil dieses EFGs nicht mehr steigern. Dafür gelingt jedoch eine Vergrößerung der Signalamplitude um etwa 8 %, was sich in einer Steigerung der Intensität der Frequenzpeaks im Fourier-Spektrum widerspiegelt.



**Abbildung 6.1:** Abhängigkeit des EFG-Anteils von der Ausheiltemperatur in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Das Material wurde sukzessiv von 673 K bis 1273 K (à 100 K, à 1 h) geheizt. Nach 1073 K spüren alle Sonden dieselbe lokale Umgebung (#1), die nach der Stärke und Symmetrie zu urteilen dem A-Platz in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  entspricht.

Während des Heizprozesses lässt sich analog zu  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  kein signifikanter Verlust an Aktivität beobachten. In allen Fällen beträgt der Anteil der ausgeschiedenen Sonden gemessen an der momentan vorhandenen Menge an Aktivität weniger als 2 %. Im Durchschnitt verlassen pro Heizschritt sogar weniger als 1 % der  $^{111}\text{In}$ -Atome das Probenmaterial.

Optisch betrachtet verlieren die polierten  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ -Oberflächen im Zuge des Ausheilens ab 1073 K ihr metallisch glänzendes Aussehen. Teilweise wechselt die Farbe ins schwärzliche oder aber tendiert hin zu einem bräunlich-beigen Ton. In den Quarzampullen wird gleichzeitig ein schwacher gelbbraunlicher Film am Probenort beobachtet. In diesem Zusammenhang weisen die PAC-Spektren jedoch keinen neuen Anteil zum dominanten EFG #1 auf. Auch ein potentieller Einbau der Sonden in einer kubischen Phase, die zu keiner Modulation der Störfunktion führt, sondern nur eine horizontale Verschiebung verursacht, kann nicht beobachtet werden.

Als ein weiteres Ergebnis der PAC-Messungen kann festgehalten werden, dass die  $R(t)$ -Spektren von  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  auf eine unverkennbare Textur des Materials hinweisen. Dieses Phä-

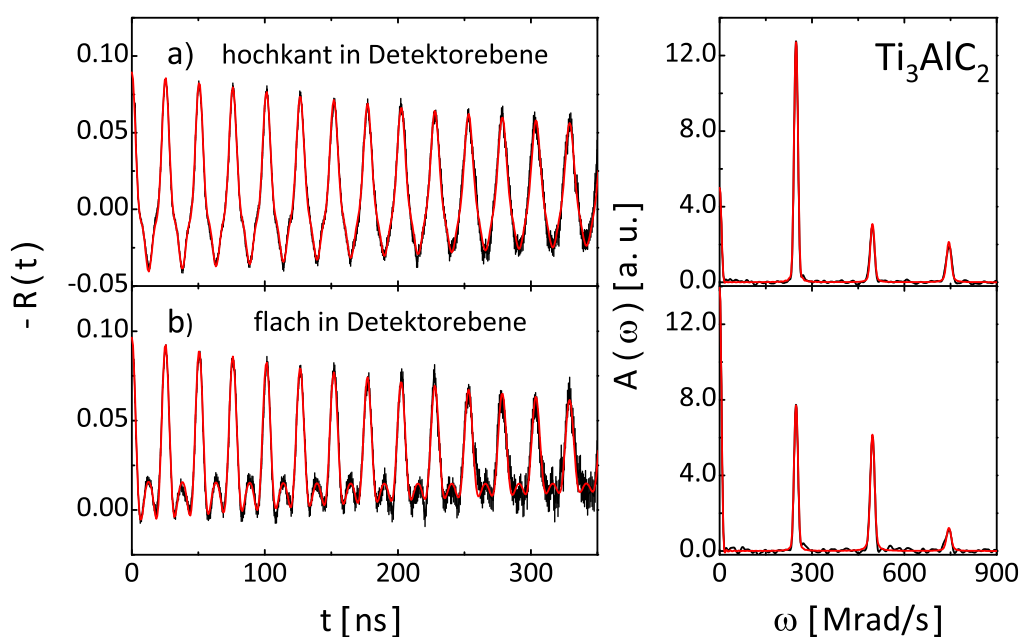


nomen hat sich bereits bei der Phase  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , und spürbar stärker bei  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , gezeigt. In  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ist die Textur allerdings außergewöhnlich stark ausgeprägt, was eindrucksvoll aus Abbildung 6.2 hervor geht. Die Werte der Übergangsamplituden  $s_{2n}$ , wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt sind, entsprechen hier nicht mehr dem idealen polykristallinen Fall<sup>1</sup>. Deshalb ändert sich das ursprüngliche Intensitätsverhältnis der Frequenzpeaks<sup>2</sup> deutlich. Im Hinblick auf die Syntheseparameter ist dieses Resultat auf den ersten Blick erstaunlich, da die 312-Verbindung bei einem geringeren Druck (i. e.  $p = 25$  MPa) hergestellt wurde als die 211-Phase (i. e.  $p = 35$  MPa). Dafür lag jedoch die Prozesstemperatur über 100 K oberhalb derjenigen von  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

Dies lässt zwei mögliche Schlüsse zu:

1. Die Höhe der Sintertemperatur hat anscheinend einen stärkeren Einfluss auf die Orientierung der einzelnen Körner als die Intensität des ausgeübten uniaxialen Druckes.
2. Aufgrund des deutlich größeren  $c/a$ -Achsenverhältnisses der 312-Einheitszelle im Vergleich zur 211-Struktur (i. e.  $c/a$ : 6.04 vs. 4.46) lässt sich hier eine gezielte Ausrichtung der Körner einfacher realisieren.

Für eine genaue Analyse der beobachteten Textur standen jedoch im Rahmen dieser Studie keine Proben zur Verfügung, die unter anderen Bedingungen synthetisiert wurden.



**Abbildung 6.2:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Die Probe wurde wie in dem Spektrum angegeben einmal a) vertikal und einmal b) horizontal in der Detektorebene vermessen.

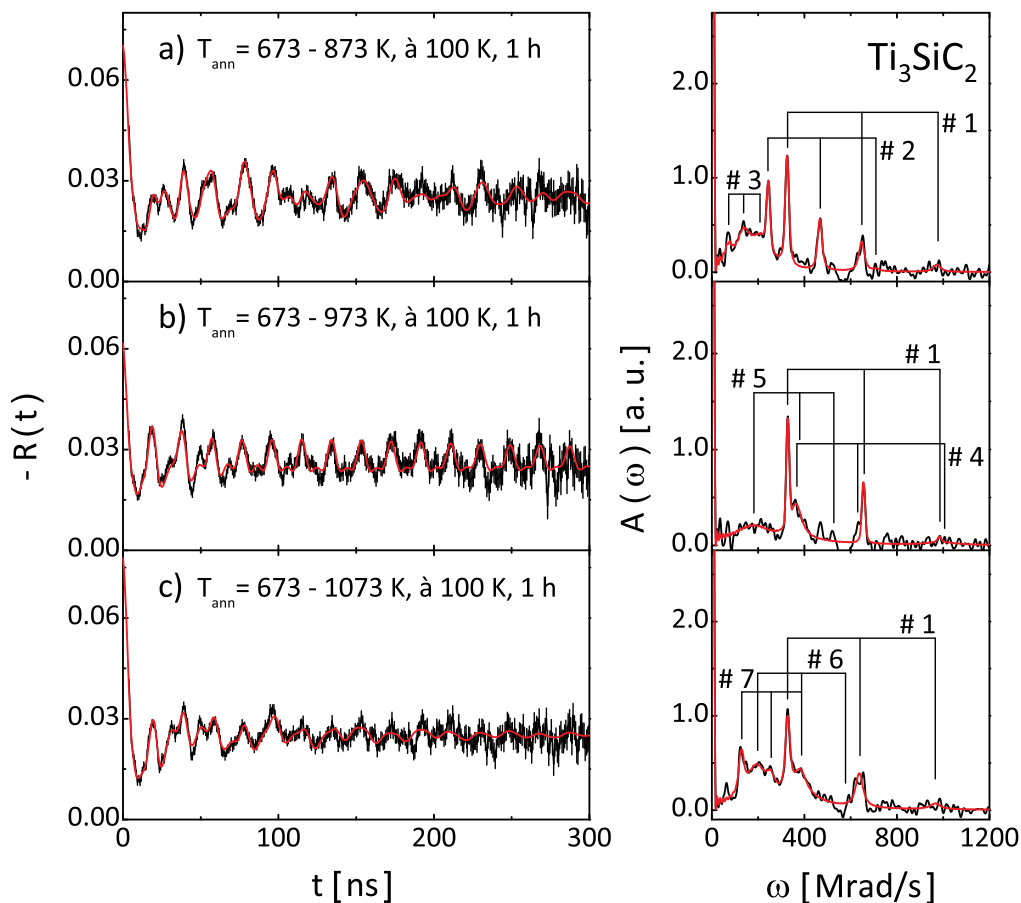
<sup>1</sup>Werte der Übergangsamplituden  $s_{2n}$  bei  $\eta = 0$ :  $s_{20} = 0.20$ ,  $s_{21} = 0.3714$ ,  $s_{22} = 0.2857$ ,  $s_{23} = 0.1429$

<sup>2</sup>Ideales Intensitätsverhältnis der Frequenzpeaks bei  $\eta = 0$ :  $I_{\omega_1} : I_{\omega_2} : I_{\omega_3} = 2.60 : 1.99 : 1.00$

Als zweite Verbindung der 312-Klasse wurde die Phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  untersucht. Dieses Material ist in der Literatur die bisher am meisten studierte MAX-Phase im Hinblick auf die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften. Als interessante Zusatzbemerkung sei erwähnt, dass neben den beiden 312- und 413-  $\text{Ti-Si-C}$ -Phasen keine weitere MAX-Verbindung mit Silicium als A-Element existiert. Die 211-Phase  $\text{Ti}_2\text{SiC}$  wurde zwar durch theoretische Modelle vorhergesagt [151], konnte allerdings bisher nicht hergestellt werden.

Wie in Abschnitt 5.3 dargelegt, sinkt die Wahrscheinlichkeit, möglichst viele Sonden auf dem A-Platz einzubauen, mit zunehmender Anzahl der Valenzelektronen des A-Elements, die von der dreifachen Wertigkeit des PAC-Isotops  $^{111}\text{In}$  abweicht. Da Silicium vierwertig ist und nicht wie Indium und Aluminium ein reines Metall darstellt, ist im Vorfeld davon auszugehen, dass diese MAX-Phase wohl kein einheitliches PAC-Signal zeigen wird.

Diese These scheint sich nach den ersten PAC-Experimenten zu bewahrheiten. Hierbei ist das Probenmaterial analog zu den vorherigen Messungen in 100 K-Schritten von jeweils einstündiger Dauer im Temperaturbereich von 673 K bis 1273 K ausgeheilt wor-



**Abbildung 6.3:** PAC-Spektren und ihre FFT-Darstellungen von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Die Probe wurde wie in den Spektren angegeben getempert. Der Anteil #1 ist die einzige Komponente des Gesamtfits mit einem annähernd axialsymmetrischen EFG.

den. Bereits nach 773 K zeigt sich eine anfängliche Modulation der Störfunktion, die auf mehrere verschiedene Sondenumgebungen hindeutet. Im Fourier-Spektrum werden drei Frequenzpeaks sichtbar, die sich aus der primär vorliegenden breiten Verteilung heraus gebildet haben. Durch Erhöhung der Heiztemperatur auf 873 K nimmt die Dämpfung der Peaks ab und es erscheint eine vierte Frequenz. Das entsprechende PAC-Spektrum ist in Abbildung 6.3a dargestellt. Für eine erfolgreiche Datenanpassung genügt die Verwendung von drei EFGs, wobei der Anteil #1 den stärksten EFG beschreibt, der von nahezu axialsymmetrischer Natur ist. Die beiden anderen Anteile #2 und #3 weisen jeweils ein  $\eta$  von etwa 0.2 auf (siehe Tabelle 6.1). Im weiteren Verlauf des Ausheilens ändert sich die Störfunktion dahingehend, dass sich bei 973 K zwei ähnliche Sondenumgebungen in Form eines Dubletts (EFG #1 und #4, siehe Abbildung 6.3b) heraus bilden und der breit verteilte niederfrequente Part unterhalb von  $\omega \sim 300$  Mrad/s in der Fourier-Transformierten abnimmt. Die beiden benachbarten EFGs können jedoch in den folgenden Heizschritten nicht stärker voneinander getrennt werden. Der Frequenzverlauf nähert sich vielmehr wieder dem Zustand nach dem erstmaligen Ausheilen bei 673 K an.

**Tabelle 6.1:** Ergebnisse der verwendeten Anteile für die Anpassung der PAC-Spektren in Abbildung 6.3, in der  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  stufenweise (à 100 K, à 1 h siehe Text) ausgeheilt wurde. Es wird vermutet, dass die Anteile #3, #5 und #7 derselben Sondenumgebung entsprechen, da die Werte für  $\nu_Q$  und  $\delta_Q$  – in Kombination mit den hohen Fehlern – sehr ähnlich sind.

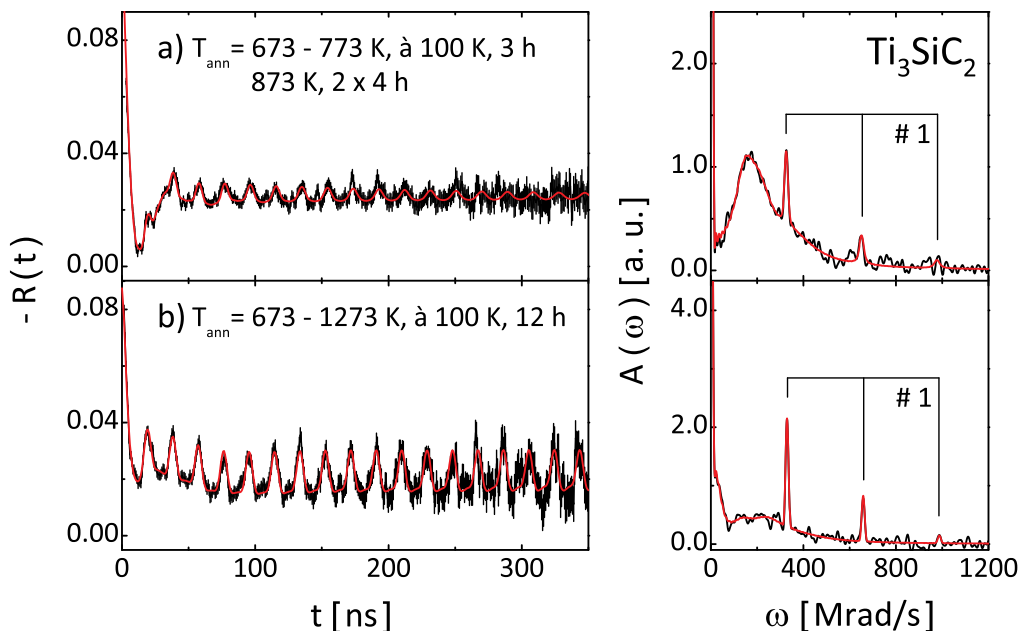
Abbildung	Sondenanteil	Kopplungskonstante	Lorentz-Dämpfung	Asymmetrie	
	$f$ [%]	$\nu_Q$ [MHz]	$\delta_Q$ [%]	$\eta$	
6.3a	#1	30(3)	343.8(2.1)	1.7(0.3)	0.06(3)
	#2	31(3)	249.7(1.2)	1.7(0.5)	0.19(2)
	#3	49(5)	139.5(3.1)	24(4)	0.19(11)
6.3b	#1	43(8)	347.8(1.2)	0.5(0.2)	0.04(2)
	#4	26(7)	340(15)	7.4(3.0)	0.37(16)
	#5	31(9)	188(33)	51(19)	0.00(50)
6.3c	#1	30(5)	339.8(2.7)	2.6(0.6)	0.15(3)
	#6	48(9)	203(15)	28(6)	0.04(31)
	#7	22(7)	135.0(3.4)	7.7(2.8)	0.06(10)

Im Gegensatz zu den MAX-Phasen, deren metallische Zwischenschichten aus Indium und Aluminium bestehen, kann durch die stufenweise Erhöhung der Ausheiltemperatur die Modulation der Störfunktion nicht verbessert werden. Anders ausgedrückt bildet sich bei hohen Temperaturen kein dominierender EFG mit einer hohen Signalamplitude heraus. Vielmehr geschieht eher das Gegenteil, indem neue Frequenzbänder sichtbar werden.

Neben der Änderung der Temperatur bleibt prinzipiell nur die Heizdauer als Variable übrig. Zu diesem Zweck ist die Verweildauer des implantierten  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -Materials im Ofen zuerst für die Schritte bei 673 K und 773 K auf drei Stunden angehoben und darüber hinaus nochmals um eine Stunde auf insgesamt vier Stunden ausgedehnt worden. Das

bestmögliche Ergebnis lässt sich bei  $T_{\text{ann}} = 873 \text{ K}$  erzielen, wobei nach wie vor eine breite Verteilung vorliegt und nur etwa 10 % der Sonden eine wohldefinierte Umgebung spüren (siehe Abbildung 6.4a und Tabelle 6.2). Auch hier führt die Erhöhung der Ausheiltemperatur oberhalb von 873 K zu keiner signifikanten Ausprägung des Anteils #1. Primär verringert sich dadurch nur die Signalamplitude der Störfunktion und der charakteristische Unterschwinger der breiten Verteilung (bei etwa  $t = 15 \text{ ns}$ ) verflacht zunehmend.

Weil sich durch eine Verlängerung der Ausheildauer die Anzahl der Fitanteile auf nunmehr zwei reduzieren lässt (i. e. stark gedämpfte Umgebung und Anteil #1), wurde in den nachfolgenden PAC-Experimenten die Länge des Zeitintervalls auf jeweils zwölf Stunden angehoben. Analog zu dem einstündigen Temperprozess zeigen sich bereits direkt zu Anfang die vier bekannten Frequenzpeaks aus Abbildung 6.3a, die jedoch nach Heizen bei 973 K nahezu vollständig verschwinden. Nur die drei Übergangsfrequenzen des EFG #1, die deutlich verbreitert erscheinen, lassen sich noch im FFT-Spektrum erahnen. Ihre Intensitäten nehmen jedoch entgegen der vorherigen Beobachtungen der ein- bis vierstündigen Heizzyklen in diesem Fall durch höheres Heizen kontinuierlich zu. Bei der Endtemperatur von 1273 K erhält man so einen scharfen EFG mit einem Anteil von ca. 20 % und einer Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 349(1) \text{ MHz}$  (siehe Abbildung 6.4b). Dieser Anteil wird wegen seiner Stärke Sonden auf dem A-Platz zugeordnet. Aufgrund der schwachen Ausprägung des dritten Frequenzpeaks, was zum einen an der geringen Übergangsamplitude  $s_{23}$  liegt als auch der Tatsache geschuldet ist, dass der Frequenzwert  $\omega$  mit etwa 1000 Mrad/s bereits in die Nähe der apparativen Auflösungsgrenze für das *Slow-Fast-System* mit NaI(Tl)-Kristallen gelangt, ergibt der Fit im Rahmen des Fehlers eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Axialsymmetrie (siehe Tabelle 6.2).

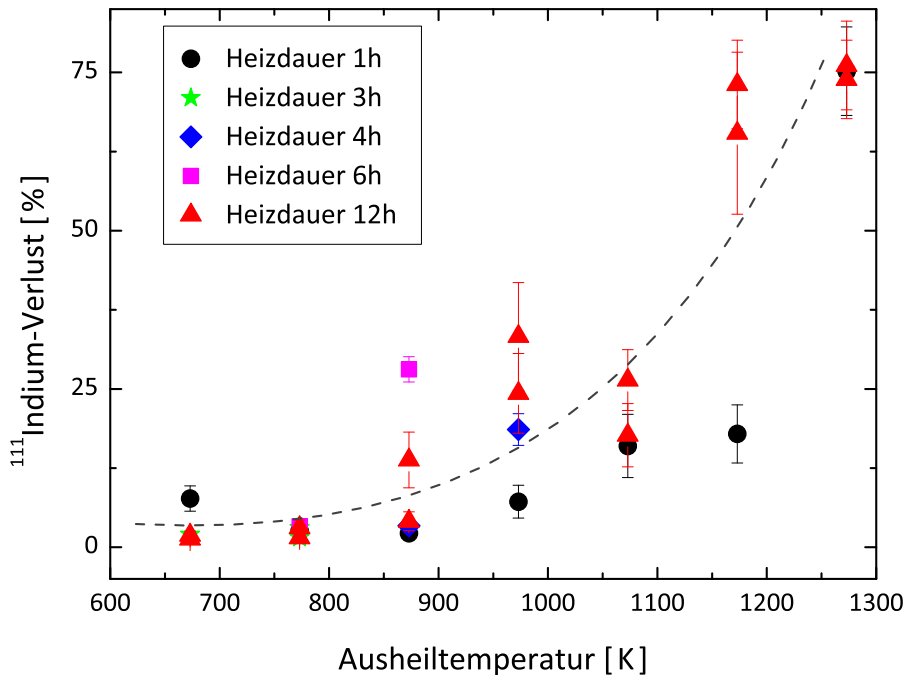


**Abbildung 6.4:** PAC-Spektren und deren Fourier-Transformierte von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a) nach mehrstündigem Heizen in den angegebenen Temperaturintervallen und b) nach zwölfstündigen Heizen in 100 K Schritten bis 1273 K.

**Tabelle 6.2:** Zusammenfassung der Fitergebnisse für den beobachteten EFG #1 in den PAC-Spektren von  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (siehe Abbildung 6.4).

Abbildung	Sondenanteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Lorentz-Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie $\eta$
6.4a	#1 11(3)	345.6(1.3)	1.2(4)	0.00(6)
6.4b	#1 19(3)	349.2(0.8)	0.3(1)	0.03(5)

Dieses Resultat zeigt, dass es durch entsprechende Ausheilverfahren gelingt, die  $^{111}\text{In}$ -Sonden auch in der Verbindung  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  auf dem A-Platz einzubauen. Allerdings wird als maximaler Anteil der Sonden auf dem A-Platz nur ca. 20 % erreicht. Das mag entweder an der verschiedenen Wertigkeit von Indium und Silicium liegen oder aber eine Ursache der schwachen Indium-Löslichkeit in Silicium sein, die eine Substitution erschwert.



**Abbildung 6.5:** Verlust der  $^{111}\text{In}$ -Aktivität in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur und der Heizdauer von  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Die Ampullen wurden zuerst mitsamt der aktiven Probe und anschließend ohne Probe beidseitig mit einem  $\beta$ - $\gamma$ -Kontamaten gemessen.

Solmi *et al.* haben bei der Untersuchung des Diffusionsvermögens von Indium in Silicium einen starken Indium-Verlust feststellen können, was eine schlechte Löslichkeit des Dotanden beweist [152]. Im konkreten Fall deuten die Messungen des Aktivitätsverlustes nach den verschiedenen Ausheilvorgängen ebenfalls auf diesen Effekt hin. Dies klingt plausibel, wenn angenommen werden darf, dass der favorisierte Einbau der Sonden generell auf dem A-Platz stattfindet. Ähnlich wie in  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  verlässt auch in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  eine signifikante Menge an  $^{111}\text{In}$ -Aktivität das Probenmaterial nach dem Heizen. Dies geschieht bevorzugt

bei Temperaturen jenseits von 973 K und ist abhängig von der Dauer der Wärmebehandlung (siehe Abbildung 6.5). Besonders stark tritt der Verlust nach langem Tempern auf und erreicht am Temperaturlimit der verwendeten Muffelöfen um 1300 K mit etwa 75 % die höchsten Werte.

## 6.2 413-MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element

### 6.2.1 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ und $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$

Die beiden MAX-Phasen  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  und  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  wurden ebenfalls mittels des HP-Verfahrens synthetisiert (siehe Abschnitt 4.1), wobei erstere von der Arbeitsgruppe Barsoum zur Verfügung gestellt wurde.

In dem System Ti–Al–C konnte bereits in Abschnitt 6.1.1 gezeigt werden, dass der  $^{111}\text{Cd}$ -EFG des A-Platzes in seiner Stärke abnimmt, wenn eine zusätzliche Ti–C-Schicht zwischen jeweils zwei benachbarten A-Lagen eingebaut wird. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Stapelfolge wird nun die 413-Klasse betrachtet. Prinzipiell bestehen für den direkten Vergleich der EFGs in  $211 \Leftrightarrow 312 \Leftrightarrow 413$  Verbindungen mit gleichen Konstituenten nach Tabelle 6.3 mehrere Möglichkeiten:

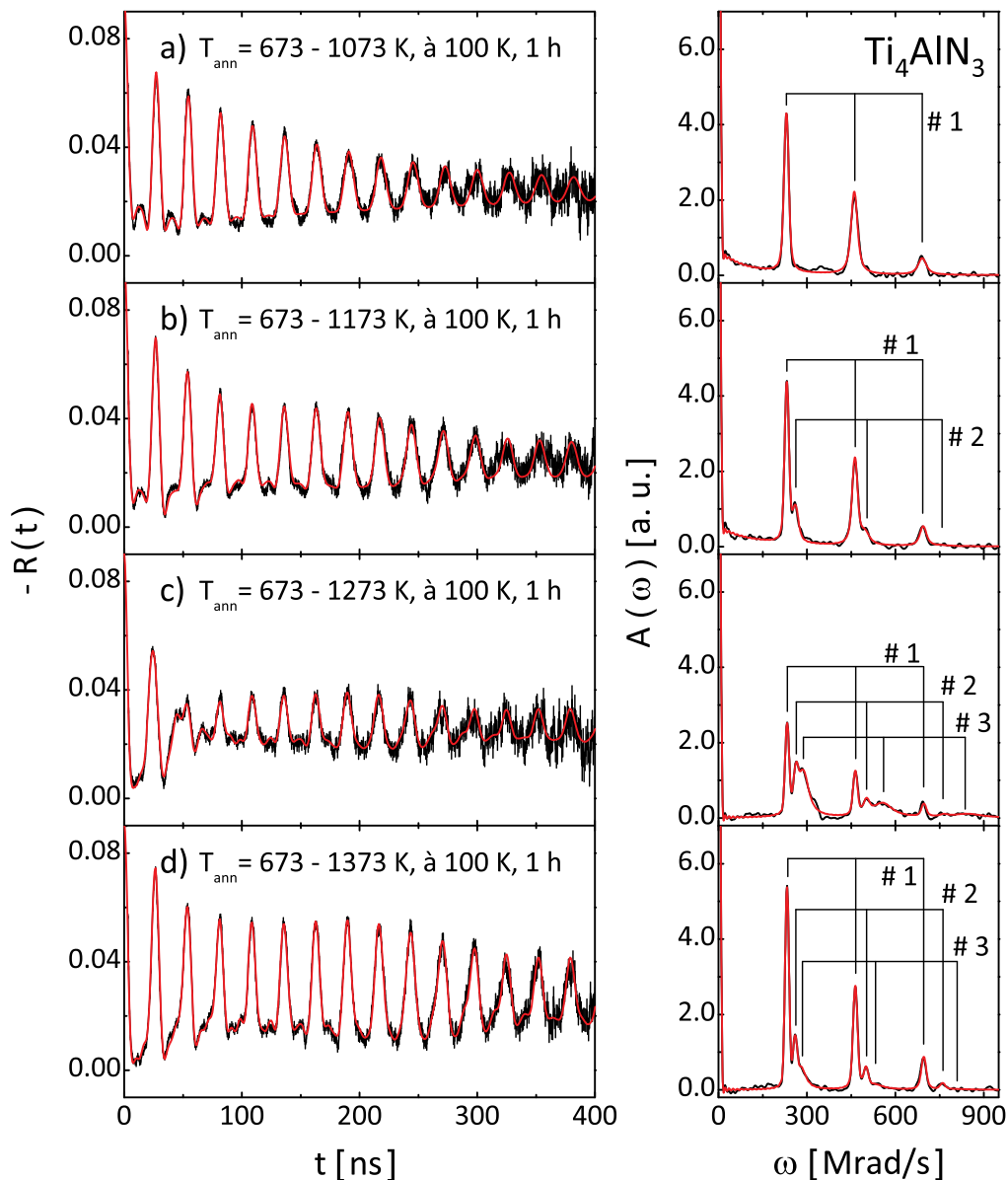
**Tabelle 6.3:** Existierende MAX-Phasen mit gleichen Konstituenten, aber unterschiedlicher Stapelfolge (siehe dazu Tabelle 2.1). In gelb eingefärbt: Zur Verfügung stehende Verbindungstypen. Mit Sternchen versehen: Materialsysteme, die in allen drei Stapelfolgen/Stöchiometrien vorliegen.

Zusammensetzung	211-Phase	312-Phase	413-Phase
Nb – Al – C	✓	—	✓
*Ta – Al – C	✓	✓	✓
Ti – Al – C	✓	✓	—
Ti – Al – N	✓	—	✓
*V – Al – C	✓	✓	✓
Ti – Ga – C	✓	—	✓
*Ti – Ge – C	✓	✓	✓
Ti – Si – C	—	✓	✓
Ti – Sn – C	✓	✓	—

Ideal wäre hierfür das Studium der mit jeweils einem Sternchen gekennzeichneten Systeme Ta–Al–C, Ti–Ge–C und V–Al–C, die in allen drei stöchiometrischen Formen existieren (siehe Tabelle 6.3). Die Schwierigkeit ist in jedem Fall einmal die Verfügbarkeit der entsprechenden Materialien und ihre Phasenreinheit. Ferner lassen sich die oben genannten Verbindungen nicht ausschließlich über die HP- oder HIP-Synthese gewinnen, sondern es bedarf dazu verschiedener Methoden der Dünnschicht-Herstellung [19]. Zusätzlich muss gewährleistet sein, einen möglichst hohen Anteil der Sonden auf dem A-Platz einbauen zu können, was das System Ti–Ge–C vorab schon disqualifiziert (siehe Abschnitt 5.3.1).

Konkret konnte in dieser Arbeit nur ein Vergleich der 211-Phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  mit der 413-Verbindung  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  realisiert werden (siehe Tabelle 6.3). Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, gelang die Produktion von  $\text{Ta}_2\text{AlC}$  allerdings nicht. Gleiches gilt auch für alle anderen 413-Phasen, deren Herstellung primär aus technischen Gründen an der Drexel Universität nicht möglich war.

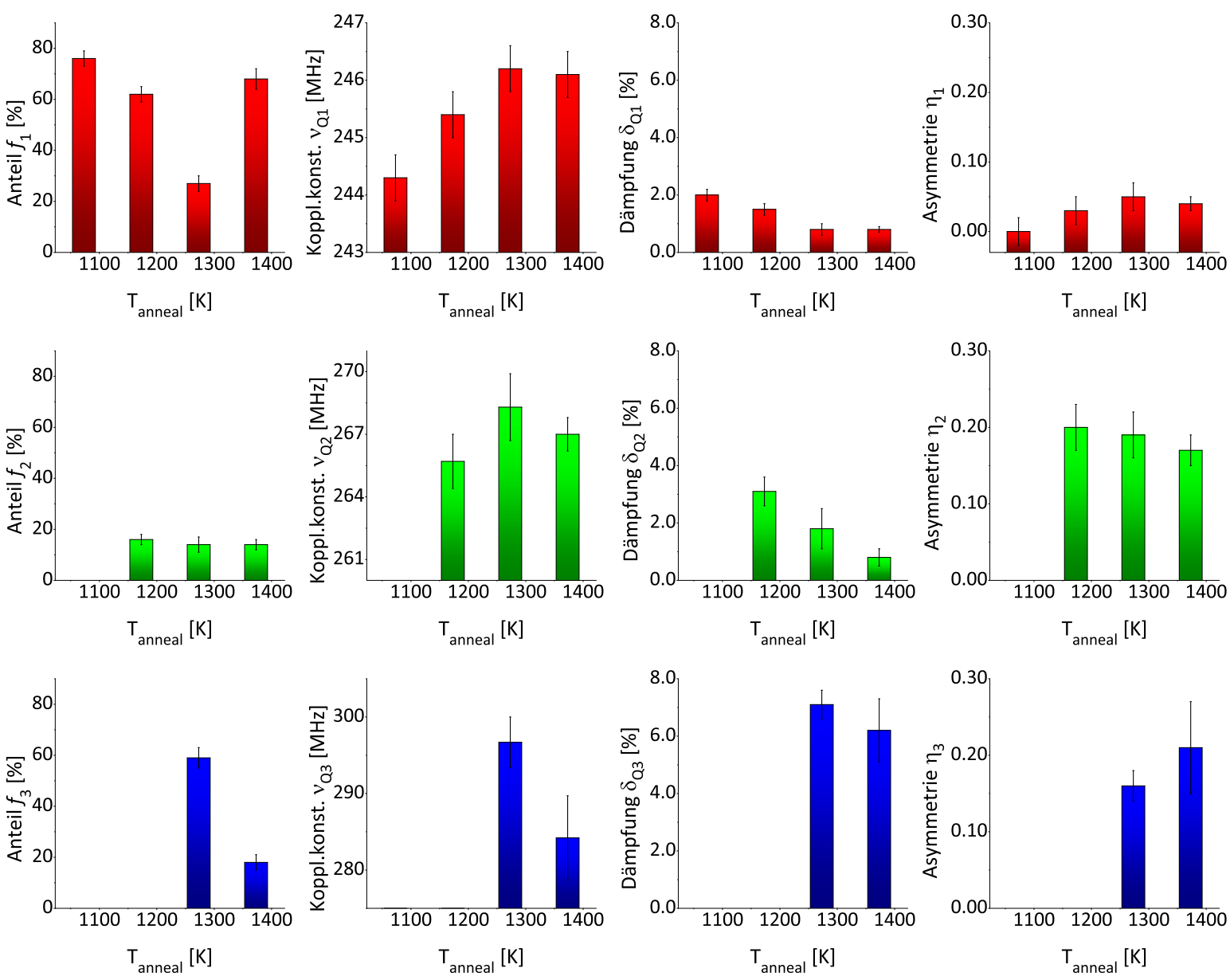
Proben der 413-Verbindung  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  wurden vorab mit SiC-Papier mit 2400er Körnung poliert, mit XRD auf ihre Phasenzugehörigkeit überprüft und analog zu den bisherigen PAC-Experimenten nach der  $^{111}\text{In}$ -Implantation in einstündigen Intervallen schrittweise ausgeheilt. Bis 1073 K zeigt sich bei allen untersuchten Proben ein axialsymmetrischer Feldgradient mit einer Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 244(1)$  MHz. Es fällt dabei auf, dass die Dämpfung des EFG mit  $\delta_Q = 2.0(2)$  % ausgesprochen groß ist und sich von den Werten der anderen Al-haltigen MAX-Phasen (siehe Tabelle 5.4) abhebt. Eine vergleichsweise stärkere Dämpfung eines ansonsten ausgeprägten EFGs (siehe Abbildung 6.6a) ist stets ein Zeichen dafür, dass die Sonden auf ihrem Gitterplatz keine einheitliche Nahordnung spüren, da beispielsweise Defektanordnungen in der weiter entfernten Nachbarschaft noch einen Einfluss auf die Ladungsverteilung um die Sondenkerne ausüben. Um eine wohldefinierte Sondenumgebung des A-Platzes in  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  zu erlangen, muss daher die lokale Struktur weiter optimiert werden. Im Zuge dessen wurde die Ausheiltemperatur auf 1173 K erhöht. Als Resultat dieses Heizvorganges geht ein neuer EFG #2 hervor, dessen Kopplungskonstante etwa 8 % höher als die zuerst beobachtete Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_Q^{(1)}$  ist. Der Fit ergibt, dass dieser zweite Feldgradient keine axiale Symmetrie besitzt, sondern ein  $\eta^{(2)}$  von 0.20(3) aufweist. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch  $\text{V}_2\text{AlC}$ , wo sich ebenfalls ein EFG-Dublett gebildet hat. Dieses Dublett konnte jedoch durch erneutes, höheres Heizen wieder zugunsten des vorherigen Feldgradienten umgewandelt werden. Auch in  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  scheint es einen vergleichbaren Effekt zu geben mit der Einschränkung, dass aus dem zweiten EFG nach 1273 K nochmals ein neuer, allerdings stark gedämpfter EFG (#3) entspringt, wie es anhand der Fourier-Transformierten in Abbildung 6.6c gut zu erkennen ist. Erst nach 1373 K gehen beide Anteile #2 und #3 zurück und auf den größten Teil der Sonden wirkt wieder nur der EFG #1. Wie sich die Hyperfeinparameter in dem genannten Temperaturbereich verhalten, zeigt das Säulendiagramm in Abbildung 6.7. Schlussendlich befinden sich zwei Drittel der Sonden auf dem A-Platz (i. e. EFG #1), der nun jedoch eine leichte Asymmetrie von  $\eta^{(1)} = 0.04(1)$  besitzt. Die Stärke des EFGs ist nach Abschluss des Ausheilprozesses marginal um etwa 1.8 MHz auf den Endwert von  $\nu_Q^{(1)} = 246.1(4)$  MHz angestiegen. Gleichzeitig hat sich die Dämpfung auf  $\delta_Q^{(1)} = 0.8(2)$  % verkleinert, was einen vergleichbaren Wert mit den übrigen  $\text{M}_2\text{AlC}$ -Phasen darstellt.



**Abbildung 6.6:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  nach den angegebenen Ausheilschritten. Deutlich erkennbar ist in b) die Bildung eines EFG-Dubletts nach Heizen bei 1173 K. Das Tempern der Probe bei 1273 K sorgt in c) für eine massive Verbreiterung des höherfrequenten Dublettanteils, für dessen Beschreibung eine weitere Fraktion #3 notwendig ist. Bei noch höheren Temperaturen in d) bilden sich EFG #2 und #3 zugunsten des ersten Anteils #1 zurück.

Als wichtigstes Ergebnis dieses Vergleichs kann festgehalten werden, dass der hier beobachtete EFG #1 in der 413-Phase um 11 MHz schwächer ist als die Kopplungskonstante in der 211-Verbindung  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Zusammen mit den Resultaten aus der Untersuchung der beiden stöchiometrisch verschiedenen Ti-Al-C-Phasen (siehe Abschnitt 6.1.1) zeigt sich, dass eine Erhöhung der M-X-Zwischenschichtlage von  $\text{M}_2\text{X}$  auf  $\text{M}_3\text{X}_2$  beziehungsweise  $\text{M}_4\text{X}_3$  die Stärke des EFGs an der Cd-Sonde auf dem A-Platz tendentiell verkleinert.

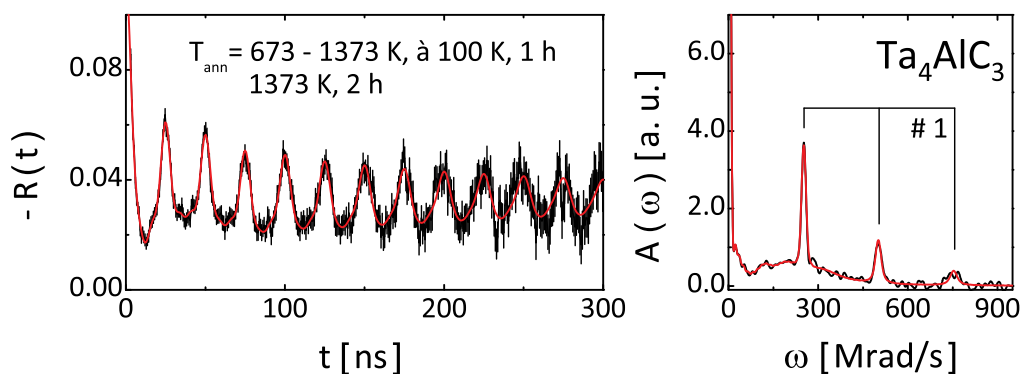




**Abbildung 6.7:** Darstellung der Filtergebnisse der drei benutzten Sondenanteile in Abhängigkeit von der Anheiltemperatur. Die daraus resultierenden Gesamt-Störfunktionen sind in Abbildung 6.6 gezeigt.

Die PAC-Messungen mit der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde in 413-MAX-Phasen werden mit der Untersuchung der Verbindung  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  abgeschlossen. Das Ziel, einen zusätzlichen Vergleich der Kopplungskonstanten zwischen 211- und 413-Phase herstellen zu können, scheiterte an der mangelnden Verfügbarkeit von  $\text{Ta}_2\text{AlC}$ . Jedoch besteht im Hinblick auf das M-Element Tantal prinzipiell die Möglichkeit, zum einen mit der Sonde  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  den A-Platz-EFG bestimmen zu können und zum anderen wegen der großen Ähnlichkeit von Hafnium und Tantal mit der Sonde  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  den M-Platz-EFG zu messen.

Analog zu den voran gegangenen Ausheilexperimenten wurden mit  $^{111}\text{In}$  implantierte  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ -Proben im Temperaturbereich von 673 K bis 1373 K sowohl einstündigen als auch fünfstündigen Heizzyklen unterzogen. Während die in Abschnitt 5.2 beschriebenen PAC-Spektren bereits schon bei niedrigen Annealing-Temperaturen eine beginnende Modulation der Störfunktion zeigen, ist bei diese Verbindung unterhalb von 973 K keine periodische Schwingung zu sehen. Erst oberhalb dieser Schwelle geht aus der breiten Verteilung langsam ein Frequenzpeak hervor. Um eine eindeutige Identifizierung des EFGs anhand eines vollständigen Frequenztripels vornehmen zu können, muss das Probenmaterial mindestens bis zu der Temperatur von 1273 K geheizt werden. Bei dem fünfstündigen Ausheilprozess lassen sich die Anzeichen des EFGs schon nach 1173 K beobachten. Auffallend ist bei nahezu allen Messungen eine schwache Anisotropie der Störfunktionen, was sich in einer geringen Intensität der Fourierpeaks bemerkbar macht. Das in diesem Rahmen beste  $R(t)$ -Spektrum mit der größten Signalamplitude ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Der hier vorliegende EFG besitzt eine Stärke von  $\nu_Q^{(1)} = 266.1(9)$  MHz bei einer leicht erhöhten Dämpfung von  $\delta_Q^{(1)} = 1.4(3)$  %. Dieser  $\nu_Q$ -Wert ist vergleichbar mit den Kopplungskonstanten der anderen Al-haltigen MAX-Verbindungen, die zuvor untersucht wurden. Der Unterschied zu den 211-Phasen ist neben der geringen Modulation die Tatsache, dass sich die Mehrheit der Sonden von ca. 60 % trotz der engen chemischen Verwandtschaft mit Aluminium *nicht* auf dem A-Platz befinden, sondern einer breiten EFG-Verteilung unterliegen. Auch durch das fünfstündige Ausheilverfahren kann der Anteil  $f^{(1)}$  nicht sig-



**Abbildung 6.8:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ , aufgenommen nach den angegebenen Ausheilschritten am Ende des Heizzyklus. Auch in dieser Verbindung erscheint ein EFG (#1) mit einer vergleichbaren Kopplungskonstante von  $\nu_Q^{(1)} = 266.1(9)$  MHz, wie sie andere Al-haltige MAX-Phasen zeigen. Der Fit des Anteils #1 ergibt hierbei ein leichtes  $\eta^{(1)} = 0.06(2)$  bei einer Dämpfung von  $\delta_Q^{(1)} = 1.4(3)$  %.

nifikant vergrößert werden. Vielmehr bildet sich nach Tempern bei  $T_{\text{ann}} = 1273 \text{ K}$  – ähnlich wie in  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  – auch hier ein Dublett zweier eng benachbarter EFGs, dessen zweite Komponente einen geringeren Sondenanteil mit einer größeren Wechselwirkungsfrequenz  $\nu_Q^{(2)} \approx 280 - 290 \text{ MHz}$  aufweist, aber dennoch eindeutig im FFT-Spektrum erkennbar ist. Dieser neue EFG #2 besitzt ebenfalls ein von Null verschiedenes Asymmetrieparameter (i. e.  $\eta^{(2)} \approx 0.2$ ) und führt primär zu einer spürbaren Reduktion der Kopplungskonstanten des EFG #1 auf  $\nu_Q^{(1)} = 258.5(8) \text{ MHz}$ .

### Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen:

Bei den PAC-Untersuchungen der 312- und 413-MAX-Phasen zeigt sich Folgendes:

- Auch in MAX-Phasen mit einer erhöhten Anzahl von Oktaederlagen zwischen zwei A-Schichten spielt die Wertigkeit des A-Elements im Hinblick auf die Besetzung des A-Platzes durch die  $^{111}\text{In}$ -Atome eine Rolle. In  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  lässt sich wohl aus diesem Grund nur ein mäßig hoher Anteil der Sonden auf dem A-Platz einbauen. Während in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  die Besetzung des A-Platzes wegen der engen Verwandtschaft von Indium mit Aluminium gut gelingt, zeigen die PAC-Experimente von  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ , dass dies nicht zwangsläufig so sein muss. Hier besetzen die meisten Sonden nicht den A-Platz, sondern unterliegen einer breiten Verteilung. Die Ursache hierfür ist bislang noch unverstanden.
- Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen an  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  zeigen, dass die Stärke des EFGs mit der Stapelfolge korreliert ist. Ihre jeweiligen A-Platz-EFGs sind geringer als die Kopplungskonstanten in den entsprechenden 211-Verbindungen.
- Obwohl die EFGs in den 312- und 413-Phasen schwächer als in den 211-Verbindungen sind, kann nicht absolut gesagt werden, dass die Stärke des EFGs generell mit steigender Anzahl der TiC/TiN-Schichten zwischen zwei Aluminium-Lagen abnimmt. Dafür fehlt ein Vergleich einer kompletten 211–312–413-Kette. Unerwartet und daher interessant ist, dass der Unterschied der  $\nu_Q$ -Werte in  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  prozentual gesehen schwächer ausfällt als zwischen  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (siehe Tabelle 6.4), obwohl sich der Aufbau der beiden Ternärnitride durch eine größere Anzahl an Oktaeder-Zwischenlagen ( $\text{Ti}_2\text{N}$  vs.  $\text{Ti}_4\text{N}_3$ ) unterscheidet.

**Tabelle 6.4:** Vergleich der Kopplungskonstanten  $\nu_Q^{(1)}$  in den Titan-Aluminium-Carbid/Nitrid-Systemen in Abhängigkeit von der Stapelfolge (siehe auch Tabelle 5.4).

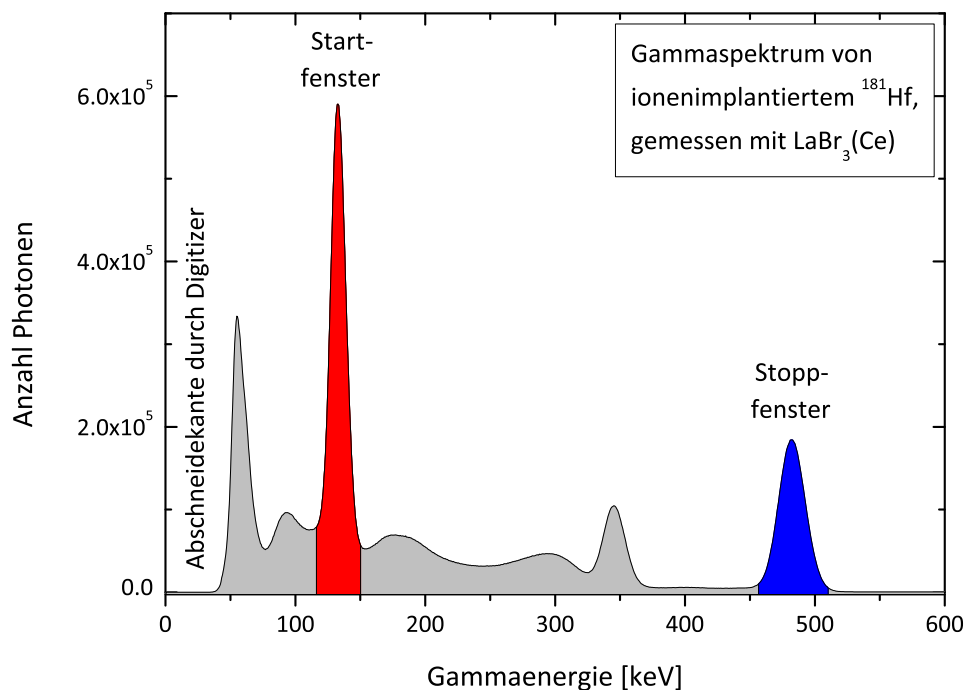
Komposition	$\nu_Q^{(1)}$ [MHz] 211-Phase	$\nu_Q^{(1)}$ [MHz] 312-Phase	$\nu_Q^{(1)}$ [MHz] 413-Phase	$\Delta\nu_Q^{(1)}$ [%] 211 vs. 312	$\Delta\nu_Q^{(1)}$ [%] 211 vs. 413
Ti–Al–C	277.8(3)	263.3(3)	—	5.2(2)	—
Ti–Al–N	257.3(5)	—	246.1(4)	—	4.3(3)



# 7 PAC-Messungen mit der Sonde $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$

## 7.1 Vorbemerkungen zu den $^{181}\text{Hf}$ -Messungen

Die Implantationen von radioaktiven  $^{181}\text{Hf}$ -Sonden in verschiedene MAX-Phasen fanden am Massenseparator BONIS des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn statt (siehe Abschnitt 4.2). Für die anschließenden PAC-Messungen mit diesem Isotop in Göttingen wurde das vorhandene digitale Spektrometer benutzt [77], welches im Laufe der Zeit von zuerst vier  $\text{BaF}_2$ -Detektoren auf sechs  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektoren erweitert wurde. Abbildung 7.1 zeigt das mit einem  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektor aufgenommene Gammaspektrum von implantiertem  $^{181}\text{Hf}$ . Neben den drei Hauptlinien dieses Isotops bei 133, 346 und 482 keV beobachtet man unterhalb von 75 keV eine starke Röntgenlinie, verursacht durch elektronische Übergänge in der Hülle.



**Abbildung 7.1:** Mit einem  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektor aufgenommenes Gammaspektrum einer  $^{181}\text{Hf}$ -dotierten PAC-Probe. Zur Anschauung sind die gewählten Start- und Stoppfenster farbig markiert (rot Start; blau Stopp). Aufgrund der Tatsache, dass jeder Digitizer nur Signalamplituden  $> 50$  mV verarbeiten kann, entsteht für kleine Energien im Röntgenbereich eine Abschneidekante.

Die bei einer PAC-Messung benutzten Gammalinien sind entsprechend ihrer Funktion farblich gekennzeichnet. Photonen, die im rot eingefärbten Intervall [116–150] keV liegen, werden bei der Koinzidenzsuche als Startsignale gewertet. Als Stoppsignale dienen Gammaquanten, die sich im Energieintervall von [456–510] keV befinden (blauer Bereich).

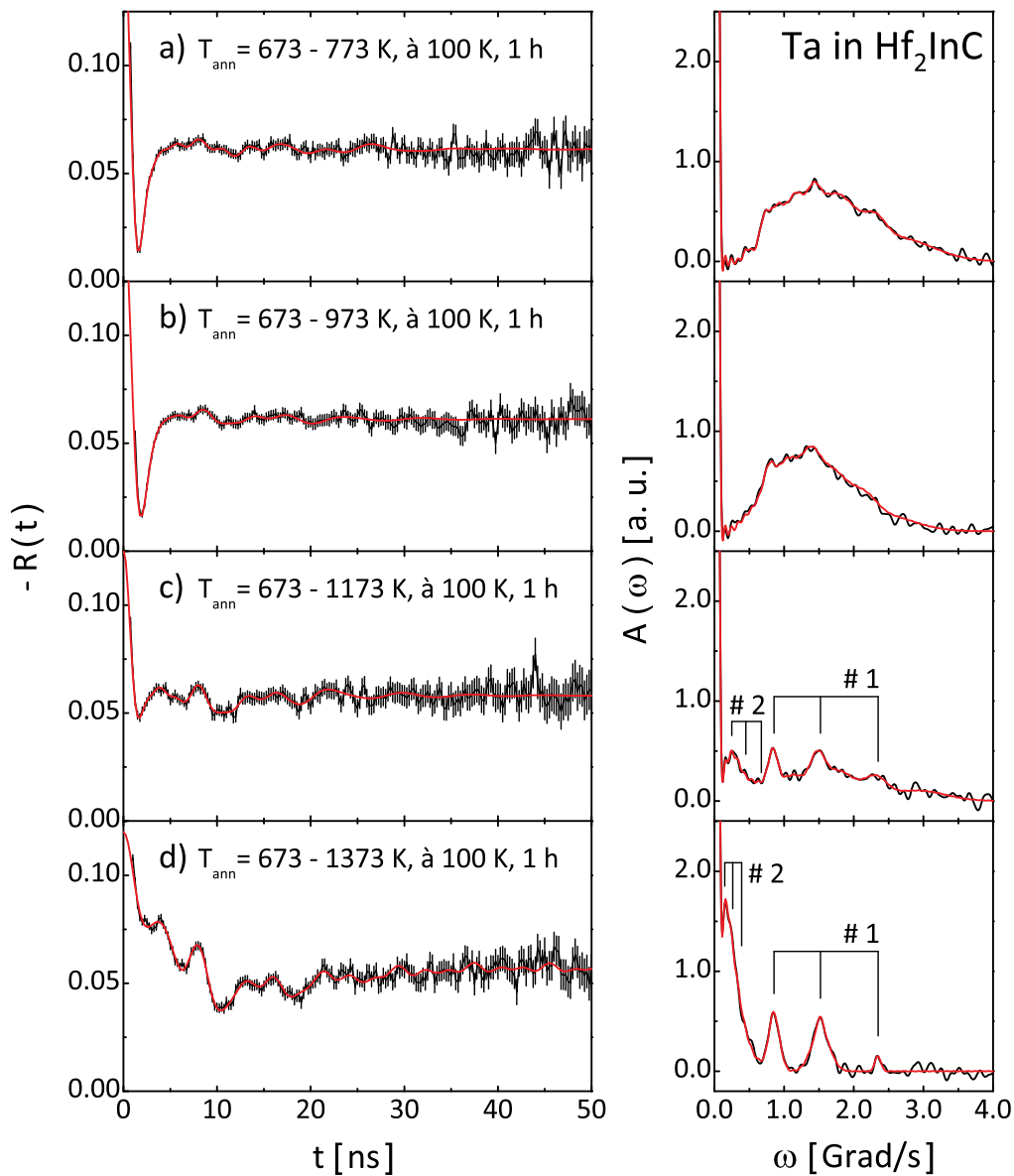
## 7.2 $^{181}\text{Hf}$ -implantierte MAX-Phasen $\text{Hf}_2\text{InC}$ und $\text{Zr}_2\text{InC}$

Proben der Verbindungen  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  wurden mit einer Fluenz von  $(5 - 7) \cdot 10^{13}$  Hf-Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Um die Ausheilprozesse mit den voran gegangenen  $^{111}\text{In}$ -Messungen vergleichen zu können, sind jeweils zwei  $^{181}\text{Hf}$ -Messserien für beide MAX-Phasen mit identischen Heizparametern (Schrittweite 100 K bei einer Starttemperatur von 673 K und einer Heizdauer von je einer Stunde) unter Vakuum durchgeführt worden. Wie bei den  $^{111}\text{In}$ -Experimenten können auch hier metallische Indium-Ausscheidungen auf der Oberfläche während der einzelnen Temperschritte beobachtet werden. Jedoch zeigen Untersuchungen dieser Metallausscheidungen keine erhöhte Strahlungsaktivität. Folglich ist davon auszugehen, dass sich das Hafniumisotop bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Indium nicht in diesen Ansammlungen löst und demnach auch nicht ausgeschieden wird. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu den PAC-Messungen mit der  $^{111}\text{In}$ -Sonde. Dort verwundert es nicht, dass  $^{111}\text{In}$  bevorzugt in das Indium-Metall diffundiert. Für die Löslichkeit von Hafnium in flüssigem Indium existiert bisher nur eine empirische Gesetzmäßigkeit im Temperaturbereich von 600 K bis 1140 K, die folgenden Zusammenhang aufzeigt [153, 154]:

$$\log(\text{at\% Hf}) = 1.60 - \frac{2860}{T}, \quad \text{mit } T \text{ in K} . \quad (7.1)$$

Demnach würde sich bei einer Temperatur von 1173 K nur ein sehr kleiner Teil von 0.15 at% Hafnium in reinem Indium lösen.

Auch bei  $\text{Hf}_2\text{InC}$  dominiert eine breite Frequenzverteilung, wie sie standardmäßig direkt nach Implantationen zu sehen ist. Diese ist sogar bis zu einer Ausheiltemperatur von 1073 K vorherrschend. Erst bei höheren Temperaturen ändert sich die Form der Störfunktion. Die Verteilung um 1500 Mrad/s flacht ab und die Sonden spüren primär einen EFG mit einer Kopplungskonstanten von ca. 780 MHz (siehe Abbildung 7.2c). Nach dem Heizschritt bei 1173 K weist dieser Anteil neben einer starken Dämpfung  $\delta$  von ca. 25 % auch eine Asymmetrie  $\eta$  von ca. 0.33 auf. Zusätzlich kann ein Anteil der Sonden ( $f \approx 20$  %) einer lokalen Umgebung zugeordnet werden, die sich durch einen schwachen, dafür aber breit verteilten EFG mit  $\nu_Q \approx 140$  MHz und  $\delta \approx 40$  % charakterisieren lässt. Mit steigender Ausheiltemperatur gleicht sich das Verhältnis der Anteile beider EFGs an, wobei der stärkere EFG an Schärfe zunimmt, der kleinere EFG jedoch diffus bleibt ( $\delta = 11(2)$  %). Das PAC-Spektrum in Abbildung 7.2d verdeutlicht eine spürbare Zunahme des niederfrequenten Anteils, der als abfallende Flanke gut im FFT zu erkennen ist und eine leichte Verstärkung der schnellen Modulation hervorruft. Ein weiteres Ausheilen bei noch höheren Temperaturen wurde aufgrund einer möglichen Phasenzersetzung nicht durchgeführt.

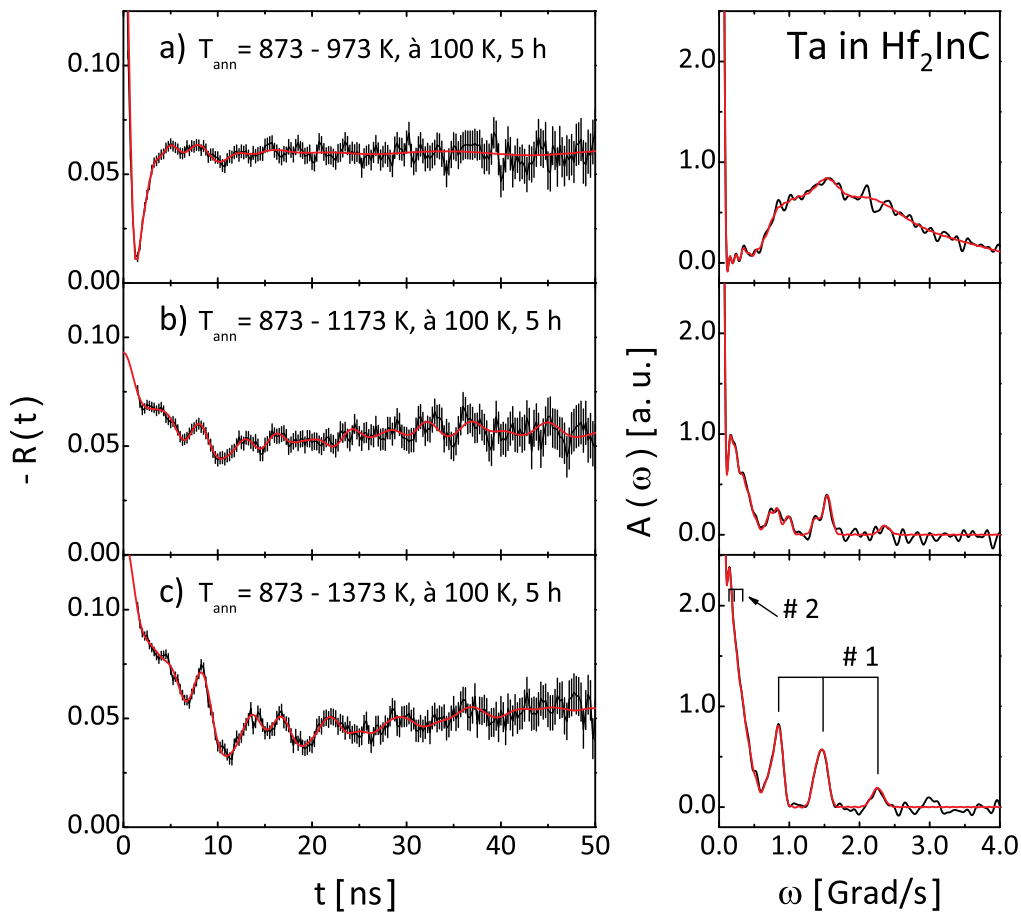


**Abbildung 7.2:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von ionenimplantiertem  $^{181}\text{Hf}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . Die Probe wurde sukzessive in 100 K Schritten von je einer Stunde Dauer von anfänglich 673 K bis hin zu 1373 K in evakuierten Quarzampullen geheizt. Die breite Verteilung verschwindet in diesem Zuge zugunsten zweier asymmetrischer EFGs #1 und #2 mit den Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 806(10)$  MHz und  $\nu_Q^{(2)} = 135(6)$  MHz, siehe Spektrum d).

Im Vergleich zu den Experimenten mit implantiertem  $^{111}\text{In}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  ist offensichtlich, dass sich die Sonden bereits bei deutlich geringerem Tempern auf dem ungestörten A-Platz befinden und der erwartete axialsymmetrische Feldgradient sichtbar wird. Bei gleichen Verweildauern der  $\text{Hf}_2\text{InC}$ -Probe im Muffelofen wird mit  $^{181}\text{Hf}$ -Sonden kein deutlicher EFG mit  $\eta = 0$  beobachtet, der aufgrund der Kristallsymmetrie für die Besetzung des M-Platzes vorliegen muss. Folglich müssen die Sonden im Gitter eine andere Position einnehmen. Denkbar wären verschiedene Defektkonfigurationen, bei denen die Sonden zwar

den M-Platz bevölkern, der nächste Hf-Nachbar aber möglicherweise fehlt oder versetzt ist. Ferner könnten die Sonden auch einen Zwischengitterplatz innerhalb der Hf-C-Schicht einnehmen, was ebenfalls einen asymmetrischen Feldgradienten zur Folge hätte.

Die Tatsache, dass die M–X-Bindung der MAX-Phasen von allen die stärkste ist, könnte vermuten lassen, dass die Ausheildauer – je eine Stunde pro Heizschritt – zu kurz bemessen ist. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde eine  $\text{Hf}_2\text{InC}$ -Probe aus der gleichen Charge ebenfalls mit  $^{181}\text{Hf}$  implantiert und für jeweils fünf Stunden pro Heizschritt im Ofen belassen. Unterschiedlich war hierbei nur die gewählte Starttemperatur von 873 K, da sich unterhalb von 1073 K ohnehin keine signifikante Abweichung der PAC-Spektren im Vergleich zum unausgeheilten Verlauf gezeigt hat.



**Abbildung 7.3:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von implantiertem  $^{181}\text{Hf}$  in der Verbindung  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . Im Gegensatz zu Abbildung 7.2 wurde die Probe pro Heizschritt jeweils für fünf Stunden in Vakuum getempert.

Während sich leichte Änderungen in der Entwicklung der Störfunktionen und ihrer FFTs zwischen Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen, offenbart die direkte Gegenüberstellung beider PAC-Spektren ( $\Delta 1 \text{ h}$  und  $\Delta 5 \text{ h}$ ) am Ende des Ausheilverfahrens nach 1373 K, kaum einen Unterschied im Verlauf der Störfunktion, wenn man von den größeren Frequenzintensitäten in der Fourier-Transformierten in Abbildung 7.3c absieht. Dies lässt den Schluss



zu, dass die verschieden lange Heizphasen bei Temperaturen unterhalb von 1373 K zwar einen Einfluss auf die Störfunktion haben, aber die Endform der PAC-Spektren nach Tempern bei 1373 K für beide Heizdauern nahezu zu den gleichen Resultaten führt.

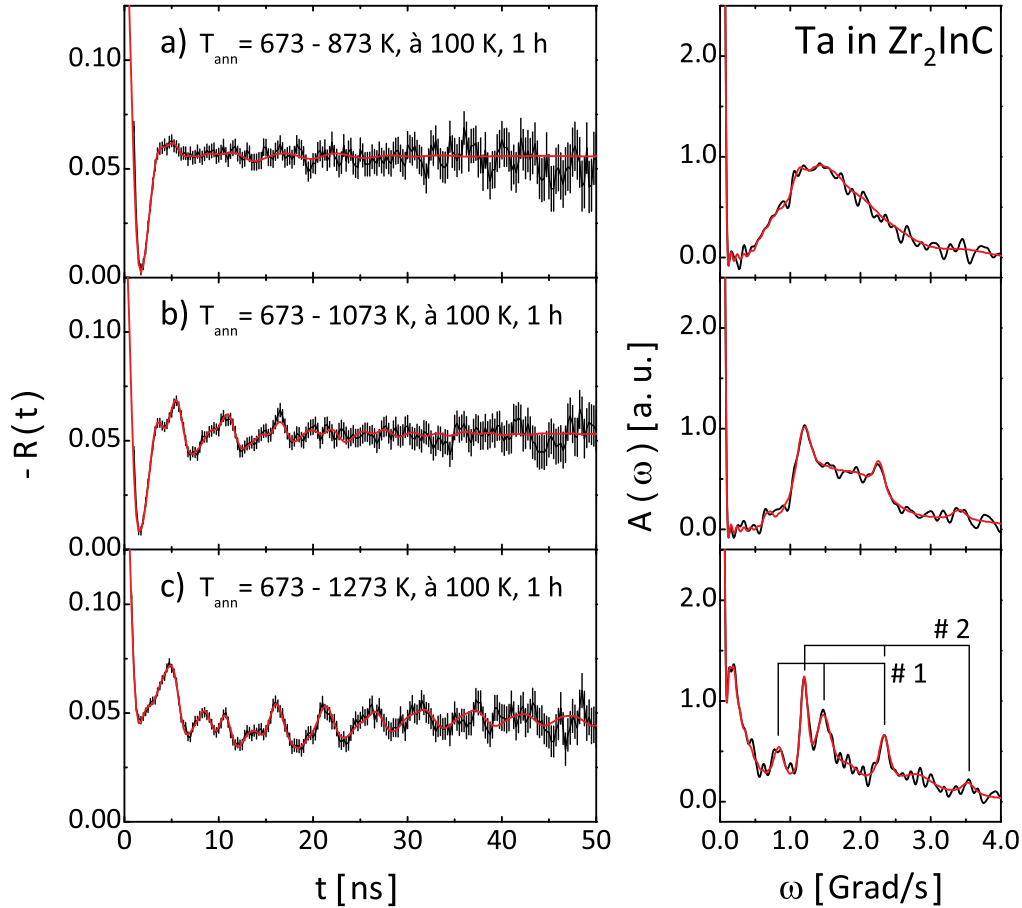
Als zweite Verbindung der MAX-Familie wurde  $\text{Zr}_2\text{InC}$  mit  $^{181}\text{Hf}$  implantiert und anschließend vermessen. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Zirconium und Hafnium ist zu erwarten, dass die Sonden auch in diesem Fall den M-Platz besetzen sollten. Analog zu den  $^{111}\text{In}$ -Experimenten und den voran gegangenen PAC-Messungen von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  begann die Annealingsequenz bei einer Temperatur von 673 K für eine Stunde und wurde in Schritten von je 100 K bis zu einer Endtemperatur von 1273 K fortgeführt.

Auch hier zeigen die während des Ausheilverfahrens ausgeschiedenen Indium-Perlen in den Quarzampullen keine sich vom Untergrund unterscheidende Aktivität. Das Abstreifen der Kügelchen von der Probenoberfläche und den Kanten mittels eines Wischtuchs kann problemlos vollzogen werden, anders als bei  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , wo es teilweise aufgrund der höheren Haftung zu Verschmierungen des weichen Metalls kam. Die Tücher samt Indium-Perlen zeigen eine schwach erhöhte  $^{181}\text{Hf}$ -Aktivität, die darauf zurückzuführen ist, dass oberflächennahe Sonden auf der Probe vom Papier abgetragen wurden und so den Ursprung der Aktivität bilden. Dies bestätigen Messungen an separaten Kügelchen.

Im Temperaturbereich von 973 K bis 1073 K beginnt sich die Oberfläche leicht dunkel zu verfärben. Jenseits von 1073 K treten keine weiteren Farbänderungen auf, jedoch können weiterhin Indium-Perlen und bei sehr hohen Temperaturen oberhalb von 1273 K sogar weißliche Flecken und Streifen in den Ampullen beobachtet werden, die auf kondensiertes Indium hindeuten. Bei den mattweißen Ausscheidungen könnte es sich um Indiumoxid handeln, welches sich bei der Reaktion mit dem Siliciumdioxid des Quarzglas gebildet haben könnte. Wegen der geringen Schichtdicke und des nicht-leitenden Trägermaterials lässt sich diese Erklärung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) weder verifizieren noch falsifizieren.

Anhand der PAC-Messungen lässt sich bereits bei einer Ausheiltemperatur von 973 K eine deutliche Veränderung der Sondenumgebungen feststellen. Aus der anfangs breiten Verteilung bildet sich ein EFG mit  $\nu_Q \sim 1150$  MHz heraus, der nach 1073 K deutlich an Schärfe ( $\delta_Q$ : 6.4(9) %  $\rightarrow$  2.4(6) %) und leicht an Stärke  $\nu_Q = 1204(15)$  MHz gewinnt (siehe Abbildung 7.4b). Analog zu den  $^{181}\text{Ta}$ -Experimenten in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  verschwindet ebenfalls bei  $\text{Zr}_2\text{InC}$  der stark gedämpfte Hauptanteil, der für den rapiden Einbruch der  $R(t)$ -Amplitude bei etwa 2 ns verantwortlich ist. Dies geschieht bei der gleichen Temperatur von 1173 K. Sichtbar wird ein niederfrequenter EFG mit einer sehr starken Dämpfung (siehe Abbildung 7.4b). Nach der Endtemperatur von 1273 K erscheinen nun im FFT (siehe Abbildung 7.4c) ein kleiner Frequenzbuckel, gefolgt von drei deutlich erkennbaren Frequenzpeaks bei  $\omega_1 = 1180$  Mrad/s,  $\omega_2 = 1460$  Mrad/s und  $\omega_3 = 2370$  Mrad/s. Anders als in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  können diese Peaks jedoch nicht als ein eigenständiges Tripel – auch nicht mit starker Asymmetrie – zusammengefasst werden. Eine bestmögliche Beschreibung gelingt dadurch, dass für die Anpassung zwei von insgesamt vier Anteilen verwendet werden. Im FFT-Spektrum sind die beiden Fitanteile mit #1 und #2 gekennzeichnet. Der erste Anteil mit  $\nu_Q^{(1)} = 798(9)$  MHz erfasst den Buckel bei  $\omega = 820$  Mrad/s sowie die zweite

und dritte Frequenzspitze. Anteil #2 ist ebenfalls für die Bildung der letzten beiden Peaks verantwortlich. Sämtliche Fitparameter zur vollständigen Charakterisierung der Störfunktion sind in Tabelle 7.1 zusammen mit den Daten für  $\text{Hf}_2\text{InC}$  aufgelistet.

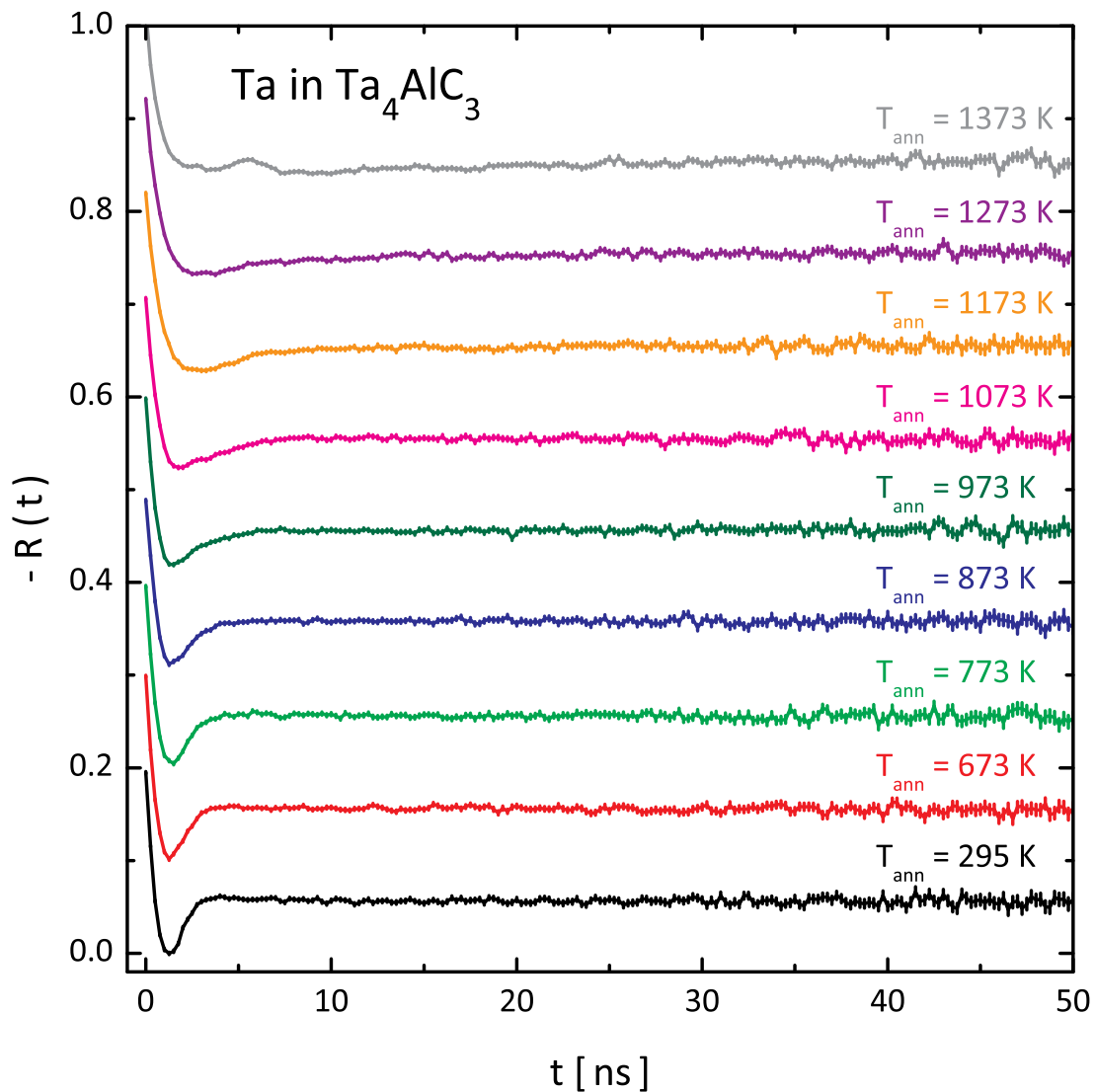


**Abbildung 7.4:** PAC-Spektren und ihre Fourier-Transformierten von  $^{181}\text{Hf}$  in  $\text{Zr}_2\text{InC}$ . Die Probe wurde wie bei der vorherigen Messung von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  sukzessive in 100 K Schritten von je einer Stunde Dauer von anfänglich 673 K bis hin zu 1273 K geheizt.

**Tabelle 7.1:** Fitwerte von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  nach Ende des 1 h-Heizzyklus.

	Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie $\eta$
$^{181}\text{Ta}$ in $\text{Hf}_2\text{InC}$				
#1	51(3)	805(9)	10.8(1.0)	0.33(2)
#2	49(3)	136(6)	47.3(8.2)	0.37(12)
$^{181}\text{Ta}$ in $\text{Zr}_2\text{InC}$				
#1	23(4)	798(9)	9.2(1.8)	0.33(4)
#2	21(4)	1243(8)	3.1(0.8)	0.14(3)
#3	36(5)	1560(32)	11.3(2.4)	0.51(5)
#4	20(3)	110(19)	53.7(9.8)	0.86(25)

Die letzte mit  $^{181}\text{Hf}$  implantierte MAX-Phase ist  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ . Anders als in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  führen die verschiedenen Ausheiltemperaturen mit einer Dauer von je einer Stunde zu keiner signifikanten Modulation der Störfunktionen, die einem wohldefinierten EFG entsprechen würde (siehe Abbildung 7.5). Nur der tiefe Unterschwinger bei kurzen Zeiten verflacht zunehmend. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich an dieser Stelle keine konkrete Aussage über die lokale Sondenumgebung gewinnen.



**Abbildung 7.5:** PAC-Spektren von implantiertem  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ . Die Probe wurde sukzessiv von 673 K bis 1373 K für jeweils eine Stunde unter Vakuum getempert. Die Störfunktionen sind mit zunehmendem Ausheilschritt zur besseren Darstellung stufenweise um den konstanten Anteil von 0.1 nach oben verschoben.

### 7.2.1 Kontrollmessungen von $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ in anderen Materialien

Die Frage nach der Zuordnung der beobachteten EFGs von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  ist wegen der Präsenz mehrerer Sondenanteile mit nicht-axialsymmetrischen Symmetrien nicht trivial und wurde bereits zuvor kurz angesprochen. Prinzipiell existieren drei Erklärungsansätze:

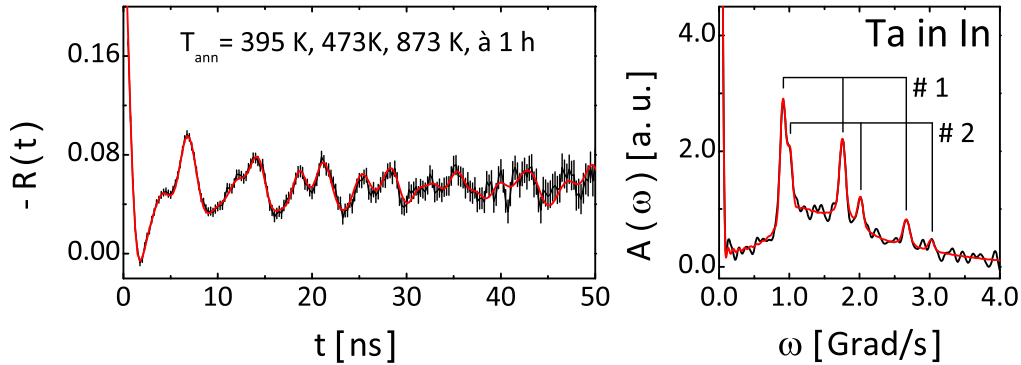
1. Die Ta-Sonden sitzen auf dem bevorzugten M-Platz. Der EFG ist jedoch durch Defekte, die von der Ionenimplantation induziert wurden, maßgeblich beeinflusst.
2. Die Ta-Sonden können durch thermisches Ausheilen nicht, oder nur stark eingeschränkt, den M-Platz besetzen und befinden sich zum überwiegenden Teil auf undefinierten Zwischengitterplätzen.
3. Die Ta-Sonden befinden sich aufgrund ihrer geringen Implantationsenergie von 160 keV in einer durchschnittlichen Tiefe von 25 nm. Geht man von einem schwachen Diffusionsverhalten aus, zumal während des Heizens keine Aktivität aus den Proben entweicht, so sitzen diese Atome in sehr oberflächennahen Regionen. Trotz des niedrigen Innendruckes von wenigen  $10^{-6}$  mbar der verwendeten Quarzampullen, die mitsamt des Probenmaterials jenseits von 1000 K geheizt wurden, kann es durch das Restgas zur Oxidation der obersten Schicht gekommen sein. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Sauerstoff aus dem Quarzglas unter diesen Bedingungen löst und eine Oxidation der Probenoberfläche begünstigt (Bildung einer sehr dünnen  $\text{HfO}_x$ -Schicht).

Die Möglichkeit, dass die Sonden in metallischem Hafnium oder Zirkonium eingebettet sind, kann anhand der publizierten Ergebnisse diverser PAC-Studien mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Für  $^{181}\text{Ta}$  in Hafnium findet man üblicherweise Quadrupolkopplungskonstanten im Bereich von  $\nu_Q = 320 - 333$  MHz [133]. Bei dem Element Zirkonium existieren zwei verschiedene Phasen –  $\alpha$ -Zr ( $\nu_Q = 312 - 314$  MHz [133]) und  $\omega$ -Zr – wobei in letzterer zwei unterschiedliche Plätze von  $^{181}\text{Ta}$  besetzt werden können (A-Platz mit  $\nu_Q = 276 - 280$  MHz und B-Platz mit  $\nu_Q = 382 - 387$  MHz [133]). In keinem der genannten Fälle entspricht die EFG-Signatur derjenigen in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$ .

Wie zu Anfang dieses Kapitels erwähnt wird, ist die Löslichkeit von Hafnium in Indiummetall vergleichsweise gering (siehe Gleichung 7.1). Jedoch wäre es durch die Implantation möglich, dass die  $^{181}\text{Hf}$ -Ionen in Indium-Ausscheidungen eingebracht werden und dort substitutionelle In-Plätze besetzen. Um diese Hypothese definitiv ausschließen zu können, wurde eine Indiumfolie auf eine Aluminiumträgerfolie aufgeklebt und anschließend mit  $^{181}\text{Hf}$  implantiert.

Die PAC-Messungen an der Hf-dotierten Indiumfolie zeigen bis zu einer Ausheiltemperatur von 473 K, die bereits über dessen Schmelzpunkt liegt, neben einer breiten Verteilung keine erkennbare Modulation. Erst bei einer Heiztemperatur von 873 K bilden sich zwei stärkere EFGs mit den Kopplungskonstanten  $\nu_Q^{(1)} = 947(3)$  MHz und  $\nu_Q^{(2)} = 1067(9)$  MHz heraus (siehe Abbildung 7.6 und Tabelle 7.2), die aber nur einen gemeinsamen Anteil von fast 25 % haben. Allerdings dienen diese EFGs nicht zweifelsfrei als Signatur für  $^{181}\text{Ta}$  auf Indiumplätzen, da sich während des Heizvorgangs die Metallfolie von dem Aluminiumträger

gelöst hat und in kleine Teile abgeblättert ist. Der verwendete Kleber ist dabei dissoziiert und hat in Form eines schwarzen Kohlenstofffilms das komplette Quarzinnere mitsamt den Folien bedeckt. Deshalb kann dieses Experiment keine klaren Erkenntnisse für den EFG von Tantal in Indium liefern. Es bietet aber zumindest einen groben Hinweis darauf, dass die in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  gefundenen, teilweise deutlich kleineren Kopplungskonstanten nicht einer Sondenumgebung in Indium-Metall entsprechen.



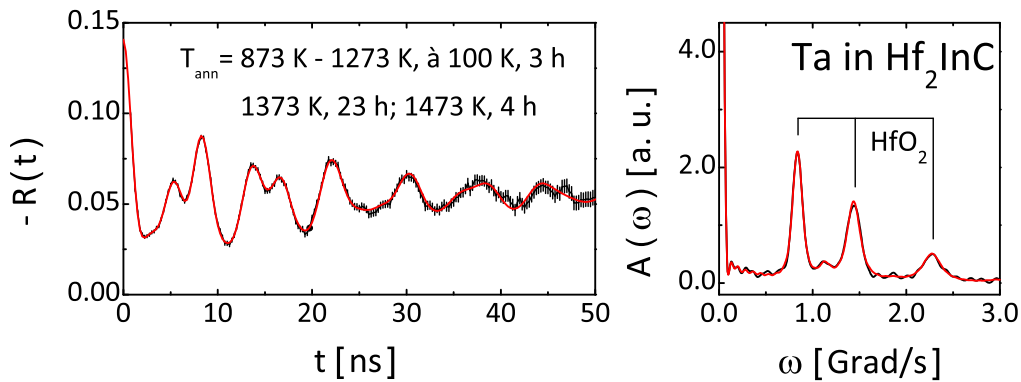
**Abbildung 7.6:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ , implantiert in eine Indiumfolie. Die breite Verteilung nach den Ausheilsschritten bei 395 K und 473 K ändert sich erst nach Tempern bei 873 K. Dabei erscheinen zwei schärfere EFGs (#1 und #2). Aufgrund der Dissoziation des Klebers zwischen Aluminiumträger und Indiumfolie kann nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachteten EFGs von einer anderen Sondenumgebung herrühren, die sich von  $^{181}\text{Ta}$  auf substitutionellen In-Plätzen unterscheidet.

**Tabelle 7.2:** Hyperfeinparameter von  $^{181}\text{Ta}$  in Indium nach Heizen bei 395 K, 473 K und 873 K für je eine Stunde. Etwa drei Viertel der Sonden spüren eine breite Verteilung während zwei Anteile (siehe Indizierung #1 und #2 in Abbildung 7.6) mit Kopplungskonstanten im Bereich von ca. 1000 MHz erscheinen, die deutlich geringere Dämpfungen aufweisen.

Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Dämpfung $\delta$ [%]	Asymmetrie $\eta$
76(5)	937(35)	33.3(5.9)	0.52(12)
#1 17(3)	947(3)	1.3(5)	0.17(2)
#2 7(3)	1067(9)	0.8(6)	0.00(40)

Eine weitere Möglichkeit für den Ursprung der EFGs in den beiden Hf-implantierten MAX-Phasen  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  wäre eine Oberflächenoxidation während der Heizzyklen. Der verbleibende Restanteil an Sauerstoff im Quarzglas könnte die Bildung von  $\text{HfO}_2$  beziehungsweise  $\text{ZrO}_2$  oder auch von  $\text{In}_2\text{O}_3$  bei hohen Annealing-Temperaturen induzieren. Gleichzeitig würde ein potentiell Austreten von Sauerstoff aus dem Quarz diesen Vorgang weiter begünstigen.

In einer Vergleichsmessung hat die PAC-Methode zweifelsfrei nachgewiesen, dass sich unter dem Einfluss von Sauerstoff in der Verbindung  $\text{Hf}_2\text{InC}$  das Oxid  $\text{HfO}_2$  bilden kann: Aufgrund technischer Probleme wurde eine Hf-implantierte  $\text{Hf}_2\text{InC}$ -Probe unter ungünstigen Vakuumbedingungen in Quarz abgeschmolzen und anschließend bei einer Temperatur von 1473 K für vier Stunden geheizt. Die aufgenommene Störfunktion (siehe Abbildung 7.7) zeigt in diesem Fall eine klare Modulation. Diese kann primär durch einen Anteil mit einer Quadrupolkopplungskonstante von  $\nu_Q = 782(2)$  MHz sowie einer Asymmetrie von  $\eta = 0.37(2)$  angepasst werden (siehe Fitergebnisse in Tabelle 7.3).



**Abbildung 7.7:** PAC-Spektrum und dessen Fourier-Transformierte von implantiertem  $^{181}\text{Hf}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  nach diversen Heizstufen. Im letzten Schritt konnte keine vollständige Evakuierung der Ampulle erzielt werden, sodass sich die Sonden primär in  $\text{HfO}_2$  befinden.

**Tabelle 7.3:** Hyperfeinparameter von  $^{181}\text{Ta}$  in oxidiertem  $\text{Hf}_2\text{InC}$  nach Heizen bei 1473 K für vier Stunden (vergleiche Abbildung 7.7). Der Hauptanteil entspricht dabei der charakteristischen Umgebung von  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{HfO}_2$  (vergleiche Referenzwerte in Tabelle 7.4).

Anteil $f$ [%]	Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Dämpfung $\delta$ [%]	Asymmetrie $\eta$
81(5)	782(2)	4.6(0.5)	0.37(2)
11(3)	1019(16)	4.2(1.8)	0.42(9)
8(3)	149(5)	39(11)	—

Der Vergleich des Wertes der Kopplungskonstante  $\nu_Q$  und des Asymmetrieparameters  $\eta$  aus der obigen Messung mit den Angaben aus der Literatur weisen diesen EFG mit großer Wahrscheinlichkeit als Signatur für  $^{181}\text{Ta}$  auf substitutionellen Hf-Plätzen in  $\text{HfO}_2$  aus. Zwar lassen die publizierten Messergebnisse – zumindest für  $\nu_Q$  – keine genaue Aussage zur Kopplungskonstante zu, die je nach Referenz um etwa 20 MHz von dem vorliegenden Resultat verschieden sein kann, jedoch stimmt im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit die Asymmetrie von ca. 0.33 bis 0.35 gut mit dem hier ermittelten Wert von 0.37(2) überein (siehe Tabelle 7.4). Betrachtet man die große Dämpfung des PAC-Signals, dann ist wohl die einfachste Erklärung, dass sich die  $^{181}\text{Ta}$ -Sonden in sehr kleinen Nanokristalliten von  $\text{HfO}_2$  befinden, deren Verteilungsbreite aufgrund des großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses typischerweise deutlich zunimmt [155].

Als Schlussfolgerung aus diesem Experiment ist festzuhalten, dass eine Bildung von Hafniumoxid in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  bei hohen Temperaturen mit der PAC-Methode festgestellt werden konnte.

Im Hinblick auf die vorangegangenen Messungen in Abschnitt 7.2, bei denen Proben aus  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  getempert wurden, dienen sowohl die Kopplungskonstante  $\nu_Q = 782(2)$  MHz als auch der Asymmetrieparameter  $\eta = 0.37(2)$  als Indikatoren dafür, ob eine Oxidation des M-Elementes der MAX-Phase in Betracht zu ziehen ist. In beiden Fällen, in denen  $\text{Hf}_2\text{InC}$  bei unterschiedlich langen Ausheilzyklen geheizt wurden, lässt sich dieser Sondenanteil durch Vergleich von  $\nu_Q$  und  $\eta$  mit den Literaturangaben aus Tabelle 7.4 identifizieren. Neben einer beginnenden Oxidation zeigt sich zusätzlich besonders anhand der Fourier-Transformierten der Störfunktionen in Abbildung 7.2d und 7.3c, dass ein Großteil der Sonden einen sehr kleinen EFG spürt, der zu hohen Intensitäten im FFT bei niedrigen Frequenzen führt. Dieser Anteil lässt sich nach jetzigem Stand des Wissens keiner bekannten Sondenumgebung von  $^{181}\text{Ta}$  zuordnen. In Kapitel 9.4 wird diskutiert, ob dies vielleicht die Signatur für einen besetzten A-Platz durch die Ta-Sonden darstellen kann.

**Tabelle 7.4:** Literaturangaben zu den Hyperfeinparametern von  $^{181}\text{Ta}$  auf substituierten Hf-/Zr-Plätzen in monoklinem  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  bei Raumtemperatur.

Kopplungskonstante $\nu_Q$ [MHz]	Dämpfung $\delta_Q$ [%]	Asymmetrie $\eta$	Referenz
<u><math>^{181}\text{Ta}</math> in <math>\text{HfO}_2</math></u>			
805(1)	1.8(1)	0.33(1)	[156]
801(12)	k. A.	0.28(3)	[157]
784(15)	k. A.	0.35(2)	[158]
783(3)	1.9(2)	0.34(1)	[159]
762(11)	k. A.	0.37(5)	[160]
<u><math>^{181}\text{Ta}</math> in <math>\text{ZrO}_2</math></u>			
812(27)	k. A.	0.34(2)	[158]
802(7)	k. A.	0.33(1)	[161]

Bei der Verbindung  $\text{Zr}_2\text{InC}$  ist analog zu den Experimenten in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  ebenfalls nach Beendigung des Ausheilprozesses ein niederfrequenter Anteil zu beobachten. Für eine beginnende Oxidation spricht der EFG mit  $\nu_Q^{(1)} = 798(9)$  MHz, dessen Stärke und dessen Asymmetrie von 0.33(4) mit dem Literaturwert von  $^{181}\text{Ta}$  in monoklinem  $\text{ZrO}_2$  aus Tabelle 7.4 fast genau übereinstimmen. Auch hier können die übrigen Feldgradienten keiner bekannten Sondenumgebung in binären Zerfallsprodukten zugewiesen werden. Die Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q^{(2)}$  mit 1243(8) MHz könnte jedoch aufgrund der geringen Asymmetrie ein Indiz dafür sein, dass die Ta-Sonden den bevorzugten Zr-Platz bevölkern. Auch hier liefern die Dichtefunktionalrechnungen einen wichtigen Hinweis darauf, welche EFG-Stärken für  $^{181}\text{Ta}$  auf dem Zr- und dem In-Platz theoretisch zu erwarten wären.

### 7.3 Neutronenbestrahlung der MAX-Phasen $\text{Hf}_2\text{InC}$ und $\text{Zr}_2\text{InC}$

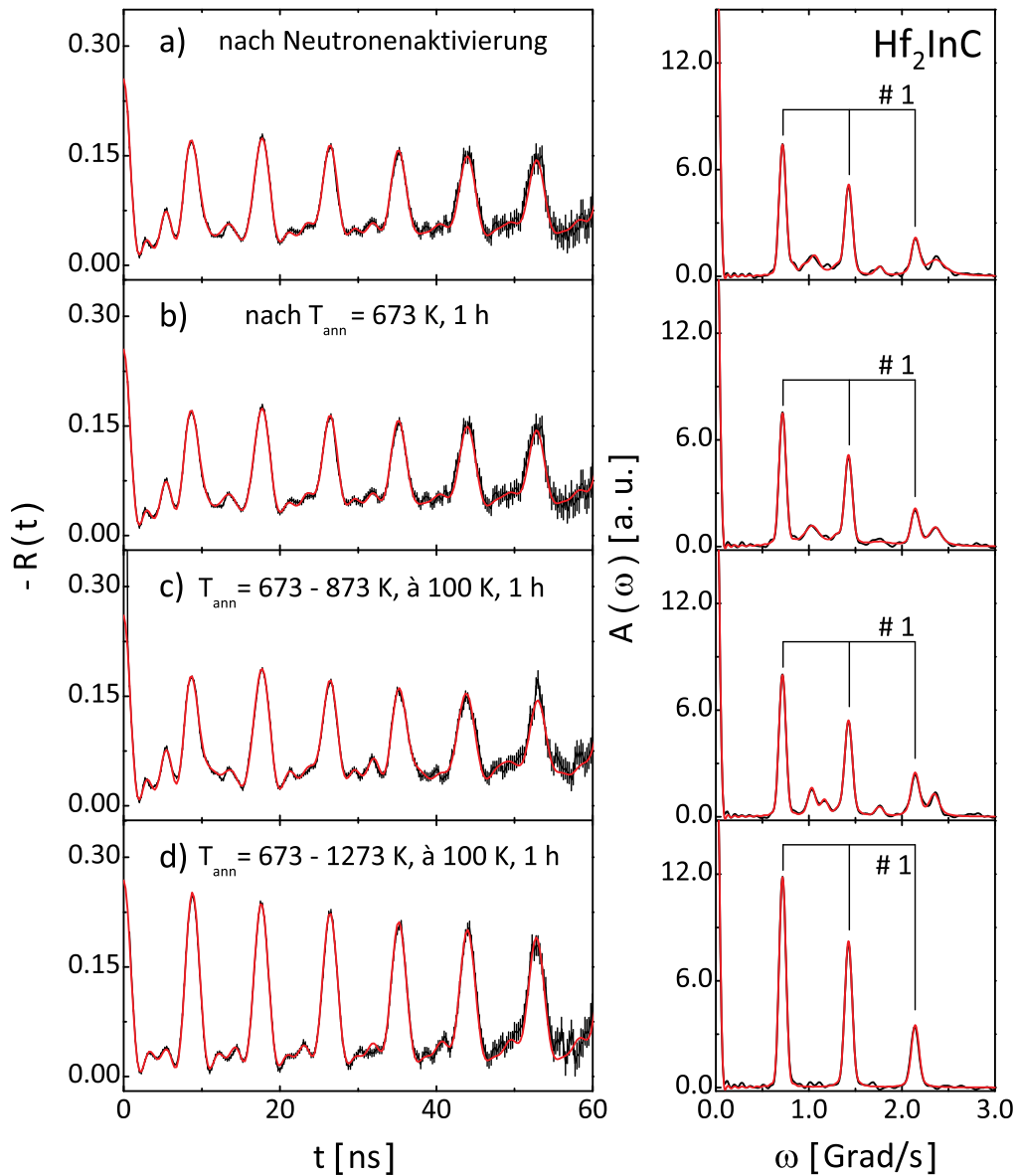
Die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Versuche, mit der PAC-Sonde  $^{181}\text{Hf}$  durch Ionenimplantation und anschließendes Ausheilen den M-Gitterplatz in den MAX-Phasen  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  zu besetzen, zeigen statt eines erwarteten axialsymmetrischen EFGs mehrere verschiedene Sondenumgebungen, deren Quadrupolkopplungskonstanten deutliche Asymmetrien im Bereich  $\eta \sim 0.4$  aufweisen.

Alternativ kann das PAC-Isotop direkt im zu untersuchenden Material auf der entsprechenden Gitterposition erzeugt werden. Die Sonden sind dann im gesamten Probenvolumen verteilt und nicht mehr nur oberflächennah, wo sie eventuell in eine Oxidumgebung eingebaut werden. Für diese Experimente wurden Proben von  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  in Quarzampullen eingeschlossen und zur Neutronenbestrahlung im Reaktor Swierk in der Nähe von Warschau/Polen geschickt. Eine anschließende Zwischenlagerung von drei Monaten garantiert dabei, dass während dieser Dauer andere – ebenfalls im Material entstandene – kurzlebige Indium- und Hafniumisotope abgeklungen sind (siehe Tabelle 4.3) und so die Messung nicht mehr beeinträchtigen.

Im Fall von  $\text{Hf}_2\text{InC}$  lässt sich nach der Abklingzeit nur noch das Isotop  $^{181}\text{Hf}$  mit Hilfe der  $\text{LaBr}_3$ -Detektoren nachweisen. Anders als nach radioaktiven Implantationen ist bereits im unausgeheilten Zustand eine ausgeprägte Modulation mit einer Kopplungskonstanten von  $\nu_Q^{(1)} = 758(1)$  MHz zu beobachten (siehe Abbildung 7.8a). Die beiden anderen Anteile, die zur vollständigen Beschreibung des Verlaufs der Störfunktion verwendet werden, zeichnen sich besonders durch ihren hohen Asymmetrieparameter  $\eta \sim 0.8$  sowie eine stärkere Dämpfung aus. Durch sukzessives Heizen der Probe können beide Anteile schrittweise reduziert werden, sodass ab einer Ausheiltemperatur von 1173 K nur noch eine Sondenumgebung vorliegt (vergleiche Abbildungen 7.8d und 7.9). Der Fit der Störfunktion ergibt für diesen EFG eine nahezu gleichbleibende Quadrupolfrequenz von  $\nu_Q^{(1)} = 757(1)$  MHz mit einer schmalen Verteilungsbreite von  $\delta_Q^{(1)} = 0.8(1)$  %. Wie am PAC-Spektrum (Abbildung 7.8d) zu erkennen ist, weicht der Asymmetrieparameter interessanterweise leicht von Null ab. Der Fit ergibt für  $\eta^{(1)}$  einen sehr kleinen Wert  $\eta^{(1)} = 0.07(1)$ , der aber wegen der geringen Frequenzdämpfung, die mit der Bestimmung des Asymmetriewertes korreliert ist, und aufgrund der starken Signalamplitude als real angesehen werden muss.

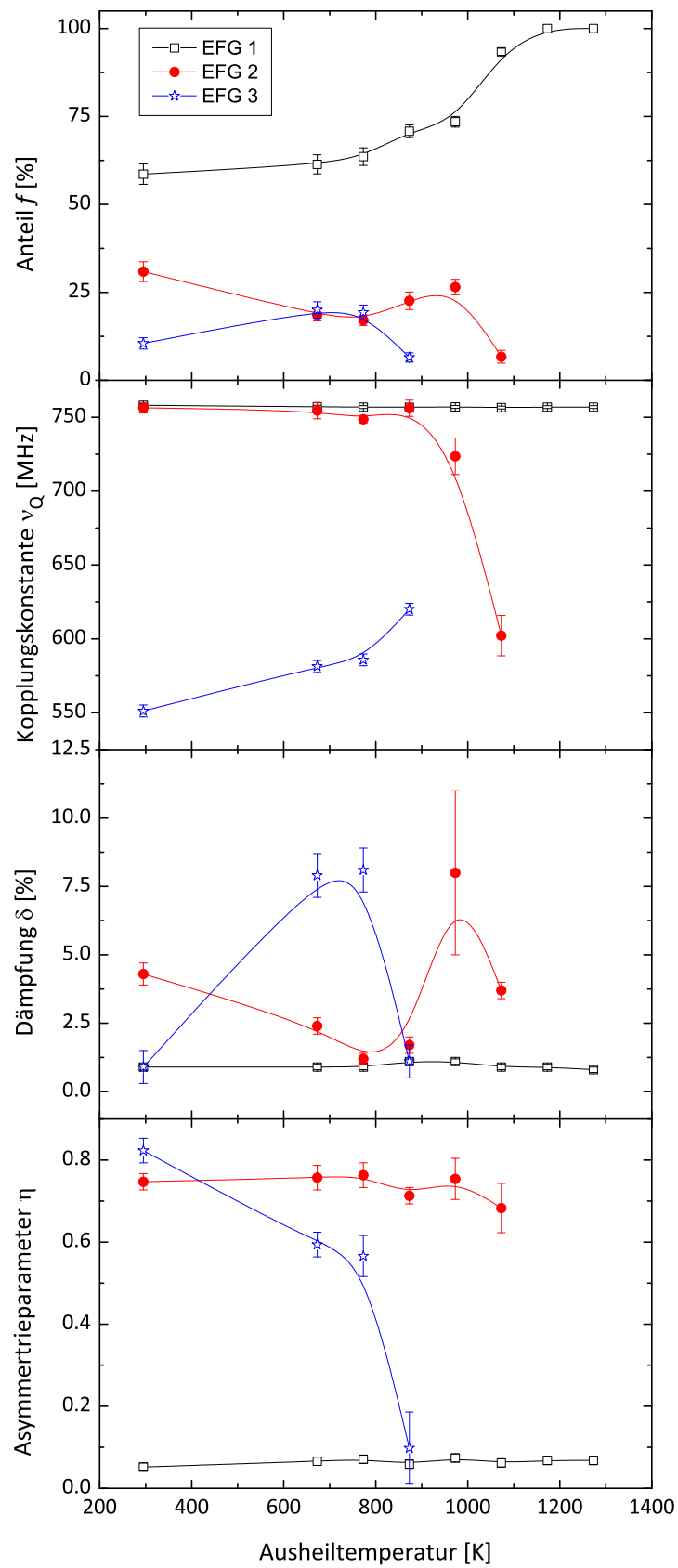
Das Vorhandensein eines ausgeprägten, nahezu axialsymmetrischen Feldgradienten weist darauf hin, dass die Neutronenaktivierung in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  eine bessere Alternative zur  $^{181}\text{Hf}$ -Implantation darstellt. Das Verschwinden zusätzlicher, nicht axialsymmetrischer Anteile während des Ausheilverfahrens zeigt, dass auch bei der Bestrahlung mit Neutronen Gitterdefekte entstehen, die sich im angegebenen Temperaturbereich bis 1173 K reparieren lassen. Jedoch ist es bei den gewählten Ausheilverfahren nicht gelungen, den kleinen  $\eta$ -Wert des dominanten EFGs zu reduzieren. Als deren mögliche Ursache wäre die neutroneninduzierte Emission von hochenergetischer Gammastrahlung zu nennen. Bei der Reaktion  $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$  bildet sich durch den Neutroneneinfang der  $^{181}\text{Hf}$ -Compoundkern mit dem Spinzustand  $1/2^+$ . Dieser Zustand fällt primär durch die Emission eines ein-





**Abbildung 7.8:** PAC-Spektren von  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , welches durch Neutronenbestrahlung direkt im Wirtsmaterial generiert wurde. Gezeigt ist die Entwicklung der Störfunktion in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur.

zelenen Gammaquants mit der Energie von 5.696 MeV in den  $1/2^-$  Grundzustand [162]. Neben dieser Hauptlinie existieren zusätzlich sechs weitere intensitätsreiche Übergänge mit Gammaenergien im Bereich mehrerer MeV ( $E_\gamma = 5.650, 5.444, 4.650, 4.609, 4.578$  und 4.542 MeV), gefolgt von über 100 anderen Linien bis zu 1 MeV [162]. Der durch den Rückstoß transferierte Energiebetrag auf den  $^{181}\text{Hf}$ -Kern beläuft sich – unter Berücksichtigung der höchsten Gammaenergie und der Impulsbeziehung – auf ca. 96 eV.



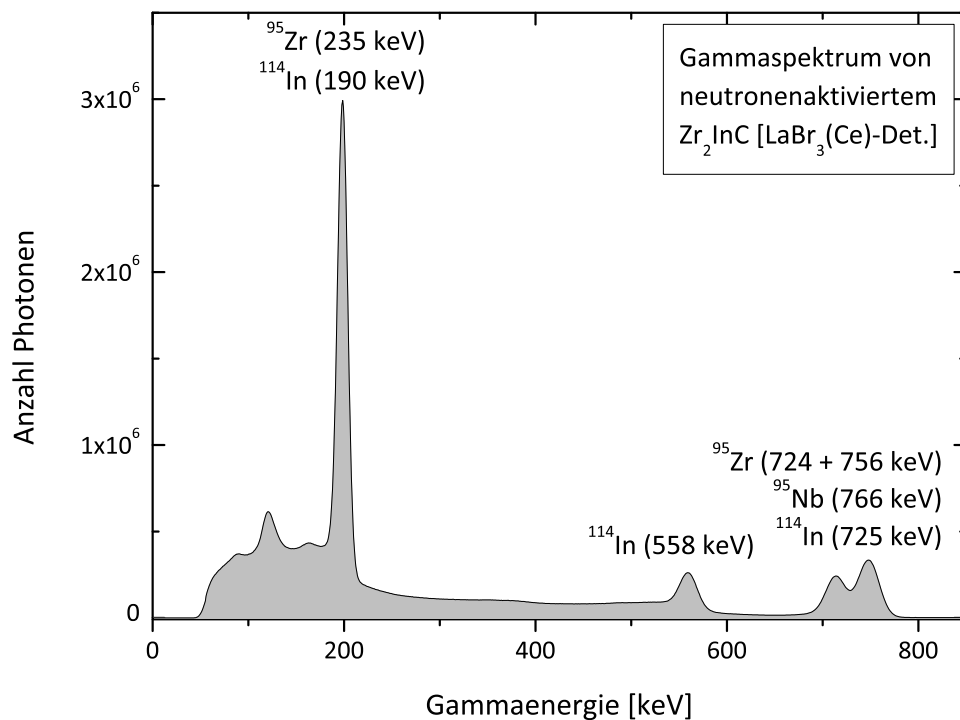
**Abbildung 7.9:** Verlauf der Hyperfeinparameter von aktiviertem  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur (Dauer je eine Stunde).

Im Vergleich dazu betragen die M–C und M–A-Bindungsenergien allerdings nur etwa 2.8 eV beziehungsweise ca. 1.1 eV. Diese Werte wurden für die Al-haltigen  $\text{M}_2\text{AlC}$ -Phasen (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) bestimmt [163], können aber in guter Näherung auch für  $\text{Hf}_2\text{InC}$  angenommen werden. Damit übersteigt die Rückstoßenergie um ein Vielfaches die chemischen Bindungsenergien [163]. Man erwartet folglich, dass die  $^{181}\text{Hf}$ -Atome bei der Emission der hochenergetischen Gammastrahlung ihren Gitterplatz verlassen werden, da der Kristall den starken Impuls nicht absorbieren kann (vergleiche Mößbauer-Effekt). Bei ihrer Abbremsung erzeugen sie üblicherweise Defekte und/oder vollziehen Ersetzungsstöße mit ihren nächsten oder übernächsten Nachbarn. Beispielsweise läuft bei der Bestrahlung von Palladium-Metall mit Neutronen die Reaktion  $^{110}\text{Pd}(n,\gamma)^{111}\text{Pd}$  ab, bei der die  $^{111}\text{Pd}$ -Atome eine mittlere Rückstoßenergie von 110 eV erfahren und dadurch bis zu drei Frenkelpaare (i. e. Leerstelle und Zwischengitteratom) erzeugen können [164]. Ein ähnliches Verhalten wird auch für  $^{181}\text{Hf}$  für wahrscheinlich gehalten. Der positive Aspekt bei diesem Prozess ist, dass Frenkel-Defekte schon bei niedrigen Temperaturen (maximal während der Erholungsstufe III) ausheilen [165].

Jedoch ist es bei den oben gewählten Ausheilverfahren nicht gelungen, den kleinen  $\eta^{(1)}$ -Wert des dominanten EFGs zu reduzieren. Eine plausible Erklärung der leichten Asymmetrie des dominanten EFGs in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  liefert die Studie von Rasera *et al.*, in der die elektrischen Hyperfeinwechselwirkungen von  $^{181}\text{Ta}$  in Hafnium-Zirkonium-Verbindungen untersucht wurden [166]. In kommerziell erworbenem Hafnium wird trotz der hexagonalen Struktur des Metalls eine Abweichung des EFGs von der Axialsymmetrie beobachtet. Der Grund dafür ist, dass *reines* Hafnium zwischen 3 bis 5 Gewichtsprozent Zirkonium als Verunreinigung enthält. Diese Verunreinigungen sind sowohl die Ursache für einen von Null verschiedenen Asymmetrieparameter als auch für eine Dämpfung der Kopplungskonstanten [166]. Eine Erhöhung des Zirkoniumanteils in Hafnium ist direkt mit dem Anstieg der beiden Größen verbunden. Die PAC-Spektren von ultrareinem Hafnium (Zr: 110 ppm) und Zirkonium (Hf: 390 ppm) zeigen hingegen wie erwartet  $\eta = 0$  [166]. Die in  $\text{Hf}_2\text{InC}$  gefundene Stärke der Asymmetrie von 0.07(1) deckt sich nahezu perfekt mit dem  $\eta$ -Wert, der in 98.5% reinem Hafnium gefunden wurde [166]. Daher ist davon auszugehen, dass ein gleicher Grad an Beimischung von Zirkonium auch in der vorhandenen MAX-Phase präsent ist.

Neben der Verbindung  $\text{Hf}_2\text{InC}$  wurden auch  $\text{Zr}_2\text{InC}$ -Proben im Reaktor bestrahlt. Zirkonium lässt wie Hafnium nur sehr aufwändig in Reinstform herstellen und enthält – wie bereits erwähnt – in der Regel immer einen gewissen Anteil an Hafnium als Verunreinigung. Dieser Anteil kann laut Hersteller Alfa Aesar bis zu 3.5% betragen<sup>1</sup>, sodass prinzipiell die Möglichkeit besteht, in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  das Isotop  $^{181}\text{Hf}$  zu erzeugen. Aufgrund des geringen Prozentsatzes an Hafnium wurde die Verweildauer im Reaktor auf insgesamt drei Stunden angesetzt (die Ampulle mit  $\text{Hf}_2\text{InC}$  wurde 30 Minuten mit Neutronen bestrahlt).

Nach der dreimonatigen Abklingzeit besitzen die Proben aus  $\text{Zr}_2\text{InC}$  eine ähnlich hohe Aktivität wie das Material  $\text{Hf}_2\text{InC}$ . Die mit den  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektoren aufgenommenen Energiespektren zeigen jedoch sofort, dass die vorhandene Aktivität nicht vom  $^{181}\text{Hf}$ -Isotop ausgeht (siehe Abbildung 7.10), sondern einen anderen Ursprung hat. Primär sind fünf verschiedene Linien zu erkennen, deren Energien bei etwa 120, 200, 560, 715 und 750 keV liegen. Keine der Linien gehört jedoch zum Zerfall des gesuchten  $^{181}\text{Hf}$ -Nuklids.



**Abbildung 7.10:** Mit einem  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ -Detektor aufgenommenes Gammastrahlungsspektrum von  $\text{Zr}_2\text{InC}$  nach der Neutronenbestrahlung. Für die Energiekalibration wurden zuvor die drei bekannten Gammalinien des  $^{181}\text{Hf}$  einer aktivierten  $\text{Hf}_2\text{InC}$  herangezogen. Die vorhandenen Peaks stammen aus Zerfällen des  $^{95}\text{Zr}$ -Isotops sowie dessen Zwischenprodukt  $^{95}\text{Nb}$  und aus dem Zerfall des  $^{114}\text{In}$ -Nuklids (Hauptlinie bei 190 keV).

<sup>1</sup>siehe Webseite [www.alfa.com](http://www.alfa.com)

Die beobachteten Gammalinien können durch Zerfälle der langlebigen Aktivierungsprodukte  $^{114}\text{In}$  sowie  $^{95}\text{Zr}$ , mit dem Zwischenprodukt  $^{95}\text{Nb}$ , erklärt werden:

Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts des stabilen  $^{113}\text{In}$  von  $\sigma = 8.1 \text{ b}$  [65] und der langen Bestrahlungszeit wird partiell das Nuklid  $^{114}\text{In}$  erzeugt. Der angeregte isomere  $5^+$ -Zustand zerfällt mit einer Halbwertszeit von 49.51 Tagen [62] durch Aussendung eines Photons der Energie von 192 keV [62] in den  $1^+$ -Zustand, was im oberen Spektrum der stärksten Linie entspricht. Gleichzeitig zerfällt das Isotop primär durch Emission der zweier Gammas ( $E_1 = 725 \text{ keV}$  und  $E_2 = 558 \text{ keV}$  [62]) in das stabile  $^{114}\text{Cd}$ .

Als weitere Möglichkeit kommt die  $(n, \gamma)$ -Produktion von  $^{95}\text{Zr}$  in Betracht. Das Mutterisotop ist dabei das  $^{94}\text{Zr}$ -Nuklid, welches einen relativen Anteil von 17.38 % an der Gesamtmenge aller stabilen Zr-Isotope stellt [62].  $^{95}\text{Zr}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 64.02 Tagen [62] in  $^{95}\text{Nb}$ , welches sich über einen  $\beta^-$ -Zerfall ( $T_{1/2} = 34.97 \text{ d}$  [62]) in das stabile  $^{95}\text{Mo}$ -Isotop transformiert. Bei dem Zerfall von  $^{95}\text{Zr}$  besitzen die Gammalinien mit  $E_1 = 757 \text{ keV}$  und  $E_2 = 724 \text{ keV}$  [62] die stärksten Intensitäten.  $^{95}\text{Nb}$  wandelt sich durch Emission von drei Gammaquanten ( $E_1 = 766 \text{ keV}$ ,  $E_2 = 562 \text{ keV}$  und  $E_3 = 204 \text{ keV}$ ) in  $^{95}\text{Mo}$  um, wobei die letzten beiden Gammaenergien zwar zu der Lage der Peaks in Abbildung 7.10 passen würden, aber nur vernachlässigbar kleine Intensitäten besitzen [62].

Das Resultat dieses Experiments ist, dass bei der Neutronenaktivierung von  $\text{Zr}_2\text{InC}$  keine messbaren Mengen des PAC-Isotops  $^{181}\text{Hf}$  entstehen. Vielmehr bilden sich die radioaktiven Nuklide  $^{114}\text{In}$  und  $^{95}\text{Zr}$ , deren emittierte Photonen in dem gemessenen Gammapektrum identifiziert werden können. Unter diesen Voraussetzungen ist eine PAC-Studie an aktiviertem  $\text{Zr}_2\text{InC}$  nicht möglich.

### Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen:

- Während der Ausheilschritte von implantiertem  $^{181}\text{Hf}$  in  $\text{Zr}_2\text{InC}$ - und  $\text{Hf}_2\text{InC}$ -Proben werden ebenfalls kugelförmige Indium-Ausscheidungen beobachtet, die allerdings keine erhöhte  $^{181}\text{Hf}$ -Aktivität aufweisen.
- In den Materialien mit  $\text{Zr}_2\text{InC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  müssten chemisch gesehen die  $^{181}\text{Hf}$ -Ionen den M-Platz bevölkern. Die Proben, in denen  $^{181}\text{Hf}$  implantiert wurde, zeigen nach Ende des Ausheilens in keinem Fall einen scharfen axialsymmetrischen EFG. Die Werte der gemessenen Kopplungskonstanten sowie der Asymmetrien liegen nah an denen von  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  oder entsprechen breiten Verteilungen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der  $^{181}\text{Hf}$ -Ionen und ihres schwachen Diffusionsverhaltens (Aktivitätsmessungen beider Probenseiten nach jedem Heizschritt) wird eine oberflächennahe Oxidation vermutet.
- Die Neutronenaktivierung von  $\text{Hf}_2\text{InC}$  erzeugt das gewünschte PAC-Isotop  $^{181}\text{Hf}$  im ganzen Volumen. Dies ist mit der Ionenimplantation nicht möglich. Die rückstoßinduzierte Defektbildung scheint weniger problematisch zu sein, da bereits nach der Bestrahlung ohne jegliches Ausheilen ein dominanter EFG zu sehen ist. Die schwache Asymmetrie lässt sich mit einer leichten Zr-Verunreinigung des Hafniums erklären.



# 8 Temperaturabhängige PAC-Messungen

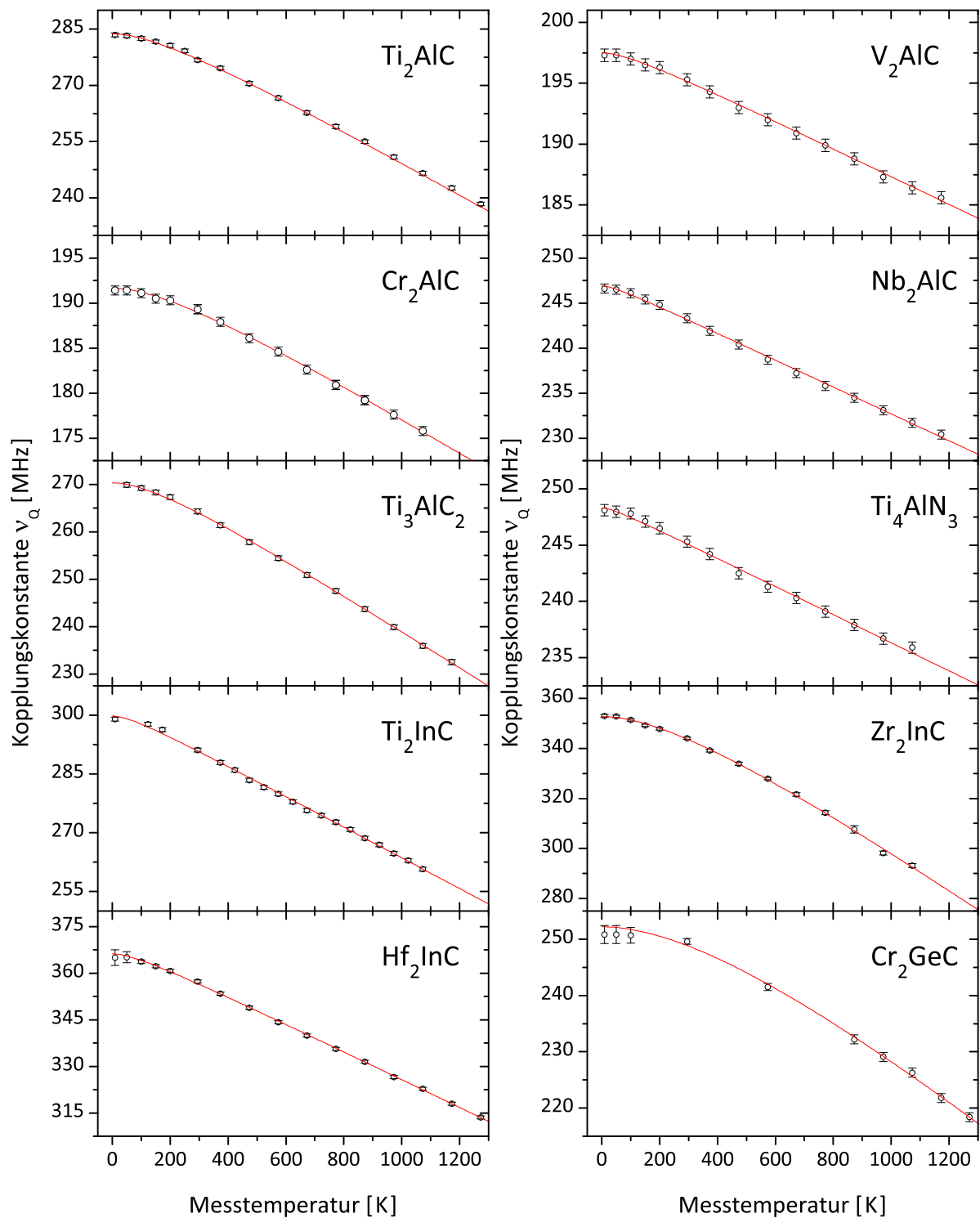
Der Einfluss der Temperatur auf die verschiedenen Eigenschaften der MAX-Phasen kann auf vielfältige Weise untersucht werden. Typischerweise werden Methoden zur Bestimmung von thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Oxidationsraten und Belastungskurven zur Charakterisierung verwendet. Ferner lassen sich durch temperaturabhängige XRD-Messungen Aussagen über Veränderungen der Gitterparameter gewinnen. Die PAC-Technik bietet einen Einblick, wie sich die Messtemperatur auf die lokale Struktur und somit direkt auf die Ladungsverteilung um die Sonde auswirkt.

Generell ist eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nur für diejenigen MAX-Phasen sinnvoll, die im ausgeheilten Zustand ein eindeutiges PAC-Spektrum zeigen. Nur wenn klar ist, an welcher Stelle die Sonden in der Verbindung eingebaut sind, können die Messdaten entsprechend interpretiert werden. Daher wurde in dieser Arbeit auf temperaturabhängige PAC-Messungen an  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{AsC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{SC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  und  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  verzichtet.

Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur stand ein Heliumkryostat zur Verfügung, mit dem die hochkant eingebauten Proben auf maximal 10 K abgekühlt werden können. Die Hochtemperaturmessungen ( $T_{\text{max}} = 1273 \text{ K}$ ) wurden an einem Miniatur-Rohröfen durchgeführt, der aus einem mit Bornitrid beschichteten pyrolytischen Graphit-Heizer besteht, welcher ein Aluminiumoxid-Röhrchen umschließt. In dieses Röhrchen wurden die zuvor in evakuierten Quarzampullen eingeschlossenen Proben eingelassen. Die vertikale Ausrichtung der Proben zur Detektorebene und die Verhinderung einer seitlichen Verkippung wurde durch eine entsprechende vorherige Präparation der Ampullenwände erzielt.

In Abbildung 8.1 sind die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit des EFGs im Bereich von 10 K bis 1273 K für zehn verschiedene MAX-Phasen dargestellt. Generell zeigen alle Kurven einen Abfall der EFG-Werte mit steigender Temperatur. Der Verlauf scheint ab Raumtemperatur linear zu sein während er für tiefe Temperaturen einen eher parabolischen Charakter aufweist.

Im naiven Bild bestätigt sich so, dass sich bei der Ausdehnung des Gitters durch die Erwärmung die Atomabstände vergrößern und dadurch der EFG wegen der  $1/r^3$ -Abhängigkeit abnimmt. Typischerweise – so auch bei den vorliegenden Messungen – reicht diese Längenänderung jedoch nicht aus, um die Abnahme des EFGs zu erklären [167].



**Abbildung 8.1:** Verläufe der gemessenen Kopplungskonstanten diverser MAX-Phasen bei verschiedenen Messtemperaturen. Die Fitkurven entsprechen der Datenanpassung nach Gleichung 8.4 [168]. Deutlich ist zu erkennen, dass sich der lineare Trend bei Temperaturen kleiner der Raumtemperatur nicht fortsetzt.



Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten existieren hauptsächlich zwei verschiedene empirische Modelle. Für die meisten hexagonalen Metalle und viele nicht-kubische Materialsysteme hat sich eine  $T^{3/2}$  Abhängigkeit des EFGs bis hin zu den jeweiligen Schmelzpunkten gezeigt [164, 167]. Die Beziehung zwischen EFG und Temperatur wird anhand der Gleichung

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) \left(1 - B \cdot T^{3/2}\right) \quad (8.1)$$

deutlich. Neben dem Normierungsfaktor  $\nu_Q(0)$  lässt sich der  $\nu_Q$ - $T$ -Verlauf ausschließlich durch die Verwendung eines einzigen positiv-definierten Fitparameters,  $B$ , beschreiben, der sich invers proportional zur absoluten Stärke des EFGs verhält [164, 167]. Laut Christiansen *et al.* sind für die  $T^{3/2}$ -Temperaturabhängigkeit des EFGs primär thermische Gitterschwingungen verantwortlich, da die thermische Ausdehnung des Wirtsgitters alleine nicht die beobachtete Gesamtänderung des EFGs verursachen kann [167]. Trotz intensiver Bemühungen existiert bisher keine zufriedenstellende Theorie, die die  $T^{3/2}$ -Relation bestätigt. Im Prinzip wird die Abnahme der Stärke des EFGs mit steigender Temperatur durch eine mittlere quadratische Auslenkung der Atome  $\langle u^2 \rangle (T)$  erklärt [169]

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) \left(1 - \alpha \cdot \langle u^2 \rangle (T)\right) . \quad (8.2)$$

Im Debye-Modell verhält sich die Auslenkung  $\langle u^2 \rangle$  für tiefe Temperaturen proportional zu  $T^2$  und für hohe Temperaturen (mit  $T > \Theta_D$ ) ist  $\langle u^2 \rangle \propto T$  [167, 170]. Aus der Kombination des linearen und quadratischen Anteils leitet sich in guter Näherung das  $T^{3/2}$ -Gesetz ab, welches den EFG-Verlauf über den gesamten Temperaturbereich widerspiegelt [169].

Allerdings zeigen beispielsweise PAC-Studien an Seltenen Erden [171] die  $T^{3/2}$ -Gesetzmäßigkeit nicht. Vielmehr weisen sie einen linearen Zusammenhang von Kopplungskonstante und Temperatur auf

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - a \cdot T) . \quad (8.3)$$

Diese Beziehung konnten Wodniecki *et al.* ebenfalls in diversen intermetallischen Binärsystemen feststellen [172–176].

Bei den untersuchten MAX-Phasen wird nur im Bereich von 300 K bis 1300 K eine lineare Abnahme des EFGs mit steigender Messtemperatur beobachtet, sodass sich dort ein Fit gemäß der Gleichung 8.3 anbieten würde. Für die Tieftemperaturmessungen unterhalb von 300 K knickt jedoch der geradlinige Verlauf ab und die Kopplungskonstanten ändern sich nur noch marginal. Hier überschätzt diese Fitfunktion die Stärke der EFGs. Die Anwendung des  $T^{3/2}$ -Gesetzes auf den kompletten Datensatz erzielt nur für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$  ein annähernd zufriedenstellendes Ergebnis. Für alle anderen Materialien werden die EFGs für niedrige Temperaturen ebenso wie im mittleren Bereich zwischen 400 – 700 K unterschätzt.

Neben den beiden standardmäßig verwendeten Zusammenhängen,  $\nu_Q(T) \propto T$  und  $\nu_Q \propto T^{3/2}$ , die im konkreten Fall den EFG-Verlauf nur unzureichend wiedergeben, diskutiert

Varshni zwei mögliche Fitfunktionen, mit denen sich die Temperaturabhängigkeit elastischer Konstanten  $c_{ij}$  beschreiben lassen [168]. Die hier gewählte Beziehung basiert ähnlich wie Gleichung 8.1 und 8.2 auf den Grundlagen des Debye-Modells [168] und lautet

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) - BT^2/(T + C) . \quad (8.4)$$

Auch hier dominiert bei tiefen Temperaturen der  $T^2$ -Anteil und bei hohen Temperaturen die  $T$ -Linearität. Der Parameter  $C$  kann als eine Art *Übergangstemperatur* interpretiert werden, welche den Wechsel vom  $T^2$ - zum  $T$ -Verhalten beschreibt. Die Variable  $B$  ist – wie der Faktor  $A$  aus Gleichung 8.3 – ein Maß für die Abschwächung des EFGs.

Mit Hilfe dieser Fitfunktion aus Gleichung 8.4 lässt sich der Verlauf der Daten aus Abbildung 8.1 über den gesamten Temperaturbereich präzise anpassen. Tabelle 8.1 beinhaltet die Fitergebnisse für den Schwächungsparameter  $B$ , die mit den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{av}^{XRD}$  und  $\alpha_{av}^{dila}$  aus XRD- und Dilatometrie-Messungen in Relation gesetzt werden, wobei  $\alpha_{av} = \frac{2}{3}\alpha_a + \frac{1}{3}\alpha_c$  gilt [177].

**Tabelle 8.1:** Fitergebnisse des Parameters  $B$  aus der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten für diverse MAX-Phasen gemäß der Gleichung 8.4. Im Vergleich dazu sind die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{av}^{XRD}$  aus XRD-Messungen und  $\alpha_{av}^{dila}$  aus Dilatometrie-Untersuchungen aufgelistet. Zur Überprüfung, ob eine Korrelation zwischen  $B$  und  $\alpha$  vorliegt, sind die dimensionslosen Verhältnisse beider Größen in Spalte 5 und 6 angegeben.

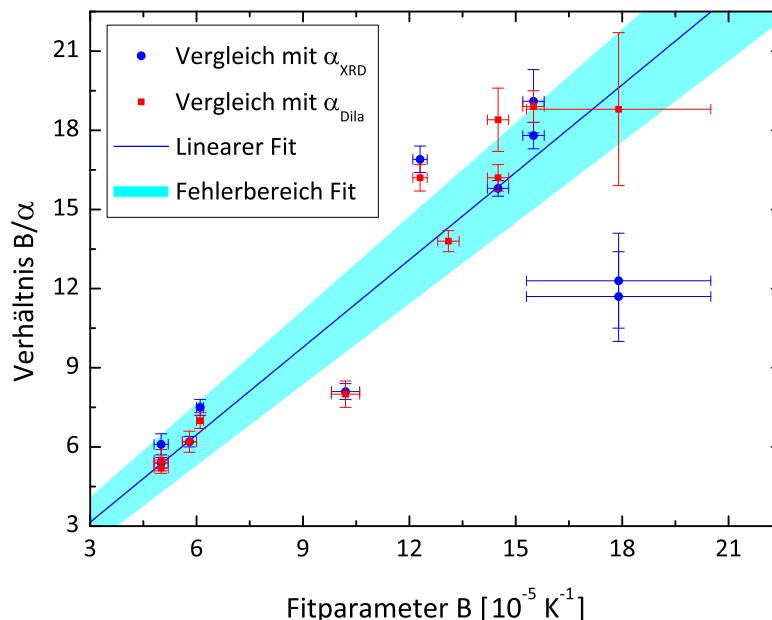
Phase	$B$ [ $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ]	$\alpha_{av}^{XRD}$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$\alpha_{av}^{dila}$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$B/\alpha_{av}^{XRD}$	$B/\alpha_{av}^{dila}$
Ti <sub>2</sub> AlC	15.5(3)	8.1(5) <sup>a</sup>	8.2(2) <sup>a</sup>	19.1(1.2)	18.9(6)
		8.7(2) <sup>b</sup>	—	17.8(5)	—
V <sub>2</sub> AlC	5.8(2)	9.4(1) <sup>c</sup>	9.4(5) <sup>d</sup>	6.2(2)	6.2(4)
Cr <sub>2</sub> AlC	10.2(4)	12.6(2) <sup>d</sup>	12.8(5) <sup>d</sup>	8.1(3)	8.0(5)
Nb <sub>2</sub> AlC	6.1(1)	8.1(2) <sup>d</sup>	8.7(2) <sup>b</sup>	7.5(3)	7.0(3)
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	14.5(3)	9.2(1) <sup>d</sup>	7.9(5) <sup>d</sup>	15.8(3)	18.4(1.2)
		—	9.0(2) <sup>e</sup>	—	16.2(5)
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	5.0(2)	8.3(5) <sup>d</sup>	9.1(5) <sup>d</sup>	6.1(4)	5.5(4)
		9.4(1) <sup>f</sup>	9.7(2) <sup>g</sup>	5.4(2)	5.2(2)
Ti <sub>2</sub> InC	13.1(3)	—	9.5(2) <sup>h</sup>	—	13.8(4)
Zr <sub>2</sub> InC	23.3(1.0)	—	—	—	—
Hf <sub>2</sub> InC	12.3(2)	7.3(2) <sup>d</sup>	7.6(2) <sup>h</sup>	16.9(5)	16.2(5)
Cr <sub>2</sub> GeC	17.9(2.6)	14.5(2) <sup>d</sup>	9.5(5) <sup>d</sup>	12.3(1.8)	18.8(2.9)
		15.3(1) <sup>i</sup>	—	11.7(1.7)	—

<sup>a</sup> Referenz [178]    <sup>b</sup> Referenz [179]    <sup>c</sup> Referenz [180]

<sup>d</sup> Referenz [177]    <sup>e</sup> Referenz [28]    <sup>f</sup> Referenz [181]

<sup>g</sup> Referenz [182]    <sup>h</sup> Referenz [125]    <sup>i</sup> Referenz [183]

Für den Fall, dass die Abnahme des EFGs mit der Vergrößerung der Gitterparameter direkt korreliert ist, müsste das Verhältnis  $B/\alpha$  im Rahmen der Messgenauigkeit einen annähernd konstanten Wert ergeben. Wie in Abbildung 8.2 zu erkennen ist, trifft dies nicht zu. Anhand der Werte der  $\alpha_{av}$ -Koeffizienten ist dieser Umstand nicht weiter überraschend, da die thermische Expansion im Schnitt  $(8 - 10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt und sich kaum von der Zusammensetzung der MAX-Phasen sowie von der Größe ihrer Gitterparameter unterscheidet. Da die Schwächungsparameter  $B$  der EFGs für die untersuchten Materialien jedoch deutlich verschieden sind, ergibt sich aus der Auftragung 8.2 vielmehr ein nahezu proportionalen Verlauf entlang der Mittelsenkrechten. Die  $45^\circ$ -Steigung lässt darauf schließen, dass die beobachtete Temperaturabhängigkeit der EFGs nicht die Gitterausdehnung widerspiegelt, sondern – wie in den meisten Modellen angenommen [167, 170, 184] – das Ergebnis der thermischen Gitterschwingungen ist.



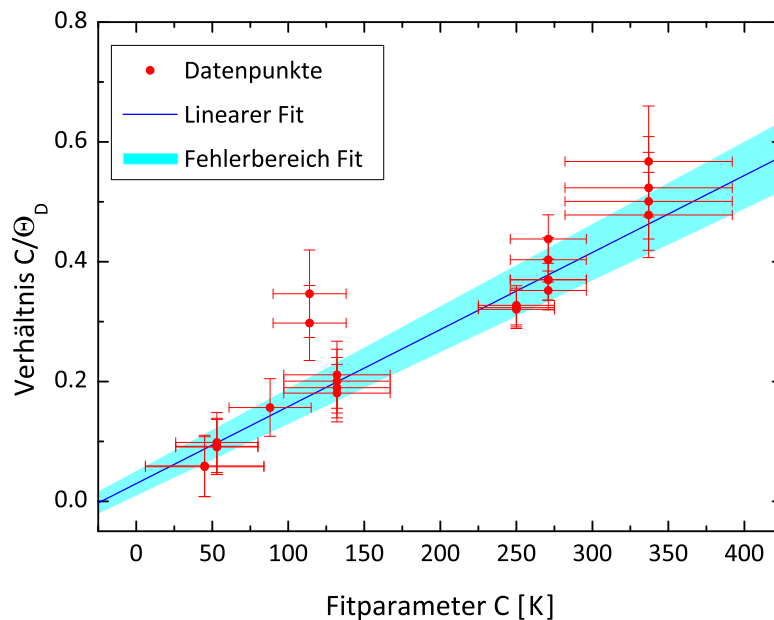
**Abbildung 8.2:** Auftragung des Verhältnisses  $B/\alpha$  über dem Schwächungsparameter  $B$  (siehe Tabelle 8.1). Im Fall einer direkten Proportionalität zwischen  $B$  und  $\alpha$  würde der Quotient  $B/\alpha$  einen konstanten Wert annehmen. Stattdessen liegen die Datenpunkte in einem Bereich entlang der Mittelsenkrechten. Der lineare Fit an die Daten wird unter Berücksichtigung der Fehler durch die türkisfarbige Fläche symbolisiert.

Nach Gleichung 8.4 steht neben dem Normierungsfaktor  $\nu_Q(0)$ , also der Wert für  $\nu_Q$  bei  $T = 0 \text{ K}$ , die Größe  $C$  als weiterer Fitparameter zur Verfügung, welcher aufgrund der Einheit [K] als eine potentielle *Übergangstemperatur* angesehen werden kann. Die Tabelle 8.2 enthält die Ergebnisse für  $\nu_Q(0)$  und  $C$  aus der Kurvenanpassung an die Messdaten. Es fällt auf, dass der Parameter  $C$  nur sehr ungenau bestimmt werden kann und teilweise stark fehlerbehaftet ist. Der Grund hierfür ist, dass für niedrige Temperaturen nur wenige Datenpunkte vorliegen und sich der Übergang zum linearen Bereich nicht eindeutig identifizieren lässt. Bei der Verbindung  $\text{Zr}_2\text{InC}$  kommt hinzu, dass sich die beiden eng benachbarten EFGs zwischenzeitig überlagern und wegen der ansteigenden Dämp-

fung nicht klar voneinander getrennt werden können [128]. Für  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  fehlen aufgrund des starken Sondenverlustes während des Ausheilvorgangs einige Messungen im mittleren Temperaturbereich, die eine genaue Bestimmung von  $C$  erschweren. Daher weichen für beide Messserien die  $C$ -Werte erheblich von den übrigen ab und werden für die weitere Analyse ausgeklammert.

**Tabelle 8.2:** Ergebnisse für  $\nu_Q(0)$  und  $C$  aus den Temperaturmessungen für diverse MAX-Phasen sowie die Angaben der entsprechenden Debye-Temperaturen  $\Theta_D$ .

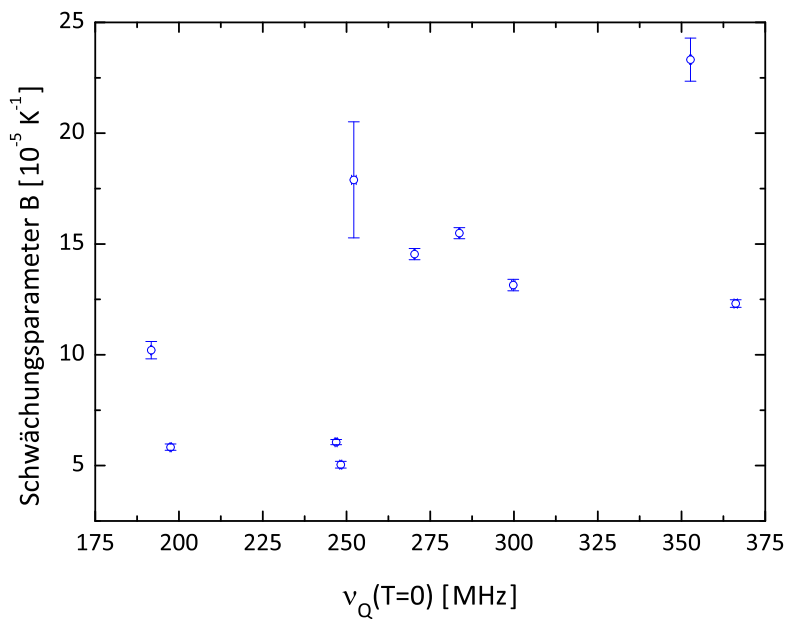
Phase	$\nu_Q(0)$ [MHz]	$C$ [K]	$\Theta_D^{exp}$ [K]	$\Theta_D^{theo}$ [K]	Referenz
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	283.7(2)	271(25)	732, 672, 619	733, 770	[163, 185–188]
$\text{V}_2\text{AlC}$	197.5(2)	132(35)	696, 658, 625	731	[163, 185–187]
$\text{Cr}_2\text{AlC}$	191.7(2)	337(55)	673, 644, 594	774	[163, 185–187]
$\text{Nb}_2\text{AlC}$	246.9(3)	53(27)	577, 540	585	[163, 185–187]
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	270.3(2)	250(25)	764	780, 773	[189–191]
$\text{Ti}_4\text{AlN}_3$	248.3(3)	45(39)	779	762	[189, 191]
$\text{Ti}_2\text{InC}$	299.8(5)	88(27)		562	[192]
$\text{Zr}_2\text{InC}$	352.7(3)	500(59)		459	[192]
$\text{Hf}_2\text{InC}$	366.2(5)	114(24)	329	383	[187, 192]
$\text{Cr}_2\text{GeC}$	252.2(7)	883(320)	580, 429		[193, 194]



**Abbildung 8.3:** Auftragung des Quotienten  $C/\Theta_D$  über dem Parameter  $C$  ohne Berücksichtigung der Daten von  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InC}$ . Der lineare Fit (blaue Linie) ergibt eine Steigung von  $m = 1.29(9) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  und eine horizontale Verschiebung entlang der  $y$ -Achse von  $b = 0.029(20)$ . Die türkis gefärbte Fläche entspricht dabei dem Fehlerbereich.

Es zeigt sich, dass die Debye-Temperaturen  $\Theta_D$  der untersuchten MAX-Phasen mehrheitlich im Bereich zwischen 500 K bis 800 K liegen, wobei es – analog zu den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{av}$  – keine eindeutige Relation zwischen den verschiedenen Verbindungen bezüglich ihrer Konstituenten und  $\Theta_D$  zu geben scheint. Um einen Zusammenhang zwischen dem Parameter  $C$  aus Gleichung 8.4 und der Debye-Temperatur herstellen zu können, dient die Auftragung des Quotienten von  $C$  und  $\Theta_D$  über der Variablen  $C$  (siehe Abbildung 8.3). Auch hier zeigt sich ein annähernd lineares Verhalten (siehe blaue Fitgerade), wobei die Fehler für die Geradensteigung  $m$  und den  $y$ -Achsenabstand  $b$  die türkisfarbige Fläche aufspannen.

Während in dieser Studie zwischen den Parametern  $B$  und  $\alpha_{av}$  als auch zwischen  $C$  und  $\Theta_D$  für die MAX-Phasen kein Zusammenhang gefunden werden konnte, hat Christiansen *et al.* bei den PAC-Untersuchungen von hexagonalen Metallen eine inverse Proportionalität der Stärke der temperaturabhängigen EFG-Variation  $B$  und der Quadrupolkopplungskonstanten bei  $T = 0$  festgestellt (siehe Referenz [167] Abbildung 10). Die Auftragung der beiden Variablen  $B$  und  $\nu_Q(T = 0)$  aus den Tabellen 8.1 und 8.2 beinhaltet der Graph 8.4. Aufgrund der großen Streuung der Datenpunkte lässt sich sofort erkennen, dass keine inverse Relation von  $B$  und  $\nu_Q(0)$  vorliegt. Im Grunde genommen scheint die Verteilung der Messpunkte keiner bestimmten Gesetzmäßigkeit zu folgen, sodass als Schlussfolgerung ein wechselseitiges Verhältnis beider Variablen auszuschließen ist.



**Abbildung 8.4:** Auftragung der temperaturabhängigen EFG-Abnahme  $B$  über der Quadrupolkopplungskonstanten  $\nu_Q$  für  $T = 0$ . Beide Parameter wurden unter Benutzung der Fitfunktion gemäß Gleichung 8.4 bestimmt. Laut dem  $T^{3/2}$ -Gesetz von Christiansen *et al.* verhält sich der Abschwächungskoeffizient  $B$  (Einheit hier in  $\text{K}^{-1}$  statt in  $\text{K}^{-3/2}$ ) für  $^{111}\text{Cd}$  in diversen hexagonalen Wirtsmetallen antiproportional zum Normierungsparameter  $\nu_Q(T = 0)$  [167]. Eine vergleichbare Korrelation kann für die MAX-Phasen nicht bestätigt werden.

### Zusammenfassung der Ergebnisse und Beobachtungen:

Bei den temperaturabhängigen PAC-Untersuchungen diverser MAX-Phasen zeigt sich Folgendes:

- Generell sinkt die Stärke des axialsymmetrischen EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  auf dem A-Platz in verschiedenen MAX-Verbindungen mit steigender Messtemperatur.
- Die temperaturabhängige Abnahme der Kopplungskonstanten folgt oberhalb RT in guter Näherung einem linearen Gesetz. Für tiefe Temperaturen weichen die gemessenen  $\nu_Q$ -Werte von der Geraden ab und zeigen einen parabolischen Verlauf.
- Weder das empirische  $T^{3/2}$ -Gesetz von Christiansen *et al.* noch eine rein lineare Abnahme können die Messdaten über den gesamten Temperaturbereich erfolgreich beschreiben. Dies gelingt nur durch die Verwendung einer neuen Fitfunktion (siehe Gleichung 8.4), die – wie das  $T^{3/2}$ -Gesetz – auf dem Debye-Modell basiert.
- Die Stärke  $B$ , mit der der EFG temperaturbedingt variiert, lässt sich nicht allein durch die thermische Expansion des Kristallgitters erklären. Ein Vergleich mit den mittleren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{av}$  aus Röntgen- und Dilatometrieuntersuchungen zeigt keine direkte Korrelation mit dem Parameter  $B$ . Während die  $\alpha_{av}$ -Werte für die untersuchten Phasen im Durchschnitt zwischen  $(8 - 10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  betragen (mit Ausnahme der Cr-Verbindungen), schwankt die Schwächungsparameter  $B$  um den Faktor vier im Bereich von  $(5 - 20) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (siehe Tabelle 8.1).
- Der Fitparameter  $C$  kann als eine Art Übergangstemperatur vom quadratischen zum linearen Verhalten angesehen werden. Eine mögliche Korrelation mit der Debye-Temperatur lässt sich jedoch nicht feststellen.
- Der von Christiansen *et al.* erwähnte inverse Zusammenhang von  $B$  und  $\nu_Q(0)$ , wie er in hexagonalen Metallen beobachtet wurde, kann für die MAX-Phasen ebenfalls nicht bestätigt werden.

Bei der Interpretation der Fitergebnisse für den Koeffizienten  $B$  bleibt die Frage bestehen, warum sich die Werte deutlich voneinander unterscheiden, obwohl beispielsweise die Gitterparameter sehr ähnlich sind. Dies fällt besonders bei den Verbindungen  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Hf}_2\text{InC}$  auf, deren  $a$ - und  $c$ -Achsen nahezu identische Längen besitzen und deren M-Elemente chemisch eng miteinander verwandt sind.

Zukünftige Rechnungen, die Materialien auf atomarer Ebene auch in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben können, liefern möglicherweise Erklärungen für diese Beobachtung. Die hier präsentierten Daten bieten somit Theoretikern einen interessanten Ansatz, um ihre Modelle entsprechend testen zu können.

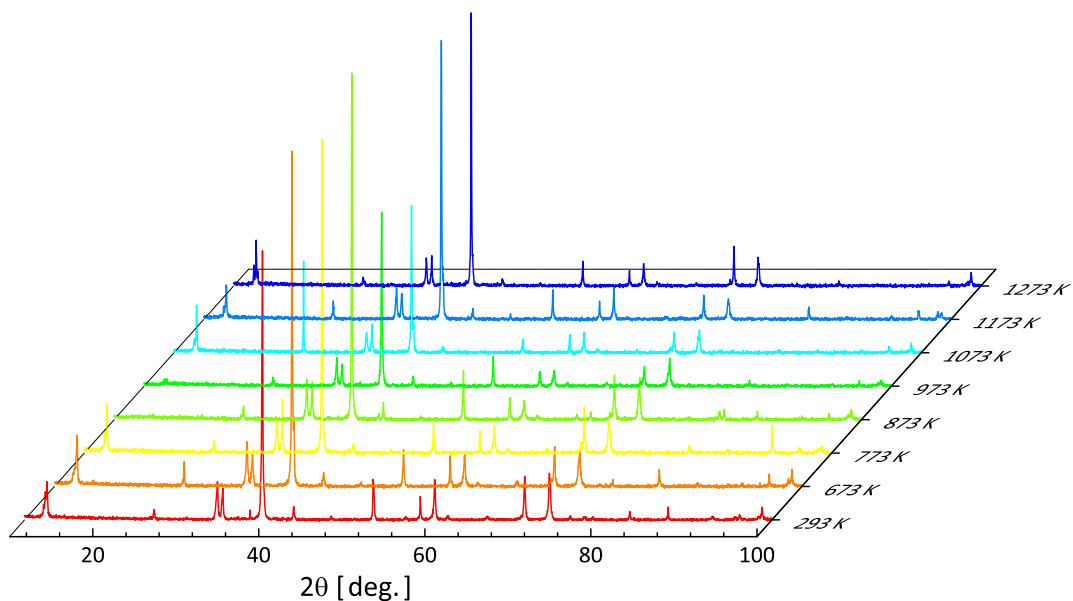
Ebenso besteht dringender Bedarf für eine theoretische Erklärung der empirischen  $T$ - und  $T^{3/2}$ -Gesetzmäßigkeiten. Diese werden seit nunmehr über 30 Jahren angewendet, ihr Ursprung ist jedoch bis heute nicht genau verstanden.

# 9 Diskussion

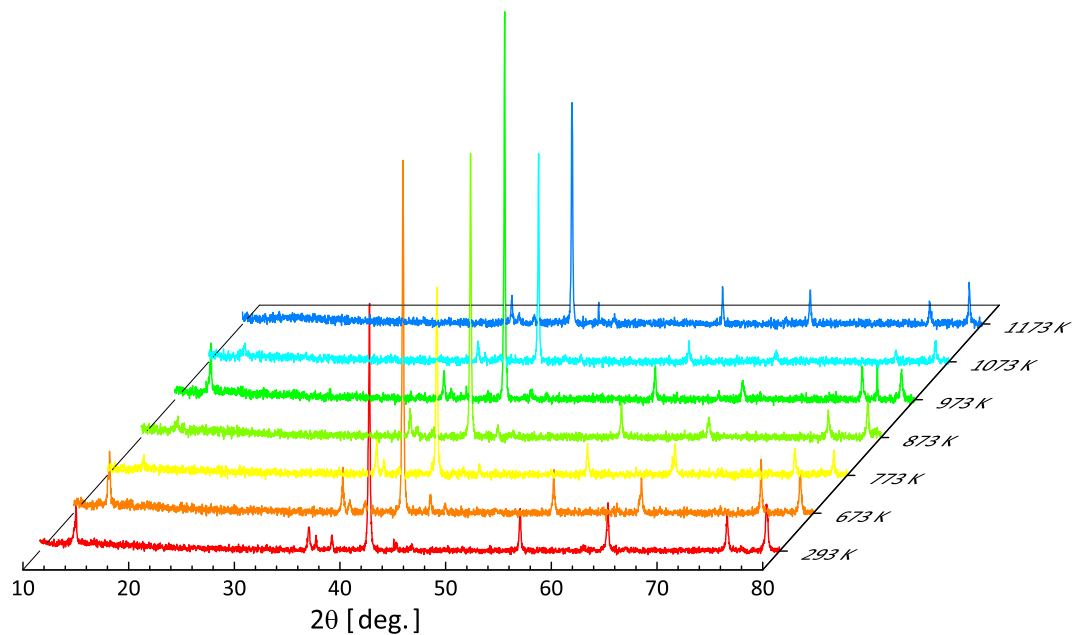
## 9.1 Einfluss der Ausheilschritte auf die Phasenstabilität

Sämtliche mit der PAC-Methode untersuchten Proben wurden vorab mittels Röntgenbeugung auf ihre Phasenzusammensetzung überprüft. Erst wenn die Diffraktogramme die gewünschte Phasenreinheit gezeigt haben, wurden diese für die nachfolgende PAC-Messungen verwendet.

Wie in Abschnitt 4.3 dargestellt, müssen die durch die Ionenimplantation erzeugten Strahlenschäden zuerst thermisch ausgeheilt werden. Prinzipiell lässt sich nach jedem der Ausheilschritte, die stets in evakuierten Quarzampullen durchgeführt wurden, mit XRD nachweisen, ob sich durch den Temperatureinfluss eventuell das Probenmaterial strukturell verändert hat. Aufgrund der langen  $\theta - 2\theta$ -Scan-Dauern von durchschnittlich 24 h wurde dies jedoch nicht realisiert, da in dieser Zeit die  $^{111}\text{In}$ -Aktivität erheblich abnimmt und nicht mehr für die PAC-Messungen genutzt werden kann. Alternativ ist es jedoch möglich, inaktive Probenstücke aus der gleichen Charge unter gleichen Bedingungen schrittweise zu heizen und im Anschluss zu röntgen. Für zwei verschiedene MAX-Phasen –  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  und  $\text{V}_2\text{AlC}$  – sind exemplarisch die Diffraktogramme nach schrittweisem Heizen für jeweils eine Stunde in 100 K Intervallen ab 673 K dargestellt (siehe Abbildungen 9.1 und 9.2), die keine konkreten Anzeichen von Binärcarbiden zeigen.



**Abbildung 9.1:**  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme von  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , jeweils durchgeführt nach schrittweisem Heizen in 100 K Intervallen von 673 K bis 1273 K. Die sichtbaren Reflexe sind alle der MAX-Phase zuzuordnen. Es lassen sich keine Zersetzungsprodukte nachweisen.



**Abbildung 9.2:**  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme von V<sub>2</sub>AlC, jeweils durchgeführt nach schrittweisem Heizen in 100 K Intervallen von 673 K bis 1173 K. Die beobachteten Reflexe sind der MAX-Phase zuzuordnen, wobei zu höheren Temperaturen nicht mehr alle Reflexe sichtbar sind (siehe beispielsweise (002)-Reflex bei  $2\theta = 13.44^\circ$ ).

Bisher wurden alle bekannten MAX-Phasen im Zuge der Synthese mit XRD charakterisiert und Eigenschaften wie beispielsweise die thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Röntgen- und neuerdings auch durch Neutronenbeugung [195–197] bestimmt. Zusätzlich beschäftigen sich viele Forschungsarbeiten mit der thermischen Stabilität der MAX-Verbindungen (siehe dazu Referenzen in Tabelle 8.1), sodass in dieser Hinsicht auf einen umfangreichen Wissensstand bezüglich Zersetzungstemperaturen und Phasenumwandlungen zugegriffen werden kann.

Die durchgeführten XRD-Messungen dienen dem Zweck, die entsprechende MAX-Phase nach den PAC-Messungen nachzuweisen. Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen, dass sich teilweise die Probenoberflächen verfärbt haben oder metallisches Indium in den Quarzampullen gefunden wurde, besteht die Möglichkeit, dass die jeweiligen Phasen trotz der dokumentierten Stabilität bei hohen Temperaturen diese Eigenschaft hier nicht zeigen. Bei Nb<sub>2</sub>AlC und V<sub>2</sub>AlC treten solche Oberflächenverfärbungen auf. Anhand der XRD-Spektren (siehe Abbildungen 9.1 und 9.2) sind jedoch keine Zersetzungsprodukte nachweisbar. In der Tat lassen sich für andere MAX-Phasen partielle Zersetzungen mit XRD bestätigen (vergleiche die im Rahmen dieser Arbeit publizierten Diffraktogramme in den Referenzen [128, 147]). Jedoch darf daraus nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die PAC-Methode in diesen Fällen falsche Aussagen liefert:

Die eingebrachten Indium-Atome besetzen zu einem großen Anteil in den Al- und In-haltigen MAX-Phasen den A-Platz (siehe detaillierte Diskussion im folgenden Abschnitt 9.2.1). Die PAC-Spektren sind diesbezüglich eindeutig und liefern lokale Informationen über die Nahumgebung der Sonde. Wenn sich diese Umgebung aufgrund von Umwand-



lungsprozessen ändert, dann würde man mit der gestörten Winkelkorrelation einen Unterschied in der Störfunktion sehen. Dass man mit der PAC-Methode nicht die charakteristischen Kopplungskonstanten von Binärcarbiden misst, hängt damit zusammen, dass sich die Sonde in der metallischen Zwischenschicht befindet und nicht auf substitutionellen Plätzen in den M–C-Oktaedern. Damit bei der XRD-Methode in den polykristallinen MAX-Phasen überhaupt messbare Reflexe auftreten, findet bei der Röntgenbeugung eine Mittelung über viele Kristallebenen von verschiedenen Körnern statt. Mit XRD ist es daher nur möglich, größere Ansammlungen von Binärphasen zu erkennen. Einzelne verteilte nanokristalline Metallcarbide und -nitride entziehen sich jedoch dieser Messmethode. Mit der PAC-Technik könnte man das Vorhandensein von Binärcarbiden nachweisen, aber dies ist nur dann denkbar, wenn sich in dieser speziellen Nachbarschaft auch Sonden befinden.

## 9.2 Deutung der elektrischen Feldgradienten

### 9.2.1 Bestimmung des A-Platz-EFGs mit Hilfe der $^{111}\text{Cd}$ -Sonde

Grundsätzlich ist eine der wichtigsten Fragen bei der PAC-Methode, welche Gitterposition die Sonde im Materialsystem einnimmt. Die Antwort auf diese Frage ist in der Regel nicht trivial, vor allem wenn es sich um komplizierte Kristallstrukturen mit mehreren verschiedenen Gitterplätzen handelt. In den meisten Fällen lässt sich diese Problematik leicht durch die Verwendung von speziellen Verbindungen klären, bei denen einer der Konstituenten chemisch identisch mit der Sonde ist. Konkret sind das für die PAC-Experimente mit der  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde diejenigen MAX-Phasen, die Indium als Bestandteil besitzen, nämlich  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{InN}$ ,  $\text{Nb}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Zr}_2\text{InN}$  (siehe Tabelle 2.1). Von diesen sechs Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit die drei Ternärkarbide  $\text{M}_2\text{InC}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) untersucht werden. Das implantierte Radionuklid  $^{111}\text{In}$  entspricht chemisch gesehen dem A-Element; folglich müsste als logische Konsequenz das Isotop nach dem Ausheilen der Strahlenschäden in der Struktur den A-Platz besetzen. Diese drei Phasen dienen deshalb als eine Art von *Schlüsselsubstanzen*, um den EFG des A-Platzes anhand seiner Stärke und Symmetrie zu identifizieren.

Aufbauend auf diesen Überlegungen und den experimentellen Ergebnissen stellt sich die Frage, ob die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden auch in den MAX-Phasen, die kein Indium enthalten, den A-Platz besetzen. Dazu wurden zuerst umfangreiche Studien an MAX-Phasen mit Aluminium als A-Element durchgeführt, da Aluminium und Indium in der selben Gruppe des Periodensystems stehen und demnach eine gleiche chemische Wertigkeit aufweisen. Dort wird ein vergleichbar starker EFG wie in den In-haltigen Substanzen beobachtet.

Des Weiteren wurden auch Phasen mit der PAC-Methode untersucht, deren A-Elemente wie Germanium, Arsen oder Silicium aus anderen Gruppen stammen. Auch dort können axialsymmetrische EFGs mit einer ähnlichen Stärke zwischen 250 und 370 MHz gemessen werden (siehe Tabellen 5.6 und 6.2). Es fällt auf, dass mit zunehmender Änderung der chemischen Wertigkeit des A-Elements vom *idealen  $3+$ -Zustand* wie bei Indium und Aluminium die Tendenz abnimmt, einen starken EFG mit großem Anteil am Gesamtspektrum zu beobachten. Vielmehr tauchen in einigen Fällen neue EFGs mit geringer Stärke auf, die sogar eine Asymmetrie zeigen. Dies deutet zum einen darauf hin, dass die Sonden nur dann bevorzugt den A-Platz okkupieren, wenn die Differenz der Anzahl der Valenzelektronen zu In/Al möglichst klein ist. Ferner können die kleineren EFGs dadurch entstehen, wenn die Sonden nicht die perfekte Sondenumgebung des A-Platzes spüren oder auf anderen (Zwischen-)Gitterplätzen sitzen.

Trotz der Schwierigkeit, dass oftmals nur ein kleiner Anteil eines axialsymmetrischen EFGs mit einer Stärke von rund  $\nu_Q \approx 300_{-100}^{+50}$  MHz in MAX-Phasen mit A-Elementen jenseits der vierten Hauptgruppe beobachtet wird, kann festgehalten werden, dass die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde dennoch dafür prädestiniert ist, den Feldgradienten, der auf den A-Platz wirkt, zu messen.

### 9.2.2 Bestimmung des M-Platz-EFGs mit Hilfe der $^{181}\text{Ta}$ -Sonde

Um den EFG des M-Platzes experimentell ähnlich eindeutig bestimmen zu können, bedarf es einer anderen PAC-Sonde. Die typischen M-Elemente, aus denen die MAX-Phasen bestehen, sind hauptsächlich Titan, Chrom, Vanadium und Niob, aber auch Zirconium und Hafnium (siehe Abbildung 2.2 und Tabelle 2.1). Prinzipiell wäre deshalb der Einsatz der beiden PAC-Isotope  $^{44}\text{Ti}(\text{EC})^{44}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Cr}(\text{EC})^{48}\text{V}$  möglich, um diesen Gitterplatz zu besetzen. Jedoch besitzt das Nuklid  $^{44}\text{Ti}$  eine äußerst unvorteilhafte Halbwertszeit von 60.4 Jahren [65], sodass für eine PAC-Untersuchung erstens eine hohe Sondenkonzentration und zweitens eine Serie von Langzeitmessungen nötig wären.

Bei dem Radionuklid  $^{48}\text{Cr}$  ist die Halbwertszeit mit 21.6 Stunden [65] erheblich günstiger, allerdings lässt sich dieses Isotop nur mit hohem Aufwand über Kernreaktionen – beispielsweise Beschuss von Titan mit hochenergetischen  $^3\text{He}$ -Ionen ( $E_{^3\text{He}} = 35\text{ MeV}$ ) – an einem Zyklotron erzeugen [198]. Neben den Produktionsschwierigkeiten weist die  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade des Zerfalls  $^{48}\text{Cr} \rightarrow ^{48}\text{V}$  nur sehr kleine Anisotropiekoeffizienten von  $A_{22} = -0.060(6)$  und  $A_{44} = +0.002(4)$  [199] auf. Diese Eigenschaften sprechen daher eher dagegen,  $^{48}\text{Cr}(\text{EC})^{48}\text{V}$  als PAC-Sonde zu verwenden.

Die einzig sinnvolle Alternative (in puncto Verfügbarkeit, kernphysikalische Eigenschaften wie eine angemessene Lebensdauer des Mutterisotops und des Zwischenniveaus, Spinzustand, hohe Anisotropiekoeffizienten, trennbare Gammaenergien im Bereich mehrerer hundert keV und ein großes Quadrupolmoment) bietet das Isotop  $^{181}\text{Hf}(\beta^-)^{181}\text{Ta}$ , die zweithäufigste benutzte PAC-Sonde. Sie kann in einem Forschungsreaktor über Neutronenaktivierung von Hf-haltigen Stoffen wie  $\text{HfO}_2$  gewonnen werden. Wie in Kapitel 7 dargestellt existieren mehrere Hafnium- und Tantal-MAX-Phasen (vergleiche Tabelle 2.1), in denen die Ersetzung der M-Atome durch die Sonden – chemisch gesehen – unproblematisch sein sollte. Zudem ist Hafnium im engeren Sinne mit Zirconium verwandt, was die Liste der potentiellen *Schlüsselsubstanzen* noch erhöht.

Mit diesem PAC-Isotop ist es also tendenziell möglich den EFG des M-Platzes zu messen. Dass dem tatsächlich so ist, zeigen die  $R(t)$ -Spektren des Materials  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , welches direkt im Reaktor mit Neutronen aktiviert wurde. Durch die Bestrahlung wird homogen im gesamten Probenmaterial aus dem natürlichen  $^{180}\text{Hf}$ -Isotop das gewünschte  $^{181}\text{Hf}$ -Nuklid generiert, welches zum stabilen  $^{181}\text{Ta}$  zerfällt. Die gemessene Kopplungskonstante von  $\nu_Q^{(1)} = 757(1)\text{ MHz}$  an der Ta-Sonde, die sich durch einen hohen Anteil von fast 100 % und einer großen Signalamplitude auszeichnet, ist somit ein direkter Hinweis für die Stärke des EFGs, der am M-Platz vorliegt.

Um die Frage nach der tatsächlichen Sondenposition innerhalb der MAX-Struktur widerspruchlos zu klären und wissenschaftlich zu beweisen, muss überprüft werden, wie stark der EFG auf dem jeweils anderen Platz ist. Die einzige Möglichkeit einer zusätzlichen Absicherung der obigen Interpretation liegt darin, die elektrischen Feldgradienten mit Hilfe eines präzisen theoretischen Ansatzes zu berechnen. Dies geschieht mit dem Programmpaket WIEN2k, mit dem sich der folgende Abschnitt näher befasst.

## 9.3 Theoretische Modellierung der elektronischen Struktur mit WIEN2k

Während früher theoretische Vorhersagen über die Stärke von EFGs hauptsächlich durch das Punktladungsmodell gemacht wurden, können heutzutage wesentlich präzisere Aussagen über die elektronische Struktur von Festkörpern mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) erzielt werden (siehe Abschnitt 3.5). Das in dieser Arbeit verwendete Programm WIEN2k in seiner aktuellsten Version basiert auf den Grundprinzipien der DFT. Sein Aufbau und seine Benutzung sind Gegenstand des folgenden Abschnitts.

### 9.3.1 Programmstruktur von WIEN2k

WIEN2k besteht aus einer Reihe von Unterprogrammen, die hauptsächlich in Fortran90 geschrieben wurden und die über C-Shell-Skripte miteinander verbunden sind [106, 109]. Neben der reinen kommandozeilen-orientierten Bedienung wurde eine web-basierte grafische Benutzeroberfläche namens `w2web` implementiert.

Grob gesehen kann die Struktur von WIEN2k in fünf Hauptbereiche eingeteilt werden:

- Eingabe der kristallographischen Informationen (*Structure Generator StructGen*)
- Vorbereitung der Berechnungen (*initialize calculation*)
- Durchführung der selbstkonsistenten Rechnungen (*run SCF*)
- Überprüfung/Vorab-Analyse des SCF-Verlaufs, Einsicht beziehungsweise Modifikation einzelner (lapw)-Prozesse (*Utility scripts*)
- Auswertung der SCF-Ergebnisse: Berechnung von Zustandsdichten, Ladungsverteilungen, Bandstrukturen, etc. (*Tasks*)

Für eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Unterprogramme (Abstandsbestimmung zu den nächsten Nachbarn, Raumgruppe, Symmetrie, etc.) sei auf den *WIEN2k User's Guide* [109] und Referenzen [98, 106, 200] verwiesen.

Während die oben erwähnten Skripte nur einen geringen Anteil der Rechenkapazität benötigen, wird der Hauptteil der Rechenleistung für die Durchführung der SCF-Zyklen aufgebracht, in denen die Kohn-Sham-Gleichungen numerisch gelöst werden. Ausgehend von der anfänglich berechneten atomaren Dichte in LSTART verläuft der Iterationsprozess wie folgt:

- LAPW0: Berechnung des Potentials ausgehend von der Ladungsdichte
- LAPW1: Berechnung der Valenzbänder: Konstruktion und Lösung des Eigenwertproblems, Bestimmung der Eigenvektoren und Eigenwerte für alle  $k$ -Punkte
- LAPW2: Berechnung der Valenzladungsdichte anhand der Eigenvektoren
- LCORE: Berechnung der Kernzustände (*core states*) und deren Dichten

- MIXER: Kombination von Eingangs- und Ausgangsdichte
- Ende bei erfolgreicher Konvergenz, ansonsten zurück zu LAPW0

Die Schleife wird genau dann beendet, wenn bestimmte Konvergenzkriterien erfüllt sind. Es besteht vorab die Möglichkeit aus drei verschiedenen Konvergenzbedingungen – die totale Energie (ENE), die Änderung der Ladungsverteilung (DIS) oder die atomaren Kräfte (FOR) – zu wählen und individuell die Grenzen festzulegen.

### 9.3.2 Details zur Berechnung der Hyperfeinparameter

Für die Berechnung der EFGs wird zuerst auf Basis der publizierten experimentellen Gitterparameter (siehe Tabelle 11.2, größtenteils entnommen aus der Landolt-Börnstein Datenbank) ein nicht spin-polarisierter SCF-Durchlauf durchgeführt. Die vorgegebenen *Muffin-Tin*-Radien werden vorab um 5 % reduziert und auf dieser Grundlage automatisch von WIEN2k bestimmt. Für das Austausch-Korrelationspotential wird die Methode von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE-GGA) [100] verwendet. Um die gebundenen Zustände von den *semi-core* und Valenzzuständen zu trennen, wird die Separationsenergie einheitlich auf  $-9.0$  Rydberg (Ry) festgesetzt. Ferner sorgt dieser Wert dafür, dass gebundenen Elektronen innerhalb der *Muffin-Tin*-Kugeln lokalisiert sind und diese Ladung nicht in den Zwischenbereich hineinreicht.

Die Güte der Rechnung wird maßgeblich durch das Produkt  $RMT_{min} \cdot K_{max}$  beeinflusst, dessen Standardwert von 7 beibehalten wird. Die Änderung des Betrag des größten Vektors in der Fourier-Entwicklung der Ladungsdichte,  $G_{max}$ , ist von 12 auf 16 erweitert worden, was einer Abschneideenergie von  $E_{max} = 256$  Ry entspricht. Zur Beschreibung der Brillouinzone sind vorab Testsimulationen für unterschiedlich viele  $k$ -Punkte durchgeführt worden um zu sehen, ab welcher Anzahl die totale Energie und die Werte für die elektrischen Feldgradienten nahezu konstant bleiben. Um die Vergleichbarkeit verschiedener Rechnungen sicherzustellen, werden in der Regel 2000  $k$ -Punkte verwendet, deren Anzahl sich in der irreduziblen Brillouinzone für den Fall der 211-Phasen überwiegend auf 144  $k$ -Punkte oder geringfügig weniger verringert.

Nach dem ersten SCF-Durchgang wird anschließend die Strukturoptimierung durchgeführt. Um das Minimum der totalen Energie zu bestimmen, werden sukzessiv das Volumen der Einheitszelle sowie das  $c/a$ -Achsenverhältnis im Bereich von  $-3\%$  bis  $+3\%$  mit einer Schrittweite von  $0.5\%$  variiert. Für sehr wenige Phasen, die in diesem Bereich kein energetisches Minimum aufweisen, werden die jeweiligen Intervallgrenzen bis zu einer maximalen Spanne von  $\pm 8\%$  heraufgesetzt. Die Optimierung des internen freien Parameters  $z$  lässt sich durch die Ausführung des Programms `min_lapw` erreichen, wobei hier als Konvergenzkriterium nicht die Energie<sup>1</sup>, sondern die Kraft<sup>2</sup> auf die Atome gewählt wird. Dazu wird der von L. Marks entwickelte *reverse-communication trust-region Quasi-Newton* Algorithmus basierend auf der Port Bibliothek verwendet, der in dem WIEN2k Code implementiert ist [109]. Zur Erzielung der Konvergenz muss die Änderung der Kräfte unter

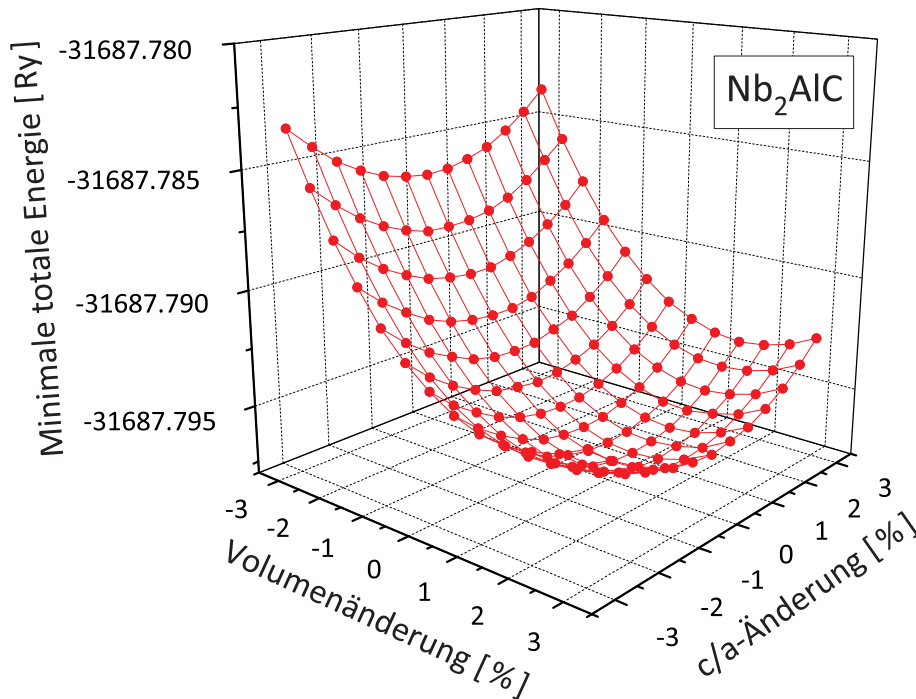
<sup>1</sup>englisch: *energy convergence*, Abkürzung -ec. Kriterium: 0.000001 Ry

<sup>2</sup>englisch: *force convergence*, Abkürzung -fc. Kriterien: 0.1 mRy/Bohr bzw. 0.5 mRy/Bohr

0.1 mRy/Bohr betragen und der Endwert, sofern möglich, unterhalb des Toleranzwertes von 0.5 mRy/Bohr liegen. In der Regel erhält man so für 13 verschiedene Volumeneinstellungen und 13 verschiedene  $c/a$ -Verhältnisse 169 unabhängige Iterationszyklen. Aus den einzelnen SCF-Dateien lassen sich die Endwerte für die totale Energie entnehmen und gegen die Volumen- und die  $c/a$ -Änderung graphisch auftragen (beispielhafte Darstellung für die Verbindung  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  in Abbildung 9.3). Die Anpassung an die Daten geschieht über eine zweidimensionale Fitfunktion von der Form,

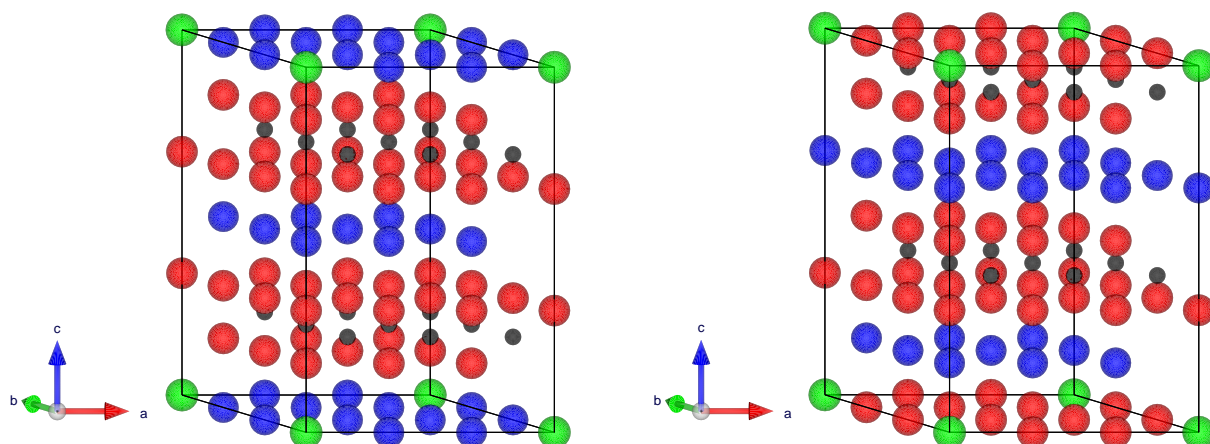
$$E_{total}(x = \text{Vol}, y = c/a) = A + Bx + Cy + Dx^2 + Ey^2 + Fxy \quad (9.1)$$

aus deren Parametern sich das energetische Minimum berechnen lässt. Eine Auflistung der experimentell ermittelten Gitterachsen im direkten Vergleich zu den theoretisch bestimmten Werten für  $a$ ,  $c$  und  $z$  ist im Anhang in Tabelle 11.2 zu finden. Anhand dieser Tabelle zeigt sich, dass die vorhergesagten Längen der  $a$ -Achse durchschnittlich nur um etwa 2 pm von den publizierten Messwerten abweichen. Die prognostizierten Werte für den  $c$ -Parameter weisen einen höheren Unterschied auf, der unter Berücksichtigung aller Phasen im Mittel 15 pm beträgt. Obwohl einzelne Verbindungen wie  $\text{Cr}_2\text{GaN}$  ( $\Delta c = 43$  pm),  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  ( $\Delta c = 53$  pm) und  $\text{Hf}_2\text{SnN}$  ( $\Delta c = 61$  pm) durch einen besonders hohen Unterschied zwischen  $c_{theo}$  und  $c_{lit}$  herausstechen, kann dennoch die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Rechnungen mit einer gewissen Genauigkeit die Gitterparameter aus XRD-Untersuchungen gut reproduzieren. Die Abweichungen müssen so interpretiert werden, dass im Rahmen der verwendeten Näherungsverfahren (siehe Kapitel 11) eine gewisse Unsicherheit vorliegt, die eine exakte Übereinstimmung mit dem Experiment erschwert.

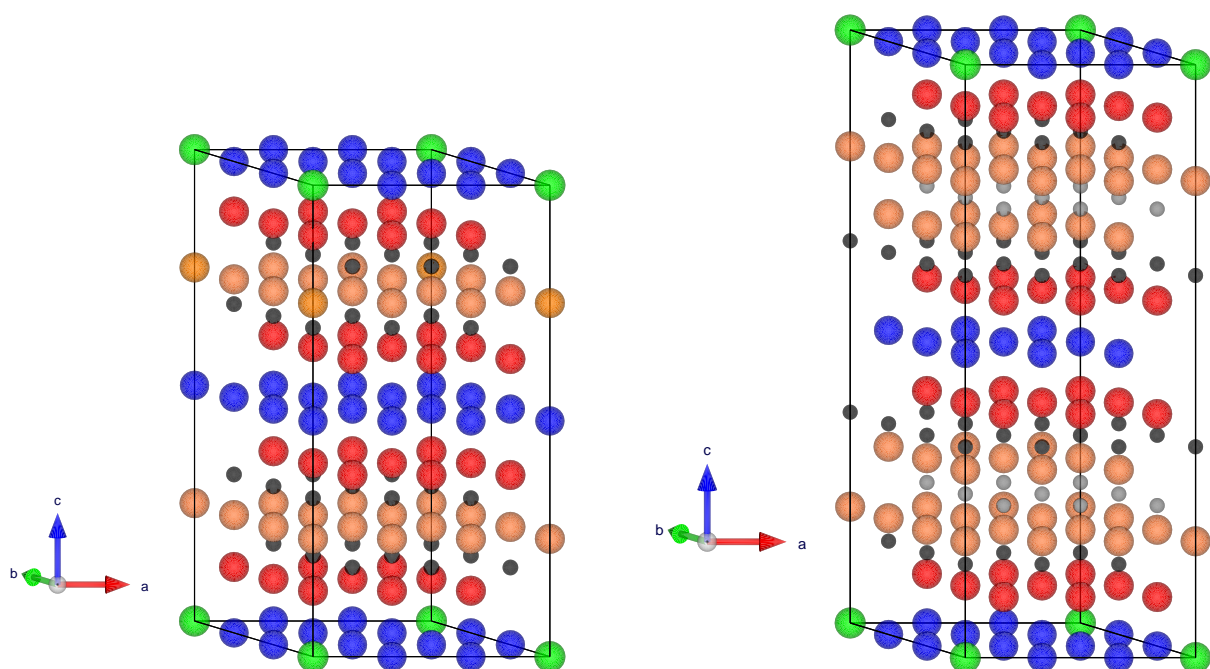


**Abbildung 9.3:** Bestimmung der minimalen totalen Energie für  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  durch Veränderung des Zellvolumens und des  $c/a$ -Achsenverhältnisses im Bereich von  $-3\%$  bis  $+3\%$  (Inkrement  $0.5\%$ ) bei gleichzeitiger Minimierung der Kräfte, die auf die Atome wirken.

Für die eigentliche Berechnung der EFGs wird zuerst mit Hilfe der optimierten Gitterparameter eine  $3 \times 3 \times 1$ -Superzelle gebildet, in der anschließend ein M- oder A-Atom entweder durch die Sonde  $^{181}\text{Ta}$  oder  $^{111}\text{Cd}$  ersetzt wird (siehe Abbildungen 9.4 und 9.5).



**Abbildung 9.4:** Darstellung der  $3 \times 3 \times 1$ -Superzellen am Beispiel der 211-Phase  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Die Ti-Atome sind rot eingefärbt, Al blau, C schwarz und die Cd-Sonden grün. Links: Einbau der Cd-Sonde auf dem A-Platz. Rechts: Einbau der Cd-Sonde auf dem M-Platz.



**Abbildung 9.5:** 312- und 413-Superzellen von  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (links) und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  (rechts) mit Cd auf dem A-Platz. Die beiden M-Positionen sind zur Unterscheidung in rot ( $\text{Ti}_1$ : Al als Nachbar) und in orange ( $\text{Ti}_2$ : Ti und C/N als Nachbarn) eingefärbt. Blaue Kugeln entsprechen Al-Atomen, grüne stehen für die Cd-Sonden. In der 312-Phase erkennt man die C-Atome an der Farbe schwarz. In  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  gibt es zwei verschiedene N-Positionen ( $\text{N}_1$  schwarz: am Rand der  $\text{Ti}_4\text{N}_3$ -Lagen;  $\text{N}_2$  grau: in der Mitte der  $\text{Ti}_4\text{N}_3$ -Schichten).

Nach der Substitution eines der M- oder A-Atome in der Superzelle durch die Sonde wird im Anschluss anhand der vorhandenen Symmetrie des Gitters die Anzahl der voneinander unabhängigen Atome berechnet (siehe Tabelle 9.1). Der Einbau des Fremdatoms sorgt dafür, dass sich die ursprüngliche Anzahl der Symmetrieeoperationen der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (#194) von 24 im Fall der Besetzung des A-Platzes auf 12 Operationen reduziert. Dies entspricht der Raumgruppe  $P-6m2$  (#187). Bei der Ersetzung eines M-Atoms in den 211- und 413-Phasen verringert sich Zahl sogar auf sechs, woraus die kristallographische Einordnung in die Gruppe  $P3m1$  (#156) folgt. Die Ausnahme bildet die Substitution eines Atoms auf der  $M_2$ -Position in den 312-Phasen. Dort findet eine schwächere Symmetriebrechung auf zwölf Operationen statt (#164,  $P-3m1$ ), wodurch die Menge an unabhängigen Atomen von 40 auf 22 sinkt (siehe Tabelle 9.1).

**Tabelle 9.1:** Überblick über die Gesamtzahl der durch die Superzelle generierten Atome. Die Zahl der voneinander unabhängigen Atome reduziert sich durch die gegebene Kristallsymmetrie, die davon beeinflusst wird, auf welchem Gitterplatz die Sonde eingebaut ist. Für die 312- und 413-Klassen existieren zwei verschiedene M-Plätze ( $M_1$ : einer der Nachbarn ist ein A-Atom,  $M_2$ : Nachbarn sind ausschließlich M- und X-Atome), für die jedoch keine EFG-Rechnungen mit den Sonden durchgeführt wurden.

Verbindungs- klasse	Gesamtzahl Atome	# unabhängiger Atome Sonde auf A-Platz	# unabhängiger Atome Sonde auf M-Platz
211	72	17	27
312	108	24	40 ( $M_1$ ); 22 ( $M_2$ )
413	144	30	54 ( $M_1$ ); 53 ( $M_2$ )

Aufgrund der Volumenvergrößerung der Einheitszelle um den Faktor neun werden entsprechend weniger  $k$ -Punkte für die Superzellen-Rechnungen benötigt. Der Input-Wert in *kgen* wird nun von 2000  $k$ -Punkte um den gleichen Faktor auf 230  $k$ -Punkte reduziert, wodurch die Dichte der  $k$ -Punkte in der Zelle konstant gehalten wird. Vor der eigentlichen Hauptrechnung wird zuerst überprüft, welche Kräfte die Atome in der Superzelle spüren. Dazu wird ein SCF-Iterationszyklus mit dem Kraftkonvergenzkriterium von 0.5 mRy/Bohr durchgeführt, wodurch gleichzeitig die benötigten Dateien für die folgende Kräfterminimierung erzeugt werden. Ähnlich wie bei der Bestimmung der optimalen Gitterparameter durch die Variation des Zellvolumens und des Achsenverhältnisses wird auch in diesem Fall ein Minimierungsprozess durchgeführt. Hierbei werden alle Atome bei gleichbleibenden Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  relaxiert, sodass die totalen Kräfte die Schwelle von 1 mRy/Bohr nicht überschreiten. Hierbei ändert sich noch einmal der Wert für den internen freien Parameter  $z$  aufgrund der Verschiebung der einzelnen Atome. Abschließend wird in einem letzten Lauf anhand des Ladungskonvergenzkriteriums<sup>3</sup> (-cc 0.000001) kontrolliert, dass sich die Werte für die Kräfte und die EFGs im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungen nicht mehr ändern. Ist dies nicht der Fall, so werden die Kräfterminimierungen und die Rechnungen zur Ladungskonvergenz bis zum Eintreffen der geforderten Bedingungen wiederholt. In wenigen Ausnahmen ist es erforderlich, die vorab gewählten

<sup>3</sup>englisch: *charge convergence*, Abkürzung -cc. Kriterium: 0.000001 Elektronen



*Muffin-Tin*-Radien (siehe Tabelle 11.3) leicht zu reduzieren, da es sonst durch die Verschiebung der Atome zu einem Überlapp der RMT-Kugeln kommen kann.

Im Rahmen der verwendeten Näherungsmethoden für die DFT-Rechnungen war es nicht möglich, mit der Version WIEN2k\_11 die EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  auf den A-Plätzen in den drei Verbindungen  $\text{Ta}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ta}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  zu bestimmen. Um die Vergleichbarkeit der durchgeführten Simulationen untereinander zu wahren, wurde in diesem Hinblick auf einen Wechsel des Austausch-Korrelationsfunktional PBE 96 verzichtet. Ebenfalls schied aus diesem Grund die Verwendung der Version 12 aus, in der der Programmfehler zwar behoben worden ist, jedoch gleichzeitig auch der MIXER-Algorithmus verändert wurde.

## 9.4 Analyse der elektrischen Feldgradienten innerhalb der MAX-Familie

Der zentrale Punkt dieses Abschnitts ist der Vergleich der experimentell bestimmten EFGs mit den Ergebnissen aus den *ab-initio*-Rechnungen. Ferner lässt sich mit Hilfe der DFT-Rechnungen gezielt die Frage beantworten, welchen EFG die Sonden spüren, wenn sie nicht auf ihrem bevorzugten Gitterplatz sitzen, sondern auf der anderen Position. Diese Voraussagen sollten Anhaltspunkte geben, ob neben den dominanten axialsymmetrischen EFGs der Ursprung der anderen beobachteten EFGs durch einen Platzwechsel erklärt werden kann. Als Ausblick werden die theoretischen Vorhersagen der A-Platz-EFGs für andere MAX-Phasen präsentiert, die in dieser Arbeit nicht experimentell vermessen wurden. Anhand der Fülle der Verbindungen wird untersucht, ob aus den prognostizierten Daten eine Systematik erkennbar ist.

### 9.4.1 Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

Der Einbau von Dotieratomen in Kristallstrukturen wird maßgeblich von Faktoren wie beispielsweise der Atomgröße, der Anzahl der Valenzelektronen, des Oxidationszustandes sowie der Elektronegativität beeinflusst. Daraus folgt im Wesentlichen, dass nur bestimmte Gitterplätze von den jeweiligen Fremdatomen besetzt werden können. Im Fall der MAX-Phasen sprechen schon die beiden Ionenradien der Sonden  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{181}\text{Ta}$  dagegen, dass diese Isotope in die Zentren der  $\text{M}_6\text{X}$ -Oktaeder wandern und dort ein Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom substituieren. Schlichtweg bieten die Oktaedermitten keinen ausreichenden Platz für derart große Atome. Deshalb wurden keine WIEN2k-Rechnungen für einen potentiellen Sondenplatz im Oktaederzentrum durchgeführt. Jedoch lassen sich DFT-Rechnungen für *Spezialfälle* realisieren, wenn nämlich Cadmium auf dem M-Platz und Tantal auf dem A-Platz platziert werden. Dass aber beispielsweise Cadmium kein idealer Substituent für Titan ist, lässt sich bereits nach dem Ende des ersten Iterationszyklus an den erhöhten Kräften feststellen, die auf die Sonde wirken. Für die anschließende Minimierung werden innerhalb einer Verbindung deutlich mehr Iterationsschritte benötigt, als wenn die Sonde auf dem *chemisch richtigen* Platz sitzt.

Bei einem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen gilt es zu beachten, dass die DFT nur den Grundzustand eines Systems beschreibt. Dies entspricht gewissermaßen einer Temperatur von  $T = 0$  K. Die Temperaturabhängigkeit des EFGs wurde bei mehreren MAX-Phasen untersucht und ist Inhalt des Kapitels 8. Auf die dort präsentierten Resultate wird nun zurück gegriffen: Es werden sowohl die Tieftemperaturmessungen bei  $T = 10$  K als auch die extrapolierten  $\nu_Q(0)$ -Werte aus dem Fit zum Vergleich herangezogen. Diese Werte werden entsprechend der Umrechnungsformel aus Gleichung 3.25 in die  $V_{zz}$ -Werte überführt. Dabei muss erwähnt werden, dass die PAC-Methode nicht das Vorzeichen von  $V_{zz}$  bestimmen kann, sondern nur dessen Betrag. Die Messung des Vorzeichens lässt sich jedoch mit einem  $\beta$ - $\gamma$ -PAC-Spektrometer realisieren. In Tabelle 9.2 sind diese Ergebnisse in Form der  $V_{zz}$ -Komponenten in der vorletzten und letzten Spalte aufgelistet. Man sieht, dass innerhalb des Fehlers beide Spalten identisch sind. Die zweite und dritte Spalte zeigen die berechneten EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  auf dem M- und A-Platz, wobei für  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  nur der EFG des A-Platzes berechnet wurde.

Bei der Gegenüberstellung der theoretischen  $V_{zz}$ -Werte ist unmittelbar zu erkennen, dass sich die EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  auf beiden Plätzen deutlich voneinander unterscheiden und ein anderes Vorzeichen besitzen: Für den M-Platz wird ein signifikant kleinerer EFG vorhergesagt als für den favorisierten A-Platz. Meist (außer für  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ) entspricht die Stärke des Cd-EFGs an der Position eines M-Atoms vom Betrag gesehen nur wenigen Prozent die des A-Platzes.

**Tabelle 9.2:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem M- und A-Platz zusammen mit den Daten aus den PAC-Messungen (Ausnahme: keine EFG-Rechnungen für  $^{111}\text{Cd}$  auf den Ti-Plätzen in den 312- und 413-Phasen). Die vierte Spalte beinhaltet den nach  $V_{zz}$  umgerechneten Fitwert für  $\nu_Q(0)$  (gemäß Gleichung 3.25) aus dem temperaturabhängigen EFG-Verlauf, die fünfte Spalte umfasst die  $V_{zz}$ -Werte bei der am tiefsten erreichten Temperatur von 10 K. Die Abweichungen resultieren aus der Berücksichtigung des Fehlers für das Quadrupolmoment.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	$^{111}\text{Cd}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	Temp.fit T= 0 K $ V_{zz} $ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	Messung T= 10 K $ V_{zz} $ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	+1.22	-17.80	15.34(30)	15.35(30)
$\text{V}_2\text{AlC}$	+3.72	-11.36	10.68(21)	10.67(21)
$\text{Cr}_2\text{AlC}$	+3.76	-11.34	10.36(20)	10.24(20)
$\text{Nb}_2\text{AlC}$	+5.77	-14.26	13.35(26)	13.33(26)
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	—	-16.66	14.61(29)	14.59(29)
$\text{Ti}_4\text{AlN}_3$	—	-13.66	13.42(26)	13.41(27)
$\text{Ti}_2\text{InC}$	+0.36	-17.25	16.21(32)	16.16(32)
$\text{Zr}_2\text{InC}$	+0.87	-20.60	19.07(37)	19.08(38)
$\text{Hf}_2\text{InC}$	+0.78	-20.92	19.80(39)	19.73(41)
$\text{Cr}_2\text{GeC}$	+0.05	-14.71	13.63(27)	13.56(29)

Neben der klaren Unterscheidbarkeit der beiden M- und A-Platz-EFGs zeigen die Daten in Tabelle 9.2 eindrucksvoll, dass die experimentellen Werte sehr nah an den berechneten Stärken der Feldgradienten liegen. Es fällt auf, dass alle simulierten A-EFGs für  $^{111}\text{Cd}$  oberhalb der Messergebnisse anzutreffen sind. Die durchschnittliche Abweichung zwischen Theorie und Experiment beträgt dabei

$$\overline{\Delta(V_{zz}^{Cd-A}/V_{zz}^{\text{Temp.fit}})} = 8.3(2.0) \% \quad . \quad (9.2)$$

Die starke Ähnlichkeit der  $V_{zz}^{Cd-A}$ - und  $V_{zz}^{\text{Temp.fit}}$ -Werte bestätigt somit die anfangs aufgestellte Hypothese, dass die chemische Verwandtschaft des implantierten  $^{111}\text{In}$  mit den A-Elementen (Al, In) nach dem Ausheilen der Strahlenschäden dazu führt, dass das PAC-Isotop den A-Platz besetzt. Folglich wird es als erwiesen angesehen, dass die in den In- und Al-haltigen MAX-Phasen beobachteten EFGs tatsächlich von den Cd-Sonden auf den A-Plätzen herrühren. Auch die mit der PAC-Methode beobachtete Axialsymmetrie kann durch die Rechnungen bestätigt werden, wobei allerdings zu erwähnen ist, dass die Symmetrieeigenschaften der Kristallstruktur für beide Plätze (A und M)  $\eta = 0$  fordern.

Die Zuordnung der Sondenposition in den MAX-Phasen, deren A-Elemente nicht zu der dritten Hauptgruppe des Periodensystems gehören, geschah in Abschnitt 5.3 durch den Vergleich der dort beobachteten EFGs mit den In- und Al-haltigen Komplexcarbiden. Anhand ähnlich hoher Kopplungskonstanten wurde argumentiert, dass auch in diesen Materialien die Cd-Sonde den A-Platz besetzt. Diese Schlussfolgerung lässt sich nun ebenfalls durch DFT-Rechnungen prüfen.

Da in diesen Phasen nur ein geringer Anteil ( $< 10 - 15\%$ ) eines axialsymmetrischen EFGs beobachtet werden konnte, sind die  $\nu_Q$ -Werte bisweilen mit größeren Fehlern behaftet (siehe Tabelle 5.6). Deshalb wurden für diese Substanzen keine temperaturabhängigen Messungen durchgeführt, sodass für einen direkten Vergleich mit den theoretischen EFG-Werten die bei Raumtemperatur gemessenen Kopplungskonstanten heran gezogen werden.

**Tabelle 9.3:** Gegenüberstellung der mit der PAC-Methode gemessenen Cd-EFGs bei Raumtemperatur und den WIEN2k-Rechnungen für die Cd-Sonde auf dem jeweiligen A-Platz. Die  $V_{zz}$ -Werte besitzen die Dimension und Einheit [ $10^{21} \text{ V/m}^2$ ]. Die Fehlerwerte der experimentellen Daten werden maßgeblich von der Ungenauigkeit des Quadrupolmoments des  $5/2^+$ -Spinzustandes geprägt (siehe Gleichung 3.25).

Phase	$\text{Ti}_2\text{AlN}$	$\text{Ti}_2\text{GeC}$	$\text{Nb}_2\text{AsC}$	$\text{Ti}_2\text{SC}$	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$
$ V_{zz} $ exp. RT	13.91(28)	19.89(45)	17.46(40)	12.65(41)	18.88(37)
$V_{zz}^{Cd-A}$ theo.	-15.28	-22.16	-18.16	-26.19	-21.40

Die Gegenüberstellung der Cd-EFGs aus den Experimenten und denjenigen aus den Simulationen beinhaltet Tabelle 9.3. Auch für diese Verbindungen stimmen Rechnung und Experiment im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit bis auf etwa 10 % überein. Es ist zu beachten, dass bei einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit dieser MAX-Phasen die experimentellen Werte für  $T = 0 \text{ K}$  noch ansteigen würden. Dies bedeutet, dass die Über-

einstimmung mit der Theorie noch besser wäre. Diese Ergebnisse sind ein klares Indiz dafür, dass die Cd-Sonden auch in diesen Verbindungen den A-Platz einnehmen.

Nur die Substanz  $\text{Ti}_2\text{SC}$  zeigt eine deutliche Diskrepanz zwischen  $V_{zz}^{theo}$  und  $V_{zz}^{exp}$ : Der berechnete EFG für Cadmium auf dem Schwefelplatz ist doppelt so stark wie der EFG, der in Abschnitt 5.3.2 bestimmt wurde. Nachdem in allen anderen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung gefunden wurde, gibt dieser Unterschied den Hinweis darauf, die getroffene Zuordnung in Abschnitt 5.3.2 noch einmal kritisch zu hinterfragen. Abbildung 5.20 zeigt das beste PAC-Spektrum nach allen Ausheilprozessen. Wegen der breiten EFG-Verteilung und der schwachen Modulation des  $R(t)$ -Verlaufs wäre es denkbar, dass der zweite Frequenzpeak bei  $\omega = 440$  Mrad/s in Wirklichkeit die erste Übergangsfrequenz darstellt. Dann wäre die Kopplungskonstante – eine Axialsymmetrie vorausgesetzt – mit  $\nu_Q = 466(12)$  MHz doppelt so hoch wie in Kapitel 5.3.2 angegeben und würde einem EFG von  $|V_{zz}| = 25.2(8) \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  entsprechen, was sich nahezu mit dem Ergebnis der Rechnung,  $|V_{zz}| = 26.19 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ , deckt. Anhand der Qualität der vorhandenen Messdaten ist jedoch hierzu keine eindeutige Aussage möglich, zumal für diesen potentiell hohen EFG die zweite und dritte Frequenzkomponente nicht mehr beobachtet werden kann (geringer Anteil, Zeitauflösung der Apparatur).

Nachdem die Ergebnisse der DFT-Rechnungen mit einer Abweichung von ca. 10 % die experimentellen Resultate für die Cd-Sonde auf dem A-Platz sehr gut bestätigen, wird im Folgenden überprüft, ob ebenfalls die EFGs an der Ta-Sonde reproduziert werden können. Diese Simulationen sind weniger trivial, da Tantal eine kompliziertere Elektronenkonfiguration als Cadmium besitzt. Beispielsweise sind die Wellenfunktionen der  $5d$ -Elektronen stark von der Energie abhängig und können sich daher deutlich ändern. Unter Umständen führt dies zu größeren Linearisierungsfehlern, die den Wert des EFGs beeinflussen [201]. Dabei spielt die Größe des *Muffin-Tin*-Radius (RMT) eine wichtige Rolle, wobei Rechnungen mit kleineren Radien genauer, aber auch rechenintensiver sind. Im Zuge einer Verkleinerung der RMTs muss stets überprüft werden, welcher Anteil der Elektronen aus der Ta-Kugel in den Zwischenbereich *herausfließt* (siehe Abbildung 3.8), was ebenfalls einen Effekt auf die Stärke des berechneten EFGs hat.

Anders als bei den PAC-Untersuchungen mit der Cd-Sonde existiert bei den Ta-Experimenten nur die Verbindung  $\text{Hf}_2\text{InC}$ , in der ein klarer EFG beobachtet werden konnte. Auch hier bestätigt der Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment die voran gegangene Argumentation, dass  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$  aus chemischen Gründen den Hf-Platz besetzt. Erstaunlich ist dabei die sehr gute Übereinstimmung der Rechnung mit dem Messwert von nur drei Prozent (siehe Tabelle 9.4). Für die übrigen MAX-Phasen können die EFGs an der Ta-Sonde bisher nur berechnet werden (siehe Tabelle 9.4). Besonders interessant ist der EFG, den Tantal auf dem Zr-Platz in der Verbindung  $\text{Zr}_2\text{InC}$  spüren würde, da beide Phasen eine enge Verwandtschaft zeigen. Die DFT-Rechnungen liefern als Ergebnis einen Wert von  $V_{zz}^{Ta-Zr} = +14.55 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ , der sich weniger als sechs Prozent von  $V_{zz}^{Ta-Hf} = +13.76 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  unterscheidet (siehe Tabelle 9.4). Da in  $\text{Zr}_2\text{InC}$  die implantierten  $^{181}\text{Hf}$ -Ionen auf keinem definierten Gitterplatz eingebaut werden, ist ein direkter Vergleich mit den experimentellen  $V_{zz}$ -Werten nicht möglich. Die DFT-Resultate zeigen

eindeutig, dass sich nicht nur die Cd-EFGs auf den A-Plätzen stark ähneln, sondern auch die Ta-EFGs auf den M-Plätzen.

Ergänzend werden nun die theoretischen Vorhersagen für den EFG betrachtet, wenn die Ta-Sonde auf den *falschen* Gitterplatz gesetzt wird. Dazu wurden Rechnungen für verschiedene MAX-Phasen mit Indium als Bestandteil durchgeführt. Sie zeigen für die Ta-Sonde auf dem A-Platz mehrheitlich einen sehr starken EFG von  $V_{zz} = [-24; -34] \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ , wobei jedoch das Ergebnis für  $\text{Zr}_2\text{InC}$  mit  $V_{zz} = -10.03 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  deutlich abweicht. Dies mag auf den ersten Blick überraschen, zeigt jedoch – in Analogie zu den Simulationen für Cadmium auf dem *falschen* M-Platz, bei denen die EFG-Werte im Bereich von 0 bis  $5.7 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  schwanken (siehe Tabelle 9.2) – dass die Kraftminimierung der Gitteratome aufgrund der unwahrscheinlichen Sondenposition mitunter deutliche Schwierigkeiten bereitet und die  $V_{zz}$ -Werte dadurch erheblich variieren können. Zudem unterscheiden sich beide Plätze ebenfalls wie bei der Cd-Sonde im Vorzeichen. Für den Fall, dass die Ta-Sonde Indium substituiert, würde dies bei einem EFG von  $V_{zz}^{\text{Ta-In}} = -32.41 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  eine Kopplungskonstante mit einem Wert von  $\nu_Q = 1845 \text{ MHz}$  bedeuten. Derart hohe Frequenzen liegen an der Auflösungsgrenze des digitalen PAC-Spektrometers, da dieses mit einer Samplingrate von 2 GS/s [77] arbeitet.

**Tabelle 9.4:** Vorhersagen der mit WIEN2k berechneten Ta-EFGs für beide M- und A-Plätze in den In-haltigen MAX-Carbiden. Die Phasen  $\text{Ti}_2\text{InC}$  und  $\text{Nb}_2\text{InC}$ , die nicht mit der PAC-Methode vermessen worden sind, dienen dabei als Ergänzung. Die  $V_{zz}$ -Werte besitzen die Dimension und Einheit [ $10^{21} \text{ V/m}^2$ ].

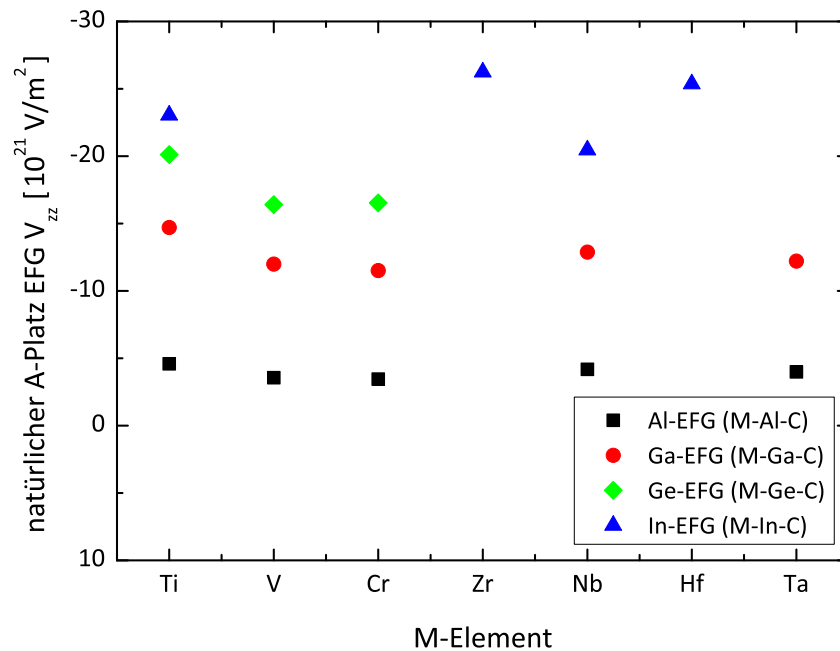
EFG-Zuordnung	$\text{Zr}_2\text{InC}$	$\text{Hf}_2\text{InC}$	$\text{Ti}_2\text{InC}$	$\text{Nb}_2\text{InC}$
$V_{zz}^{\text{theo.}}$ $^{181}\text{Ta}$ M-Platz	+14.55	+13.76	+11.96	+10.42
$V_{zz}^{\text{theo.}}$ $^{181}\text{Ta}$ A-Platz	-10.03	-32.41	-23.66	-34.51
$ V_{zz}^{\text{exp.}} $ $^{181}\text{Ta}$	13.32(29)			

### 9.4.2 Verhalten der EFGs bei gleichbleibenden M- und A-Elementen

Die experimentellen Daten zeigen, dass sich die EFG-Stärken an der Cd-Sonde in diversen MAX-Phasen mit gleichen A-Elementen wie Indium oder Aluminium teilweise deutlich unterscheiden. Ein Beispiel dafür sind die  $|V_{zz}^{\text{Cd-Al}}|$ -Werte in den Verbindungen  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  mit  $15.34(30) \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  beziehungsweise  $10.36(20) \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  (siehe Tabelle 9.2). Dieser Abschnitt dient dazu Zusammenhänge herzustellen, die auf eine gewisse Systematik bezüglich der EFG-Stärke und der Auswahl der M-Elemente schließen lassen. Ergänzt wird die Suche nach einer Korrelation von EFG und M- beziehungsweise A-Element durch DFT-Rechnungen, in denen A-Atome wie Gallium, Germanium, Schwefel und Phosphor durch Cadmium substituiert werden.

Vor der Interpretation der EFGs an der Cd-Sonde liefern die Rechnungen der struktur-optimierten Einheitszellen der MAX-Phasen einen ersten Anhaltspunkt, welche *natür-*

lichen EFGs auf dem A-Platz wirken, ohne dass den Verbindungen ein Fremdatom zugeführt wird. So zeigt sich für die Al-haltigen MAX-Phasen, dass die Stärke des Al-EFGs nahezu unabhängig von dem M-Element der Oktaederschicht ist (siehe Abbildung 9.6) und mit durchschnittlich  $V_{zz}^{Al} = -4 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  eher schwach ausgeprägt ist. Eine vergleichbare Konstanz lassen auch die Ga-EFGs erkennen. Allerdings fallen hier die EFG-Werte mit etwa  $V_{zz}^{Ga} = -12.8 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  vom Betrag her um den Faktor drei höher aus als die Al-EFGs in den Al-haltigen Phasen. Eine weitere Steigerung des EFGs lässt sich auch für die natürlichen Ge-EFGs beobachten. Für Indium, ein weiteres Element mit dreifacher Wertigkeit, ist der natürliche EFG nochmals stärker als bei Aluminium, Gallium und Germanium, wobei jedoch der Schwankungsbereich der  $V_{zz}^{In}$ -Werte mit  $[-26.2; -20.5] \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  breiter wird. Auch hier kann der In-EFG in erster Näherung als stabil angesehen werden.



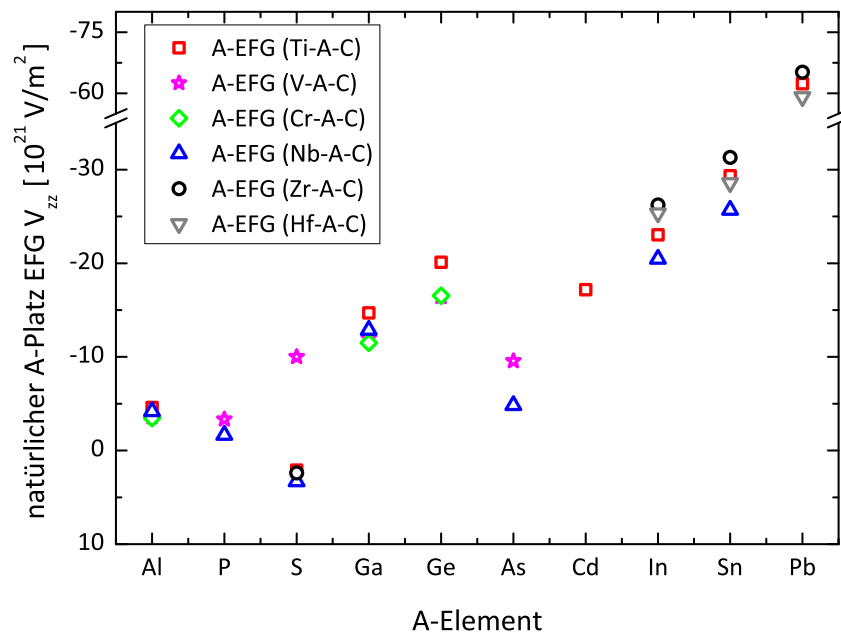
**Abbildung 9.6:** Stärke der natürlichen A-Platz-EFGs für Aluminium, Gallium, Germanium und Indium nach der Strukturoptimierung der 211-Einheitszellen in Abhängigkeit von den jeweiligen M-Konstituenten. Der Verlauf der  $x$ -Achse geht mit einer Zunahme der Ordnungszahl der M-Elemente einher (nicht skaliert).

Neben der offensibaren Stabilität des A-Platz-EFGs gegenüber der Variation der M-Elemente fällt insbesondere der Anstieg des Betrags der A-EFGs mit zunehmender Ordnungszahl auf (i. e.  $_{13}\text{Al} \rightarrow _{31}\text{Ga} \rightarrow _{32}\text{Ge} \rightarrow _{49}\text{In}$ ). Hypothetisch gesehen könnte dies eine Konsequenz aus der wachsenden Anzahl der A-Elektronen sein:

Generell existiert zwischen den M- und A-Atomen eine kovalente Bindung. Diese führt dazu, dass die Ladungsverteilung der A-Atome in der metallischen  $x$ - $y$ -Ebene nun entlang der  $z$ -Achse gestreckt wird [128]. Die Streckung verursacht eine prolate Verformung der Ladungsverteilung, aus der das negative Vorzeichen für  $V_{zz}$  resultiert. DFT-Analysen von  $\text{Zr}_2\text{InC}$  haben gezeigt [128], dass der Unterschied zwischen dem natürlichen In-EFG und dem Cd-EFG (Dotierung mit Cadmium) dadurch zustande kommt, dass die  $5p$ -Orbitale verschieden besetzt sind. Die Asymmetrie zwischen den  $p_x+p_y$ -Zuständen und der  $p_z$ -

Schale, die primär den EFG verursacht, ist bei Indium stärker als bei Cadmium [128]. Dies ist auf die höhere Anzahl an Valenzelektronen zurückzuführen. Die Zr–In-Bindung ist daher stärker als die Zr–Cd-Bindung. Man könnte nun vermuten, dass bei einer steigenden Anzahl der A-Elektronen die Ladungsverteilung stärker entlang der  $z$ -Achse gestreckt wird, da die Bindungsstärke zwischen A- und M-Element zunimmt. Daraufhin würde der prolate Grad der Ladungsverteilung des A-Elements steigen, der EFG folglich zunehmen.

Diese Hypothese gilt es anhand der Ergebnisse der DFT-Rechnungen für die übrigen 211-MAX-Phasen zu überprüfen. Abbildung 9.7 zeigt die EFG-Stärke am A-Platz bei gleichbleibenden M–C-Konstituenten, aber für verschiedene A-Elemente, angefangen bei dem leichtesten Element Aluminium bis hin zu dem schwersten Element Blei. Während die  $V_{zz}$ -Werte für Aluminium sehr klein sind (siehe Abbildung 9.6) und sich kaum unterscheiden, steigt der Betrag des A-EFGs mit zunehmender Ordnungszahl des A-Elements an. Für die bleihaltigen Verbindungen erreichen die  $V_{zz}$ -Werte am A-Platz ihren höchsten Wert innerhalb der gesamten MAX-Familie. In  $M_2PbC$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) liegt der EFG im Intervall von  $V_{zz}^{Pb} = [-65; -59] \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  und ist etwa 15 mal stärker als in den Al-haltigen Verbindungen (man beachte die Unterbrechung der  $y$ -Achse in Abbildung 9.7). Dieses Verhalten kann als ein klares Indiz aufgefasst werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Stärke des A-EFGs und der Anzahl der Elektronen der A-Elemente besteht.

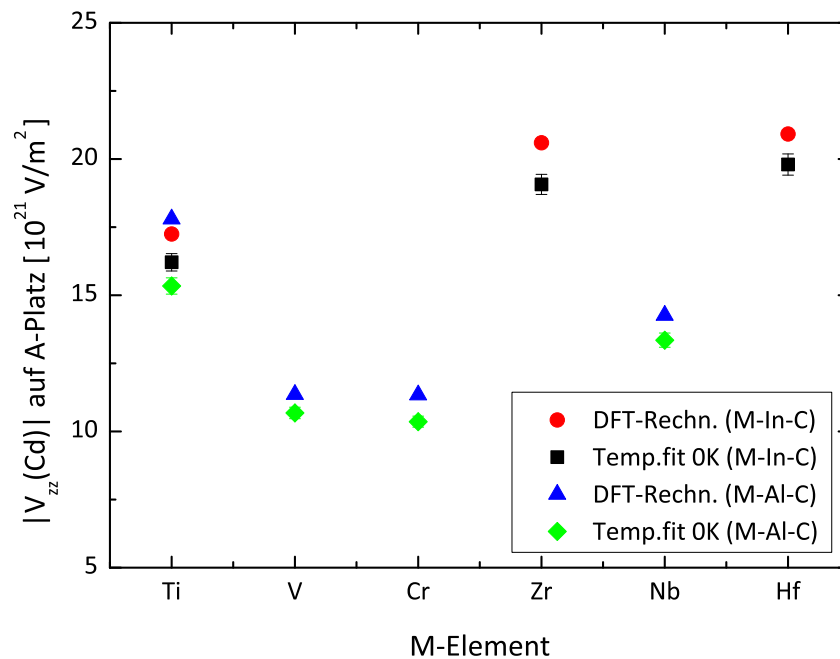


**Abbildung 9.7:** Variation der A-Elemente und Auftragung der natürlichen A-Platz-EFGs bei festen M–C-Konstituenten. Der Verlauf der  $x$ -Achse geht mit einer Zunahme der Ordnungszahl der A-Elemente einher (nicht skaliert). Für gleiche M–C-Komponenten zeigt sich bei Erhöhung der Ordnungszahl der A-Elemente eine Steigerung des A-EFGs.

Die Schlussfolgerung aus Abbildung 9.6, dass der A-EFG für verschiedene M-Elemente, aber bei gleichbleibendem A-Element näherungsweise konstant bleibt, lässt sich mit dem Ergebnis aus Abbildung 9.7 kombinieren: Ausgehend von den natürlichen A-Platz-EFGs

wird nun der Fall betrachtet, in denen die MAX-Verbindungen mit Cadmium dotiert sind. Für den *natürlichen* Cd-EFG in  $\text{Ti}_2\text{CdC}$  prognostiziert die Abbildung 9.7 eine Stärke von etwa  $-17 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Wird nun die  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde in unterschiedliche MAX-Phasen mit gleichem A-Element auf dem A-Platz eingebaut, so würde man auch hier aus obigen Gründen einen einheitlichen Cd-EFG erwarten. Unklar ist, ob der Cd-EFG in Al-haltigen Phasen kleiner ist als beispielsweise in bleihaltigen Verbindungen, was die Abbildung 9.7 suggerieren würde. In der hexagonalen  $x$ - $y$ -Ebene ist Cadmium jedoch gleichmäßig von A-Atomen umgeben, sodass sich dadurch der Einfluss des A-Elements auf die Cd-Sonde minimieren könnte. Demnach könnte man – naiv gesehen – von einem nahezu stabilen Cd-EFG ausgehen, dessen Stärke in einem ähnlichen Rahmen wie die *natürlichen* In-EFGs schwankt, also im Bereich von  $\pm(3 - 5) \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  für leichtere (–) und schwerere A-Elemente (+) als Cadmium.

Konkret lässt sich diese Hypothese anhand der Ergebnisse aus den PAC-Messungen und den DFT-Rechnungen testen. Für die In-haltigen Verbindungen erfüllen die Cd-EFGs die obige Erwartung: Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen EFGs für Cadmium auf dem Indium-Platz zeigen im Rahmen der Rechengenauigkeit einen annähernd gleichen Wert, wie aus Abbildung 9.8 zu entnehmen ist. Die Schwankungsbreite fällt mit  $\pm 2 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  vergleichsweise gering aus. Mit durchschnittlich  $V_{zz} \approx -19.5 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  ist der Feldgradient um ca. 15 % höher als in der *reinen* Cd-haltigen MAX-Phase  $\text{Ti}_2\text{CdC}$  aus Abbildung 9.7, was ebenfalls der obigen Überlegung entspricht.



**Abbildung 9.8:** Betrag der EFGs für Cd auf dem A-Platz in den In- und Al-haltigen 211-Verbindungen M-In-C und M-Al-C. Gezeigt sind die experimentellen Ergebnisse für  $T = 0 \text{ K}$  aus den Temperaturmessungen sowie die entsprechenden  $V_{zz}$ -Werte aus den DFT-Rechnungen in Abhängigkeit von der steigenden Ordnungszahl der M-Elemente ( $x$ -Achse nicht skaliert).



In allen Fällen überschätzen die Rechnungen die Messwerte, wobei die Differenz zwischen Experiment und Theorie nahezu konstant ist. Die sehr gute Übereinstimmung beider Methoden zeigt also, dass die DFT-Rechnungen die gemessenen EFGs reproduzieren (siehe dazu auch Tabelle 9.2).

Im Vergleich zu den Indium-Verbindungen sind in den Al-haltigen MAX-Phasen die Unterschiede der EFG-Stärken in Abhängigkeit vom M-Element deutlicher ausgeprägt. Aus Abbildung 9.8 geht hervor, dass in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ein wesentlich stärkerer Cd-EFG als in  $\text{V}_2\text{AlC}$  und  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  vorliegt. Dieser Trend wird gleichzeitig auch von den WIEN2k-Simulationen vorhergesagt. Eine mögliche Erklärung wäre die unterschiedliche Anzahl der Valenzelektronen, die bei Titan vier, bei Vanadium fünf und bei Chrom bereits sechs beträgt. Dagegen sind es bei den M-In-C Phasen in Abbildung 9.8 immer vier M-Valenzelektronen. Alternativ käme auch die Abnahme der Kovalenzradien von Titan über Vanadium zu Chrom als Ursache für einen schwächeren EFG-Wert in Frage. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch der Ursprung für die verschiedenen starken EFGs nicht analysiert. Einen Einblick in diese Thematik bieten die Erklärungen des DFT-Abschnitts in Referenz [128], in der mittels der Interpretation der Zustandsdichten die Stärke der EFGs erklärt wird.

Während der Hauptteil der vorgestellten PAC-Experimente auf der Untersuchung der In- und Al-haltigen MAX-Phasen basiert, existieren mangels Verfügbarkeit keine Messserien für die Ga- und Sn-haltigen Verbindungen. Für die zukünftige Forschung an diesem Materialsystem mit Hilfe der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde ist es daher von Interesse zu erfahren, welche EFGs für die übrigen Phasen zu erwarten wären. Im folgenden Abschnitt werden zusätzliche DFT-Rechnungen für  $^{111}\text{Cd}$  in Systemen präsentiert, die bisher nicht untersucht worden sind. Ziel ist es die gewonnenen Ergebnisse für die weitere EFG-Analyse zu nutzen.

Die Tabelle 9.5 beinhaltet für verschiedene Elementkombinationen der 211-MAX-Phasen die DFT-Vorhersagen für die EFGs, die an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem A-Platz wirken (mit  $A = \text{P, S, Ga, Ge, As, Sn, Pb}$ ). Wie erwartet, befinden sich die prognostizierten elektrischen Feldgradienten in einem schmalen Bereich, der sich von  $-15$  bis  $-22 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  erstreckt (mit Ausnahme der  $V_{zz}^{\text{Cd-A}}$ -Werte von  $\text{Ti}_2\text{SC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{SC}$  und  $\text{V}_2\text{PC}$ ). Im Folgenden wird nun betrachtet, ob innerhalb gleicher M- und A-Elementgruppen sowie -perioden eine Korrelation mit der Stärke des Cd-EFGs besteht.

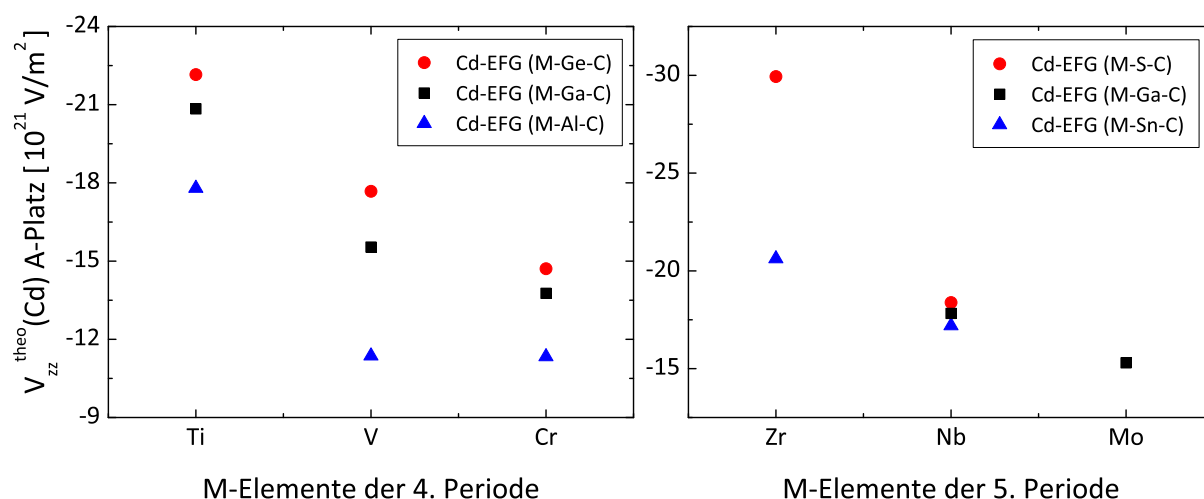
Rückblickend fällt bei der Darstellung der natürlichen A-EFGs für die Al-, Ga- und Ge-haltigen MAX-Phasen in Abbildung 9.6 bei näherer Betrachtung auf, dass für Ti-A-C (mit  $A = \text{Ga, Ge}$ ) die  $V_{zz}$ -Komponente den höchsten Wert innerhalb jeder kompletten Serie annimmt. Als erster Schritt wird daher untersucht, wie sich der Cd-EFG auf dem A-Platz in Abhängigkeit von der Gruppenzugehörigkeit der M-Elemente verhält, wenn diese der selben Periode angehören. Es wird also der Frage nachgegangen, welchen Effekt die steigende Anzahl der Valenzelektronen der M-Elemente auf den Cd-EFG hat. Da die Rechnungen mit einer hohen Genauigkeit die experimentellen Daten und ihre Tendenzen wiedergeben (vergleiche dazu Tabelle 9.2 und Auftragung 9.8), werden für diese Untersuchung nur die theoretischen Ergebnisse gegenüber gestellt. Ein Blick auf das Periodensystem (siehe Abbildung 2.2) zeigt, dass Titan, Vanadium und Chrom der vierten Periode angehören (sogenannte 3d-Übergangsmetalle) und die fünfte Periode Zirkonium,

Niob und Molybdän beinhaltet ( $4d$ -Elemente). Für Hafnium und Tantal aus der sechsten Schale existieren keine Verbindungen mit identischen A-Elementen (siehe Tabelle 2.1).

**Tabelle 9.5:** Mit WIEN2k berechnete EFGs [in  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>] für <sup>111</sup>Cd auf dem A-Platz in diversen 211-MAX-Carbiden. Die mit einem Sternchen markierten Werte entsprechen den  $V_{zz}$ -Werten für die jeweiligen MAX-Nitride.

A-Atom → M-Atom ↓	P	S	Ga	Ge	As	Sn	Pb
Ti		-26.19	-20.84 -20.85*	-22.16		-18.61	-18.50
V	-10.90		-15.54 -15.99*	-17.68	-16.40		
Cr			-13.77 -15.39*	-14.71			
Zr		-29.94				-20.62	-20.37
Nb	-15.54	-18.38	-17.83		-18.16	-17.19	
Mo			-15.30				
Hf						-21.73 -19.44*	-21.48
Ta			-19.08				

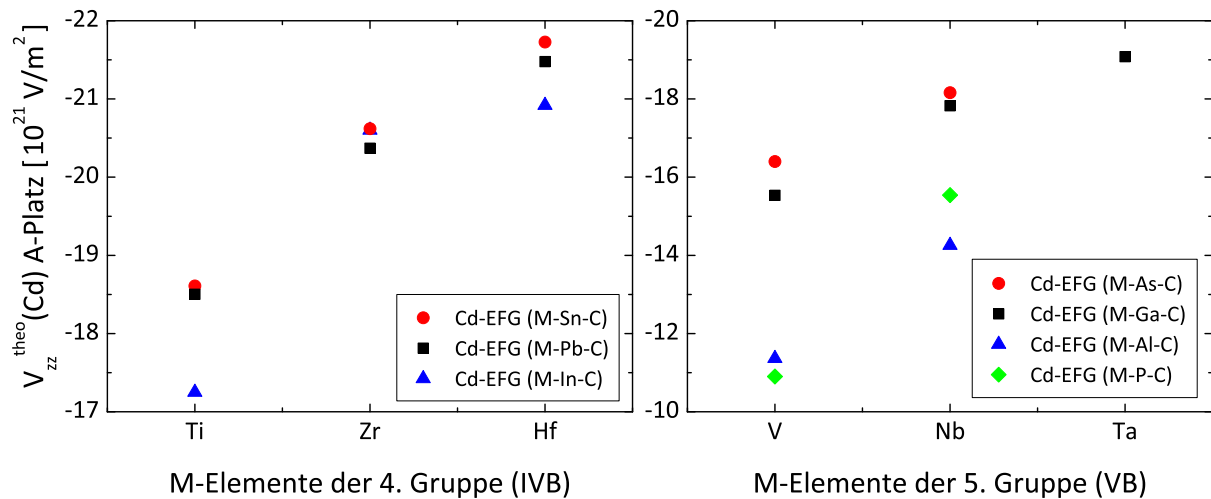
Abbildung 9.9 verdeutlicht, dass innerhalb der gleichen Periode der Cd-EFG mit steigender Wertigkeit des M-Elements abnimmt. Dies ist sowohl für die vierte als auch für die fünfte Periode zu beobachten und wird durch die experimentellen Daten bestätigt. Da die Hälfte aller MAX-Phasen auf den Elementen der vierten Periode basiert, ist ein



**Abbildung 9.9:** Berechnete EFGs für Cd auf dem A-Platz in 211-MAX-Phasen mit M-Elementen aus der vierten (links) und fünften Periode (rechts). Innerhalb der gleichen Schale sinkt der EFG mit zunehmender Anzahl der Valenzelektronen des M-Elements.

detaillierter Vergleich von drei oder mehreren Verbindungen mit gleichem A-Element für die  $4d$ -Übergangsmetalle nicht möglich. Es existieren hierfür nur jeweils zwei Zr-, Nb- und Mo-Ternärkarbide. Anhand von je zwei Datenpunkten kann kein konkreter Beweis für die Abnahme des EFGs mit steigender Anzahl der M-Valenzelektronen und/oder sinkender Ionenradien erbracht werden. Allerdings ist in Abbildung 9.9 die fallende Tendenz der EFG-Stärke ausnahmslos zu sehen, was die Schlussfolgerung einer EFG-Reduktion abhängig von der steigenden Elektronenzahl bestätigen würde (siehe Abbildung 9.11).

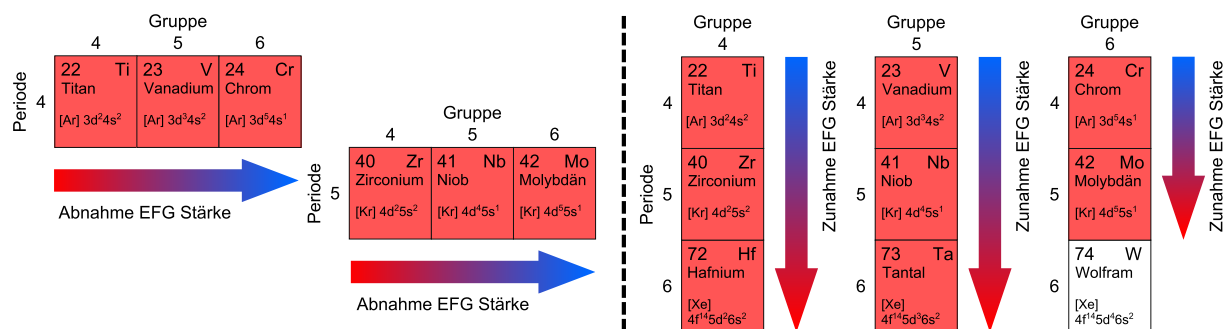
Die PAC-Messungen an den In-haltigen MAX-Phasen  $M_2InC$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) haben bereits im Vorfeld darauf hingedeutet, dass die Stärke des Cd-EFGs mit der Position des M-Elements innerhalb einer festen Gruppe im Periodensystem verbunden zu sein scheint. Für  $Ti_2InC$  wird die kleinste Kopplungskonstante der drei Phasen gemessen. Für das nächst höhere Gruppenelement Zr steigt diese an und erreicht für Hafnium den Höchstwert (siehe Tabellen 5.2 und 9.2). Abbildung 9.10 links zeigt für die M-Elemente aus der vierten Gruppe zusätzlich anhand der beiden Serien  $M_2SnC$  und  $M_2PbC$ , dass der Cd-EFG genau dann an Stärke gewinnt, wenn die M-Elemente die nächst höheren  $d$ -Orbitale aufweisen (i. e.  $V_{zz}(5d) > V_{zz}(4d) > V_{zz}(3d)$ ). Der Betrag des EFGs bei festem A-Element steigt ebenso innerhalb der fünften Gruppe, wie in Abbildung 9.10 rechts zu sehen ist. In der sechsten Gruppe gibt es nur ein Vergleichspaar, nämlich  $Cr_2GaC$  und  $Mo_2GaC$ . Dort lässt sich der gleiche Trend beobachten (vergleiche  $V_{zz}$ -Werte in Tabelle 9.5). Zusammenfassend ist die Entwicklung der Cd-EFG-Stärke in Abhängigkeit von Perioden- und Gruppenzugehörigkeit der M-Atome in Abbildung 9.11 schematisch dargestellt.



**Abbildung 9.10:** Berechnete EFGs für Cd auf dem A-Platz in 211-MAX-Phasen mit M-Elementen aus der vierten (links) und fünften Gruppe (rechts). Innerhalb der gleichen Gruppe (alte CAS-Notation in Klammern) steigt der EFG mit zunehmender Periode.

Als alternatives Bild kann man die EFG-Änderung in Verbindung mit den Kovalenzradien der M-Elemente bringen. Die Radien sagen aus, wie weit die für die chemische Bindung verantwortlichen Orbitale bei einer reinen M-M-Elementbindung vom M-Atomkern entfernt sind. Innerhalb der gleichen Periode nehmen die Radien aufgrund der steigenden

Kernladungszahl und der daraus resultierenden Coulombanziehung ab – die EFG-Stärke sinkt. Innerhalb der gleichen Gruppe werden die Kovalenzradien größer, da die Valenzelektronen nun neue, weiter vom Kern entfernte Orbitale besetzen. Diese Orbitale weisen nun, naiv betrachtet, einen geringeren Abstand zu den benachbarten Cd-Valenzelektronen auf. Dies hat zur Folge, dass die M–Cd-Bindung innerhalb der gleichen Gruppe stärker wird und folglich der Cd-EFG steigt.

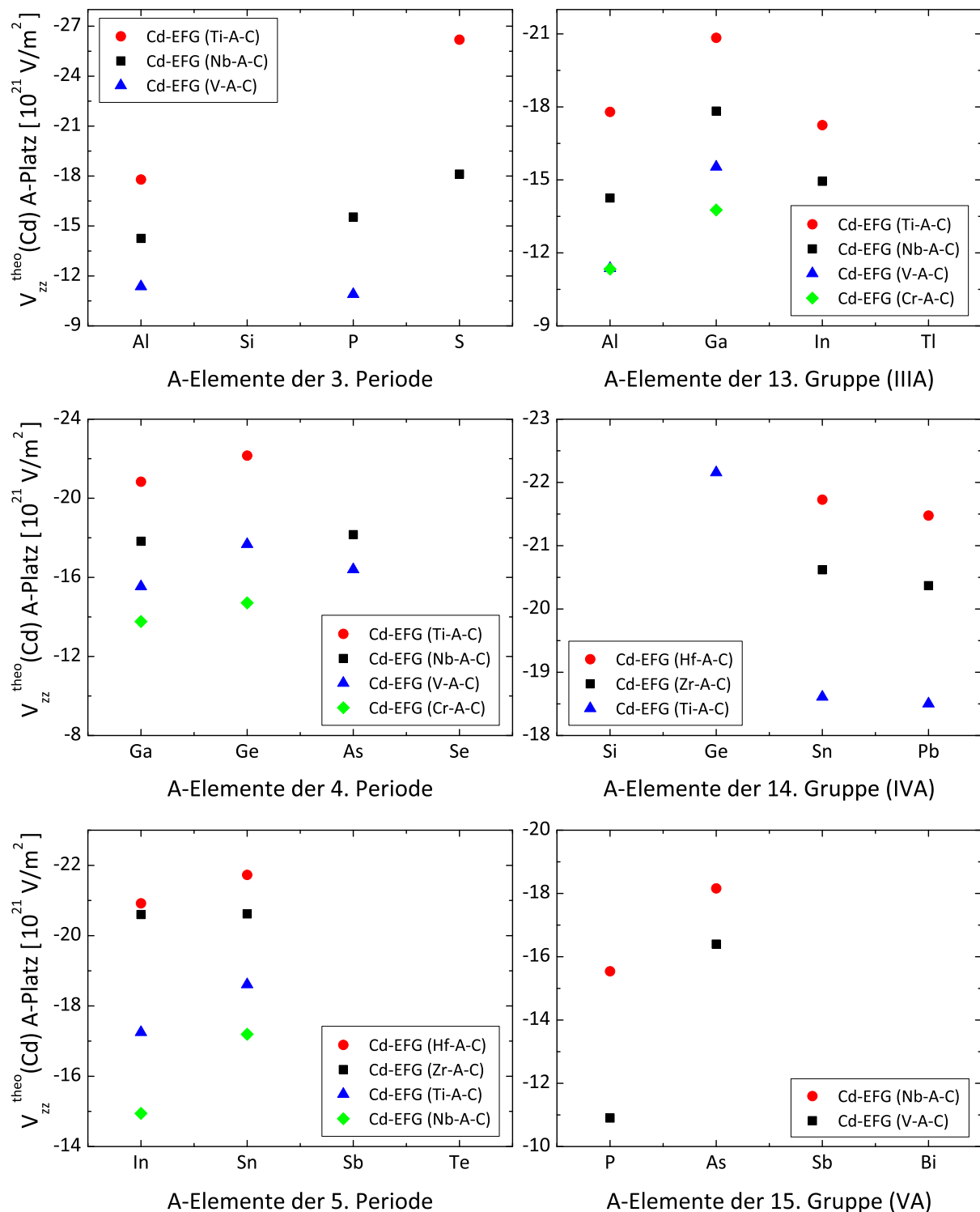


**Abbildung 9.11:** Schematischer Trend der Cd-EFGs auf den A-Plätzen in 211-MAX-Phasen für verschiedene M-Elemente. Es zeigt sich, dass der EFG bei gleichbleibendem A-Element von der Anordnung des M-Übergangsmetalls im Periodensystem beeinflusst wird. Die Stärke des Cd-EFGs sinkt mit wachsender Anzahl der M-Valenzelektronen innerhalb der gleichen Periode (links) und steigt bei M-Elementen aus der gleichen Gruppe mit zunehmender Ordnungszahl (rechts).

Anhand der Simulationen kann ebenfalls der Effekt verschiedener A-Elemente auf den Feldgradienten untersucht werden. Im Folgenden wird für konstante M-Elemente bei variierenden A-Elementen die Entwicklung der Cd-EFGs überprüft. Diese Vergleiche zeigt Abbildung 9.12. Analog zu der voran gegangenen Analyse sind die EFGs sowohl innerhalb der gleichen Periode als auch innerhalb der gleichen Gruppe aufgetragen.

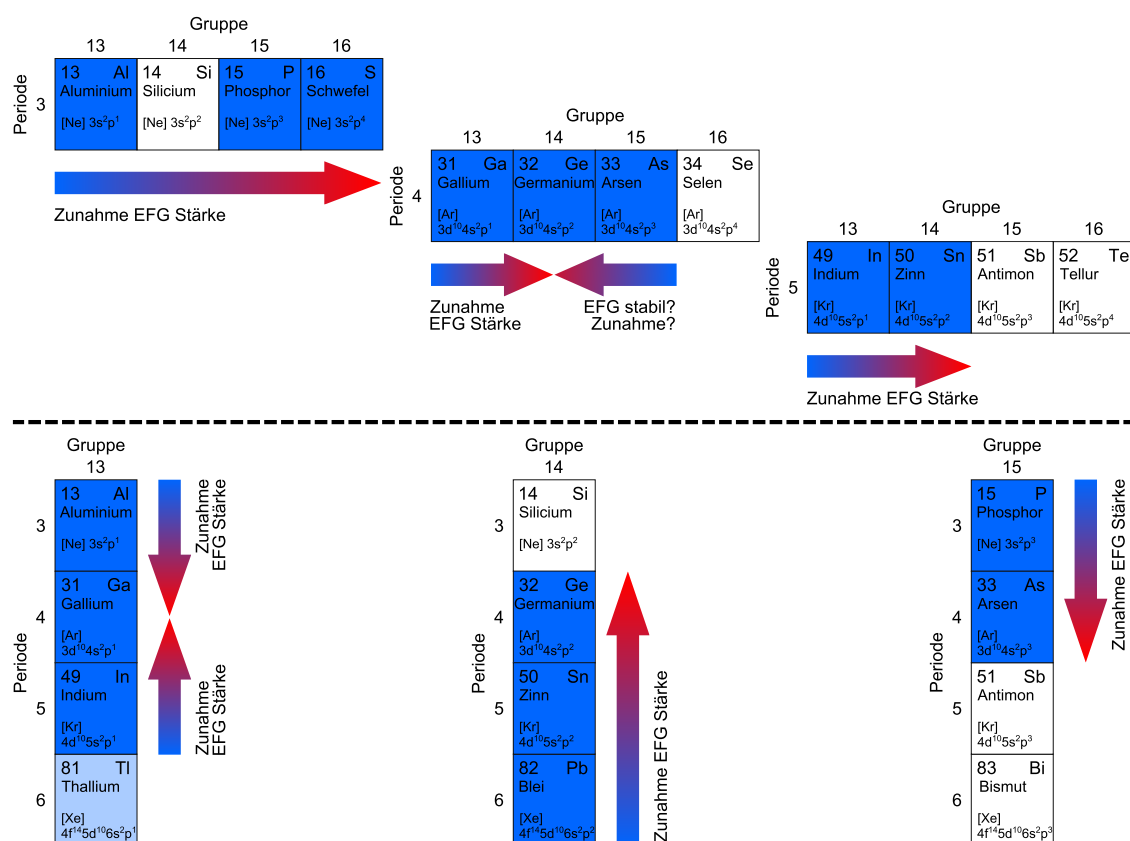
Auffallend ist, dass die Stärke des EFGs in der 13. Gruppe zuerst ansteigt, dann aber zum nächst höheren Element wieder absinkt. Ähnliches kann auch in der 4. Periode beobachtet werden, wobei hier wegen der unzureichenden Datenlage nicht klar ist, ob der EFG generell von Germanium zu Arsen schwächer wird oder unverändert bleibt (siehe Abbildung 9.12).

Das Schema in Abbildung 9.13 fasst die Tendenzen der Cd-EFG-Stärken in Abhängigkeit von der Perioden- und Gruppenzugehörigkeit der A-Elemente zusammen. Die Situation für die Variation der A-Elemente ist hier unübersichtlicher als bei der Variation der M-Elemente in den Abbildungen 9.10 und 9.11. Es zeigt sich, dass der EFG ebenfalls von der Position des A-Metalls im Periodensystem beeinflusst wird. Die Stärke des Cd-EFGs steigt mit wachsender Anzahl der Valenzelektronen innerhalb der gleichen Periode, wobei für die vierte Periode zwischen Germanium und Arsen keine Veränderung des EFGs beobachtet wird. Innerhalb der selben Gruppe steigt bei A-Elementen zuerst der EFG mit zunehmender Ordnungszahl und nimmt für die vierte Periode sein Maximum an. Darüber hinaus wird der Cd-EFG von der vierten bis sechsten Periode wieder schwächer (siehe Abbildung 9.12).



**Abbildung 9.12:** Berechnete Cd-EFGs auf dem A-Platz in 211-MAX-Phasen mit A-Elementen aus der 3. bis 5. Periode (links) und der 13. bis 15. Gruppe (rechts; mit CAS-Notation). Für die drei Gruppen werden die Elemente aufsteigend von der 3. bis zur 6. Schale entlang der  $x$ -Achse aufgetragen. Analog werden für die drei Perioden die Elemente aufsteigend von der 13. bis 16. Gruppe dargestellt (schließt ebenso die Elemente Si, Se, Sb, Te und Bi ein, die nicht Bestandteile der 211-MAX-Phasen sind).

Generell scheint es, dass die A-Atome aus der vierten Periode eine besondere Position hinsichtlich der Stärke des Cd-EFGs einnehmen. Folglich lässt sich bei den A-Elementen nicht mehr einheitlich die EFG-Änderung mit der Anzahl der Valenzelektronen und der Stufe (Ordnung) des letzten *d*-Orbitals in Verbindung bringen. Womöglich ist der Grund dafür, dass die Wechselwirkung von Cadmium mit den benachbarten A-Atomen in der *x-y*-Ebene nicht in diese Überlegung einfließt. Für eine genaue EFG-Analyse ist eine detaillierte Studie der Zustandsdichten der beteiligten Atome erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde und somit ein Ausgangspunkt der fortführenden Studien sein wird.

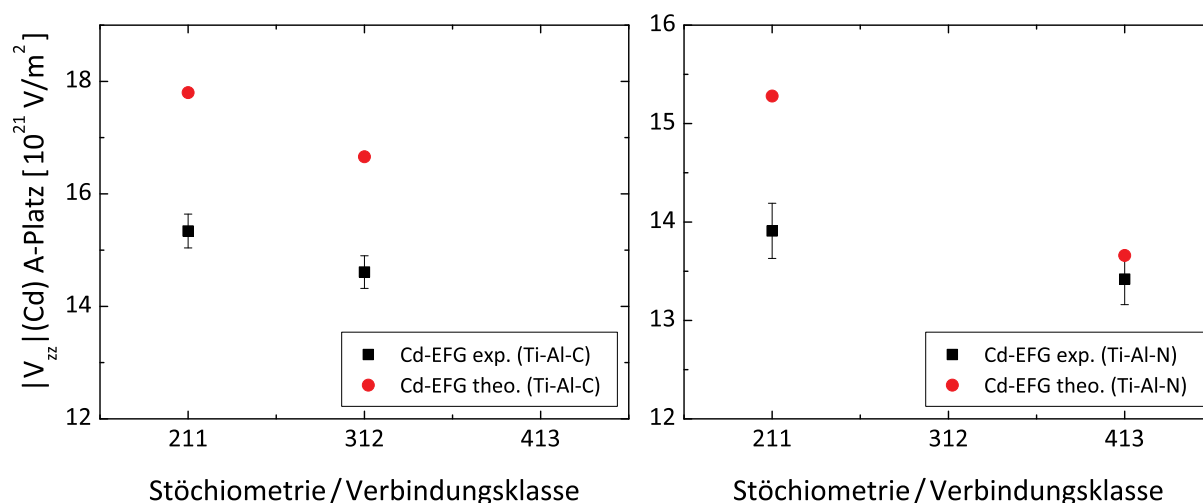


**Abbildung 9.13:** Schematischer Trend der Cd-EFGs auf den A-Plätzen in 211-MAX-Phasen. Die Stärke des Cd-EFGs steigt mehrheitlich mit wachsender Anzahl der Valenzelektronen innerhalb der gleichen Periode (oben). Innerhalb der selben Gruppe steigt bei A-Elementen zuerst der EFG mit zunehmender Ordnungszahl (unten) und nimmt für die vierte Periode sein Maximum an. Darüber hinaus wird der Cd-EFG wieder schwächer. Elemente, die nicht zur Bildung der 211-MAX-Phasen beitragen, sind weiß gekennzeichnet. Für die Tl-haltige Phasen konnten keine DFT-Rechnungen durchgeführt werden, sodass als Farbe hellblau gewählt wird.

### 9.4.3 Auswirkung der Stapelfolge auf die Stärke des EFGs

Die Ergebnisse in Kapitel 6 haben gezeigt, dass die PAC-Methode mit Cadmium als Sonde auf dem A-Platz sensitiv auf eine Änderung der Stapelfolge ist. So kann eine Abnahme der Stärke des Cd-EFGs beobachtet werden, wenn sich die Stöchiometrie von dem 2 : 1 : 1-Verhältnis zugunsten der M- und X-Anteile auf 3 : 1 : 2 beziehungsweise 4 : 1 : 3 erhöht – also die Binärcarbid/-nitrid-Lage zwischen zwei angrenzenden A-Schichten anwächst. Aus den PAC-Experimenten an den Ti–Al–C und Ti–Al–N Verbindungen lässt sich ergänzend zu dieser Aussage jedoch nicht ablesen, ob der EFG generell mit steigender TiC/TiN-Schichtdicke abnimmt oder ob die EFG-Stärke von der 312- zur 413-Klasse unverändert bleibt. Dafür fehlt bei beiden Messreihen jeweils die passende MAX-Phase (i. e.  $\text{Ti}_4\text{AlC}_3$  und  $\text{Ti}_3\text{AlN}_2$ ), die bisher nicht synthetisiert werden konnte. Zur vollständigen Klärung wäre also eine durchgängige 211 – 312 – 413-Kette wünschenswert (siehe Tabelle 6.3).

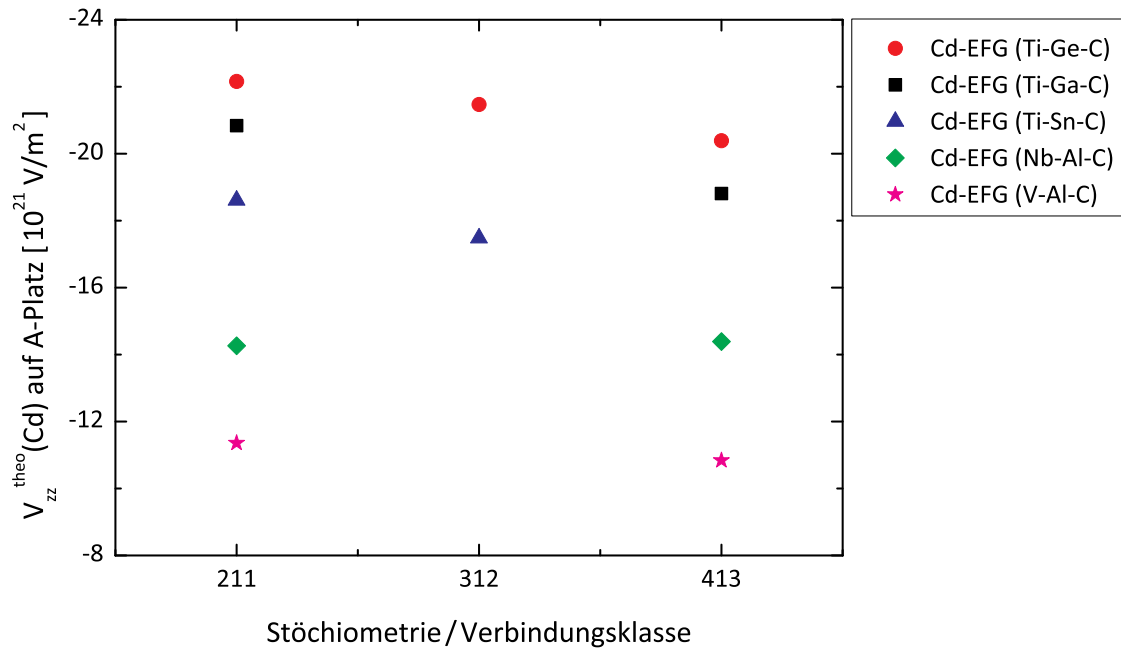
Analog zu den voran gegangenen Vergleichen, die experimentellen Daten der 211-MAX-Phasen den entsprechenden DFT-Rechnungen gegenüber zu stellen, zeigt Abbildung 9.14 die Ergebnisse aus den Messungen und den Simulationen in Abhängigkeit von der Stapelfolge. Auch in diesem Fall stimmen die Resultate aus beiden Methoden sehr gut überein und dokumentieren gemeinsam den abfallenden Trend der EFG-Stärke mit zunehmender Dicke der Binärcarbid/-nitrid-Schicht. Für die Verbindung  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  wurde der EFG nur bei Raumtemperatur gemessen, sodass eine noch bessere Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert bei tiefen Temperaturen erwartet wird.



**Abbildung 9.14:** Vergleich der experimentellen und theoretischen Cd-EFGs in MAX-Phasen mit gleichen Konstituenten, aber unterschiedlicher Stapelfolge. Links 211- und 312-MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , rechts 211- und 413-MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  und  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ . Für die Phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  liegt nur der  $|V_{zz}|$ -Wert bei Raumtemperatur vor.

Um die Hypothese zu untermauern, dass sich die Stärke des Cd-EFGs mit ansteigender  $M_{n+1}X_n$ -Lage (mit  $n > 1$ ) in der MAX-Struktur reduziert, werden komplementär zu den beiden obigen Messserien WIEN2k-Rechnungen für die übrigen 312- und 413-Phasen durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 9.15 dargestellt und in Tabelle 9.6 aufgelistet.

Wie zu erkennen ist, folgen die prognostizierten Cd-EFGs dem beobachteten Trend und sinken bei gleicher Konstituentenwahl mit zunehmender Stöchiometrie. Für die beiden Reihen Ti-Ge-C und Ti-Sn-C ist der EFG-Unterschied zwischen der 211- und der 312-Phase besonders gut zu sehen. Hingegen ist die Abnahme des Cd-EFGs von  $V_2AlC$  zu  $V_4AlC_3$  kaum erkennbar; für Nb-Al-C sind im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungen beide  $V_{zz}$ -Werte als konstant anzusehen.



**Abbildung 9.15:** Berechnete Cd-EFG-Stärken auf dem A-Platz in weiteren MAX-Phasen mit gleichen Konstituenten, jedoch unterschiedlichen Stöchiometrien. Mehrheitlich sinkt vom Betrag her die Stärke des EFGs bei steigender  $M_{n+1}C_n$ -Oktaeder-Schichtdicke.

**Tabelle 9.6:** Auflistung der berechneten  $V_{zz}^{Cd}$ -Werte für den A-Platz abhängig von der Stapelfolge. Bis auf die Ausnahme der beiden Nb-Al-C-Verbindungen nimmt die EFG-Stärke vom Betrag ab, je dicker die  $M_{n+1}C_n$ -Zwischenlage wird.

Stapelfolge → Komposition ↓	211-Phase	312-Phase	413-Phase
	$V_{zz}^{Cd}$ auf A-Platz [10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> ]		
Ti – Al – C	–17.80	–16.66	—
Ti – Al – N	–15.28	—	–13.66
Nb – Al – C	–14.26	—	–14.39
V – Al – C	–11.36	—	–10.84
Ti – Ge – C	–22.16	–21.35	–20.39
Ti – Ga – C	–20.84	—	–18.81
Ti – Sn – C	–18.61	–17.48	—



Interessant ist in diesem Zusammenhang, wie sich der EFG für eine komplette Serie verhält. Die einzige, die alle drei Klassen abdeckt und für die gleichzeitig DFT-Rechnungen durchgeführt werden konnten, ist die Reihe Ti–Ge–C, die eine kontinuierliche Abnahme des Cd-EFGs mit steigender Stöchiometrie zeigt. Tabelle 6.3 listet zwar noch die drei Ta–Al–C-Phasen auf, für die die Rechnungen aus technischen Gründen jedoch nicht zum Erfolg geführt haben und die V–Al–C-Serie, wobei für  $V_3AlC_2$  nur die Länge der  $c$ -Achse publiziert ist [202], die übrigen Werte ( $a$ -Achse,  $z$ -Parameter für Vanadium und Kohlenstoff) allerdings unbekannt sind.

Zusammenfassend lassen die Rechnungen in Kombination mit den beiden Messserien den Schluss zu, dass die Stärke des Cd-EFGs auf dem A-Platz mit der Änderung der Stapelfolge korreliert ist. Es zeigt sich, dass eine sukzessive Verstärkung der M–X-Schicht innerhalb von zwei A-Lagen von anfänglicher  $M_2X$ - über  $M_3X_2$ - zur  $M_4X_3$ -Struktur dazu führt, dass der Betrag des EFGs abnimmt.

Prinzipiell ist es anhand dieser Erkenntnis möglich mit der PAC-Methode die lokale Umgebung der Sonde hinsichtlich der *Dicke* der angrenzenden M–X-Lagen zu analysieren, sofern die EFGs in den Verbindungen mit wohldefinierter Stapelfolge bekannt sind. So müsste man beispielsweise in Ti–Al–X-Systemen ( $X = C, N$ ) mit abweichender Stöchiometrie auf mikroskopischer Ebene erkennen können, ob die Sonden in der 211- oder 312-Struktur eingebaut sind, da dieser Unterschied zu zwei unterscheidbaren EFGs führt.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob in der Verbindung  $Zr_2InC$ , in der zwei verschiedene, eng benachbarte Feldgradienten gemessen wurden, genau dieser Effekt beobachtet wird. Die PAC-Spektren zeigen eindeutig die Präsenz zweier axialsymmetrischer EFGs. Die Symmetrie der EFGs lässt darauf schließen, dass sich die Cd-Sonden auf dem In-Platz befinden, die lokale Umgebung jedoch nicht überall identisch ist. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass der zweite EFG durch die Hafnium-Verunreinigung des Zirconiums verursacht wird. Sowohl  $Zr_2InC$  als auch  $Hf_2InC$  besitzen bedingt durch die Herstellung der Metallpulver etwa den gleichen Grad an fremdem Hafnium beziehungsweise Zirconium (i. e. 2 – 3.5 %, laut Herstellerangaben von Alfa Aesar), wobei die Phase  $Hf_2InC$  trotz der geringen Zirconium-Beimischung nur *einen* axialsymmetrischen Cd-EFG in vergleichbarer Stärke zeigt. Eine neue Interpretationsmöglichkeit wäre, dass der zweite EFG aus einer Abweichung von der perfekten 211-Struktur zur 312-Schichtfolge entsteht. Dafür würde sprechen, dass zum einen die Stärke des zweiten EFGs mit  $\nu_Q^{(2)} = 333.1(7)$  MHz geringer ausfällt als die des ersten EFGs mit  $\nu_Q^{(1)} = 343.9(3)$  MHz. Prozentual gesehen ist die Differenz der beiden  $\nu_Q$ -Werte mit  $\Delta\nu_Q = 3.1(5)$  % ähnlich zu der Differenz im Ti–Al–C-System ( $\Delta\nu_Q = 5.2(2)$  %) und zu der Ti–Al–N-Reihe ( $\Delta\nu_Q = 4.3(3)$  %). Zum anderen ist der Anteil #2 mehr als den Faktor drei kleiner als der Anteil des dominanten EFGs, sodass davon auszugehen ist, dass die potentielle 312-Umgebung entsprechend unterrepräsentiert ist. Bisherige XRD-Untersuchungen im Zuge der Materialsynthese haben jedoch keinen Anhaltspunkt ergeben, dass Zr–In–C auch in der 312-Struktur kristallisiert [20, 126, 127]. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da eine gelegentliche *Verdoppelung* von einzelnen Zr–C-Oktaederebenen in der MAX-Phase nicht unbedingt mittels Röntgenbeugung erkannt werden kann.

Im Hinblick auf die Charakterisierung von Dünnschichten, bei denen es produktionsbedingt zu Änderungen der Lagenfolge kommen kann, könnte die Anwendung der PAC-Technik gegenüber der XRD-Analytik einen deutlichen Vorteil bringen, da eine lokal begrenzte Änderung der Stapelfolge nicht zwangsläufig im XRD-Spektrum zu messbaren Reflexen der 312-Phase führen muss.

In zwei weiteren MAX-Phasen ( $V_2AlC$  und  $Ti_4AlN_3$ ) sind eng benachbarte Dubletts beziehungsweise Tripletts beobachtet worden, die allerdings stärker sind als der vorherrschende EFG #1. Für die Erklärung kann hier nicht die gleiche Hypothese verwendet werden:

In  $V_2AlC$  (siehe Abbildung 5.12) entsteht oberhalb der Temperatur von 1100 K ein zweiter EFG #2, dessen Kopplungskonstante höher ist als der anfangs beobachtete  $\nu_Q$ -Wert. Die Annahme einer  $211 \Rightarrow 312$ -Transformation ist im Hinblick auf die zuvor diskutierten Ergebnisse nicht überzeugend. Vielmehr würde man für diesen Fall eine Abnahme des  $\nu_Q$ -Wertes erwarten. Allerdings könnte eine Steigerung der Kopplungskonstanten eventuell dann eintreten, wenn sich die fortlaufende  $\dots-Al-V-C-V-Cd-V-C-V-Al\dots$  Stapelfolge entlang der  $c$ -Achse, mit Cd als Substituent für Al, dahingehend ändert, dass eine benachbarte Al-Ebene die Struktur verlässt. In diesem Fall grenzen zwei  $V_2C$ -Oktaederlagen aneinander,  $\dots-Cd-V-C-V-V-C-V-Al\dots$ , wobei es nicht zwangsläufig zu einer Verbindung beider Lagen kommen muss (vergleiche Delamination von MAX-Phasen zu MXenen [53, 54]). Falls sich das Schichtpaket durch den Al-Verlust trennt, so würde die Wechselwirkung der direkten V-Nachbaratome mit der Cd-Sonde stärker werden, da auf der *anderen* Seite der Oktaederlage keine (oder nur äußerst schwache) Bindungen existieren. Diese Hypothese lässt sich jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht verifizieren.

Der zweite Fall, in dem ebenfalls mehrere Anteile mit unterschiedlichen EFGs beobachtet werden, ist die MAX-Phase  $Ti_4AlN_3$ . Auch dort erscheinen bei höheren Ausheiltemperaturen neue EFGs mit höheren Kopplungskonstanten (siehe Abbildungen 6.6 und 6.7). Hier würde prinzipiell eine Transformation der  $413 \Rightarrow 312 \Rightarrow 211$ -Struktur eine logische Erklärung bieten, da die EFG-Stärken steigen. Aber die Ti-N-Oktaederschicht wird sich nicht von  $Ti_4N_3$  zu  $Ti_3N_2$  oder  $Ti_2N$  umwandeln, da die Ti-N-Bindung die stärkste innerhalb der MAX-Phase ist. Neutronendiffraktometrie-Untersuchungen zeigen, dass aus thermodynamischen Gründen keine Zersetzung in die 211-Zwischenphase möglich ist, also dass  $Ti_4AlN_3 \neq Ti_2AlN + 2TiN$  gilt [203]. Zudem lässt die ursprüngliche Stöchiometrie von  $4Ti : 1Al : 3N$  nicht zu, dass sich trotz einer unwahrscheinlichen Aufspaltung der  $Ti_4N_3$ -Lage Aluminium in den neuen Zwischenbereich des Binärnitrids anordnet, da hierfür die benötigte Menge an Aluminium-Atomen nicht zur Verfügung steht.

Eine Alternative, die beiden anderen EFGs #2 und #3 zu erklären, ist die Bildung von Defekten in der Cd-dotierten Aluminium-Schicht. Beispielsweise konnte in  $Ti_3SiC_2$  bei hohen Temperaturen nachgewiesen werden, dass Silicium aus den Trennschichten der Oktaederlagen heraus diffundiert [204]. Ähnliches trifft auch für  $Ti_4AlN_3$  zu, in der Aluminium bei hohen Temperaturen sublimiert [203]. Low *et al.* haben eine Zersetzung der 413-Phase in Vakuum allerdings erst oberhalb von 1723 K festgestellt und beobachtet, dass sich neben  $Al_{gas}$  hauptsächlich  $TiN_x$  ( $0.5 \leq x \leq 0.75$ ) bildet [203]. Die in dieser Arbeit gewählten Temperaturen liegen deutlich unter diesem Wert, sodass nach den XRD- und

PAC-Spektren zu urteilen keine vollständige Zersetzung eingetreten sein kann. Dennoch wäre ein partieller Verlust von Aluminium möglich. Falls in der unmittelbaren Nachbarschaft der Sonde ein beziehungsweise zwei Aluminium-Atome fehlen, könnte dies wegen des hexagonalen Aufbaus der A-Schicht asymmetrische EFGs hervorrufen, die auch beobachtet werden (siehe Abbildung 6.7). Interessant ist, dass sich bei 1373 K die lokale Sondenumgebung wieder dem Ausgangszustand nach 1173 K annähert (siehe Abbildung 6.6b und 6.6d) und sich der Anteil #3 verkleinert. Die Hypothese wäre, dass  $^{111}\text{In}$  selbst mobil wird und bevorzugt zu Doppelleerstellen in den Aluminium-Schichten wandert. Damit wird eine der beiden angrenzenden Leerstellen durch die Sonde besetzt, sodass nur noch der ungestörte A-Platz (i. e. EFG #1) und ein einfacher Leerstellen-Defektkomplex (i. e. EFG #2) vorliegen.

Weitere komplexe Modelle – wie die Sublimation des A-Elements, das anschließende *de-twinning* der einzelnen  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$ -Lagen und der Verbund zu größeren M–X-Strukturen, wie es bei  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  beobachtet wird [205] – können das Auftreten und das Verschwinden von eng benachbarten EFGs nach einem Hochtemperatur-Ausheizen erklären. Im Augenblick liegen bei den erwähnten Fällen nicht genügend Daten vor, die eine bestimmte Hypothese untermauern könnten.

Es wird jedoch deutlich, in welchen Fragen die lokal sensitive PAC-Methode Einsichten liefern kann, die durch andere Techniken nicht erhalten werden können. Im Hinblick auf die kürzliche Entdeckung neuer 413-MAX-Phasen lassen sich gleich mehrere verschiedene Systeme in diesem Punkt untersuchen und eventuell Gemeinsamkeiten beobachten.



# 10 Zusammenfassung und Ausblick

Die generelle Frage in der PAC, welchen Gitterplatz das Sondenisotop  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  in der Struktur besetzt, ließ sich hier mit Hilfe der MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  und  $\text{Hf}_2\text{InC}$  klären. Wegen der chemischen Gleichheit von Sonde ( $^{111}\text{In}$ ) und A-Element (In) wird die Sonde nach dem Ausheilen der Implantationsschäden diesen speziellen Platz einnehmen. Somit ist es möglich, den EFG des A-Platzes mit dem Radionuklid  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  zu charakterisieren.

Die gemessenen Kopplungskonstanten  $\nu_Q$  sind hierbei außergewöhnlich hoch und liegen zwischen 290 und 360 MHz. Aufgrund der hohen Stärke können andere Sondenumbungen (PAC-Isotop in Binärsystemen oder reinen Metallen) durch ein Vergleich mit den Literaturwerten ausgeschlossen werden.

Dieses Isotop wird auch in anderen, In-freien MAX-Phasen auf dem A-Platz eingebaut. Das wurde an den Al-haltigen Verbindungen mit der Sondentechnik untersucht. Auch hier spielen die chemischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle: Die gleiche Wertigkeit und enge Verwandtschaft von Aluminium und Indium erklärt, dass die Sonden auch hier den A-Platz besetzen. Dies zeigen zum einen die hohen prozentualen Anteile (EFG #1) der PAC-Spektren. Zum anderen befinden sich die gemessenen Kopplungskonstanten im Bereich von 180 bis 280 MHz und sind damit vergleichbar mit den  $\nu_Q$ -Werten der In-haltigen MAX-Phasen.

Wenn die chemischen Gemeinsamkeiten von A-Element und Sonde abnehmen, substituiert  $^{111}\text{In}$  weniger effizient A-Atome in der metallischen Zwischenschicht, wodurch der Anteil #1 sinkt. An den Beispielen der Verbindungen  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  ist dieser Effekt gut zu beobachten. Die restlichen Sonden, die nicht die lokale Umgebung des A-Platzes spüren, zeigen durch eine breite Frequenzverteilung, dass sie keinen definierten Gitterplatz einnehmen.

Zusätzlich wurde untersucht, ob die Stöchiometrie beziehungsweise die Änderung der Stapelfolge einen Einfluss auf den EFG hat. So ließ sich beobachten, dass ein Anwachsen des  $\text{M}_2\text{X}$ -Schichtpakets zwischen zwei A-Lagen auf  $\text{M}_3\text{X}_2$ - und  $\text{M}_4\text{X}_3$ -Oktaederlagen die Stärke des Cd-EFGs beeinflusst: die EFG-Stärke sinkt innerhalb der gleichen M-A-X-Element-Zusammensetzung mit steigendem M-X-Gehalt.

Der M-Platz-EFG wurde mit der Sonde  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$  identifiziert. Durch die Neutronenbestrahlung von  $\text{Hf}_2\text{InC}$  ließ sich im kompletten Probenvolumen das Nuklid  $^{181}\text{Hf}$  generieren. Hier zeigten die PAC-Spektren einen sehr deutlichen EFG von 757(1) MHz, der als Signatur für den M-Platz gedeutet wird.

Die Temperaturmessungen zeigen eine lineare Abnahme der Kopplungskonstanten  $\nu_Q$  ausgehend von RT bis hin zu 1300 K. Im Tieftemperaturbereich zeichnet sich hingegen ein parabolischer Verlauf ab. Das in der Literatur bisher am meisten verwendete  $T^{3/2}$ -Gesetz von Christiansen *et al.* kann den  $\nu_Q$ -Verlauf nicht zufriedenstellend beschreiben. Das Modell von Varshni zeigt dafür eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten. Die Temperaturmessungen ermöglichen nun eine Extrapolation der Kopplungskonstanten hin zu  $T = 0$  K.

Diese experimentellen  $\nu_Q(0)$ -Werte lassen sich nun mit den theoretischen Vorhersagen aus DFT-Rechnungen vergleichen. Solche Rechnungen wurden mit dem Programmpaket WIEN2k durchgeführt. Die Ergebnisse der gemessenen EFGs mit den Rechnungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für die Fälle, in denen die  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde ein Atom des A-Platzes substituiert. Vergleichsrechnungen für  $^{111}\text{Cd}$  auf dem M-Platz liefern einen deutlich kleineren Cd-EFG, der zudem ein anderes Vorzeichen besitzt. Damit kann auch von der theoretischen Seite ausgeschlossen werden, dass diese Sonde auf dem *falschen* M-Gitterplatz sitzt. Analoge Rechnungen wurden für die Sonde  $^{181}\text{Ta}$  auf beiden Plätzen (M und A) in den In-haltigen MAX-Phasen präsentiert. Auch hier zeigt sich, dass der experimentelle EFG sehr gut reproduziert wird, wenn  $^{181}\text{Ta}$  den M-Platz bevölkert.

Unter Zuhilfenahme der DFT-Rechnungen ließen sich die Stärken der Cd-EFGs in diversen MAX-Phasen bestimmen. Es wird beobachtet, dass bei gleichen A-Elementen und variierenden M-Konstituenten der Cd-EFG innerhalb der gleichen Gruppe mit zunehmender Periode ansteigt. Innerhalb der gleichen Periode sinkt die EFG-Stärke mit steigender Wertigkeit/Gruppe. Das kann verstanden werden, wenn man annimmt, dass der Abstand der M-Valenzelektronen zum M-Atomkern entscheidend für Stärke der Bindung mit der Cd-Sonde ist. Dies ist eine unmittelbare Schlussfolgerung aus der Größe der Kovalenzradien, die sich entgegengesetzt zu den EFG-Stärken verhalten. Auf die gleiche Weise ließ sich die Variation des A-Elements bei festen M- und X-Konstituenten untersuchen. Hier ist eine ähnliche EFG-Entwicklung zu beobachten, allerdings ist die Situation komplizierter, da die Cd-A-Wechselwirkung nicht in diese Überlegungen berücksichtigt wird.

Diese Arbeit bildet die Grundlage für weitere Forschungsvorhaben: Interessant wäre mit der PAC-Methode diverse Dünnschichtsysteme der MAX-Phasen im Hinblick auf lokale Änderungen der Stapelfolge zu studieren. Der Polymorphismus und der EFG in Mischphasen wie  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$  könnten ebenfalls untersucht werden. Ferner zeigen erste druckabhängige PAC-Experimente [206], dass uniaxiale Belastungen der Materialsysteme zu messbaren Veränderungen der lokalen Sondenumgebung führen. So ließe sich vielleicht der *kink-band-Mechanismus* von Barsoum *et al.* [38, 39, 41] mikroskopisch prüfen. Die durchgeführten DFT-Rechnungen der MAX-Phasen liefern zudem einen exzellenten Ausgangspunkt für eine detaillierte EFG-Analyse, wenn mit Hilfe der vorhandenen Datensätze aus den Endergebnissen der Simulationen zusätzlich Zustandsdichten und Orbitalbesetzungen bestimmt werden.

# 11 Anhang

**Tabelle 11.1:** Kristallographische Angaben zu den  $M_{n+1}AX_n$ -Phasen mit  $n = 1 - 3$ , die der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (194) angehören. Die internen  $z$ -Parameter sind entsprechend ihrer Elementzugehörigkeit gekennzeichnet. Im Idealfall nehmen sie folgende Werte an:

$z^{M_1} = 1/12$  – erstes M-Element der 211-Phase;

$z^{M_1} = 2/16$  – erstes M-Element der 312-Phase und

$z^{X_1} = 1/16$  – erstes X-Element der 312-Phase;

$z^{M_1} = 3/20$  – erstes M-Element der 413-Phase und

$z^{M_2} = 1/20$  – zweites M-Element der 413-Phase sowie

$z^{X_2} = 2/20$  – zweites X-Element der 413-Phase (vergleiche Referenz [34]).

Die realen  $z$ -Werte sind in Tabelle 11.2 angegeben.

MAX-Phasen Klasse	Atom	Wyckoff- Symbol	Symmetrie	Atom-Koordinaten		
				$x$	$y$	$z$
211	M1	$4f$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	$z^{M_1}$
	A1	$2d$	$-6m2$	$1/3$	$2/3$	$3/4$
	X1	$2c$	$-3m.$	0	0	0
312	M1	$4f$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	$z^{M_1}$
	M2	$2a$	$-6m2$	0	0	0
	A1	$2b$	$-6m2$	0	0	$1/4$
	X1	$4f$	$3m.$	$2/3$	$1/3$	$z^{X_1}$
413	M1	$4f$	$3m.$	0	0	$z^{M_1}$
	M2	$4e$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	$z^{M_2}$
	A1	$2c$	$-6m2$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
	X1	$2a$	$-3m.$	0	0	0
	X2	$4f$	$3m.$	$2/3$	$1/3$	$z^{X_2}$

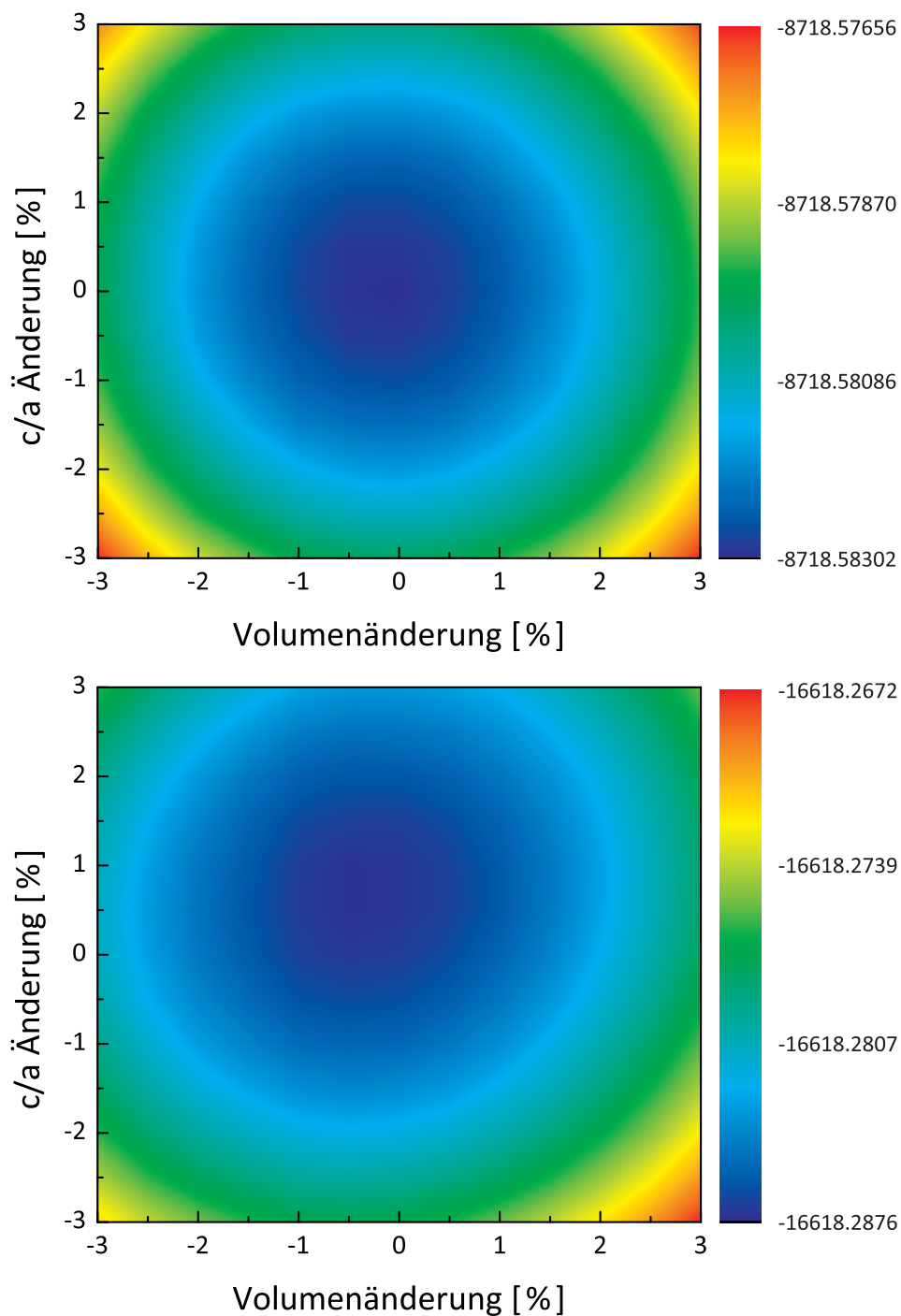
### Bemerkungen zur Parameterwahl für die WIEN2k-Rechnungen:

Die Qualität der EFG-Berechnungen hängt trotz des verwendeten *ab-initio*-Verfahrens von mehreren Faktoren ab und ist stets ein Kompromiss zwischen benötigter Rechenzeit und der erreichbaren Genauigkeit:

- RMT-Werte der beteiligten Atome. Die Präzision steigt mit abnehmenden *Muffin-Tin*-Radien, wobei darauf zu achten ist, dass es zu keinem nennenswerten *core-leakage* aus dem Kugelinneren kommt. Für die RMT(Cd)-Werte wurden die gleichen Radien der jeweiligen M- und A-Plätze gewählt. Die Ta-Radien orientieren sich für beide Plätze ausschließlich an den RMT-Werten der M-Atome (siehe Tabelle 11.3).
- Wahl des Austausch-Korrelationspotentials  $V_{xc}$  mit GGA- oder LDA-Näherung (neun verschiedene Optionen siehe Referenz [109]). Hier wurde durchgängig der Ansatz von Perdew *et al.*, PBE-GGA 96 [100], verwendet.
- Separationsenergie zur Unterscheidung zwischen Kern- und Valenzzuständen der Elektronen (hier:  $E_{cut} = -9.0$  Ry)
- $RK_{max}$ -Wert, der die Größe des Satzes der Basisfunktionen vorgibt, die wiederum die Größe der Dichtematrix bestimmen (hier:  $RK_{max} = 7$  fest für alle Rechnungen).
- Anzahl der  $k$ -Punkte in der Brillouinzone beziehungsweise die resultierende Anzahl an  $k$ -Punkten im Zweig der irreduziblen Brillouinzone (IBZ). Insgesamt wurden für alle 211 – 312 – 413-Einheitszellen 2000  $k$ -Punkte verwendet (230  $k$ -Punkte für Superzellen-Rechnungen), deren Menge sich in der IBZ entsprechend verkleinert.
- Betrag des größten Vektors  $G_{max}$  in der Fourier-Entwicklung der Ladungsdichte, woraus sich die Abschneideenergie ergibt (hier:  $G_{max} = 16$  für alle Rechnungen).
- Größe der Superzelle. Diese gibt primär vor, welchen Abstand die Sonden voneinander haben. Die Wahl von  $3 \times 3 \times 1$ -Superzellen führt in der  $x$ - $y$ -Ebene zu einem Abstand der Cd–Cd (Ta–Ta) Atome von etwa 10 Angström, entlang der  $c$ -Achse ist die Distanz stets höher. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass sich die einzelnen PAC-Atome untereinander beeinflussen und die Cd- und Ta-Dotierung zu einer Art *Legierung* führt. Mit steigender Zellengröße wächst logischerweise auch die Anzahl der beteiligten Atome (siehe Tabelle 9.1)

Die benötigte Rechenzeit wird maßgeblich von der Größe der Superzelle, des  $RK_{max}$ -Wertes und der Anzahl der  $k$ -Punkte beeinflusst. Je nachdem, auf welchem Platz die Sonde eingebaut wird, ändert sich die Anzahl der voneinander unabhängigen Atome (siehe Tabelle 9.1). Die  $k$ -Punkt-Parallelisierung ermöglicht die Rechnungen auf mehrere Prozessorkerne (CPU) des digitalen PAC-Spektrometers zu verteilen. Für eine optimale Distribution (i. e. 1  $k$ -Punkt pro CPU) ergibt sich für Cadmium auf dem A-Platz eine durchschnittliche Rechenzeit/Iterationsschritt von (25 – 40) min für 211-Phasen, (1.4 – 1.7) h für 312-Phasen und (2.1 – 2.6) h für 413-Phasen, die sich mit steigender Anzahl der Elektronen verlängert. Eine Erhöhung der  $k$ -Punktzahl pro CPU geht mit einer nahezu proportionalen Steigerung der Rechenzeit einher.





**Abbildung 11.1:** Verläufe der totalen Energien (Einheit Ry) für  $V_2AlC$  (oben) und  $V_4AlC_3$  (unten) in Abhängigkeit von der prozentualen Volumenänderung und der Variation des  $c/a$ -Achsenverhältnisses, dargestellt als Konturplots. Durch die Farbkodierung wird ersichtlich, dass sich die jeweiligen Minima der Energie in den blau eingefärbten Bereichen befinden. Die genauen Positionen wurden aus den Fitparametern von Gleichung 9.1 berechnet und liegen für  $V_2AlC$  bei  $\Delta V = -0.104\%$  und  $\Delta c/a = 0.090\%$  für  $V_4AlC_3$  sowie bei  $\Delta V = -0.255\%$  und  $\Delta c/a = 0.674\%$ , ausgehend von den Literaturwerten.

**Tabelle 11.2:** Die mit WIEN2k berechneten Gitterkonstanten  $a_{theo}$  und  $c_{theo}$  (Angabe in Pikometer, pm) sowie die relaxierten internen freien Parameter  $z$  für die bekannten MAX-Phasen nach der Strukturoptimierung werden mit den Literaturwerten (experimenteller und theoretischer Ursprung) verglichen.

Phase	$a_{theo}$ (pm)	$c_{theo}$ (pm)	$z_{theo}$	$a_{lit}$ (pm)	$c_{lit}$ (pm)	$z_{lit}$	Ref.
Cr <sub>2</sub> AlC	284.36	1270.69	0.08470	285.40	1282.00	0.0860	[117]
Cr <sub>2</sub> GaC	287.08	1251.87	0.08481	288.60	1261.60	0.0860	[6]
Cr <sub>2</sub> GaN	289.79	1233.99	0.08109	288.10	1277.00	0.0860	[207]
Cr <sub>2</sub> GeC	293.67	1202.74	0.08539	295.40	1208.00	0.0860	[6]
Hf <sub>2</sub> InC	332.71	1487.01	0.08224	330.70	1473.00	0.0860	[20]
Hf <sub>2</sub> PbC	338.09	1474.10	0.08162	335.80	1447.00	0.0860	[208]
Hf <sub>2</sub> SnC	333.74	1453.01	0.08496	331.20	1439.00	0.0860	[5]
Hf <sub>2</sub> SnN	327.27	1491.12	0.08586	331.00	1430.00	0.0860	[209]
Mo <sub>2</sub> GaC	307.16	1319.15	0.08835	301.70	1318.00	0.0860	[5]
Nb <sub>2</sub> AlC	312.12	1395.83	0.08895	310.60	1389.00	0.0860	[116]
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	315.02	2433.07	0.15687 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.05505 <sup>M<sub>2</sub></sup> 0.10828 <sup>X<sub>2</sub></sup>	312.96	2412.12	0.1574 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.0553 <sup>M<sub>2</sub></sup> 0.1086 <sup>X<sub>2</sub></sup>	[31]
Nb <sub>2</sub> AsC	333.70	1200.88	0.09429	331.70	1190.00	0.0980	[210]
Nb <sub>2</sub> GaC	314.94	1364.51	0.08933	313.10	1356.50	0.0860	[21]
Nb <sub>2</sub> InC	319.50	1449.42	0.08222	317.20	1437.00	0.0860	[22]
Nb <sub>2</sub> PC	330.29	1162.34	0.09975	328.60	1156.00	0.0990	[210]
Nb <sub>2</sub> SC	331.28	1166.97	0.09527	329.42	1178.35	0.0960	[211]
Nb <sub>2</sub> SnC	326.94	1389.09	0.08251	324.50	1377.00	0.0860	[22]
Ta <sub>2</sub> AlC	309.35	1395.17	0.09010	307.50	1383.00	0.0860	[5]
Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	310.32	1926.44	0.13425 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.06837 <sup>X<sub>1</sub></sup>	309.30	1915.90	0.1342 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.0675 <sup>X<sub>1</sub></sup>	[33]
Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	313.75	2423.44	0.15750 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.05525 <sup>M<sub>2</sub></sup> 0.10809 <sup>X<sub>2</sub></sup>	309.10	2370.80	0.1602 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.0552 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.1113 <sup>X<sub>2</sub></sup>	[120]
Ta <sub>2</sub> GaC	312.31	1364.38	0.09037	310.40	1357.00	0.0860	[22]
Ti <sub>2</sub> AlC	306.93	1374.99	0.08348	305.60	1362.30	0.0860	[142]
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	308.09	1867.27	0.12697 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.06930 <sup>X<sub>1</sub></sup>	307.30	1855.70	0.1276 0.0691	[195]
Ti <sub>2</sub> AlN	294.88	1366.12	0.08541	299.12	1362.10	0.0860	[118]
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	299.67	2350.61	0.15429 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.05383 <sup>M<sub>2</sub></sup> 0.10551 <sup>X<sub>2</sub></sup>	298.80	2337.20	0.1547 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.0542 <sup>M<sub>2</sub></sup> 0.1049 <sup>X<sub>2</sub></sup>	[30]
Ti <sub>2</sub> CdC	310.68	1454.77	0.07771	309.90	1441.00	0.0860	[21]
Ti <sub>2</sub> GaC	308.05	1345.49	0.08502	306.40	1330.50	0.0860	[21]
Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>	309.27	2329.45	0.15494 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.05162 <sup>M<sub>2</sub></sup>	306.90	2344.00	0.1564 <sup>M<sub>1</sub></sup> 0.0558 <sup>M<sub>2</sub></sup>	[50]

**Tabelle 11.2:** Fortsetzung: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten diverser MAX-Phasen mit den Literaturwerten.

Phase	$a_{theo}$ (pm)	$c_{theo}$ (pm)	$z_{theo}$	$a_{lit}$ (pm)	$c_{lit}$ (pm)	$z_{lit}$	Ref.
			0.10936 <sup>X<sub>2</sub></sup>			0.1065 <sup>X<sub>2</sub></sup>	
Ti <sub>2</sub> GaN	307.81	1345.38	0.08499	300.40	1330.00	0.0860	[21]
Ti <sub>2</sub> GeC	309.06	1302.26	0.08894	307.90	1293.00	0.0860	[20]
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	309.85	1789.77	0.13246 <sup>M<sub>1</sub></sup>	307.70	1776.00	0.1348 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[212]
			0.07163 <sup>X<sub>1</sub></sup>			0.0724 <sup>X<sub>1</sub></sup>	
Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	309.97	2301.57	0.15757 <sup>M<sub>1</sub></sup>	308.80	2285.20	0.1579 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[213]
			0.05525 <sup>M<sub>2</sub></sup>			0.0526 <sup>M<sub>2</sub></sup>	
			0.11067 <sup>X<sub>2</sub></sup>			0.1107 <sup>X<sub>2</sub></sup>	
Ti <sub>2</sub> InC	314.81	1421.12	0.07829	313.20	1406.00	0.0860	[20]
Ti <sub>2</sub> InN	309.53	1406.17	0.07915	307.40	1397.50	0.0860	[21]
Ti <sub>2</sub> PbC	323.16	1403.73	0.07714	320.90	1381.00	0.0860	[22]
Ti <sub>2</sub> SC	320.75	1127.40	0.09918	321.10	1123.90	0.0993	[214]
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub>	307.54	1773.36	0.13503 <sup>M<sub>1</sub></sup>	306.54	1763.50	0.1348 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[119]
			0.07237 <sup>X<sub>1</sub></sup>			0.0724 <sup>X<sub>1</sub></sup>	
Ti <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	308.01	2268.38	0.16023 <sup>M<sub>1</sub></sup>	308.00	2262.00	0.1605 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[215]
			0.05341 <sup>M<sub>2</sub></sup>			0.0535 <sup>M<sub>2</sub></sup>	[216]
			0.11181 <sup>X<sub>2</sub></sup>			0.1118 <sup>X<sub>2</sub></sup>	
Ti <sub>2</sub> SnC	317.94	1380.73	0.08070	318.60	1363.00	0.0860	[5]
Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>	314.82	1875.99	0.12399 <sup>M<sub>1</sub></sup>	313.66	1865.00	0.1204 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[217]
			0.06808 <sup>X<sub>1</sub></sup>			0.0720 <sup>X<sub>1</sub></sup>	
V <sub>2</sub> AlC	291.17	1315.24	0.08529	291.16	1314.00	0.0860	[116]
V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	292.20	2280.18	0.15453 <sup>M<sub>1</sub></sup>	293.10	2271.92	0.1548 <sup>M<sub>1</sub></sup>	[35]
			0.05439 <sup>M<sub>2</sub></sup>			0.0544 <sup>M<sub>2</sub></sup>	
			0.10769 <sup>X<sub>2</sub></sup>			0.1080 <sup>X<sub>2</sub></sup>	
V <sub>2</sub> AsC	310.95	1141.65	0.09119	311.30	1138.00	0.0860	[218]
V <sub>2</sub> GaC	293.78	1287.59	0.08553	293.80	1284.00	0.0860	[5]
V <sub>2</sub> GaN	292.46	1277.22	0.08425	293.40	1273.20	0.0840	[219]
V <sub>2</sub> GeC	300.80	1222.53	0.08769	300.10	1225.00	0.0860	[6]
V <sub>2</sub> PC	307.39	1090.39	0.09816	307.70	1091.00	0.0980	[220]
Zr <sub>2</sub> InC	336.82	1509.49	0.08203	334.70	1491.00	0.0860	[20]
Zr <sub>2</sub> InN	330.16	1496.88	0.08358	327.70	1484.00	0.0860	[21]
Zr <sub>2</sub> PbC	341.21	1496.83	0.08181	338.40	1467.00	0.0860	[208]
Zr <sub>2</sub> SC	342.56	1223.24	0.10066	340.60	1213.80	0.0990	[221]
Zr <sub>2</sub> SnC	337.77	1475.23	0.08481	334.70	1459.00	0.0860	[5]

**Tabelle 11.3:** Mit WIEN2k berechnete elektrische Feldgradienten  $V_{zz}$  (in  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) in diversen undotierten MAX-Phasen nach der Strukturoptimierung (resultierende Kräfte  $< 1$  mRy/Bohr). Die verwendeten *Muffin-Tin*-Radien RMT (in Bohr) befinden sich in Spalte zwei bis vier. Die ermittelten EFG-Werte entsprechen den *natürlichen* EFGs, die die M-, A- und X-Atome auf ihren Gitterplätzen spüren.

Phase	M-RMT	A-RMT	X-RMT	M-EFG	A-EFG	X-EFG
Cr <sub>2</sub> AlC	1.88	2.24	1.66	− 0.39	− 3.46	0.09
Cr <sub>2</sub> GaC	1.88	2.23	1.67	− 0.01	−11.51	0.12
Cr <sub>2</sub> GaN	1.89	2.24	1.67	− 1.42	−12.37	0.49
Cr <sub>2</sub> GeC	1.89	2.19	1.67	− 0.56	−16.54	0.38
Hf <sub>2</sub> InC	2.17	2.50	1.92	10.83	−25.36	0.26
Hf <sub>2</sub> PbC	2.18	2.50	1.93	10.13	−59.13	0.13
Hf <sub>2</sub> SnC	2.15	2.50	1.91	8.92	−28.59	0.18
Hf <sub>2</sub> SnN	2.15	2.50	1.91	6.58	−23.36	−0.16
Mo <sub>2</sub> GaC	1.97	2.33	1.74	1.66	−11.56	0.13
Nb <sub>2</sub> AlC	2.04	2.50	1.81	4.74	− 4.18	0.09
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	2.04	2.50	1.81	4.44 <sup>M<sub>1</sub></sup> −1.26 <sup>M<sub>2</sub></sup>	− 4.48	−0.44 <sup>X<sub>1</sub></sup> 0.13 <sup>X<sub>2</sub></sup>
Nb <sub>2</sub> AsC	2.12	2.21	1.88	1.28	− 4.83	0.40
Nb <sub>2</sub> GaC	2.03	2.50	1.80	3.56	−12.88	0.08
Nb <sub>2</sub> InC	2.09	2.50	1.85	4.06	−20.46	0.11
Nb <sub>2</sub> PC	2.10	2.16	1.86	0.31	− 1.65	0.47
Nb <sub>2</sub> SC	2.09	2.20	1.86	1.45	3.30	0.67
Nb <sub>2</sub> SnC	2.10	2.50	1.86	2.19	−25.69	0.18
Ta <sub>2</sub> AlC	2.02	2.50	1.79	11.81	− 3.99	0.16
Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	2.08	2.50	1.84	11.71 <sup>M<sub>1</sub></sup> −1.40 <sup>M<sub>2</sub></sup>	− 4.04	−0.20
Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	2.01	2.50	1.78	9.96 <sup>M<sub>1</sub></sup> −1.55 <sup>M<sub>2</sub></sup>	− 4.36	−0.32 <sup>X<sub>1</sub></sup> 0.20 <sup>X<sub>2</sub></sup>
Ta <sub>2</sub> GaC	2.02	2.50	1.79	9.21	−12.22	0.16
Ti <sub>2</sub> AlC	2.00	2.50	1.78	2.31	− 4.59	0.31
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	1.97	2.50	1.74	2.74 <sup>M<sub>1</sub></sup> −0.49 <sup>M<sub>2</sub></sup>	− 4.42	0.51
Ti <sub>2</sub> AlN	1.97	2.50	1.75	1.27	− 4.14	0.17
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	1.97	2.50	1.74	1.45 <sup>M<sub>1</sub></sup> −0.47 <sup>M<sub>2</sub></sup>	− 4.08	−0.34 <sup>X<sub>1</sub></sup> 0.18 <sup>X<sub>2</sub></sup>
Ti <sub>2</sub> CdC	2.06	2.50	1.83	2.30	−17.18	0.19
Ti <sub>2</sub> GaC	1.99	2.50	1.77	2.01	−14.70	0.27
Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>	2.01	2.50	1.78	2.67 <sup>M<sub>1</sub></sup> −0.08 <sup>M<sub>2</sub></sup>	−13.75	0.54 <sup>X<sub>1</sub></sup> 0.50 <sup>X<sub>2</sub></sup>
Ti <sub>2</sub> GaN	1.96	2.50	1.74	2.02	−14.71	0.26
Ti <sub>2</sub> GeC	1.93	2.32	1.76	1.23	−20.12	0.15
Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	1.98	2.27	1.76	1.76 <sup>M<sub>1</sub></sup>	−19.95	0.38

**Tabelle 11.3:** Fortsetzung: *Muffin-Tin*-Radien und *natürliche* EFGs in MAX-Phasen.

Phase	M-RMT	A-RMT	X-RMT	M-EFG	A-EFG	X-EFG
				$-0.29^{M_2}$		
Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	1.97	2.31	1.75	$1.96^{M_1}$	-19.36	$0.52^{X_1}$
				$0.09^{M_2}$		$0.43^{X_2}$
Ti <sub>2</sub> InC	2.06	2.50	1.82	2.61	-23.05	0.24
Ti <sub>2</sub> InN	2.03	2.50	1.80	1.50	-21.40	-0.06
Ti <sub>2</sub> PbC	2.08	2.50	1.85	2.44	-62.39	0.19
Ti <sub>2</sub> SC	2.05	2.11	1.81	0.47	2.09	0.47
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub>	1.97	2.26	1.75	$1.51^{M_1}$	- 8.23	0.35
				$-0.28^{M_2}$		
Ti <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	1.98	2.26	1.75	$1.58^{M_1}$	- 8.14	$0.48^{X_1}$
				$0.04^{M_2}$		$0.38^{X_2}$
Ti <sub>2</sub> SnC	2.06	2.50	1.83	2.15	-29.35	0.16
Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>	1.91	2.50	1.70	$2.84^{M_1}$	-28.66	0.44
				$-0.33^{M_2}$		
V <sub>2</sub> AlC	1.92	2.29	1.70	1.75	- 3.56	0.12
V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	1.89	2.30	1.68	$1.99^{M_1}$	- 3.61	$-0.38^{X_1}$
				$-0.86^{M_2}$		$0.17^{X_2}$
V <sub>2</sub> AsC	1.94	2.17	1.72	0.96	- 9.57	0.45
V <sub>2</sub> GaC	1.91	2.27	1.70	1.32	-11.99	0.13
V <sub>2</sub> GaN	1.89	2.27	1.68	-0.58	-12.05	0.16
V <sub>2</sub> GeC	1.92	2.23	1.70	0.38	-16.41	0.18
V <sub>2</sub> PC	1.96	2.04	1.74	0.71	- 3.34	0.52
Zr <sub>2</sub> InC	2.19	2.50	1.95	4.68	-26.24	0.22
Zr <sub>2</sub> InN	2.16	2.50	1.91	3.19	-23.80	-0.14
Zr <sub>2</sub> PbC	2.20	2.50	1.95	4.10	-65.19	0.13
Zr <sub>2</sub> SC	2.18	2.25	1.93	0.65	2.40	0.50
Zr <sub>2</sub> SnC	2.18	2.50	1.93	3.66	-31.31	0.14

**Tabelle 11.4:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der <sup>111</sup>Cd-Sonde auf dem A-Platz (A = Ga, Al, In) unter Verwendung von 3 × 3 × 1-Superzellen nach der Kräftenminimierung und der Ladungskonvergenz. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	<sup>111</sup> Cd A-Platz V <sub>zz</sub> [10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> ]	M-Platz V <sub>zz</sub> [10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> ]	A-Platz V <sub>zz</sub> [10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> ]	X-Platz V <sub>zz</sub> [10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> ]
Cr <sub>2</sub> AlC	-11.34	[-0.58; +0.44]	[- 3.52; - 3.36]	[-0.21; +0.11]
Nb <sub>2</sub> AlC	-14.26	[+4.35; +4.97]	[- 4.24; - 4.06]	[-0.17; +0.10]
Ti <sub>2</sub> AlC	-17.80	[+2.16; +2.52]	[- 4.66; - 4.51]	[+0.30; +0.31]
Ti <sub>2</sub> AlN	-15.28	[+1.26; +1.39]	[- 4.21; - 4.06]	[-0.29; +0.17]
V <sub>2</sub> AlC	-11.36	[+1.59; +1.90]	[- 3.70; - 3.51]	[-0.20; +0.15]

**Tabelle 11.4:** Fortsetzung: EFG-Werte für die Cd-Sonde auf dem A-Platz.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
Cr $_2$ GaC	-13.77	[-0.67; +0.35]	[-11.69; -11.13]	[-0.25; +0.16]
Cr $_2$ GaN	-15.39	[-1.45; -1.26]	[-12.57; -12.16]	[+0.47; +0.55]
Mo $_2$ GaC	-15.30	[+1.55; +1.98]	[-11.73; -11.36]	[-0.26; +0.17]
Nb $_2$ GaC	-17.83	[+3.06; +3.88]	[-13.12; -12.51]	[-0.16; +0.12]
Ta $_2$ GaC	-19.08	[+7.87; +10.0]	[-12.32; -11.90]	[-0.20; +0.19]
Ti $_2$ GaC	-20.84	[+1.82; +2.28]	[-14.95; -14.43]	[+0.26; +0.27]
Ti $_2$ GaN	-20.86	[+1.84; +2.30]	[-14.96; -14.43]	[+0.26; +0.27]
V $_2$ GaC	-15.54	[+1.08; +1.49]	[-12.31; -11.73]	[-0.20; +0.16]
V $_2$ GaN	-15.99	[-0.36; +0.18]	[-12.21; -11.73]	[-0.63; +0.21]
Hf $_2$ InC	-20.92	[+10.2; +11.0]	[-25.53; -25.23]	[+0.25; +0.26]
Nb $_2$ InC	-14.94	[+3.88; +4.22]	[-20.58; -20.23]	[+0.11; +0.11]
Ti $_2$ InC	-17.25	[+2.45; +2.63]	[-23.32; -23.01]	[+0.24; +0.25]
Ti $_2$ InN	-15.70	[+1.49; +1.64]	[-21.55; -21.11]	[-0.10; -0.06]
Zr $_2$ InC	-20.60	[+4.44; +4.88]	[-26.51; -26.01]	[+0.21; +0.22]
Zr $_2$ InN	-18.09	[+3.18; +3.51]	[-23.97; -23.75]	[-0.15; -0.13]

**Tabelle 11.5:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem A-Platz (A = Ge, Sn, Pb) unter Verwendung von  $3 \times 3 \times 1$ -Superzellen nach der Kräftenminimierung und der Ladungskonvergenz. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
Cr $_2$ GeC	-14.71	[-1.35; +0.38]	[-16.61; -16.33]	[+0.36; +0.46]
Ti $_2$ GeC	-22.16	[-1.91; +1.46]	[-20.34; -19.23]	[-0.20; +0.20]
V $_2$ GeC	-17.68	[-1.11; +0.63]	[-16.69; -16.14]	[-0.34; +0.22]
Hf $_2$ SnC	-21.73	[+8.44; +10.5]	[-28.57; -26.92]	[+0.17; +0.19]
Hf $_2$ SnN	-19.44	[+6.30; +7.81]	[-23.76; -23.16]	[-0.26; -0.13]
Nb $_2$ SnC	-17.19	[+2.15; +2.61]	[-26.37; -25.25]	[+0.17; +0.19]
Ti $_2$ SnC	-18.61	[+1.99; +2.41]	[-29.85; -28.63]	[+0.16; +0.17]
Zr $_2$ SnC	-20.62	[+3.48; +4.40]	[-31.43; -30.02]	[+0.14; +0.16]
Hf $_2$ PbC	-21.48	[+9.10; +10.6]	[-60.32; -57.28]	[+0.15; +0.17]
Ti $_2$ PbC	-18.50	[+2.13; +2.60]	[-63.66; -61.62]	[+0.18; +0.19]
Zr $_2$ PbC	-20.37	[+3.74; +4.77]	[-66.71; -63.68]	[+0.13; +0.14]

**Tabelle 11.6:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem A-Platz (A = P, As, S) unter Verwendung von  $3 \times 3 \times 1$ -Superzellen nach der Kräfte minimierung und der Ladungskonvergenz. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
Nb $_2$ PC	-15.54	[-1.72; +0.28]	[-1.77; -1.25]	[+0.49; +0.61]
V $_2$ PC	-10.90	[+1.39; +0.76]	[-3.47; -2.97]	[-0.76; +0.58]
Nb $_2$ AsC	-18.16	[-2.47; +1.22]	[-5.21; -4.12]	[+0.41; +0.50]
V $_2$ AsC	-16.40	[-1.63; +1.22]	[-10.0; -9.33]	[+0.42; +0.58]
Nb $_2$ SC	-18.38	[-5.22; +2.38]	[+2.77; +3.35]	[+0.64; +0.68]
Ti $_2$ SC	-26.19	[-2.18; +0.60]	[-2.29; +2.52]	[+0.46; +0.60]
Zr $_2$ SC	-29.94	[-4.41; +0.63]	[-2.25; +2.63]	[+0.49; +0.51]

**Tabelle 11.7:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem M-Platz in ausgewählten MAX-Phasen. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
Cr $_2$ AlC	+3.76	[-1.64; + 1.67]	[- 3.61; - 2.99]	[-0.17; +1.36]
Nb $_2$ AlC	+5.77	[-4.71; + 5.57]	[- 4.30; - 4.06]	[-0.15; +1.44]
Ti $_2$ AlC	+1.22	[-1.98; + 3.39]	[- 4.68; - 4.24]	[+0.28; +1.69]
V $_2$ AlC	+3.72	[-1.95; + 2.37]	[- 3.75; - 3.39]	[-0.15; +1.45]
Cr $_2$ GeC	+0.04	[-1.84; + 0.86]	[-17.23; -14.95]	[+0.41; +1.49]
Ti $_2$ GeC	+0.50	[-1.53; + 2.21]	[-20.22; -19.36]	[+0.13; +1.60]
Hf $_2$ InC	+0.78	[-8.71; +16.69]	[-25.69; -24.95]	[+0.25; +1.60]
Nb $_2$ InC	+2.57	[+1.47; + 5.93]	[-21.06; -19.79]	[-0.17; +1.56]
Ti $_2$ InC	+0.36	[+2.26; + 3.77]	[-23.57; -21.91]	[+0.22; +1.62]
Zr $_2$ InC	+0.87	[-3.87; + 7.14]	[-26.61; -25.04]	[+0.20; +1.64]

**Tabelle 11.8:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{111}\text{Cd}$ -Sonde auf dem A-Platz in 312- und 413-MAX-Phasen. Zusätzlich sind die *natürlichen* Feldgradienten angegeben, die auf die beiden verschiedenen M-Atompositionen ( $M_1$ ,  $M_2$ ) sowie auf die A-Atome wirken.

Phase	$^{111}\text{Cd}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	$M_1$ -Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	$M_2$ -Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	-16.66	[+2.72; +3.01]	[-0.55; -0.47]	[- 4.45; - 4.29]
$\text{Ti}_3\text{GeC}_2$	-21.47	[+1.73; +2.33]	[-0.53; -0.25]	[-20.32; -19.26]
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$	-21.40	[+1.46; +2.00]	[-0.56; -0.21]	[- 8.38; - 7.85]
$\text{Ti}_3\text{SnC}_2$	-17.48	[+2.80; +3.05]	[-0.51; -0.34]	[-28.84; -27.83]
$\text{Nb}_4\text{AlC}_3$	-14.39	[+4.43; +4.73]	[-1.33; -1.16]	[- 4.50; - 4.33]
$\text{Ti}_4\text{AlN}_3$	-13.66	[+1.43; +1.53]	[-0.49; -0.45]	[- 4.11; - 3.95]
$\text{V}_4\text{AlC}_3$	-10.84	[+1.97; +2.12]	[-0.90; -0.80]	[- 3.64; - 3.49]
$\text{Ti}_4\text{GeC}_3$	-20.36	[+1.91; +2.58]	[-0.30; +0.08]	[-19.54; -18.46]
$\text{Ti}_4\text{GaC}_3$	-18.81	[+2.64; +3.04]	[-0.18; -0.04]	[-13.93; -13.48]
$\text{Ti}_4\text{SiC}_3$	-21.09	[+1.53; +2.09]	[-0.21; +0.43]	[- 8.21; - 7.67]

**Tabelle 11.9:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{181}\text{Ta}$ -Sonde auf dem M-Platz in den In-haltigen MAX-Phasen. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	$^{181}\text{Ta}$ M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
$\text{Hf}_2\text{InC}$	+13.76	[+10.03; +11.05]	[-25.28; -23.70]	[+0.21; +0.27]
$\text{Nb}_2\text{InC}$	+10.42	[+ 3.99; + 4.22]	[-20.51; -20.21]	[+0.10; +0.13]
$\text{Ti}_2\text{InC}$	+11.96	[+ 2.59; + 2.73]	[-22.94; -22.73]	[-0.35; +0.24]
$\text{Zr}_2\text{InC}$	+14.55	[+ 4.63; + 4.94]	[-26.38; -24.10]	[+0.17; +0.23]

**Tabelle 11.10:** Ergebnisse der WIEN2k-Rechnungen für den EFG an der  $^{181}\text{Ta}$ -Sonde auf dem A-Platz in den In-haltigen MAX-Phasen. Die Spanne der anderen Feldgradienten, die auf die M-, A- und X-Atome wirken, sind in Spalte drei bis fünf angegeben.

Phase	$^{181}\text{Ta}$ A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	M-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	A-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]	X-Platz $V_{zz}$ [ $10^{21}$ V/m $^2$ ]
$\text{Hf}_2\text{InC}$	-32.41	[-9.43; +11.76]	[-26.67; -21.54]	[+0.25; +0.27]
$\text{Nb}_2\text{InC}$	-34.51	[-4.41; + 4.48]	[-20.78; -18.49]	[+0.09; +0.20]
$\text{Ti}_2\text{InC}$	-23.66	[-1.86; + 2.81]	[-23.66; -18.80]	[+0.24; +0.26]
$\text{Zr}_2\text{InC}$	-10.03	[+2.45; + 4.99]	[-27.58; -21.95]	[+0.21; +0.24]



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Nowotny, E. Parthe, R. Kieffer, and F. Benesovsky. Das Dreistoffsystem Titan-Wolfram-Kohlenstoff. *Z. Metallk.*, 45(3):97 – 101, 1954.
- [2] H. Nowotny, B. Lux, and H. Kudielka. Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. *Monatsh. Chem.*, 87:447–470, 1956.
- [3] F. Benesovsky, R. Kieffer, and H. Nowotny. Hochschmelzende Silicoboride der Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Mo und W. *Angew. Chem.*, 69(21):676, 1957.
- [4] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die Kristallstruktur von Mo<sub>2</sub>BC. *Monatsh. Chem.*, 94(3):565–568, 1963.
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). *Monatsh. Chem.*, 94(4):672–676, 1963.
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (V-Ge-C, Nb-Ga-C, Ta-Ga-C, Ta-Ge-C, Cr-Ga-C und Cr-Ge-C). *Monatsh. Chem.*, 94(5):844–850, 1963.
- [7] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Ternäre Carbide und Nitride in Systemen: Übergangsmetall-Metametall-Kohlenstoff (Stickstoff). *Monatsh. Chem.*, 95(1):156–157, 1964.
- [8] H. Nowotny. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.*, 5:27–70, 1971.
- [9] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-Raghy. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Mater.*, 36(5):535–541, 1997.
- [10] M. W. Barsoum. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 28(1-4):201–281, 2000.
- [11] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *Am. Scientist*, 89(4):334–343, 2001.
- [12] M. W. Barsoum. *The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> Phases and their Properties*. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [13] M. W. Barsoum and M. Radovic. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 41:195–227, 2011.

- [14] Z. M. Sun. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Intern. Mater. Rev.*, 56(3):143–166, 2011.
- [15] C. Walter, D. P. Sigumonrong, T. El-Raghy, and J. M. Schneider. Towards large area deposition of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  on steel. *Thin Solid Films*, 515(2):389–393, 2006.
- [16] M. Beckers, N. Schell, R. M. S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, and L. Hultman. Microstructure and nonbasal-plane growth of epitaxial  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  thin films. *J. Appl. Phys.*, 99(3):034902, 2006.
- [17] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J. M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, and U. Jansson. Growth and characterization of MAX-phase thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 193(1-3):6–10, 2005.
- [18] P. Eklund, A. Murugaiyah, J. Emmerlich, Z. Czigany, J. Frodelius, M. W. Barsoum, H. Högberg, and L. Hultman. Homoepitaxial growth of Ti–Si–C MAX-phase thin films on bulk  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  substrates. *J. Cryst. Growth*, 304(1):264–269, 2007.
- [19] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman. The  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8):1851–1878, 2010.
- [20] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die H-Phasen  $\text{Ti}_2\text{InC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{InC}$  und  $\text{Ti}_2\text{GeC}$ . *Monatsh. Chem.*, 94(6):1201–1205, 1963.
- [21] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die H-Phasen:  $\text{Ti}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{GaC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{InN}$ ,  $\text{Zr}_2\text{InN}$  und  $\text{Nb}_2\text{GaC}$ . *Monatsh. Chem.*, 95(1):178–179, 1964.
- [22] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die H-Phasen  $\text{Ti}_2\text{TlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{PbC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{InC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{SnC}$  und  $\text{Ta}_2\text{GaC}$ . *Monatsh. Chem.*, 95(2):431–435, 1964.
- [23] W. Jeitschko and H. Nowotny. Die Kristallstruktur von  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  – ein neuer Komplexcarbidgebiet-Typ. *Monatsh. Chem.*, 98(2):329–337, 1967.
- [24] C. Brukl. Technischer Report No AFML-TR-65-2. Aero Solid Prop. Comp., California. Part II, Vol. 7, 1965.
- [25] M. Magnuson, O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, U. Jansson, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja, and O. Eriksson. Electronic structure and chemical bonding in  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  investigated by soft x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 74(19):195108, 2006.
- [26] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. A Progress Report on  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$ , and the H-Phases,  $\text{M}_2\text{BX}$ . *J. Mater. Synth. Process.*, 5(3):197–216, 1997.
- [27] M. A. Pietzka and J. C. Schuster. Summary of Constitutional Data on the Aluminum-Carbon-Titanium System. *J. Phase Equil.*, 15(4):392–400, 1994.
- [28] N. V. Tzenov and M. W. Barsoum. Synthesis and characterization of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4):825–832, 2000.

- [29] A. T. Procopio, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum. Synthesis of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  and phase equilibria in the Ti-Al-N system. *Metallurg. & Mater. Trans. A*, 31(2):373–378, 2000.
- [30] C. J. Rawn, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, A. Procopio, C. M. Hoffmann, and C. R. Hubbard. Structure of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  – a layered  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  nitride. *Mater. Res. Bull.*, 35(11):1785–1796, 2000.
- [31] C. Hu, F. Li, J. Zhang, J. Wang, J. Wang, and Y. Zhou.  $\text{Nb}_4\text{AlC}_3$ : A new compound belonging to the MAX phases. *Scr. Mater.*, 57(10):893–896, 2007.
- [32] P. Eklund, J.-P. Palmquist, J. Höwing, D. H. Trinh, T. El-Raghy, H. Högberg, and L. Hultman.  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$ : Phase determination, polymorphism and deformation. *Acta Mater.*, 55(14):4723–4729, 2007.
- [33] J. Etzkorn, M. Ade, and H. Hillebrecht.  $\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$  and  $\text{Ta}_4\text{AlC}_3$  – Single-Crystal Investigations of Two New Ternary Carbides of Tantalum Synthesized by the Molten Metal Technique. *Inorg. Chem.*, 46(4):1410–1418, 2007.
- [34] J. Etzkorn, M. Ade, and H. Hillebrecht.  $\text{V}_2\text{AlC}$ ,  $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$  ( $x \approx 0.31$ ), and  $\text{V}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ : Synthesis, Crystal Growth, Structure, and Superstructure. *Inorg. Chem.*, 46(18):7646–7653, 2007.
- [35] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang, and Y. Zhou. Crystal Structure of  $\text{V}_4\text{AlC}_3$ : A New Layered Ternary Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(2):636–639, 2008.
- [36] J. Wang and Y. Zhou. Recent Progress in Theoretical Prediction, Preparation, and Characterization of Layered Ternary Transition-Metal Carbides. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 39:415–443, 2009.
- [37] N. I. Medvedeva, D. L. Novikov, A. L. Ivanovsky, M. V. Kuznetsov, and A. J. Freeman. Electronic properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -based solid solutions. *Phys. Rev. B*, 58(24):16042–16050, 1998.
- [38] M. W. Barsoum, L. Farber, and T. El-Raghy. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *Metallurg. & Mater. Trans. A*, 30(7):1727–1738, 1999.
- [39] M. W. Barsoum, T. Zhen, S. R. Kalidindi, M. Radovic, and A. Murugaiah. Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  to 1 GPa. *Nat. Mater.*, 2:107–111, 2003.
- [40] M. W. Barsoum, A. Murugaiah, S. R. Kalidindi, and T. Zhen. Kinking Nonlinear Elastic Solids, Nanoindentations, and Geology. *Phys. Rev. Lett.*, 92(25):255508, 2004.
- [41] M. W. Barsoum, T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, and S. R. Kalidindi. Microscale modeling of kinking nonlinear elastic solids. *Phys. Rev. B*, 71(13):134101, 2005.

- [42] M. W. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, and M. Ali. Oxidation of  $Ti_{n+1}AlX_n$  ( $n = 1 - 3$  and  $X = C, N$ ) : II. Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8):C551–C562, 2001.
- [43] M. W. Barsoum. Oxidation of  $Ti_{n+1}AlX_n$  ( $n = 1 - 3$  and  $X = C, N$ ) : I. Model. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8):C544–C550, 2001.
- [44] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and L. U. J. T. Ogbuji. Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  in Air. *J. Electrochem. Soc.*, 144(7):2508–2516, 1997.
- [45] M. W. Barsoum, L. H. Ho-Duc, M. Radovic, and T. El-Raghy. Long Time Oxidation Study of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3SiC_2/SiC$ , and  $Ti_3SiC_2/TiC$  Composites in Air. *J. Electrochem. Soc.*, 150(4):B166–B175, 2003.
- [46] J. Wang and Y. Zhou. Polymorphism of  $Ti_3SiC_2$  ceramic: First-principles investigations. *Phys. Rev. B*, 69(14):144108, 2004.
- [47] J. Wang, J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin, and C. Hu. Ab initio study of polymorphism in layered ternary carbide  $M_4AlC_3$  ( $M = V, Nb$  and  $Ta$ ). *Scr. Mater.*, 58(2):1043–1046, 2008.
- [48] T. Liao, J. Y. Wang, and Y. Zhou. Basal plane slip systems and polymorphic phase transformation in  $Ti_2AlC$  and  $Ti_2AlN$ : A first-principles study. *J. Phys. Condens. Matter*, 18(27):6183–6192, 2006.
- [49] Y. L. Du, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and W. B. Tian. First-principles study of polymorphism in  $Ta_4AlC_3$ . *Solid State Comm.*, 145(9-10):461–464, 2008.
- [50] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kozzott, M. Kleczek, and H. Hillebrecht.  $Ti_2GaC$ ,  $Ti_4GaC_3$  and  $Cr_2GaC$  – Synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga-containing MAX-phases  $M_{n+1}GaC_n$  with  $M = Ti, Cr$  and  $n = 1, 3$ . *J. Solid State Chem.*, 182(5):995–1002, 2009.
- [51] X. He, Y. Bai, C. Zhu, and M. W. Barsoum. Polymorphism of newly discovered  $Ti_4GaC_3$ : A first-principles study. *Acta Mater.*, 59(14):5523–5533, 2011.
- [52] O. Wilhelmsson, P. Eklund, H. Högberg, L. Hultman, and U. Jansson. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V–Ge–C thin films. *Acta Mater.*, 56(11):2563–2569, 2008.
- [53] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ . *Adv. Mater.*, 23(37):4248–4253, 2011.
- [54] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*, 6(2):1322–1331, 2012.

- [55] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum. Two-Dimensional Nanocrystals: Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (Front Cover). *Adv. Mater.*, 23(37):4207, 2011.
- [56] H. Frauenfelder and R.M. Steffen. Angular Distribution of Nuclear Radiation. In K. Siegbahn, editor, *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*. North Holland, Amsterdam, 1965.
- [57] G. Schatz, A. Weidinger, and M. Deicher. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner + Vieweg Verlag, 2010. 4. Auflage.
- [58] K. S. Krane and R. M. Steffen. Determination of the  $E2/M1$  Multipole Mixing Ratios of the Gamma Transitions in  $\text{Cd}^{110}$ . *Phys. Rev. C*, 2(2):724–734, 1970.
- [59] W. Tröger.  $^{199\text{m}}\text{Hg}$ - und  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Kernquadrupolspektroskopie an Schwermetallderivaten blauer Cu-Proteine: Koordination und Rigidität des metallischen Zentrums. Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [60] T. Butz. Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays. *Hyp. Int.*, 52(3):189–228, 1989.
- [61] J. Kajfosz. Calculations of EFG and PAC attenuation from randomly distributed solutes in cubic lattices. Institute of Nuclear Physics Cracow, 1973. Technischer Report.
- [62] R. B. Firestone. *Table of Isotopes*. Wiley-Interscience, 1996. 8. Edition.
- [63] National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, P.O Box 5000, Upton, New York 11973-5000. *Evaluated Nuclear Structure Data File Database*, 2001.
- [64] H. Haas. Hyperfine interaction and nuclear quadrupole resonance. *Hyp. Int.*, 198(1-3):179–184, 2010.
- [65] J. Magil, G. Pfennig, and J. Galy. *Karlsruher Nuklidkarte*, 2006. 7. Auflage, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [66] Saint-Gobain Crystals, 104 Route de Larchant, BP521, 77794 Nemours Cedex, France. *Sodium iodide datasheet*, 2012.
- [67] Saint-Gobain Crystals, 104 Route de Larchant, BP521, 77794 Nemours Cedex, France. *BrillanCe 380 datasheet*, 2007.
- [68] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, and H. U. Güdel. High-energy-resolution scintillator:  $\text{Ce}^{3+}$  activated  $\text{LaBr}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 79(10):1573–1575, 2001.
- [69] Saint-Gobain Crystals, 104 Route de Larchant, BP521, 77794 Nemours Cedex, France. *Barium fluoride datasheet*, 2012.

- [70] C. Adogi, R. Alba, G. Bellia, R. Coniglione, A. Del Zoppo, C. Maiolino, E. Migneco, P. Piattelli, P. Sapienza, and Y. Chen. BaF<sub>2</sub> Scintillator: A stand-alone detector for gamma-rays and light charged particles. *Nucl. Instr. Meth. A*, 269(3):595–598, 1988.
- [71] G. Lanzano, A. Pagano, S. Urso, E. De Filippo, B. Berthier, J. L. Charvet, R. Dayras, R. Legrain, R. Lucas, C. Mazur, E. Polacco, J. E. Sauvestre, C. Volant, C. Beck, B. Djerroud, and B. Heusch. Using BaF<sub>2</sub> crystals as detectors of light charged particles at intermediate energies. *Nucl. Instr. Meth. A*, 312(3):515–520, 1992.
- [72] Saint-Gobain Crystals, 104 Route de Larchant, BP521, 77794 Nemours Cedex, France. *Cesium iodide datasheet*, 2007.
- [73] A. Syntfeld-Kazuch, L. Swiderski, W. Czarnacki, M. Gierlik, W. Klamra, M. Moszynski, and P. Schotanus. Non-proportionality and Energy Resolution of CsI(Tl). *Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, 2:1144–1149, 2006.
- [74] Crystal Photonics GmbH, Albert-Einstein-Straße 16, 12489 Berlin. *Detektormaterialien Szintillationskristalle*, 2012.
- [75] L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas, and C. W. E. van Eijk. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS and LYSO crystals. *Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, 2:886–890, 2003.
- [76] A. Bartos. Untersuchungen zur Hyperfeinwechselwirkung von <sup>111</sup>Cd in Metalloxiden. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1991.
- [77] M. Nagl, U. Vetter, M. Uhrmacher, and H. Hofsäss. A new all-digital time differential  $\gamma$ - $\gamma$  angular correlation spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 81(7):0735801, 2010.
- [78] T. Wenzel. PAC-Untersuchungen an <sup>111</sup>Cd im System Titan-Sauerstoff. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 1990.
- [79] A. R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow, and R. M. Suter. Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments. *Hyp. Int.*, 8(1-3):191–213, 1980.
- [80] M. J. L. Yates. Finite Solid Angle Corrections. In *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*. North Holland Publishing, 1965.
- [81] F. Heinrich. Untersuchung der Korrosion von HILUMIN-Batterieelektroden mittels zeitdifferentieller  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 2001.
- [82] W. H. Press. Numerical recipes. In *C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1993.
- [83] F. Heinrich. Der elektrische Feldgradient in Makromolekülen – Experiment und Rechnung. Dissertation, Universität Leipzig, 2005.

- [84] M. Forker. The problematic of the derivation of the electric fieldgradient asymmetry parameter from TDPAC measurements or Mössbauer spectroscopy in imperfect crystal lattices. *Nucl. Instr. Meth.*, 106(1):121–126, 1973.
- [85] M. Alves, N. Mommer, J. A. Gardner, and W. E. Evenson. Simulated Quadrupolar Broadening in Condensed Matter PAC Spectroscopy. *Hyp. Int.*, 136/137(3-8):573–577, 2001.
- [86] J. Penner. Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [87] T. Geruschke. Defekt-Komplexe an substitutionellen Fremdatomen in Calciumfluorid. Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2010.
- [88] R. Allmann and A. Kern. *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2003. 2. Auflage.
- [89] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner Verlag Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2005. 4. Auflage.
- [90] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, and G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner Verlag, 2005.
- [91] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [92] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [93] J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and O. Grechnev. *Full-Potential Electronic Structure Method: Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*. Springer Series in Solid State Sciences, 2010.
- [94] E. Engel and R. M. Dreizler. *Density Functional Theory*. Springer, 2011.
- [95] D. J. Singh and L. Nordström. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Springer, 2006. 2. Auflage.
- [96] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002. [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [97] A. P. Sutton. *Elektronische Struktur in Materialien*. VCH, 1996.
- [98] K. Schwarz. DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. *J. Solid State Chem.*, 176(2):319–328, 2003.
- [99] C.-T. Liang. Kooperativer Jahn-Teller Effekt – Orbitale Ordnung und Phasenübergänge. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004.

- 
- [100] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [101] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9(4):767–808, 1997.
- [102] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett. Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis. *Phys. Rev. B*, 60(15):10763–10769, 1999.
- [103] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [104] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Erratum: Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.*, 121(22):11507, 2004.
- [105] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides. *Phys. Rev. B*, 74(15):155108, 2006.
- [106] K. Schwarz and P. Blaha. Solid state calculations using WIEN2k. *Comp. Mater. Sci.*, 28(2):259–273, 2003.
- [107] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12(8):3060–3083, 1975.
- [108] D. D. Koelling and G. O. Arbman. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 5(11):2041–2054, 1975.
- [109] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. WIEN2k – An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001. Technische Universität Wien.
- [110] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B*, 64(19):195134, 2001.
- [111] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, 51(10):846–851, 1937.
- [112] J. C. Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, 81(3):385–390, 1951.
- [113] D. Singh. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Phys. Rev. B*, 43(8):6388–6392, 1991.



- [114] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Comm.*, 114(1):15–20, 2000.
- [115] K. Brandenburg. Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization, 2004. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [116] J. C. Schuster and H. Nowotny. Investigations of the Ternary Systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and Studies on Complex Carbides. *Z. Metallk.*, 71(6):341–346, 1980.
- [117] J. C. Schuster, H. Nowotny, and C. Vaccaro. The Ternary Systems: Cr-Al-C, V-Al-C, and Ti-Al-C and the Behavior of H-Phases ( $M_2AlC$ ). *J. Solid State Chem.*, 32(2):213–219, 1980.
- [118] J. C. Schuster and J. Bauer. The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen. *J. Solid State Chem.*, 53(2):260–265, 1984.
- [119] C. J. Rawn, E. A. Payzant, C. R. Hubbard, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. Structure of  $Ti_3SiC_2$ . *Mater. Sci. Forum*, 321-324:889–892, 2000.
- [120] Z. J. Lin, M. J. Zhuo, Y. C. Zhou, M. S. Li, and J. Y. Wang. Structural characterization of a new layered-ternary  $Ta_4AlC_3$  ceramic. *J. Mater. Res.*, 21(10):2587–2592, 2006.
- [121] Sargent-Welch Scientific Company. Periodic Table of The Elements, 1979. 7300 North Linder Avenue, Skokie, Illinois 60077.
- [122] M. Uhrmacher, K. Pampus, F. J. Bergmeister, D. Purschke, and K. P. Lieb. Energy calibration of the 500 kV heavy ion implanter IONAS. *Nucl. Instr. Meth. B*, 9(2):234–242, 1985.
- [123] W. Bolse. PAC-Untersuchungen zur Oxidation von  $^{111}In$  in kubisch-flächenzentrierten Metallen und ihren Oxiden. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1986.
- [124] M. Uhrmacher, M. Neubauer, W. Bolse, L. Ziegeler, and K. P. Lieb. Preparation of ion-implanted and sub-monolayer  $^{111}In$ -tracer layers for perturbed angular correlation analysis. *Nucl. Instr. Meth. B*, 139(1-4):306–312, 1998.
- [125] M. W. Barsoum, J. Golczewski, H. J. Seifert, and F. Aldinger. Fabrication and electrical and thermal properties of  $Ti_2InC$ ,  $Hf_2InC$  and  $(Ti,Hf)_2InC$ . *J. Alloys Compd.*, 340(1-2):173–179, 2002.
- [126] E. N. Hoffman, M. W. Barsoum, W. Wang, R. D. Doherty, and A. Zavaliangos. On the Spontaneous Growth of Soft Metallic Whiskers. In *Proceed. 51st IEEE Holm Conf. on Electr. Contacts*, 2005.
- [127] S. Gupta, E. N. Hoffman, and M. W. Barsoum. Synthesis and oxidation of  $Ti_2InC$ ,  $Zr_2InC$ ,  $(Ti_{0.5},Zr_{0.5})_2InC$  and  $(Ti_{0.5},Hf_{0.5})_2InC$  in air. *J. Alloys Compd.*, 426(1-2):168–175, 2006.

- [128] D. Jürgens, M. Uhrmacher, H.-G. Gehrke, M. Nagl, U. Vetter, C. Brüsewitz, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, and M. W. Barsoum. Electric field gradients at  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  probe atoms on A-sites in 211-MAX phases. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23(50):505501, 2011.
- [129] H. Ryssel and I. Ruge. *Ionenimplantation*. B. G. Teubner Stuttgart, 1978.
- [130] H. Haas and D. A. Shirley. Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed angular correlations. *J. Chem. Phys.*, 58(8):3339–3355, 1973.
- [131] R. Vianden. Systematics of electric field gradients in metals. *Hyp. Int.*, 15(1-4):189–201, 1983.
- [132] G. Collins and P. Sinha. Indium metal nanoclusters studied by PAC. *Hyp. Int.*, 80(1-4):1117–1120, 1993.
- [133] R. Vianden. Electric field gradients in metals. *Hyp. Int.*, 35(1-4):1077–1118, 1987.
- [134] D. Wiarda, M. Uhrmacher, A. Bartos, and K. P. Lieb. Electric field gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in binary oxides. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5(25):4111–4124, 1993.
- [135] R. N. Attili, M. Uhrmacher, K. P. Lieb, L. Ziegeler, M. Mekata, and E. Schwarzmann. Electric-field gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in delafossite oxides  $\text{ABO}_2$  ( $\text{A} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $\text{B} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Nd}, \text{Y}$ ). *Phys. Rev. B*, 53(2):600–608, 1996.
- [136] P. Wodniecki, B. Wodniecka, A. Kulinska, M. Uhrmacher, and K. P. Lieb. The hafnium aluminides  $\text{HfAl}_3$  and  $\text{Hf}_2\text{Al}_3$  studied by perturbed angular correlations with  $^{181}\text{Ta}$  and  $^{111}\text{Cd}$  probes. *J. Alloys Compd.*, 312(1-2):17–24, 2000.
- [137] M. Forker and P. de la Presa. Electric field gradients in the rare earth-aluminium compounds  $\text{RAl}_2$  and  $\text{RAl}_3$  studied by  $^{111}\text{Cd}$  perturbed angular correlations. *Phys. Rev. B*, 76(11):115111, 2007.
- [138] T. Wichert, M. Deicher, G. Grübel, R. Keller, N. Schulz, and H. Skudlik. Indium-defect complexes in silicon studied by perturbed angular correlation spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 48(1):59–85, 1989.
- [139] S. Gupta, D. Filimonov, V. Zaitsev, T. Palanisamy, and M. W. Barsoum. Ambient and 550 °C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based superalloys. *Wear*, 264(3-4):270–278, 2008.
- [140] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Neubauer, M. Uhrmacher, K. P. Lieb, and the ISOLDE-Collaboration. Doping of sapphire single crystals with  $^{111}\text{In}$  and  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  detected by perturbed angular correlation. *Hyp. Int.*, 120-121(1-8):445–448, 1999.
- [141] M. Renteria, D. Wiarda, A. G. Bibiloni, and K. P. Lieb. TDPAC experiments in  $^{111}\text{In}$ -implanted niobium oxides. *Hyp. Int.*, 60(1-4):679–682, 1990.
- [142] S. Sridharan and H. Nowotny. Studies in the Ternary System Ti-Ta-Al and in the Quaternary System Ti-Ta-Al-C. *Z. Metallk.*, 74(7):468–472, 1983.

- [143] S. Shimada, J. Watanabe, K. Kodaira, and T. Matsushita. Flux growth and characterization of TiC crystals. *J. Mater. Sci.*, 24(7):2513–2515, 1989.
- [144] W. Wong-Ng, H. F. McMurdie, B. Paretzkin, Y. Zhang, K. L. Davis, C. R. Hubbard, A. L. Dragoo, and J. M. Steward. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns of Sixteen Ceramic Phases. *Powder Diffr.*, 2(3):191–201, 1987.
- [145] T. El-Raghy, S. Chakraborty, and M. W. Barsoum. Synthesis and characterization of Hf<sub>2</sub>PbC, Zr<sub>2</sub>PbC and M<sub>2</sub>SnC (M = Ti, Hf, Nb or Zr). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(14-15):2619–2625, 2000.
- [146] D. Jürgens. Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung von <sup>111</sup>In/<sup>111</sup>Cd in 211-MAX-Phasen mittels der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2008.
- [147] D. Jürgens, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, and M. W. Barsoum. Perturbed angular correlation studies of the MAX phases Ti<sub>2</sub>AlN and Cr<sub>2</sub>GeC using ion implanted <sup>111</sup>In as probe nuclei. *Nucl. Instr. Meth. B*, 268(11-12):2185–2188, 2010.
- [148] G. Marx. Akzeptor-Wasserstoff-Komplexe und spannungsinduzierte elektrische Feldgradienten in Silizium und Germanium. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1995.
- [149] M. Brüßler, H. Metzner, and R. Sielemann. PAC-study of defects in n-type germanium. *Hyp. Int.*, 60(1-4):809–812, 1990.
- [150] H. Häßlein, R. Sielemann, M. Brüßler, and H. Metzner. PAC study of intrinsic defects in germanium: Dependence on doping and defect production. *Hyp. Int.*, 84(1):65–68, 1994.
- [151] M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, M. Fatmi, and A. Bouhemadou. Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic and thermal properties of the MAX phases X<sub>2</sub>SiC (X = Ti and Cr). *Intermetallics*, 19(12):1936–1942, 2011.
- [152] S. Solmi, A. Parisini, M. Bersani, D. Giubertoni, V. Soncini, G. Carnevale, A. Benvenuti, and A. Marmioli. Investigation on indium diffusion in silicon. *J. Appl. Phys.*, 92(3):1361–1366, 2002.
- [153] E. N. Dieva. Solubility of Metals of the Fifth and Sixth Periods in Liquid Indium. In *Physicochemical Studies of Liquid Metals and Alloys*. Izd. Uralsk. Nauch. Tsentra Akad. Nauk SSSR, Sverdlovsk, 1974.
- [154] Landolt-Börnstein. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*. Springer, 1996. Group IV: Physical Chemistry.
- [155] M. Uhrmacher. Can PAC measurements be used to investigate defects in nanostructures? *Defect and Diff. Forum*, 311:105–133, 2011.

- [156] M. Steffens. Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO<sub>2</sub>. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [157] P. R. Gardner and W. V. Prestwich. Quadrupole interaction of <sup>181</sup>Ta in HfO<sub>2</sub>. *Can. J. Phys.*, 48(12):1430–1435, 1970.
- [158] Y. Yeshurun and B. Arad. The electric quadrupole interaction in ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7(2):430–438, 1974.
- [159] A. Ayala, R. Alonso, and A. Lopez-Garcia. Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at <sup>181</sup>Ta in HfO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 50(6):3547–3552, 1994.
- [160] H. Barfuß, G. Böhnlein, H. Hohenstein, W. Kreische, H. Niedrig, H. Appel, R. Heiding, J. Raudies, G. Then, and W.-G. Thies. Temperature dependence of the electric field gradient in CdSe and HfO<sub>2</sub>. *Z. Phys. B*, 42(2):99–102, 1982.
- [161] M. C. Caracoche, M. T. Dova, A. R. Lopez Garcia, J. A. Martinez, and P. C. Rivas. Hyperfine interaction of ZrO<sub>2</sub>: Tetragonal phase. *Hyp. Int.*, 39(2):117–121, 1988.
- [162] G. Alenius, S. E. Arnell, C. Schale, and E. Wallander. Low Spin States in <sup>181</sup>Hf from the Thermal Neutron Capture Reaction. *Phys. Scr.*, 3(3-4):105–110, 1971.
- [163] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. M. Schneider. Calculated elastic properties of M<sub>2</sub>AlC (M = Ti, V, Cr, Nb and Ta). *Solid State Comm.*, 129(9):589–592, 2004.
- [164] H. Ackermann, J. Christiansen, W. Engel, O. Häusser, P. Heitjans, E. Recknagel, G. Schatz, G. W. Sprouse, H.-J. Stöckmann, I. S. Towner, T. Wichert, and W. Witthuhn. *Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1983.
- [165] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner Verlag, 2004.
- [166] R. L. Rasera, T. Butz, A. Vasquez, H. Ernst, G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, R. C. Reno, and G. Schmidt. Strength, symmetry and distribution of electric quadrupole interactions at <sup>181</sup>Ta impurities in hafnium-zirconium alloys. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8(7):1579–1589, 1978.
- [167] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner, and W. Witthuhn. Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals. *Z. Phys. B*, 24(2):177–187, 1976.
- [168] Y. P. Varshni. Temperature Dependence of the Elastic Constants. *Phys. Rev. B*, 2(10):3952–3958, 1970.
- [169] G. Schatz and A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner + Vieweg Verlag, 1997. 3. Auflage.
- [170] K. Nishiyama, F. Dimmling, T. Kornrumpf, and D. Riegel. Theory of the Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 37(6):357–360, 1976.

- [171] M. Forker and M. Scholz. Linear temperature dependence of the electric quadrupole interaction of  $^{111}\text{Cd}$  impurities in holmium. *Hyp. Int.*, 7(1):353–360, 1979.
- [172] B. Wodniecka, M. Marszalek, P. Wodniecki, and A. Z. Hryniewicz. Electric quadrupole interaction at  $^{181}\text{Ta}$  in tetragonal C16 intermetallic compounds. *Hyp. Int.*, 80(1-4):1039–1042, 1993.
- [173] P. Wodniecki, B. Wodniecka, A. Kulinska, M. Uhrmacher, and K.-P. Lieb. The Electric Field Gradients in  $(\text{Zr}/\text{Hf})\text{Al}_3$  and  $(\text{Zr}/\text{Hf})_2\text{Al}_3$  Intermetallic Compounds Studied by  $^{181}\text{Ta}$ - and  $^{111}\text{Cd}$ -PAC Spectroscopy. *Hyp. Int.*, 136-137(3-8):535–539, 2001.
- [174] P. Wodniecki, B. Wodniecka, A. Kulinska, M. Uhrmacher, and K. P. Lieb. Hf and Zr aluminides with  $B_f$ -type structure studied by PAC with  $^{181}\text{Ta}$  and  $^{111}\text{Cd}$  probes. *J. Alloys Compd.*, 351(1-2):1–6, 2003.
- [175] P. Wodniecki, B. Wodniecka, A. Kulinska, and M. Uhrmacher.  $\text{Hf}_2\text{Ni}$  and  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  Compounds Studied by PAC with  $^{111}\text{Cd}$  Probes. *Hyp. Int.*, 158(1-4):423–427, 2004.
- [176] P. Wodniecki, B. Wodniecka, A. Kulinska, and K. P. Lieb. The  $\text{Zr}_2\text{Al}$  and  $\text{Zr}_3\text{Al}$  compounds studied by PAC with  $^{181}\text{Ta}$  and  $^{111}\text{Cd}$  probes. *J. Alloys Compd.*, 365(1-2):52–57, 2004.
- [177] T. H. Scabarozzi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, S. Clipper, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, J. D. Hettinger, and S. E. Lofland. Thermal expansion of select  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  ( $\text{M}$  = early transition metal,  $\text{A}$  = A group element,  $\text{X}$  = C or N) phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry. *J. Appl. Phys.*, 105(1):013543, 2009.
- [178] M. W. Barsoum, M. Ali, and T. El-Raghy. Processing and characterization of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , and  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ . *Metallurg. & Mater. Trans. A*, 31(7):1857–1865, 2000.
- [179] M. W. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H. J. Seifert, F. Aldinger, W. D. Porter, and H. Wang. Thermal and electrical properties of  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ,  $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . *Metallurg. & Mater. Trans. A*, 33(9):2775–2779, 2002.
- [180] S. R. Kulkarni, M. Merlini, N. Phatak, S. K. Saxena, G. Artioli, S. Gupta, and M. W. Barsoum. High-Temperature Thermal Expansion and Stability of  $\text{V}_2\text{AlC}$  Up To  $950^\circ\text{C}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(9):3013–3016, 2007.
- [181] M. W. Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. T. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, and C. R. Hubbard. Thermal properties of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 87(12):8407–8414, 2000.
- [182] A. T. Procopio, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. Characterization of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ . *Metallurg. & Mater. Trans. A*, 31(2):333–337, 2000.

- [183] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, and M. W. Barsoum. Tailoring of the thermal expansion of  $\text{Cr}_2(\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}$  phases. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33(4):897–904, 2013.
- [184] K. Nishiyama and D. Riegel. Recent developments in the analysis of electric field gradients in metals. *Hyp. Int.*, 4(1-2):490–508, 1978.
- [185] J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum. Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of  $\text{M}_2\text{AlC}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{and V}$ ). *Phys. Rev. B*, 72(11):115120, 2005.
- [186] M. K. Drulis, H. Drulis, S. Gupta, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. On the heat capacities of  $\text{M}_2\text{AlC}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) ternary carbides. *J. Appl. Phys.*, 99(9):093502, 2006.
- [187] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, K. Harrell, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, and G. Hug. Elastic and electronic properties of select  $\text{M}_2\text{AX}$  phases. *Appl. Phys. Lett.*, 84(4):508–510, 2004.
- [188] A. Bouhemadou, R. Khenata, and M. Chegaar. Structural and elastic properties of  $\text{Zr}_2\text{AlX}$  and  $\text{Ti}_2\text{AlX}$  ( $\text{X} = \text{C}$  and  $\text{N}$ ) under pressure effect. *Eur. Phys. J. B*, 56(3):209–215, 2007.
- [189] J. C. Ho, H. H. Hamdeh, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. Low temperature heat capacities of  $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ , and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Appl. Phys.*, 86(7):3609–3611, 1999.
- [190] X. H. Wang and Y. C. Zhou. Layered Machinable and Electrically Conductive  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  Ceramics: a Review. *J. Mater. Sci. & Techn.*, 26(5):385–416, 2010.
- [191] P. Finkel, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. Low temperature dependencies of the elastic properties of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ , and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Appl. Phys.*, 87(4):1701–1703, 2000.
- [192] A. Bouhemadou. Calculated Structural and Elastic Properties of  $\text{M}_2\text{InC}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Ta}$ ). *Mod. Phys. Lett. B*, 22(22):2063–2076, 2008.
- [193] S. Amini, A. Zhou, S. Gupta, A. DeVillier, P. Finkel, and M. W. Barsoum. Synthesis and elastic and mechanical properties of  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . *J. Mater. Res.*, 23(8):2157–2165, 2008.
- [194] M. K. Drulis, H. Drulis, A. E. Hackemer, O. Leaffer, J. Spanier, S. Amini, M. W. Barsoum, T. Guilbert, and T. El-Raghy. On the heat capacities of  $\text{Ta}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{SC}$ , and  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . *J. Appl. Phys.*, 104(2):023526, 2008.
- [195] E. Wu, J. Wang, H. Zhang, Y. Zhou, K. Sun, and Y. Xue. Neutron diffraction studies of  $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{C}_2$  compound. *Mater. Lett.*, 59(21):2715–2719, 2005.

- [196] N. J. Lane, S. C. Vogel, and M. W. Barsoum. High-temperature neutron diffraction and the temperature-dependent crystal structures of the MAX phases  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$ . *Phys. Rev. B*, 82(17):174109, 2010.
- [197] N. J. Lane, S. C. Vogel, and M. W. Barsoum. Temperature-Dependent Crystal Structures of  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  as Determined from High Temperature Neutron Diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(10):3473–3479, 2011.
- [198] R. Nédélec. Rückstoßimplantation von  $^{48}\text{Cr}$  und erste PAC Messungen mit der Sonde  $^{48}\text{Cr}/^{48}\text{V}$ . Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [199] K. Auerbach, J. Braunsfurth, M. Maier, E. Bodenstedt, and H. W. Flender. The g-factor of the 305 keV state of  $^{48}\text{V}$ . *Nucl. Phys. A*, 94(2):427–441, 1967.
- [200] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comp. Phys. Comm.*, 59(2):399–415, 1990.
- [201] P. Blaha. Private Mitteilung, 2013.
- [202] T. Scabarozzi. Combinatorial Investigation of Nanolaminate Ternary Carbide Thin Films. Dissertation, Drexel University, 2009.
- [203] I. M. Low, W. K. Pang, S. J. Kennedy, and R. I. Smith. High-temperature thermal stability of  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ : A comparative diffraction study. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(1-2):159–166, 2011.
- [204] J. Emmerlich, D. Music, P. Eklund, O. Wilhelmsson, U. Jansson, J. Schneider, H. Högberg, and L. Hultman. Thermal stability of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  thin films. *Acta Mater.*, 55(4):1479–1488, 2007.
- [205] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Farber, M. Amer, R. Christini, and A. Adams. The Topotactic Transformation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  into a Partially Ordered Cubic  $\text{Ti}(\text{C}_{0.67}\text{Si}_{0.06})$  Phase by the Diffusion of Si into Molten Cryolite. *J. Electrochem. Soc.*, 146(10):3919–3923, 1999.
- [206] C. Brüsewitz. Mechanische Eigenschaften ausgewählter MAX-Phasen – untersucht mittels nanomechanischer Tests und PAC-Messungen. Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [207] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Einige Komplexcarbide und -nitride in den Systemen  $\text{Ti}-\{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}\}-\{\text{C}, \text{N}\}$  und  $\text{Cr}-\text{Ga}-\text{N}$ . *Monatsh. Chem.*, 100(5):1465–1470, 1969.
- [208] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Carbides of formula  $\text{T}_2\text{MC}$ . *J. Less Comm. Metals*, 7(2):133–138, 1964.

- [209] M. W. Barsoum. Physical Properties of the MAX Phases. In K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, and B. Ilschner, editors, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 1–11. Elsevier, Oxford, 2. edition, 2006.
- [210] O. Beckmann, H. Boller, and H. Nowotny. Neue H-Phasen. *Monatsh. Chem.*, 99(4):1580–1583, 1968.
- [211] I. R. Shein, V. G. Bamburov, and A. L. Ivanovskii. Ab initio calculations of the electronic properties of new superconducting nanolaminates: Nb<sub>2</sub>SnC and Nb<sub>2</sub>SC<sub>1-x</sub>. *Doklady Phys. Chem.*, 411(1):317–321, 2006.
- [212] H. Wolfsgruber, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die Kristallstruktur von Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>. *Monatsh. Chem.*, 98(6):2403–2405, 1967.
- [213] C. Li and Z. Wang. First-principles study of structural, electronic, and mechanical properties of the nanolaminate compound Ti<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> under pressure. *J. Appl. Phys.*, 107(12):123511, 2010.
- [214] Y. L. Du, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and W. B. Tian. First-principles study on electronic structure and elastic properties of Ti<sub>2</sub>SC. *Phys. Lett. A*, 372(31):5220–5223, 2008.
- [215] M. Magnuson, M. Mattesini, O. Wilhelmsson, J. Emmerlich, J.-P. Palmquist, S. Li, R. Ahuja, L. Hultman, O. Eriksson, and U. Jansson. Electronic structure and chemical bonding in Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> investigated by soft x-ray emission spectroscopy and first-principles theory. *Phys. Rev. B*, 74(20):205102, 2006.
- [216] M. Magnuson. Private Mitteilung, 2012.
- [217] S. Dubois, T. Cabioch, P. Chartier, V. Gauthier, and M. Jaouen. A New Ternary Nanolaminate Carbide: Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(8):2642–2644, 2007.
- [218] H. Boller and H. Nowotny. Röntgenographische Untersuchungen im System: Vanadin-Arsen-Kohlenstoff. *Monatsh. Chem.*, 97(4):1053–1058, 1966.
- [219] A. Bouhemadou. Structural, electronic and elastic properties of MAX phases M<sub>2</sub>GaN (M = Ti, V and Cr). *Solid State Sci.*, 11(11):1875–1881, 2009.
- [220] H. Boller and H. Nowotny. Die Kristallstruktur von V<sub>2</sub>PC und V<sub>5</sub>P<sub>3</sub>N. *Monatsh. Chem.*, 99(2):672–675, 1968.
- [221] S. R. Kulkarni, N. A. Phatak, S. K. Saxena, Y. Fei, and J. Hu. High pressure structural behavior and synthesis of Zr<sub>2</sub>SC. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20(13):135211, 2008.



# Publikationen

2007

D. Jürgens, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, J. Röder, P. Wodniecki, A. Kulinska, M. W. Barsoum: *First PAC experiments in MAX-phases* in *Hyperfine Interactions* 178 (2007) 23

2009

S. Cusenza, D. Jürgens, M. Uhrmacher, P. Schaaf: *Nitrided Amorphous Stainless Steel Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering from an Austenitic Stainless Steel Target* in *Advanced Engineering Materials* 11 (2009) 17

2010

D. Jürgens, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, M. W. Barsoum: *Perturbed angular correlation studies of the MAX phases  $Ti_2AlN$  and  $Cr_2GeC$  using ion implanted  $^{111}In$  as probe nuclei* in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 268 (2010) 2185

2011

D. Jürgens, M. Uhrmacher, H.-G. Gehrke, M. Nagl, U. Vetter, C. Brüsewitz, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, M. W. Barsoum: *Electric field gradients at  $^{111}In/^{111}Cd$  probe atoms on A-sites in 211-MAX phases* in *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011) 505501

2012

J. B. Gruber, U. Vetter, G. W. Burdick, Z. D. Fleischman, L. D. Merkle, T. Taniguchi, Y. Xiaoli, T. Sekiguchi, D. Jürgens, H. Hofsäss: *Analysis of the spectra of trivalent erbium in multiple sites of hexagonal aluminium nitride* in *Optical Materials Express* 2 (2012) 1186

# Lebenslauf

## Persönliches:

Name: Daniel Jürgens  
Geburtsdatum: 06. Juni 1982  
Geburtsort: Erwitte  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Bildungsweg:

1988 – 1992 Grundschole Erwitte  
1992 – 2002 Städtisches Gymnasium Erwitte  
Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife  
2003 Beginn des des Physik-Studiums  
an der Georg-August-Universität Göttingen  
2006 Vordiplom in Physik  
2007 – 2008 Diplomarbeit am II. Physikalischen Institut  
der Georg-August-Universität Göttingen  
2009 – 2013 Promotion am II. Physikalischen Institut  
der Georg-August-Universität Göttingen

# Danksagung

Die Durchführung der Experimente und die Fertigstellung dieser Arbeit war von derart vielen Faktoren abhängig, sodass es mir schwer fällt und sicherlich auch nicht gelingen wird, alle Personen an dieser Stelle zu erwähnen und zu würdigen.

An erster Position steht mein Doktorvater Prof. Dr. Hans Hofsäss. Ihm danke ich für die Möglichkeit, dass ich meine Arbeit an den MAX-Phasen nach Ende des Diploms weiterführen konnte und dass ich an diversen Fachkonferenzen, Workshops und Frühjahrstagungen teilnehmen durfte. Er hat mit Unterstützung von Dr. Michael Uhrmacher den Antrag zur Förderung der PAC-Untersuchung der MAX-Phasen initiiert und damit den Grundstein dieser Arbeit gelegt. Im Zuge dessen möchte ich auch ein herzliches Dankeschön an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) richten, die dieses Projekt finanziert hat.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens bin ich Prof. Dr. Reiner Kirchheim überaus verbunden. Ich danke ebenso Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs, Prof. Dr. Christian Jooß, Prof. Dr. Wolfram Kollatschny und PD Dr. Jörn Große-Knetter, die sich dazu bereit erklärt haben, als Mitglieder der Prüfungskommission zu fungieren.

Ein großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Michel W. Barsoum für die freundliche Einladung an die Drexel Universität in Philadelphia, wo ich selbst Proben herstellen durfte. Gleichzeitig danke ich ihm für die zahllosen Erklärungen und Anregungen per E-Mail, wenn es Verständnisschwierigkeiten oder Fragen gab. Unvergessen sind während des USA-Aufenthalts die zahllosen Hilfestellungen von Babak Anasori, Darin Tallman, Michael Naguib, Mohamed Shamma, Surojit Gupta und John v. Lloyd, durch die erst die MAX-Synthesen möglich geworden sind.

Für die tatkräftige Unterstützung auf dem Gebiet der DFT-Rechnungen bin ich Prof. Dr. Jose Mestnik Filho aus São Paulo zutiefst verbunden. Seine ausführlichen Erklärungen, die uneingeschränkte Hilfsbereitschaft, seine vielen Tipps und Tricks, und vor allem seine unermüdliche Geduld haben es ermöglicht, dass neben den rein experimentellen Ergebnissen auch theoretische Vorhersagen mit in die Arbeit eingeflossen sind. Vielen Dank dafür!

Frank Heinrich und Prof. Dr. Tilman Butz sei an dieser Stelle für die freundliche Bereitstellung des Fitprogramms `winfit` gedankt.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben maßgeblich die vielen kleinen und auch großen Reparaturen der Elektronikwerkstatt, der Feinmechanikwerkstatt und auch der Zentralwerkstatt beigetragen. Volker Ebrecht danke ich besonders für die schnelle und unkomplizierte Instandsetzung verschiedenster Elektronikmodule. Peter Arnsberger hat stets durch seine kompetente Unterstützung in Sachen Vakuumtechnik sowie die Erledigung des ein oder

anderen kleinen Auftrags für gute Laune gesorgt. Christof Schmidt sowie seinen Kollegen der Zentralwerkstatt sei herzlich für die prompte Ausführung von Probenzuschnitten und für die Konstruktion des Hochtemperaturofens gedankt.

Bei Dr. Ulrich Vetter möchte ich mich für die moralische Unterstützung während der abendlichen/nächtlichen Gespräche im Labor und an der Kaffeemaschine bedanken.

Für die Erledigung sämtlicher Verwaltungsaufgaben danke ich Christa Wohlfarth, Bernadette Tyson, Gabrielle Herbold sowie Lucie Hamdi und Heike Ahrends.

Vielen Dank auch an meine Bürokollegen Niels Borth und Hans Prinzhorn für die sympathische Arbeitsatmosphäre und die erfrischenden Gespräche zwischendurch.

Ein großes Dankeschön geht an Matthias Nagl, der das neue digitale PAC-Spektrometer aufgebaut und die nötige Bedien- und Auswerte-Software geschrieben hat. Dadurch sind erstmalig die PAC-Messungen an der Tantalsonde in Göttingen möglich geworden. Für die Installation von WIEN2k und die freundliche Bereitstellung der PC-Ressourcen für die Rechnungen über viele Monate gebührt Dir mein tiefer Dank.

Marc Brötzmann und Hans-Gregor Gehrke haben gleichzeitig mit mir in der II. Physik angefangen und sind in der Zeit zu wahren Freunden geworden. Wir konnten uns immer gut ergänzen, haben uns gegenseitig im Labor geholfen und versucht, den Laden am Laufen zu halten. Vielen Dank für Eure Hilfsbereitschaft, aber vor allem für Eure Freundschaft.

Andreas König hat während meiner Promotion eine besondere Rolle eingenommen: Er war mir in der ganzen Zeit immer ein treuer Kumpel, eine moralische Instanz und vor allem ein großer Antrieb, dass diese Arbeit dann doch noch zu Papier gebracht wurde. Ohne ihn und die traditionellen Mensabesuche/-gespräche wäre das Leben sehr trostlos gewesen. Zusammen mit Peter Arnsberger haben beide dafür gesorgt, dass ich im Institut eine tolle Zeit erleben durfte. Tausend Dank an Euch beide!

Nicht zu vergessen ist mein Betreuer Dr. Michael Uhrmacher, den es trotz seiner Pensionierung nicht davon abgehalten hat, mich wöchentlich im Büro zu besuchen und mir ordentlich Dampf zu machen. Respekt für diese unglaubliche Hartnäckigkeit! Durch seine unzähligen Korrekturvorschläge und Ideen sowie das permanente gute Zureden hat er es dann doch noch geschafft, dass diese Arbeit fertig geworden ist. Vielen, vielen Dank für diese beispiellose Hilfe!

Außerdem möchte ich Renate Kruspe für ihr Durchhaltevermögen und ihre Hilfe bei diversen Zeichnungen danken. Ich weiß nicht, wie oft ich in der ganzen Zeit gesagt habe „*Es wird heute Abend später*“ oder „*Ich muss nochmal los zur Uni, nach dem Ofen / der Apparatur schauen*“. Ich danke Dir vor allem für Dein großes Verständnis und Deine Unterstützung im täglichen Leben!

Ähnliche Sprüche hat auch meine Familie des Öfteren zu hören bekommen. Herzlichen Dank an Mechthild, Johannes und Stephan, die mir immer helfend und beratend zur Seite standen, besonders in schwierigen Momenten. Ohne Eure aufbauenden Worte wäre ich nicht annähernd soweit gekommen. Danke für Euer Vertrauen!