



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Festkörperforschung

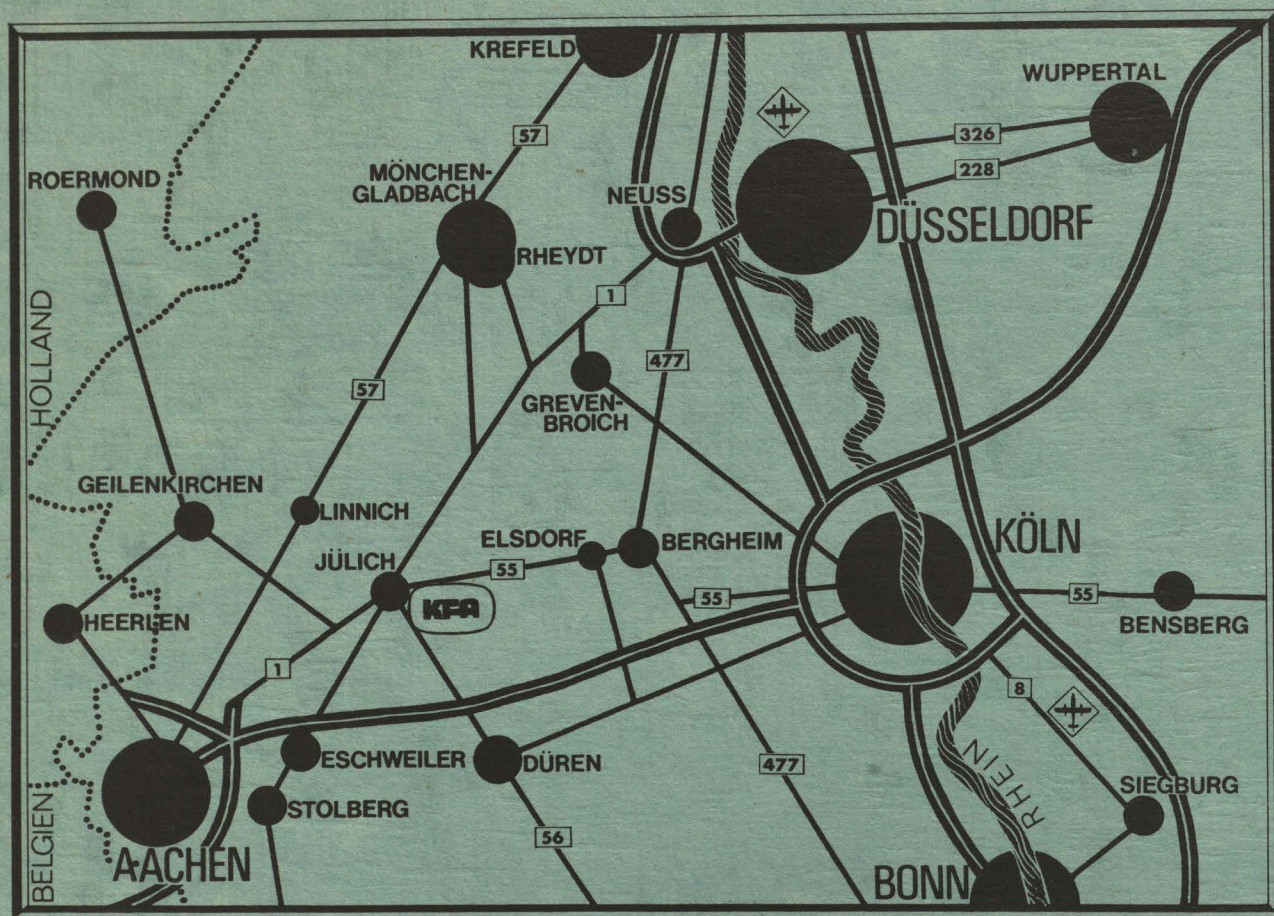
**Mössbauereffekt von ^{119}Sn in amorphen
supraleitenden Metallen**

von

J. Bolz

Jül - 1167
Februar 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1167

Institut für Festkörperforschung Jül - 1167

- | | |
|--------------------------|--|
| Dok.: Moessbauer Effect | - ^{119}Sn , Sn-Cu Alloy |
| Moessbauer Effect | - Superconducting Film |
| Moessbauer Effect | - Debye-Waller Factor, Isomeric Shift |
| Sn-Cu Alloy | - Moessbauer Effect |
| Amorphous Sn-Cu Alloy | - Superconductivity, Electronic Properties |
| Amorphous Superconductor | - Moessbauer Effect |

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Mössbauereffekt von ^{119}Sn in amorphen supraleitenden Metallen

von

J. Bolz

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Abstract

Measurements of the Mössbauer-Effect of ^{119}Sn in crystalline and disordered Sn and in crystalline and amorphous $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) in the temperature range $2.6 < T < 110$ K are reported. The samples were prepared by condensing the vapour onto a cold substrate. From the measured Debye-Waller-Factors we conclude that the observed changes in the Eliashberg-Function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, and therefore the superconducting properties, cannot be explained by changes in the phonon spectrum. The observed isomeric shifts show that the covalent bonds present in the crystalline substances are destroyed in the amorphous state. The superconducting and electronic properties of amorphous Sn(Cu) are similar to the high pressure phase of Sn.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
I) Einleitung	
1) Allgemeines	2
2) Zusammenhang zwischen Supraleitung und Mößbauereffekt	3
3) Experimentelle Methode zur Bestimmung des Debye-Waller Faktors in ^{119}Sn	5
II) Experimenteller Aufbau	
1) Experimentelle Probleme	8
2) Kryostat	10
3) Aufdampfofen	13
4) Schichtträger und Probenhalter	15
5) Temperaturmessung und -regelung	18
6) Mößbauerspektrometer	18
7) Quelle	22
8) Absorber	24
III) Durchführung der Experimente	
1) Herstellung der Schichten	26
2) Durchführung der Mößbauermessungen	27
IV) Ergebnisse und Diskussion	
1) Elektrischer Widerstand und Sprungpunkt	27
2) Breite der Mößbauerlinie	29
3) Debye-Waller-Faktor (DWF)	
a) Ergebnisse	32
b) Vergleich des DWF mit der Eliashbergfunktion	36
c) Vergleich des DWF mit der spezifischen Wärme	42

d) Vergleich mit anderen Resultaten und Schlußfolgerungen	45
4) Isomerieverschiebung	
a) Allgemeines und Ergebnisse	48
b) Reine Sn-Schichten	49
c) Sn(Cu)-Schichten	51
5) Messungen an der Legierung $\text{Sn}_{0.70} \text{Cu}_{0.30}$	54
 Tabellen	 62
Literaturverzeichnis	68

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Messungen der Mößbauerspektren von ^{119}Sn in kristallinem und gestörtem Sn und in kristallinem und amorphen $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$, ($x=0.1-0.3$) im Temperaturbereich zwischen 2.6 K und 110 K beschrieben. Die Proben wurden durch abschreckende Kondensation des Metaldampfes auf einer kalten Unterlage hergestellt und in situ untersucht. Der Debye-Waller-Faktor (DWF), den man aus diesen Mößbauerspektren erhält, unterscheidet sich nicht im kristallinen und gestörten Zustand der Proben. Der DWF der amorphen Phase ist oberhalb von etwa 5 K kleiner als der DWF der kristallinen Phase, aber er zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit als der DWF der kristallinen Phase und erreicht diesen bei etwa 4 K. Aus diesem Ergebnis bei tiefer Temperatur kann man schließen, daß die Unterschiede in der Eliashbergfunktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ und des Sprungpunkts T_c zur Supraleitung zwischen den beiden Phasen nicht durch Änderungen des Phononenspektrums $F(\omega)$ erklärt werden können, sondern von Unterschieden im Wechselwirkungsparameter $\alpha^2(\omega)$ herrühren müssen. Es wird ein Vergleich durchgeführt zwischen dem Verhalten des DWF, von α^2F und der spezifischen Wärme.

Die Werte für die Isomerieverschiebung der Mößbauerlinie zeigen, daß die Hybridisierung und die Kovalenz der elektronischen Bindungen, die in der kristallinen und gestörten Phase auftreten, im amorphen Zustand zerstört sind. Unsere Ergebnisse für den DWF und die Isomerieverschiebung zeigen, daß sich die elektronischen Eigenschaften von kristallinem und amorphem Sn(Cu) erheblich unterscheiden. Die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften von amorphem Sn(Cu) ähneln

den Eigenschaften der Hochdruckphase von Zinn.

I) Einführung

1) Allgemeines

Viele Metalle können in einem gestörten Zustand hergestellt werden, indem man ihren Dampf auf ein kaltes Substrat kondensiert (1,2,3). Während man die stark kovalenten Halbmetalle Wismut und Gallium mit dieser Methode sogar in einem amorphen Zustand erhalten kann (3), muß man weniger stark kovalente Metalle zusammen mit einem Zusatz von Fremdatomen verdampfen, um sie durch abschreckende Kondensation im flüssigkeits-ähnlichen amorphen Zustand zu erhalten (4-6). Ein wohlbekanntes amorphes System, das flüssigkeitsähnliche Röntgen-(4) und Elektronenbeugungsbilder (5) zeigt, ist Sn mit wenigstens 8 At.% Cu. Nach der Kondensation zeigen diese Metallfilme einen hohen elektrischen Widerstand, der bei einer charakteristischen, vom Kupfergehalt abhängigen Ausheiltemperatur irreversibel abfällt (7,8). Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der amorphen Filme ist die beträchtliche Änderung der Energielücke Δ und des Sprungpunkts T_c zur Supraleitung. Bei Zinn z.B. wächst T_c von 3.7 K im kristallinen Zustand auf 4.5 K im gestörten (2) und bis zu 7 K im amorphen Zustand an (5-8). Ein Anwachsen von T_c wurde auch für kaltgewalzte Zinnfolien gemessen (2). Das zeigt, daß die Gitterunordnung für die Verschiebung von T_c verantwortlich ist.

Unter dem Begriff 'amorphes Zinn' soll in dieser Arbeit immer die bei der abschreckenden Kondensation entstehende metastabile Sn(Cu)-Phase verstanden werden.

2) Zusammenhang zwischen Supraleitung und Mößbauereffekt

In McMillan's Erweiterung der BCS-Theorie auf den Fall des stark koppelnden Supraleiters (9) ist die Übergangstemperatur gegeben durch

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \quad (1)$$

(θ : Debye-Temperatur; λ : Elektron-Phonon Kopplungskonstante; μ^* : Coulomb Pseudopotential). Wegen $\lambda \gg \mu^*$ ist der wesentliche Parameter in dieser Gleichung die Elektron-Phonon Kopplungskonstante λ , deren Definition lautet:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \alpha^2(\omega) F(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \quad (2)$$

($F(\omega)$: Phononenzustandsdichte; $\alpha^2(\omega)$: Elektron-Phonon Wechselwirkung; ω : Phononenfrequenz).

Durch Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik von supraleitenden Tunneldioden lassen sich μ^* und das Produkt $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ experimentell bestimmen. Die beobachtete Erhöhung von T_c in den amorphen Metallen wird dabei hauptsächlich durch ein Anwachsen von $\alpha^2 F$ bei kleinen Energien erklärt (10). Es blieb aber eine ungelöste Frage, ob der Kopplungsparameter $\alpha^2(\omega)$ (11) oder die Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ (9,12,13)

für das Anwachsen der Eliashbergfunktion bei kleinem ω und damit für das erhöhte T_c verantwortlich ist.

Während andere Untersuchungen an amorphen Schichten entweder nicht durchgeführt werden können (Neutronenstreuung), das Phononenspektrum anders wichten als λ (spezifische Wärme) oder nur das Produkt $\alpha^2 \cdot F$ ergeben (Tunnelspektroskopie), scheint eine Messung des Debye-Waller-Faktors (DWF) die oben aufgeworfene Frage beantworten zu können. Der DWF ist gegeben durch

$$f(T) = \exp - \left\{ \frac{2R}{3\hbar} \int_0^\infty \frac{F(\omega)}{\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) d\omega \right\} \quad (3)$$

(R: Rückstoßenergie bei der γ -Emission bzw. Absorption; n: Phononenbesetzungszahl).

Der Logarithmus des DWF bei $T=0$ K ,

$$\ln f(0) = - \frac{2R}{3\hbar} \int_0^\infty \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4)$$

enthält dasselbe Moment des Phononenspektrums wie λ . Diese Größe sollte daher Auskunft geben können, ob sich $\alpha^2(\omega)$ oder $F(\omega)$ beim Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand ändert. Wenn das 'Weichwerden' von $\alpha^2 F$ von einer Aufweichung des Gitters herrührt, sollte man eine entsprechende Änderung in $\ln f$ beobachten. Ist $\alpha^2(\omega)$ frequenzunabhängig, und ändert es sich nicht beim Übergang in die gestörte oder amorphe Phase, dann gilt $\ln f(0) \sim \lambda$.

Für reines Zinn und das amorph-kristalline System Sn(Cu) liegen genaue Tunnelmessungen vor. Da sich relative Werte des DWF leicht gewinnen lassen, könnte man daran denken, mit der von Craig et al. (14) vorgeschlagenen Methode eine

Verbindung zwischen dem Kopplungsparameter λ und meßbaren Mößbauerparametern herzustellen. Diese Methode setzt aber genaue Messungen der relativistischen Dopplerverschiebung $\delta(T)$ voraus. Zur genauen Bestimmung von $\delta(T)$ ist es notwendig, Verschiebungen der Größenordnung $\Gamma/100$ in einem möglichst ausgedehnten Temperaturbereich zu messen. Eine solche Messung wäre im vorliegenden Fall auf große Schwierigkeiten gestoßen, da die zu untersuchenden Substanzen nur in einem begrenzten Temperaturbereich stabil sind und wegen der Kleinheit des Meßeffekts mit relativ hohen statistischen Fehlern gerechnet werden mußte. Andererseits existieren aber für kristallines Zinn genaue Absolutmessungen des DWF, die es ermöglichen, auch für unsere gestörten und amorphen Proben absolute Werte des DWF zu erhalten (siehe Abschnitt 3). Dadurch wird der direkte Vergleich von $\alpha^2 F$ und $f(T)$ ermöglicht, ohne eine Messung von $\delta(T)$ durchführen zu müssen.

3) Experimentelle Methode zur Bestimmung des Debye-Waller Faktors in ^{119}Sn

Das System $\text{Sn}(\text{Cu})$ ist nicht nur eines der am ausführlichsten untersuchten amorphen metallischen Systeme, sondern bietet mit der Zinnkomponente auch ein Isotop an, das einen niederenergetischen γ -Übergang besitzt, der sich zur Messung der rückstoßfreien Absorption (Mößbauereffekt) verwenden läßt. Es liegt daher nahe, diesen 23.8 keV γ -Übergang des langlebigen 89 keV-Isomers $^{119\text{m}}\text{Sn}$ zur Messung des DWF in den amorphen Schichten heranzuziehen. Das für den Mößbauereffekt geeignete Isotop ^{119}Sn ist in natürlichem Zinn zu 8.58%

enthalten. Durch Verwendung von Absorbern, in denen das Isotop ^{119}Sn angereichert ist, lassen sich die Meßeffekte etwa um den Faktor 10 erhöhen. Von dieser Möglichkeit wird bei der Durchführung der Experimente Gebrauch gemacht. Schließlich besitzen Zinnverbindungen und Legierungen oft einen hohen DWF, sodaß man auch im vorliegenden Fall hoffen konnte, zumindest bei tiefen Temperaturen gut meßbare Effekte zu erhalten.

Der DWF ist als Bruchteil der bei der γ -Emission bzw. Absorption rückstoßfrei auftretenden γ -Quanten definiert und durch $f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$ gegeben.

(k : Wellenzahl der γ -Strahlung, $\langle x^2 \rangle$: mittlere quadratische Auslenkung der strahlenden oder absorbierenden Atomkerne aus ihrer Ruhelage)

Die Bestimmung des DWF erfolgt durch Messung der Intensitäten (Flächen) der Mößbauerabsorptionslinien. Ohne Absorber empfängt der Detektor von der Quelle eine Zählrate S_0 , die einen Bruchteil f von rückstoßfrei emittierten γ -Quanten enthält. Der rückstoßfrei emittierte Teil der Strahlung hat eine energetische Verteilung $S(E)$, sodaß gilt

$$\int_0^{\infty} S(E) dE = f \cdot S_0 \quad (5)$$

Der Absorber absorbiert die resonante Strahlung mit dem energieabhängigen Resonanzquerschnitt

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_0/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (6)$$

(E_0 : Energie des γ -Übergangs; $\sigma_0 = 1.41 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$: maximaler Resonanzquerschnitt (15); Γ_0 : Halbwertsbreite der Mößbauerlinie)

Erhöht man die Energie der γ -Strahlung der Quelle durch

Dopplerverschiebung um den Betrag ε , so erhält man im Detektor die Zählrate (16)

$$R(\varepsilon) = (1-f)S_0 e^{-\sigma} e^m + \int_{\varepsilon}^{\infty} dE S(E-\varepsilon) e^{-\sigma} e^m e^{-\sigma(E)f'w} \quad (7)$$

(σ_e : elektronischer Massenabsorptionskoeffizient;
m: Massenbelegung des Absorbers; f' : DWF des Absorbers;
w: Massenbelegung des Absorbers mit resonant absorbierenden Atomen)

Bildet man die normalisierte Zählrate $N(\varepsilon)=R(\varepsilon)/R(\infty)$, so ist die Fläche des normalisierten Spektrums gegeben durch

$$A = f \int_{-\infty}^{\infty} dE (1 - e^{-\sigma(E)f'w}) \quad (8)$$

Für den Lorentz-förmigen Energieverlauf von $\sigma(E)$ läßt sich der Ausdruck in eine Potenzreihe entwickeln:

$$A = f \frac{\Gamma_0 \pi}{2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p!} \frac{(2p-3)!!}{(2p-2)!!} t^p = f \frac{\Gamma_0 \pi}{2} t \left(1 - \frac{t}{4} + \dots \right) \quad (9)$$

Hier ist $t = \sigma_e f' w$ die effektive Absorberdicke. Für das Verhältnis zweier Flächen A_1 und A_2 gilt bei gleicher Massenbelegung der Absorber und unveränderter Absorbergeometrie

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{f_1'}{f_2'} \left(1 - \frac{1}{4}(t_1 - t_2) + \dots \right) \quad (10)$$

Durch Vergleich der Flächen unter der Mößbauer-Absorptionslinie lassen sich so bei unveränderter Absorbergeometrie relative Werte für den DWF gewinnen. Im ungünstigsten Fall ($d=1000\text{\AA}$ ^{119}Sn , $f_1' = 0.54$, $f_2' = 0.35$) erreicht in unseren Experimenten $|t_1 - t_2|$ den Wert 0.08, sodaß der

Fehler in der Bestimmung des relativen DWF (2%) immer unterhalb der experimentellen Fehlergrenze bleibt.

Absolute Werte des DWF für reines kristallines Zinn wurden von Hohenemser (17) für $1.3 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$ gemessen. Hier werden diese Ergebnisse benutzt, um aus den gemessenen Flächen A absolute Werte des DWF für unsere Aufdampfschichten zu erhalten. Den Proportionalitätsfaktor zur Umrechnung der Flächen A in absolute Werte von f kann man bestimmen, indem man die Werte von A für die ausgetemperten (kristallinen) Schichten an die Messungen von Hohenemser nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anpaßt.

II) Experimenteller Aufbau

1) Experimentelle Probleme

Zur Messung des Mößbauereffekts an amorphen Zinnschichten waren einige experimentelle Probleme zu lösen, deren Ursachen teils in den besonderen physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen, teils in den speziellen experimentellen Anforderungen von γ -Absorptionsmessungen begründet sind.

Das erste und wichtigste Problem betraf die Schichtdicke. Es ist bekannt, daß sich amorphe Zinnschichten nicht in Dicken über $2000 \text{ \AA}$ herstellen lassen. Die Ursache dafür ist, daß die bei der Schichtpräparation entstehende Kondensationswärme (18) bei größeren Schichtdicken nicht in ausreichendem Maß an die Unterlage abgeführt werden kann. Die auftretende lokale

Erhitzung führt dann zur spontanen Kristallisation der metastabilen amorphen Schichten. Andererseits benötigt man zur Durchführung der Mößbauerexperimente eine Absorberdicke von mindestens etwa 1 mg natürlichem Zinn pro cm^2 , d.h. Schichtdicken um $1\mu\text{m}$. Eine solche Massenbelegung ist notwendig, um bei den verfügbaren Quellenaktivitäten und vertretbaren Meßzeiten eine genügend große statistische Genauigkeit zu erhalten.

Zur Lösung des Problems boten sich zwei Möglichkeiten an, nämlich (a) eine Anzahl von etwa zehn Schichten nacheinander im Kryostaten herzustellen und dann durch eine geeignete Vorrichtung als Mehrfachabsorber im Strahlengang des Mößbauerspektrometers zu verwenden, oder (b) eine einzige Schicht aus angereichertem Zinn zu verwenden. Im Falle (a) bestand die Schwierigkeit in der Manipulation der erzeugten Schichten bei tiefen Temperaturen. Außerdem mußte man bei diesem Verfahren mit einer Streuung in den Eigenschaften der einzelnen Schichten rechnen, die die Interpretation der Ergebnisse erschwert hätte. Im Falle (b) mußte beim Aufdampfen mit sehr geringen Substanzmengen gearbeitet werden, da das angereicherte ^{119}Sn nur in mg-Mengen zur Verfügung stand. Durch eine geeignete Ofenkonstruktion (siehe Abschnitt 3) konnte die erforderliche Substanzmenge schließlich so herabgedrückt werden, daß zur Durchführung der Experimente die zweite Möglichkeit gewählt wurde.

Das zweite Problem betraf die Geometrie des Mößbauerexperiments. Zur Erzielung von hohen Zählraten und kurzen Meßzeiten war ein möglichst geringer Abstand Quelle-Absorber wünschenswert. Das läßt sich mit einer festen

Geometrie von Aufdampföfen, Schichtträger, Quelle und Detektor nicht erreichen. Deshalb wurde eine bewegliche Absorberhalterung entwickelt, die es gestattet, die Aufdampfschicht nach der Herstellung bei tiefer Temperatur in den Strahlengang des γ -Spektrometers zu transportieren. Dabei mußte insbesondere beachtet werden, daß die Temperatur der Schichtunterlage bei der Herstellung und beim Transport des Probenhalters im Kryostaten nicht die kritische Umwandlungstemperatur der amorphen Phase (z.B. ≈ 20 K bei 9% Cu-Gehalt) erreichte.

Schließlich sollte es möglich sein, während des Aufdampfvorganges und während der Messungen den elektrischen Widerstand der Proben zu verfolgen, um Aussagen über den Sprungpunkt und das Temperverhalten der Substanzen machen zu können.

2) Kryostat

Der verwendete Kryostat (Abb.1) ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und besteht aus einem zylindrischen 15 l fassenden Heliumtank, der von einem Stickstoffbehälter und dem Vakuummantel umgeben ist. Eine wassergekühlte Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Stickstoffkühlfalle erzeugt das erforderliche Hochvakuum. Zur Erreichung von Temperaturen < 4.2 K kann das Helium über dem Bad mit einer einstufigen Drehschieberpumpe abgepumpt werden.

Die rechteckige Meßkammer aus Kupfer ist an den Boden des Heliumgefäßes angeflanscht (Abb.2). Im Innern der Meßkammer befindet sich der Probenhalter, der von außen mit Hilfe einer

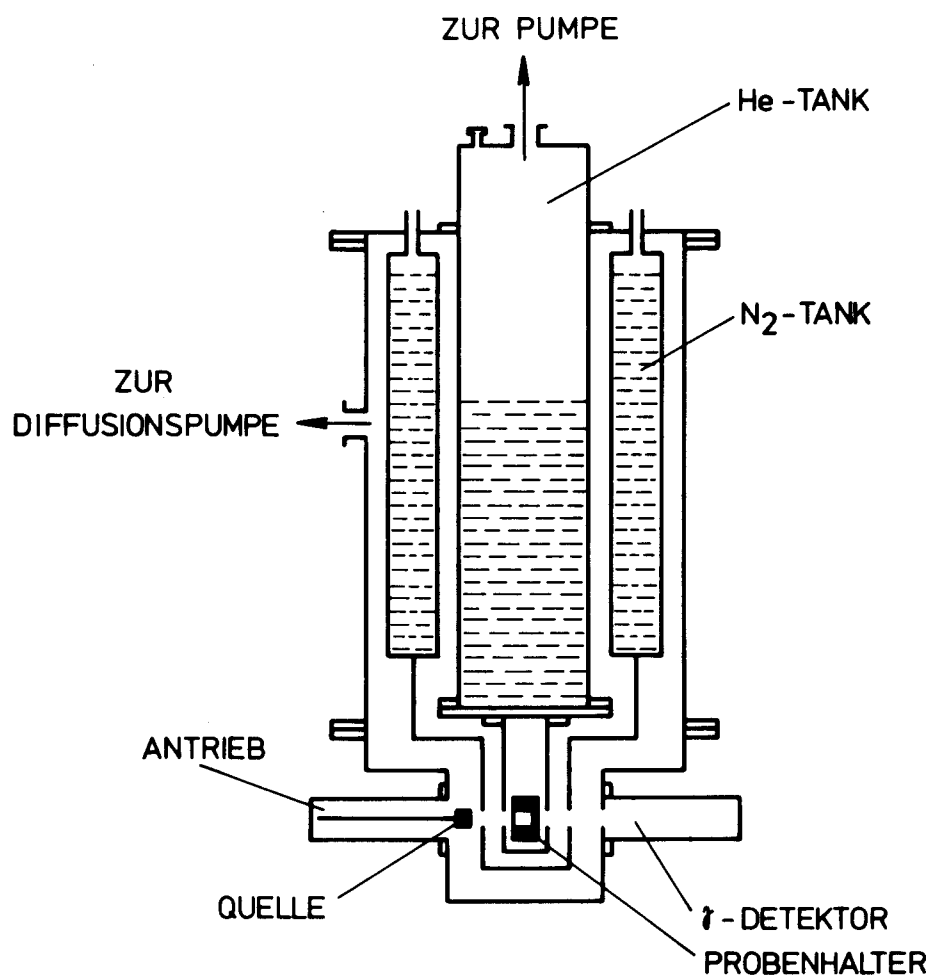


Abb.1 Schematischer Aufbau des Aufdampf- und Mößbauerkryostaten.

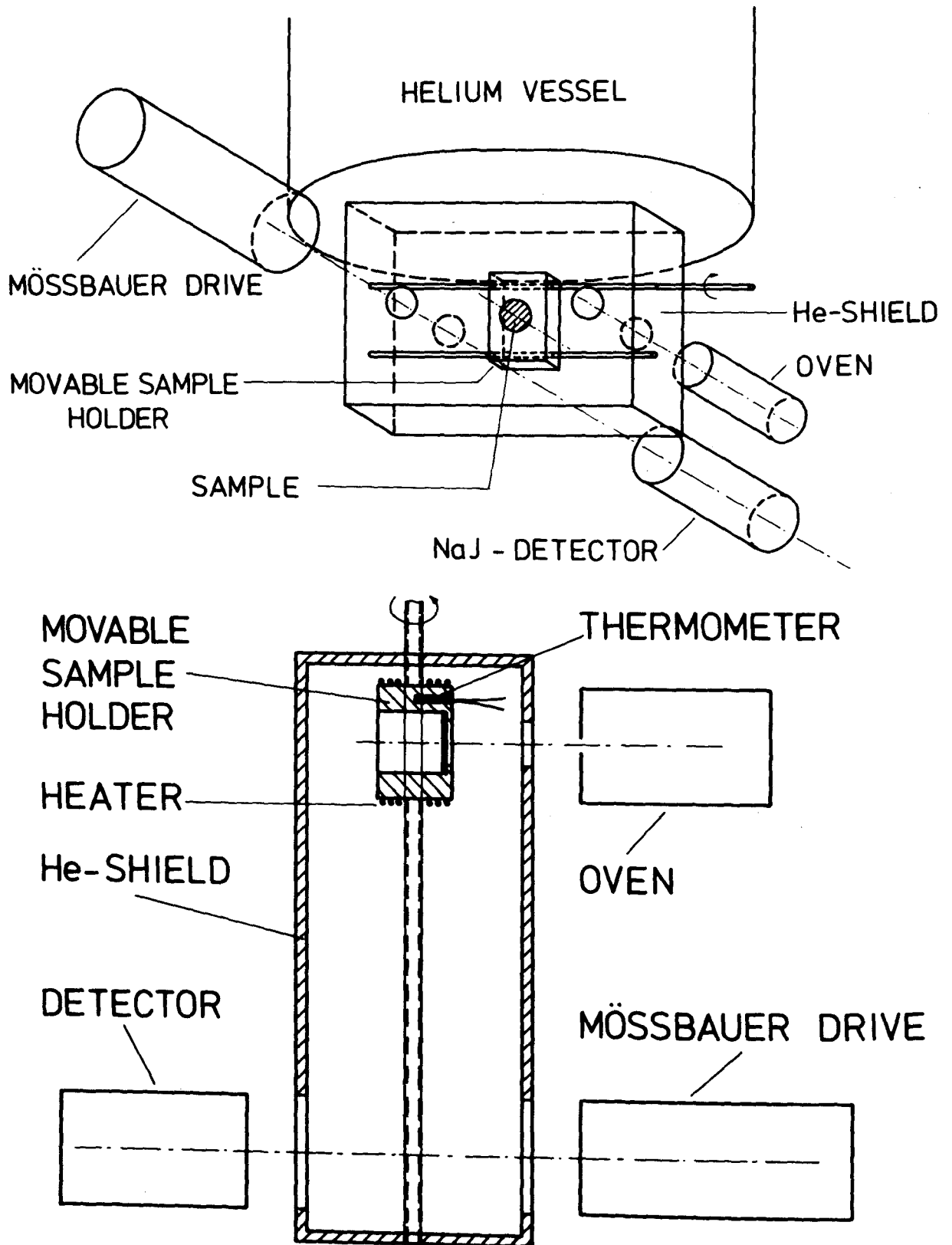


Abb.2 Schematischer Aufbau des Tieftemperaturteils der Meßapparatur.

Drehdurchführung von der Aufdampfstellung in den Strahlengang des Spektrometers bewegt werden kann. Die Wände der Meßkammer befinden sich während des Experiments auf Heliumtemperatur. Sie enthalten außer der Öffnung an der Stelle des Aufdampfofens noch die metallischen Fenster aus Al- bzw. Pd-Folie, die die γ -Strahlung der Quelle durchlassen und filtern (siehe Abschnitt 7). Der flach gebaute untere Teil des Vakuummantels kann ebenso wie der Stickstoffschild nach unten abgenommen werden. Mößbauerantrieb und Detektor werden außen am Vakuummantel, der Aufdampfofen im Innern des Kryostaten am Stickstoffschild angeflanscht. Eine zweite Drehdurchführung im Vakuummantel dient zur Betätigung des Auffängers, der die Aufdampföffnung des Ofens freigibt oder verschließt.

3) Aufdampfofen

Abb.3 zeigt den verwendeten Aufdampfofen. Sn-Metall bzw. die entsprechende Sn(Cu)-Legierung werden aus einem widerstandsgeheizten Molybdäntiegel verdampft. Der Tiegel ist in ein $50\mu\text{m}$ dickes Molybdänblech eingeschweißt. Tiegel und Molybdänblech werden in die Stromzuführungen aus geglühtem Nickeldraht eingeklemmt. Die Wärmestrahlung der Zuführungen wird durch einen Kupferdeckel abgeschirmt, der zusammen mit dem Ofen in den Stickstoffschild eingeschraubt wird. Die Aufdampföffnung kann durch einen von außen betätigten drehbaren Auffänger geöffnet und geschlossen werden. Bei Beginn des Aufdampfvorganges können so die zuerst verdampfenden leichter flüchtigen Verunreinigungen von der Schicht ferngehalten werden. Außerdem ermöglicht es diese

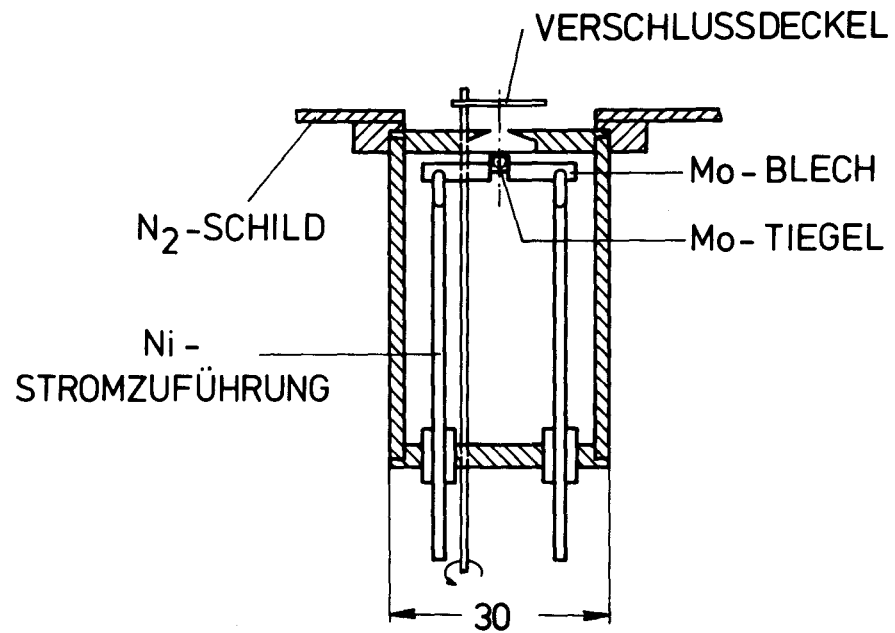


Abb.3 Aufdampfofen zur Herstellung der Metallschichten.

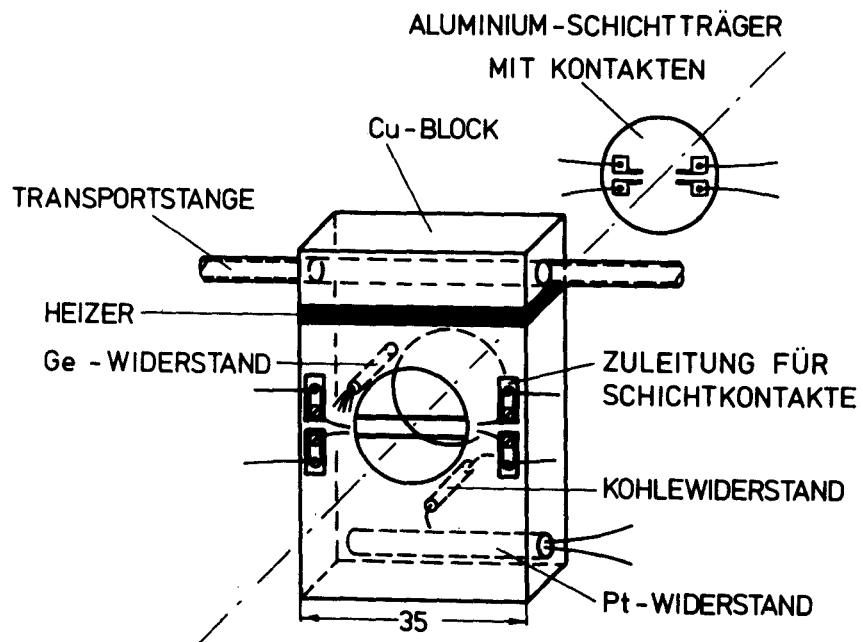


Abb.4 Probenhalter

Vorrichtung, genaue Aufdampfzeiten einzuhalten.

Bei der Verwendung von isotopenangereichertem Aufdampfmateriel soll ein möglichst großer Teil der verdampften Substanz zum Aufbau der Meßschicht beitragen. Dieses Ziel wurde vor allem durch geeignete Formgebung des Molybdäntiegels und eine kurze Aufdampfgeometrie erreicht. Der Abstand zwischen der Vorderkante des Ofens und der Schichtunterlage beträgt beim Aufdampfvorgang 35 mm. Mit dieser Anordnung und Absorberdurchmessern von 15 mm läßt sich ein Wirkungsgrad von mehr als 10% erreichen. Für die Herstellung einer Schicht konnte daher mit einer Einwaage von weniger als 10 mg gearbeitet werden. Da das Molybdänblech beim Erhitzen spröde wird, hatten die so hergestellten Öfen eine Lebensdauer von nur einigen Aufdampfexperimenten. Für jeden neuen Ofen wurde in Vorversuchen die Stromstärke ermittelt, bei der die Legierung beginnt abzdampfen. Diese Stromstärken lagen meist zwischen 15 und 20 A.

4) Schichtträger und Probenhalter

Abb.4 zeigt den verwendeten Schichtträger und den Probenhalter. Als Unterlage für die Aufdampfschichten wurden Aluminiumscheibchen gewählt. In der verwendeten Dicke (0.5mm) hat Aluminium einerseits eine Absorption von nur 1% für die 23.8 keV γ -Strahlung (19), andererseits aber einen genügend hohen Wärmeleitwert, um die beim Aufdampfen entstehende Strahlungs- und Kondensationswärme abzuführen. Außerdem läßt sich Aluminium durch anodische Oxidation (Eloxieren) leicht mit einer dünnen, elektrisch isolierenden Schicht

überziehen (20), was die Messung des Schichtwiderstandes ermöglicht. Um die gemessenen Schichtwiderstände mit Literaturwerten vergleichen zu können, war eine möglichst glatte Schichtunterlage wünschenswert. Zu diesem Zweck wurden die Schichtträger vor dem Eloxieren elektolytisch poliert (20). Hierzu wurden die Aluminiumscheibchen mit Lösungsmittel gereinigt und anschließend mit der Elektolytlösung (1 molar Magnesiumperchlorat in Methanol) die obersten Schichten des Metalls abgetragen. Die so hergestellten Oberflächen sind zwar so glatt, daß beim Aufdampfen gut leitende durchgehende Metallfilme entstehen, haben aber immer noch durch Materialinhomogenitäten bedingte Oberflächenrauigkeiten. Hierdurch können aus den gemessenen Schichtwiderständen keine absoluten Werte für die Leitfähigkeit hergeleitet werden (siehe Abschnitt III,1). Die polierten Schichtträger wurden anschließend in 8% Oxalsäure bei einer Stromdichte von etwa 0.5 A/cm^2 anodisch oxidiert. Nach kurzem Kochen in destilliertem Wasser entsteht so eine sehr feste und dichte Aluminiumoxidschicht mit hohem elektrischem Widerstand ($>10 \text{ M}\Omega$). Nach dem Eloxieren wurden die zur Kontaktierung der Schichten notwendigen vier Goldkontakte aufgedampft. Die Verbindung zwischen den Goldkontakten und den elektrischen Zuleitungen wurde mit einer leitfähigen Silber-Epoxy-Masse (21) hergestellt. Zwei dünne, über den Schichtträger gespannte Drähte blenden aus der runden Aufdampfschicht einen schmalen Streifen zur Widerstandsmessung aus.

Der so präparierte Schichtträger wird in die zentrale Bohrung des rechteckigen Probenhalters aus Kupfer

eingeschraubt (Abb.4). Der Probenhalter enthält alle zur Temperaturmessung und Regelung notwendigen Elemente, sowie die Kontakte zur Widerstandsmessung der Schicht. Mit Hilfe einer Gewindestange kann der Probenhalter im Innern des Kryostaten von der Aufdampfposition in den Strahlengang des Mößbauerspektrometers gefahren werden (Abb.2).

Die thermische Kopplung des Meßkopfes an das Heliumbad soll in der Aufdampfposition möglichst gut sein. Hierzu dient ein Kupfer-Indium Preßkontakt: In der Aufdampfstellung wird der Probenhalter mit einer seitlichen, mit Indium vergossenen Bohrung fest gegen einen spitzen Kupferfinger gedrückt, der seinerseits mit dem Heliumtank verbunden ist. Beim Überführen in den Strahlengang des Spektrometers und bei der Aufnahme der Mößbauerspektren besteht die thermische Kopplung an das Heliumbad nur aus einem dünnen, flexiblen Kupferband. Hierdurch kann die Temperatur der Meßstelle mit geringer Leistung über einen großen Temperaturbereich geregelt werden, ohne daß übermäßige Kühlmittelverluste auftreten. Andererseits ist die Kopplung noch stark genug, um in relativ kurzer Zeit thermisches Gleichgewicht zwischen Bad und Meßkopf herstellen zu können.

Alle elektrischen Zuleitungen bestehen aus 0.2 mm starkem isoliertem Konstantandraht, der auch bei der Bewegung des Probenhalters im Kryostaten bei tiefer Temperatur ausreichend flexibel bleibt. Über diese Zuleitungen ist es möglich, den Widerstand und die Temperatur der Probe in allen Stellungen des Probenhalters zu messen.

5) Temperaturmessung und -regelung

Zur Temperaturmessung unter 30 K wird ein geeichter Germaniumwiderstand (22) verwendet, bei höheren Temperaturen ein Platin-Thermometer (23). Beide Thermometer werden in Bohrungen des Probenhalters eingebaut. Die Widerstandsmessung erfolgt mit Gleichstrom. Die Meßgenauigkeit unter 20 K ist besser als 0.01 K, im übrigen Temperaturbereich besser als 0.1 K. Pt- und Ge-Widerstand sind an verschiedenen Stellen des Probenhalters angebracht und zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichungen in der Temperaturanzeige. Daraus kann man schließen, daß auch beim Heizen des Meßkopfes keine wesentlichen Temperaturgradienten auftreten.

Zusätzlich zu den beiden Thermometern wird für die Temperaturregelung als Meßfühler ein Kohlewiderstand verwendet, dessen Widerstand in einer DC-Brücke gemessen wird. Die Brückenspannung wird mit einem DC-Nullvoltmeter gemessen, dann verstärkt und der Heizwicklung ($300\ \Omega$ 0.2 mm Konstantandraht) zugeführt, die direkt um den Probenhalter gewickelt ist. Mit maximal 2 W Heizleistung kann mit dieser einfachen Proportionalregelung die Temperatur der Meßstelle auf besser als 0.1 K geregelt werden.

6) Mößbauerspektrometer

Abb.5 zeigt ein Blockschaltbild des Mößbauerspektrometers. Als Quellenantrieb dient ein doppelspuliges Lautspechersystem vom Kankleit-Typ (24). Bei diesem System ist die Quelle mechanisch starr mit zwei elastisch aufgehängten Lautsprecherspulen verbunden. Die Antriebsspannung, in unserem Fall eine Sinuswelle, deren Frequenz der Eigenfrequenz der

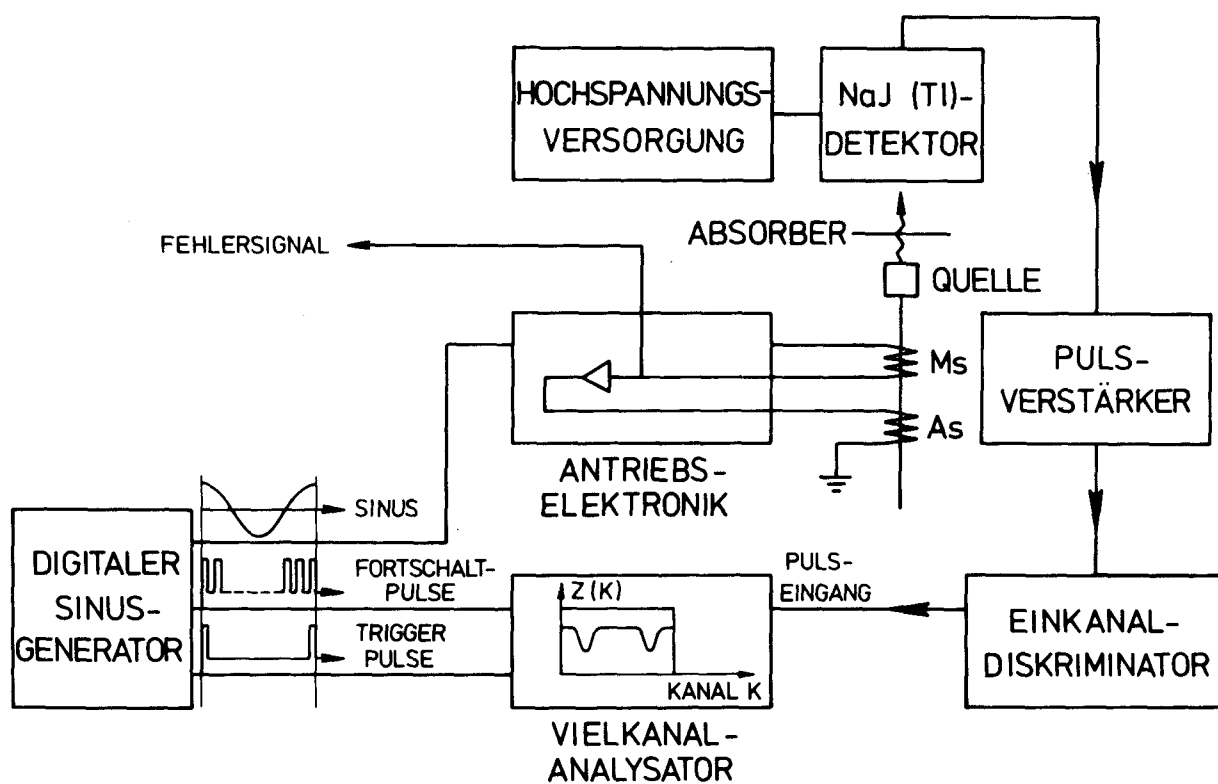


Abb.5 Blockschaltbild des Mößbauerspektrometers.

(Ms: Meßspule, As: Antriebsspule)

Lautsprechermembranen entspricht, wird über einen Spannungsteiler an die Meßspule gelegt. Bewegt sich die Quelle so, daß ihre Momentangeschwindigkeit proportional zur angelegten Antriebsspannung ist, dann wird in der Meßspule ein Signal induziert, welches die Antriebsspannung gerade kompensiert. Jede Abweichung von diesem geforderten Geschwindigkeitsverlauf erscheint als Fehlersignal am Verstärker der Antriebselektronik und wird verstärkt der Antriebsspule zugeführt, die auf diese Weise die Bewegung der Quelle korrigiert. Als Detektor für die γ -Strahlung dient ein Szintillationszähler mit einem 0.5 mm dicken NaJ(Tl)-Kristall (Harshaw Integral Line Typ SHEO.5M/E). Die Pulse des Szintillationszählers werden mit einer konventionellen Pulselektronik verarbeitet. Sie besteht aus einem stabilen Hauptverstärker (Tennelec TC202BLR) mit nachgeschaltetem Einkanaldiskriminator (Tennelec TC440). Die Stabilität der Pulselektronik wird in regelmäßigen Abständen durch die Aufzeichnung des γ -Spektrums der Quelle getestet. Die Pulse des Einkanaldiskriminators werden in 512 Kanälen des Vielkanalanalysators (Nicolet NIC-1074, SD-72A, S-31A) eingezählt. Hierbei arbeitet der Vielkanalanalysator in 'Multi-Channel-Scaling': Die 512 Kanäle des Analysators öffnen nacheinander und akkumulieren die ankommenden Pulse in den jeweils offenen Kanal.

Die Synchronisation zwischen dem Geschwindigkeitsverlauf der Quelle und der Nummer des Kanals wird durch einen digitalen Sinusgenerator hergestellt (25). Dieses Gerät enthält ein Read-Only-Memory mit einer digitalen Sinustabelle, deren Werte von einem stabilen Oszillator nacheinander abgerufen werden

und über einen DA-Wandler als Antriebsspannung für die Quelle dienen. Die Oszillatorpulse können untersetzt werden und dienen dann als Fortschalt- und Startpulse für den Vielkanalanalysator. In einer Periode des sinusförmigen Verlaufs der Bewegung der Quelle durchläuft der Analysator einmal seine 512 Kanäle, sodaß das Geschwindigkeitsspektrum zweimal spiegelbildlich abgespeichert wird.

Das Mößbauerbewegungssystem und der Detektor werden direkt an den Vakuummantel des Kryostaten angeflanscht. Das Bewegungssystem ist vakuumdicht konstruiert, sodaß es in das Vakuum des Kryostaten mit einbezogen werden kann. Hierdurch wird ein kurzer Abstand Quelle-Absorber möglich. Das Vakuumfenster auf der Detektorseite besteht aus $200\mu\text{m}$ Hostaphanfolie, die Fenster im Stickstoff- und Heliumschild aus $20\mu\text{m}$ Aluminiumfolie.

Während der Aufzeichnung der Mößbauerspektren kann die Stabilität der Quellenbewegung durch die Beobachtung des Fehlersignals an der Meßspule kontrolliert werden. Bei dem hier verwendeten Antriebssystem folgt die Quellengeschwindigkeit der vorgegebenen Sinusspannung (Klirrfaktor 0.3%) innerhalb von 0.1% . Die Geschwindigkeitskalibrierung des Antriebs wird nach jeder Meßreihe durch die Messung des wohlbekannten Hyperfeinspektrums von ^{57}Fe in metallischem Eisen überprüft. Für die magnetische Aufspaltung des Grundzustandes bei Zimmertemperatur wird hierbei der Wert von 6.167 mm/sec angenommen (26). Die Geschwindigkeitseichung ist auf 0.5% reproduzierbar. Die kleinste beobachtete Breite der Linien im HFS-Spektrum von ^{57}Fe ist 0.20 mm/sec für ^{57}Fe in

metallischem Eisen (Dicke $6\mu\text{m}$). Dieses Ergebnis, verglichen mit dem theoretischen Wert der Linienbreite von 0.194 mm/sec (16), zeigt, daß die instrumentelle Linienverbreiterung sicher kleiner als 0.01 mm/sec ist.

7) Quelle

Die Resonanzabsorption der 23.8 keV γ -Linie von $^{119\text{m}}\text{Sn}$ wird in Transmission gemessen. Als Quelle dienen $5\text{mCi } ^{119\text{m}}\text{Sn}$ in der Form von CaSnO_3 . In dieser Matrix emittiert $^{119\text{m}}\text{Sn}$ eine Mößbauerlinie mit einer Linienbreite von 0.38 mm/sec (natürliche Linienbreite 0.32 mm/sec) und einem DWF von 0.5 bei 300 K (27). Die Temperatur der Quelle beträgt während der Messung $264 \pm 4\text{ K}$.

Neben der γ -Linie emittiert die Quelle auch nicht-resonante Strahlung, im wesentlichen die $\text{Sn } K_{\alpha}$ -Strahlung bei 25.2 keV , die im Szintillationszähler nicht von der γ -Strahlung getrennt werden kann und daher zur Erhöhung des Untergrundes beiträgt. Die relativen Intensitäten von X- und γ -Strahlung der Quelle wurden mit einem hochauflösenden Germaniumdetektor bestimmt (Abb.6). Der resonante Anteil betrug 28% . Zur Unterdrückung des nicht-resonanten Untergrundes wird ein Palladiumabsorber verwendet, dessen K-Kante (24.3 keV) zwischen der $\text{Sn } K_{\alpha}$ - und Mößbauerstrahlung liegt und deshalb als kritischer Absorber dienen kann. Um die günstigste Dicke für den kritischen Absorber festzustellen, wurden Mößbauerspektren einer natürlichen Zinnfolie mit verschiedenen Dicken des Pd-Absorbers aufgenommen. Aus den Zählraten N_0 im Minimum der Linie und N_{∞} außerhalb der Resonanz läßt sich der

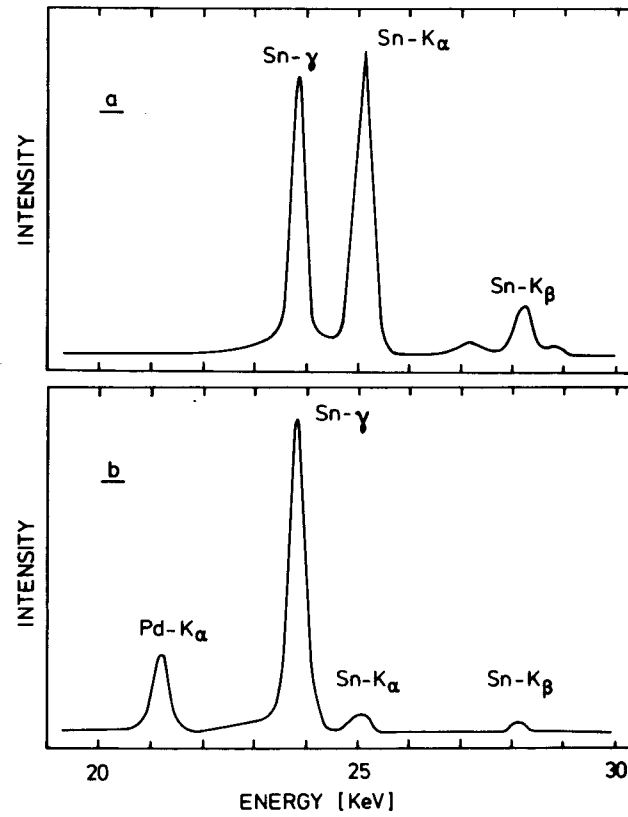


Abb.6 γ -Emissionsspektrum der CaSnO_3 -Quelle ohne (a) und mit (b) $52\mu\text{m}$ Palladiumfilter.

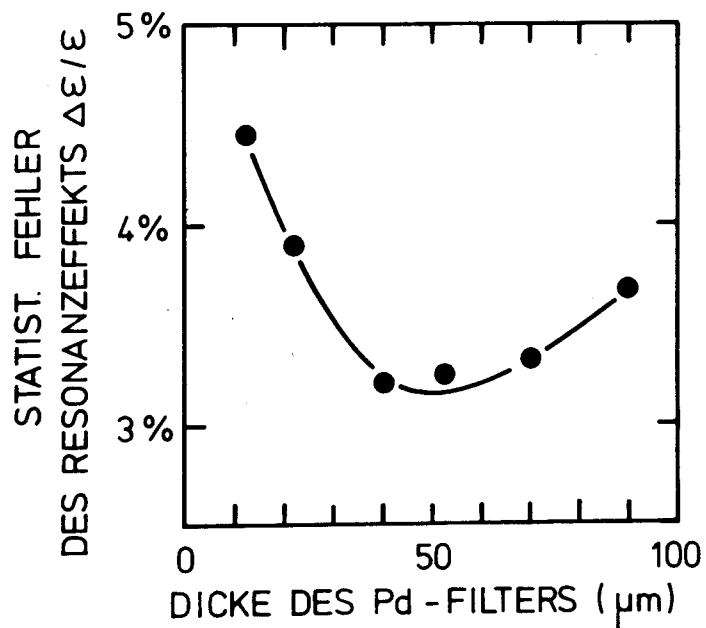


Abb.7 Statistischer Fehler des Resonanzeffekts einer Sn-Folie bei gleichen Meßzeiten für verschiedene Dicken des kritischen Absorbers.

statistische Fehler des Resonanzeffekts $\xi = (N_{\infty} - N_0)/N_{\infty}$ zu

$$\Delta \xi / \xi = \sqrt{1/N_{\infty}(1+N_{\infty}/N_0)} / (N_{\infty}/N_0 - 1) \quad \text{bestimmen (Abb.7).}$$

Als günstigste Dicke des kritischen Absorbers bei der hier verwendeten Geometrie erwies sich ein Wert von $52 \mu\text{m}$ Palladium.

3) Absorber

Als Aufdampfmaterial für die Erzeugung der Schichten wird Kupfer der Reinheit 99.9% (28) und isotonenangereichertes Zinnmetall (29) verwendet. In dem Sn-Metall ist das Isotop ^{119}Sn zu 89% angereichert. Eine Spektralanalyse des Zinn ergab folgende Verunreinigungskonzentrationen (Angaben in %) :

Si	Fe	Ca	Al	Cu	Cr	Mg	B	Mn
0.57	0.03	0.01	0.007	0.006	0.003	0.001	0.0006	0.0004

Die relativ hohe Konzentration an Si-Verunreinigung ist wahrscheinlich durch den Herstellungsprozess bedingt. Er macht sich bei den Widerstandsmessungen durch erhöhte Restwiderstände bemerkbar (siehe IV,1). Im Hinblick auf die amorphen Schichten ist dieser Verunreinigung sicher kein großes Gewicht beizumessen, da bekannt ist, daß auch Si-Störatome imstande sind, amorphe Metallstrukturen zu stabilisieren (30). Auch bei den Schichten aus reinem Zinn liegt der Einfluß dieser Verunreinigung unter der Beobachtungsgrenze des Mößbauerexperiments, da die Eigenschaften der getemperten Schichten mit den Literaturwerten für reines β -Sn immer vollständig übereinstimmen (siehe Kapitel IV).

Die Absorberschichten haben einen Durchmesser von 15 mm. Ein Streifen von 2.5×15 mm wird für die Widerstandsmessung benutzt. Die im Text und in den Tabellen angegebenen Kupferkonzentrationen sind die der ursprünglichen Einwaage. Da bei einem Aufdampfvorgang nie mehr als 10-20% der Einwaage abgedampft wurde und der Unterschied im Dampfdruck von Sn und Cu sehr gering ist, wurden die Fraktionierungseffekte bei der Angabe der Probenzusammensetzung vernachlässigt.

Die verwendeten Schichtunterlagen sind nicht glatt genug, um Schichtdicken mit dem Tolansky-Verfahren messen zu können. Die Rauigkeit der Unterlage macht sich durch erhöhte Schichtwiderstände bemerkbar, die man erhält, wenn man eine glatte Unterlage und Literaturwerte für die Leitfähigkeit der kondensierten Schichten annimmt. Auch der temperaturabhängige Teil des Schichtwiderstandes kann nicht zur Bestimmung der Dicke herangezogen werden, da verschiedene Schichtunterlagen unterschiedliche Rauigkeiten aufweisen. Die unterschiedliche Geometrie der Schichten wird z.B. deutlich, wenn man versucht, die Größe des Mößbauereffektes A mit dem temperaturabhängigen Teil des Schichtwiderstandes R_T in Verbindung zu bringen. Bei unveränderlicher Geometrie der Unterlage sollte ein linearer Zusammenhang zwischen $1/R_T$ und A bestehen. Experimentell beobachtet man jedoch keine deutliche Korrelation. Werte für die Dicke der erzeugten Schichten wurden daher aus dem gemessenen Mößbauerresonanzeffekt bestimmt. Hierzu wurde mit der gleichen Geometrie wie bei der Messung der Aufdampfschichten der Resonanzeffekt eines Zinnabsorbers bekannter Dicke bestimmt. Da diese Werte nur einen Anhaltspunkt für die Dicke der Proben geben sollten, wurde auf

Korrekturen, die sich aus der effektiven Dicke des Absorbers ergeben, verzichtet. Die Genauigkeit der gemessenen Schichtdicken ist daher sicher nicht besser als 10% .

III) Durchführung der Messungen

1) Herstellung der Schichten

Zur Herstellung der Ausgangslegierungen wurden etwa 10 mg Zinn mit der entsprechenden Menge Kupfer außerhalb des Kryostaten unter Argonathmosphäre im Molybdäntiegel des Aufdampfofens so lange aufgeschmolzen, bis eine gute Durchmischung der Komponenten erreicht war. Danach wurde der Ofen in den Stickstoffschild des Kryostaten eingebaut, die Apparatur ausgepumpt und dann eingekühlt. Sobald die Schichtunterlage Heliumtemperatur erreicht hatte, wurde mit dem Aufdampfen begonnen. Während des Aufdampfvorganges konnte der Widerstand der Schicht verfolgt werden. Der zur Widerstandsmessung herangezogene Teil der Schicht ($2.5 \times 15\text{mm}$) zeigte bei ausreichender Massenbelegung nach abschreckender Kondensation Widerstände zwischen $50\ \Omega$ und $100\ \Omega$ (siehe Abb.8). Nach der Herstellung der Proben wurde der Meßkopf in den Strahlengang des Mößbauerspektrometers gefahren. Die Temperaturerhöhung der Proben, die von der Reibung im Gewinde des Probenhalters und Wärmeleitung von außen durch die Betätigungsstange herrührt, konnte dabei unter 6 K gehalten werden. Unmittelbar danach wurde mit der Aufzeichnung der Mößbauerspektren begonnen.

2) Durchführung der Mößbauermessungen

Nachdem die Proben in die Meßposition gebracht waren, wurde die Absorbergeometrie nicht mehr verändert. Nur die Probentemperatur wurde variiert. Dieses Vorgehen erlaubt einen direkten Vergleich der Spektren in den verschiedenen Phasen.

Typische Spektren zeigten einen Resonanzeffekt von 2-5%. Für ein Spektrum wurden während einer Meßzeit von etwa 12 Stunden ungefähr $5 \cdot 10^6$ Pulse pro Kanal registriert.

Alle Mößbauerspektren wurden mit einem Computerprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet, wobei für die Form der Absorptionslinien Lorentzlinien oder Summen von Lorentzlinien angenommen wurden.

IV) Ergebnisse und Diskussion

Die Abschnitte 1 bis 4 dieses Kapitels beziehen sich auf Messungen an $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$, $0 \leq x < 0.2$. Die Messungen an einer Schicht der Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ werden gesondert in Abschnitt 5 behandelt.

1) Elektrischer Widerstand und Sprungpunkt

Der elektrische Widerstand der untersuchten Metallfilme wurde gleichzeitig mit der Messung der Mößbauerspektren aufgezeichnet. Typische Temperkurven zeigt Abb.8. Die Temperkurven zeigen das bekannte Verhalten von abschreckend kondensierten Metallen (1-8). Die Kristallisation des amorphen $\text{Sn}(\text{Cu})$ wird von einem scharfen irreversiblen Abfall des elektrischen Widerstands bei einer Übergangstemperatur T_s

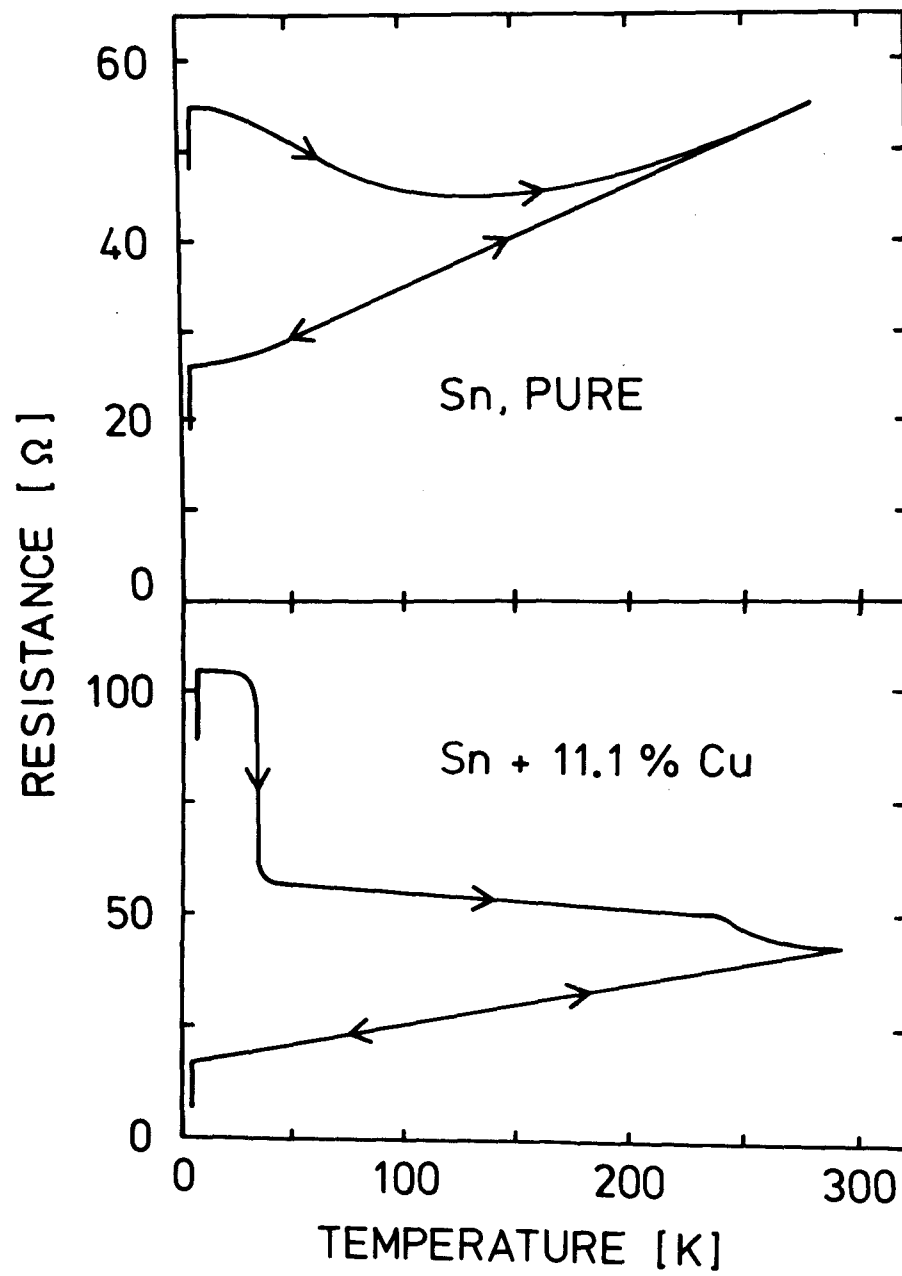


Abb.8 Widerstand von zwei Proben als Funktion der Temperatur.

angezeigt. In Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Schichten ändert sich diese Übergangstemperatur und liegt zwischen 25 K und 150 K (Tab.1). Zusätzlich zu diesem scharfen Abfall bei T_S beobachtet man bei 240 K einen zweiten Übergang, dessen Lage unabhängig von der Cu-Konzentration ist. Bei dieser Temperatur scheidet sich eine intermetallische Sn-Cu-Verbindung, wahrscheinlich Cu_6Sn_5 , aus (4,7). Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von reinem gestörtem Zinn zeigt nicht den scharfen Abfall wie bei den amorphen Proben, sondern einen kontinuierlichen Abfall bis herauf zu etwa 150 K. Nach dem Tempern auf Zimmertemperatur zeigen alle unsere Proben die normale lineare Temperaturabhängigkeit einer kristallinen Substanz. Alle Proben zeigen einen relativ hohen Restwiderstand, der sich wahrscheinlich auf Verunreinigungen im Sn-Aufdampfmaterial (siehe II,8) oder unzureichende Vakuumbedingungen ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr) zurückführen läßt. Für den Sprungpunkt T_C zur Supraleitung findet man Werte zwischen 6.3 K und 6.6 K für die amorphen und zwischen 4.3 K und 4.6 K für die gestörten Schichten. Die Werte für T_S und T_C der Proben zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen (1-8) und sind in Tab.1 zusammengestellt.

2) Breite der Mößbauerlinie

Die Mößbauerspektren der Proben mit Kupferkonzentrationen unter 20% bestehen aus einer einzigen Absorptionslinie (Abb.9). Aus diesen Spektren wurden mit Hilfe des Rechenprogramms die Linienbreite, der Resonanzeffekt und die Linienlage bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab.2

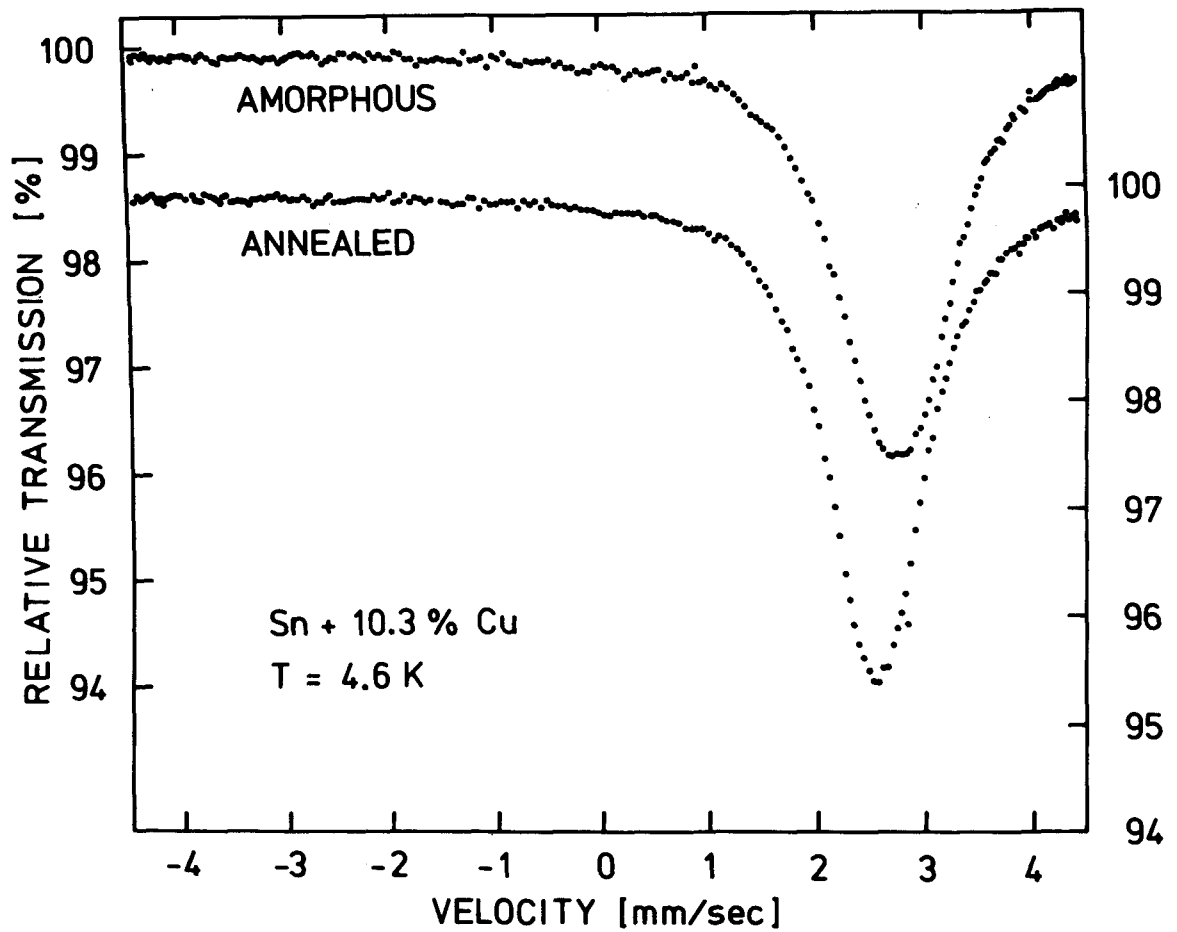


Abb.9 Typische Mößbauerspektren von ^{119}Sn in der amorphen und kristallinen Phase.
(Man beachte die Skalenverschiebung.)

zusammengestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen konnte kein Unterschied zwischen Spektren im normalleitenden und im supraleitenden Zustand gefunden werden (31). Die Halbwertsbreite Γ war für alle Proben unabhängig von der Temperatur. Der Mittelwert von Γ war 1.10 mm/sec für die amorphen und 0.97 mm/sec für die kristallinen und gestörten Proben (32). Diese Werte enthalten die doppelte natürlichen Linienbreite (0.65 mm/sec) (16), die Linienverbreiterung (33) durch die endliche Dicke der Quelle (0.06 mm/sec) und die apparative Linienverbreiterung (0.01 mm/sec). Für die kristallinen und gestörten Proben ist der Rest, 0.25 mm/sec, auf die nicht aufgelöste Quadrupolaufspaltung der Kernzustände des ^{119}Sn in β -Sn zurückzuführen (34,35). Der zusätzliche Anstieg von 0.13 mm/sec in den amorphen Proben läßt sich prinzipiell auf zwei verschiedene Arten deuten. Einmal wäre es denkbar, daß die Sn-Kerne an den verschiedenen Stellen des Gitters so unterschiedliche s-Elektronendichten sehen, daß die Überlagerung von Spektren mit unterschiedlichen Isomerieverschiebungen zu einer scheinbaren Linienverbreiterung führt. Wie aber weiter unten gezeigt wird, liegt der Unterschied der Isomerieverschiebungen von kristallinem und amorphem Zinn in derselben Größenordnung wie die beobachtete Linienverbreiterung. Es ist schwer vorstellbar, daß kleine Unterschiede der individuellen Umgebungen der Sn-Atome im amorphen Zinn vergleichbare Effekte haben wie der Übergang kristallin-amorph. Wir neigen daher dazu, die beobachtete Linienverbreiterung auf einen Anstieg des mittleren Feldgradienten am Ort der Sn-Atome im amorphen Zustand zurückzuführen. Dieses Ergebnis scheint in Widerspruch

zu stehen mit der allgemeinen Ansicht, daß amorphe Metalle eine höhere strukturelle Symmetrie aufweisen als die entsprechenden kristallinen Phasen. Man muß aber berücksichtigen, daß schon sehr kleine lokale Abweichungen von der Symmetrie große Änderungen des elektrischen Feldgradienten hervorrufen können (36). Es ist anzunehmen, daß sich solche Verzerrungen bei der abschreckenden Kondensation bilden. Wir führen daher die Erhöhung der Linienbreite bei den amorphen Schichten auf eine Erhöhung des mittleren Feldgradienten am Kernort des ^{119}Sn in der amorphen Phase zurück.

3) Debye-Waller Faktor

a) Ergebnisse

Die Werte für den DWF wurden nach der in Abschnitt I,3 beschriebenen Methode gewonnen. Für die kristallinen Proben ergeben sich auf diese Weise Werte des DWF, deren Abweichungen von Hohenemser's Daten bei allen gemessenen Proben mit den berechneten statistischen Fehlern unserer Meßpunkte gut in Einklang stehen (siehe Abb.10). Das zeigt, daß der DWF von kristallinem Zinn und von kristallinem $\text{Sn}(\text{Cu})$ für den untersuchten Cu-Konzentrationsbereich übereinstimmt. Zusätzlich bedeutet dieses Ergebnis, daß wir berechtigt waren, für unsere Proben innerhalb unserer Fehlergrenzen Proportionalität zwischen dem DWF und den Flächen A anzunehmen.

Abb.10 zeigt die Werte des DWF für $2.6 \text{ K} \leq T \leq 110 \text{ K}$ für vier $\text{Sn}(\text{Cu})$ -Proben mit verschiedenem Kupfergehalt und für zwei Schichten aus reinem Zinn. Der

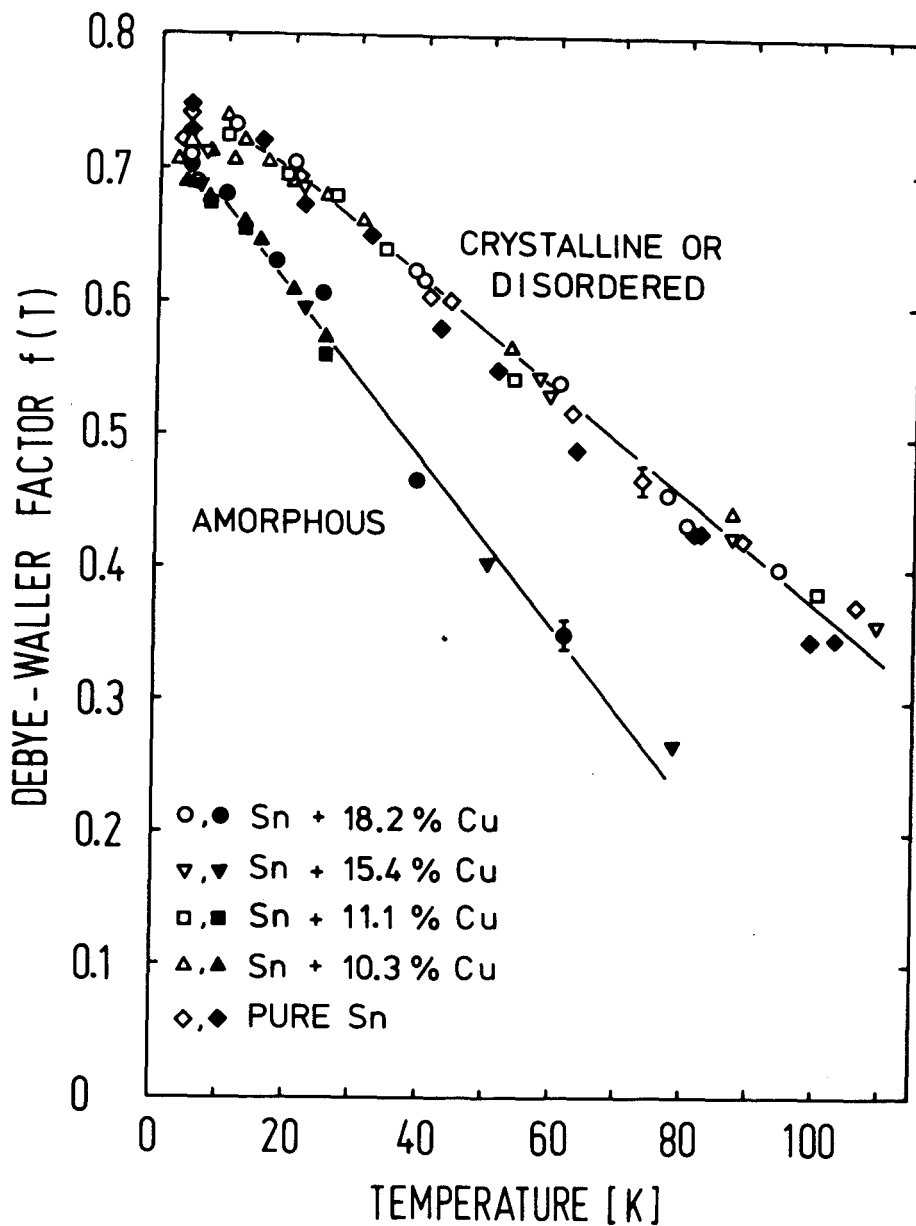


Abb.10 Debye-Waller Faktor $f(T)$ von amorphem, kristallinem und gestörtem Sn und Sn(Cu) als Funktion der Temperatur. Die offene Symbole charakterisieren jeweils die kristalline Phase, die geschlossenen Symbole gestörtes Sn bzw. amorphes Sn(Cu). Die Kurve durch die Punkte für die kristalline Phase stellt die $f(T)$ -Werte von Ref.17 dar, an die unsere relativen $f(T)$ -Werte angepaßt wurden. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben einen für alle Meßpunkte repräsentativen Wert des Fehlers an .

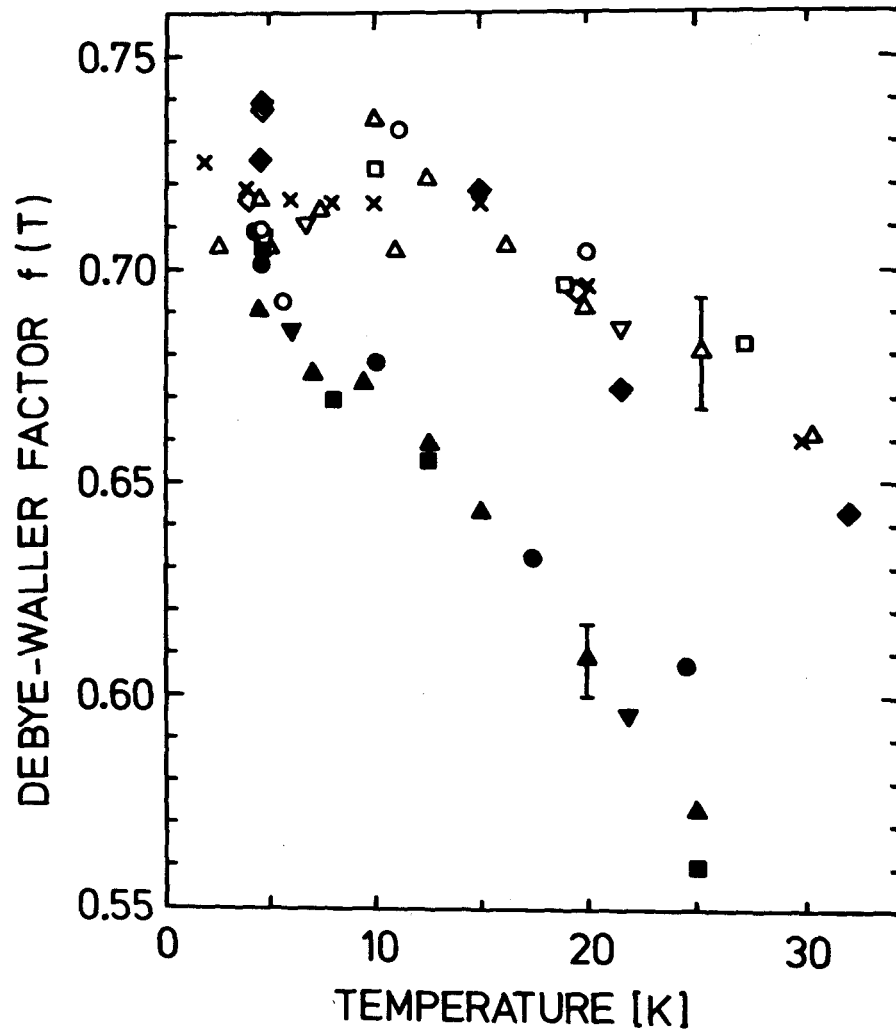


Abb. 11

Debye-Waller Faktor für $T < 33$ K. Die Kreuze (x) repräsentieren die Meßwerte von Ref. 17, die anderen Symbole sind unsere Meßergebnisse und wurden in Abb. 10 definiert. Zwei repräsentative Fehlerbalken sind eingezeichnet.

Unterschied zwischen dem DWF von reinen frisch aufgedampften Zinnschichten und solchen, die bei Zimmertemperatur getempert wurden, ist im ganzen Temperaturbereich von der Größenordnung des statistischen Fehlers, wobei die Werte für den gestörten Zustand allerdings die Tendenz zeigen, etwas kleiner zu sein.

Die DWFen der Sn(Cu)-Schichten zeigen ein deutlich verschiedenes Verhalten im frisch aufgedampften (amorphen) und getemperten Zustand. Nach der Kondensation liegt der DWF der amorphen Proben auf dem unteren Ast. Dabei machen sich die im amorphen Zinn gemessenen kleinen irreversiblen Änderungen des elektrischen Widerstands (8) beim Tempern bis kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur T_S in den Mößbauerparametern nicht bemerkbar. Vielmehr kann dieser Ast unterhalb der Kristallisationstemperatur ohne Einfluß auf die Mößbauerparameter reversibel durchlaufen werden. Bei der Übergangstemperatur T_S springt der DWF irreversibel auf die obere Kurve, die die Werte für die kristallinen Sn(Cu)-Proben, die kristallinen und gestörten Sn-Proben und die Werte von Ref.17 darstellt. Die Werte des DWF für $T < 33$ K sind in Abb.11 in vergrößertem Maßstab dargestellt. Aus Abb.10 und Abb.11 sieht man, daß sich die DWFen der kristallinen und amorphen Proben bei höheren Temperaturen erheblich unterscheiden. Wegen der stärkeren Temperaturabhängigkeit des DWF im amorphen Zustand erreichen jedoch die DWFen beider Phasen bei $T \approx 4$ K denselben Wert. Zwischen 2.6 K und 5 K ist ihr Unterschied kleiner als der statistische Fehler (± 0.015).

b) Vergleich zwischen dem Debye-Waller Faktor und
der Eliashberg-Funktion.

Die Werte von $\ln f$ bei $T = 0 \text{ K}$ kann man direkt mit den Werten für die Kopplungskonstante λ vergleichen (siehe I,2). Die Werte von λ für amorphes, kristallines und gestörtes Sn sind 0.70, 0.84 bzw. 1.84 (10). Versucht man, diese Unterschiede in λ unter der Voraussetzung zu erklären, daß sich $\alpha^2(\omega)$ in den drei Phasen nicht unterscheidet, die Änderung von λ also nur auf Änderungen des Phononenspektrums F beruht, dann müßte diese Änderung des Phononenspektrums sich in einer entsprechenden Änderung von f zeigen. Der DWF müßte von $f(0)=0.72$ im kristallinen Zustand (17) auf $f(0)=0.67$ im gestörten und $f(0)=0.43$ im amorphen Zustand sinken. Im Gegensatz dazu zeigen unsere Werte für den DWF bei tiefen Temperaturen für alle drei Zustände innerhalb unserer Fehlergrenzen denselben Wert. Wir finden z.B. zwischen 2.6 K und 5 K $f=0.72$ für die kristalline, $f=0.73$ für die gestörte und $f=0.70$ für die amorphe Phase. Hieraus folgt, daß sich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beim Übergang vom kristallinen zum gestörten und amorphen Zustand drastisch ändern muß, um die Änderung von λ zu erklären. Nimmt man α^2 frequenzunabhängig an, so muß es sich um einen Faktor 1.2 beim Übergang kristallin-gestört und um einen Faktor 2.6 beim Übergang kristallin-amorph erhöhen.

Um unsere Meßergebnisse für den DWF im gesamten untersuchten Temperaturbereich mit den gemessenen Eliashberg-Funktionen vergleichen zu können, wurde der Temperaturverlauf des DWF aus den Tunnelspektren von Ref.10 unter der Voraussetzung berechnet, daß α^2 frequenzunabhängig

ist und sich im kristallinen, gestörten und amorphen Zustand nicht unterscheidet. Der gesamte Unterschied in λ wird also auf F geschoben. Die Ergebnisse der Rechnung zeigt Abb.12 für reines Sn (a), gestörtes Sn (b) und amorphes Sn+10%Cu (c) zusammen mit den experimentellen Werten für kristallines und gestörtes Sn sowie amorphes Sn(Cu). Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Veränderungen in $\alpha^2 F$ nicht durch Veränderungen des Phononenspektrums erklärt werden können. So führt die Annahme $\alpha^2 = \text{const}$ zu einer berechneten Abnahme des DWF bei T=50 K um den Faktor 2.1 für gestörtes und 13.5 für amorphes Zinn, während die Messungen eine Änderung von weniger als 3% für gestörtes Sn und nur eine Abnahme um den Faktor 1.3 für amorphes Sn(Cu) zeigen.

Beim Vergleich der Tunnelspektren von kristallinen mit denen von gestörten und amorphen Metallen fallen drei Unterschiede besonders ins Auge (Abb.13). Als erstes beobachtet man ein Verschmieren der scharfen Strukturen der kristallinen Phase. Diese Veränderung, die sich durch eine statistische Verteilung von unterschiedlichen Gitterparametern und Kraftkonstanten im ungeordneten Festkörper deuten läßt, sollte sich auf integrale Eigenschaften wie den DWF und λ nur sehr wenig auswirken. Der zweite Unterschied besteht in einer Verschiebung des gesamten Spektrums zu kleineren Energien, die beim Zinn besonders ausgeprägt ist. Die Ursache dafür ist möglicherweise eine Reduzierung der Kraftkonstanten im gestörten und amorphen Zustand. Diese Änderung der Bindungsverhältnisse bewirkt eine echte Veränderung des Phononenspektrums und ist wahrscheinlich die Hauptursache für die Unterschiede im DWF bei hohen Temperaturen. Der dritte

Unterschied in den Spektren besteht in einer zusätzlichen Erhöhung von $\alpha^2 F$ bei kleinem ω gegenüber dem kristallinen Zustand, die in diesem Bereich zu einer nahezu linearen ω -Abhängigkeit von $\alpha^2 F$ für die amorphe Phase führt, im Gegensatz zu einem Debye-ähnlichen ω^2 -Verlauf für die kristalline Phase. Diese Änderung leistet den größten Beitrag zur Erhöhung von λ , da der Faktor $1/\omega$ in Gl.(2) den tiefen Frequenzen besonders starkes Gewicht verleiht.

Aus unseren Ergebnissen für den DWF schließen wir, daß der starke Anstieg von $\alpha^2 F$ bei kleinem ω keine 'weichen' oder Oberflächenmoden im Phononenspektrum widerspiegelt, sondern durch die Zunahme des Elektron-Phonon Wechselwirkungsparameters α^2 bei kleinen Frequenzen verursacht wird.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde versuchsweise ein Phononenspektrum für amorphes Zinn angenommen, das sich von dem gemessenen $\alpha^2 F$ nur bei kleinem ω unterscheidet. Hierzu wurde im Gegensatz zu den Tunnelspektren ein Debye-ähnlicher Verlauf bei kleinen Frequenzen angenommen: Das Spektrum wurde bis zu einer gewissen Frequenz ω_0 proportional zu ω^2 angenommen, darüber wurden die unveränderten Werte des Tunnelspektrums verwendet. Mit ω_0 als freiem Parameter wurde dann die Abweichung zwischen den aus diesem Spektrum berechneten $f(T)$ -Werten und den gemessenen f -Werten der amorphen Proben minimalisiert. Das Ergebnis zeigt, daß das modifizierte Phononenspektrum den Temperaturverlauf des DWF für amorphes Zinn gut erklären kann. Der beste Fit an unsere experimentellen Werte des DWF von amorphem Sn wurde mit einem Spektrum erzielt, das bis $\omega_0 = 3.8$ meV (46 K) eine quadratische

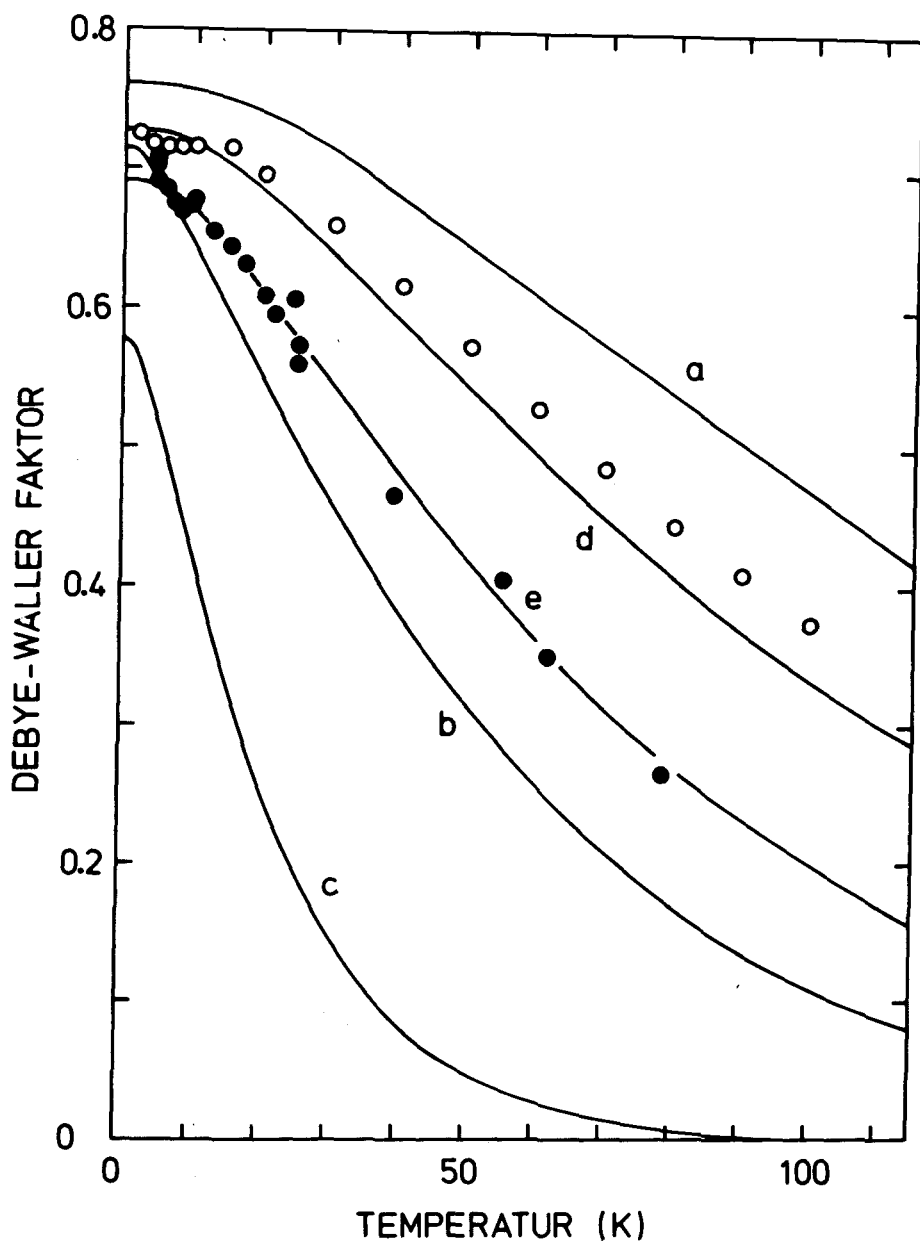


Abb.12 Debye-Waller Faktor als Funktion der Temperatur. Die offenen Kreise zeigen die experimentellen Werte für kristallines Zinn von Ref.17, die geschlossenen Kreise unsere Meßpunkte für amorphes Zinn. Die Kurven a,b und c für kristallines, gestörtes bzw. amorphes Zinn wurden aus den Tunnelspektren von Ref.10 berechnet, Kurve d aus dem Phononenspektrum für kristallines Zinn von Ref.50 . Die Kurve e gibt die aus dem Spektrum b von Abb.14 berechneten Werte wieder.

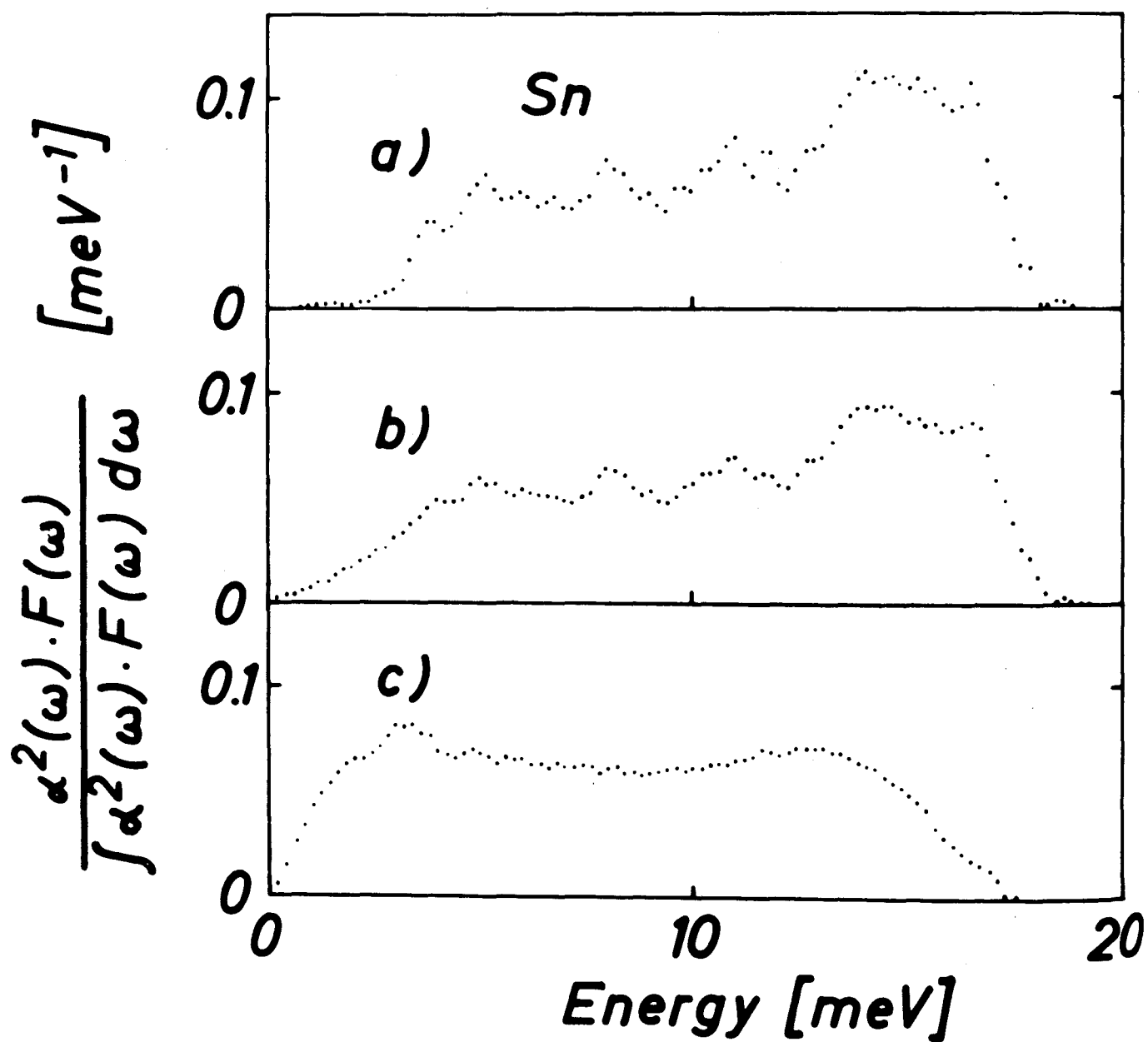


Abb.13 Tunnelspektren von Ref.10 für (a) kristallines, (b) gestörtes Sn und (c) amorphes Sn+10%Cu.

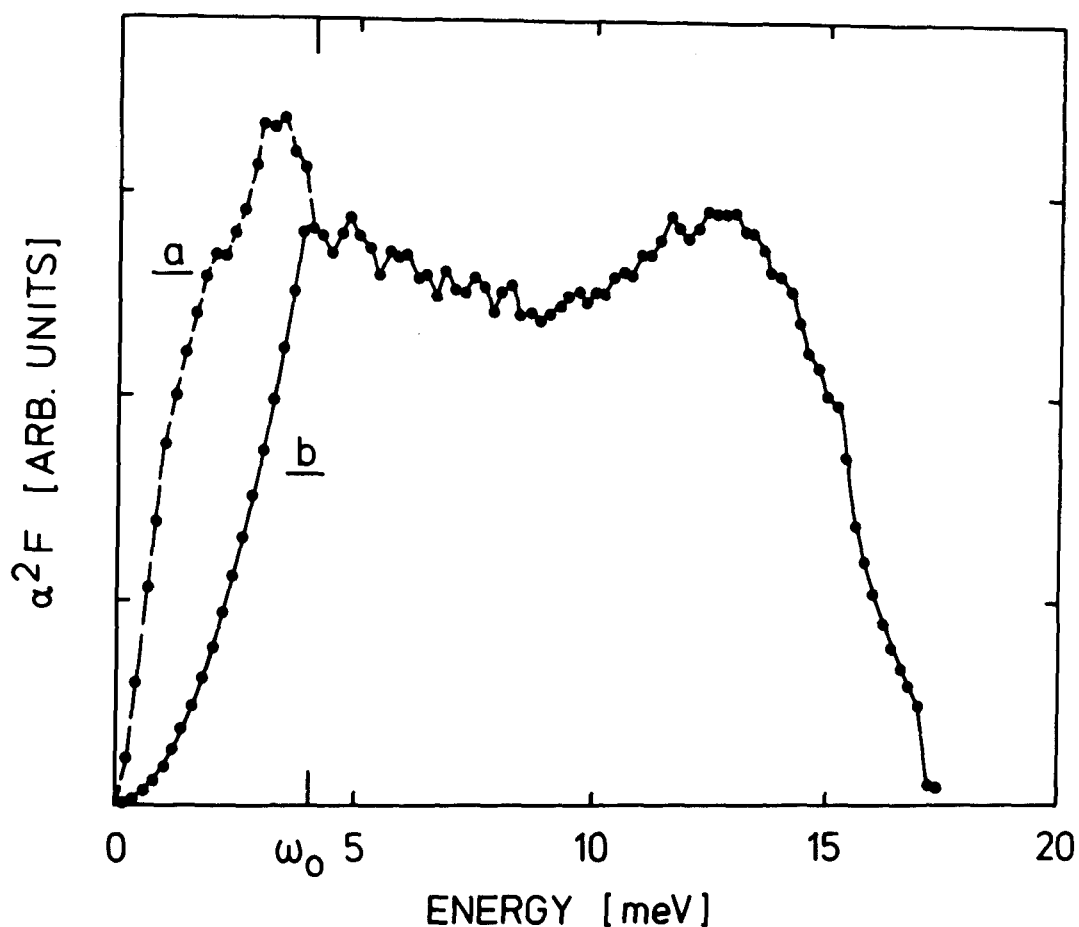


Abb.14 Eliashbergfunktion $\alpha^2 F$ für amorphes Sn(Cu);
 a: Daten aus Tunnelspektren von Ref.10;
 b: proportional zu ω^2 für $0 \leq \omega \leq \omega_0$ und dann
 identisch mit Kurve a, wobei der Wert von ω_0 (3.8 meV)
 so gewählt wurde, daß die berechneten Werte des DWF
 die experimentellen $f(T)$ -Werte für amorphes Zinn am
 besten wiedergeben. Mit dieser Kurve wurden die Werte
 des DWF von Kurve e in Abb. 12 gerechnet.

ω -Abhängigkeit zeigte. Das Ergebnis der Berechnungen zeigen Abb.12e und Abb.14.

In dieser Interpretation kann man das Ergebnis der DWF-Messungen folgendermaßen zusammenfassen:

Amorphes Sn und kristallines Sn zeigen deutliche Unterschiede im Phononenspektrum, die sich in der Temperaturabhängigkeit des DWF bemerkbar machen. Das gesamte Phononenspektrum wird zu tieferen Frequenzen verschoben ('Aufweichen der Phononen'). Hierdurch ist der DWF im amorphen Sn kleiner bei $T > 5$ K und zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit als in der kristallinen Phase. Das starke Ansteigen von F bei tiefen Frequenzen jedoch läßt sich in $F(\omega)$ nicht nachweisen. Vielmehr lassen sich die experimentellen Werte des DWF von amorphem Zinn durch ein Phononenspektrum erklären, das bei tiefen Frequenzen ebenso wie die kristalline Substanz den normalen ω^2 -Verlauf der Phononendichte zeigt. Die in den Tunnelspektren beobachtete Erhöhung von $\alpha^2 F$ hat seine Hauptursache somit in einen Anstieg von $\alpha^2(\omega)$ bei kleinem ω .

c) Vergleich zwischen Debye-Waller Faktor und spezifischer Wärme

Eine weitere Größe, mit der man den DWF und die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F$ vergleichen kann, ist die spezifische Wärme. Happel, Knorr und Barth (37) führten Berechnungen von C_p aus $\alpha^2 F$ für amorphe, gestörte und kristalline Pb- und Pb(Bi)-Filme durch. Sie nahmen dabei ebenfalls an, daß $\alpha^2(\omega)$ in allen drei Phasen identisch und unabhängig von ω ist. Ihre

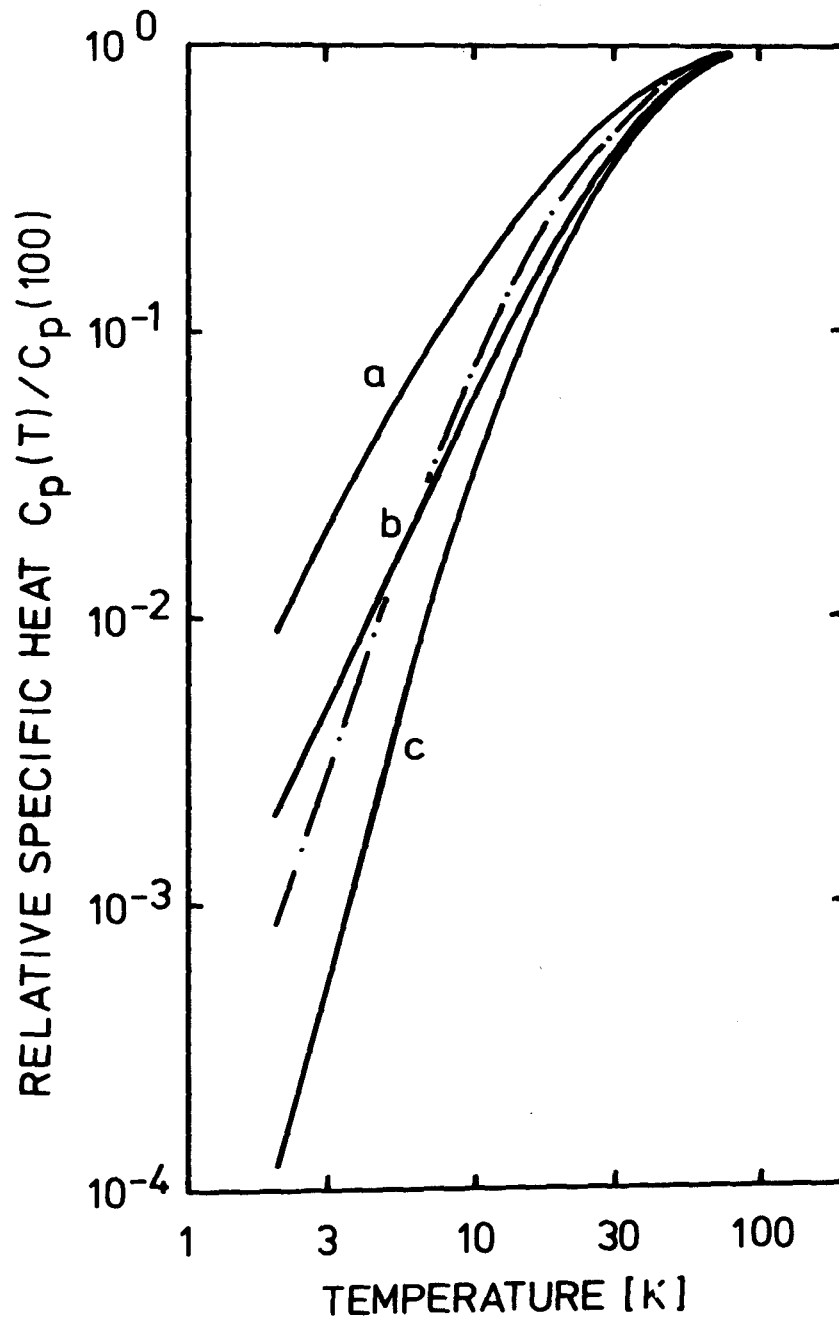


Abb.15 Relative spezifische Wärme $C_p(T)/C_p(100K)$ berechnet aus α^2F von Ref.10 für amorphes (a), gestörtes (b) und kristallines Sn (c). Die gestrichelte Linie zeigt die aus dem Spektrum b von Abb.14 berechneten Werte.

Rechnungen sagen für die gestörten und amorphen Filme Erhöhungen von C_p unterhalb 10 K voraus.

Neuerdings wurde über Messungen der spezifischen Wärme an diesen Schichten berichtet (38-40). Die gemessenen Werte von C_p zeigen, wie erwartet, eine Erhöhung bei tiefen Temperaturen. Aber die experimentell beobachteten Erhöhungen sind um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als die aus den Tunnelspektren unter der Annahme $\alpha^2 = \text{const}$ berechneten.

Um zu beurteilen, ob die Unterschiede zwischen berechnetem und gemessenem C_p für die amorphe Phase auf der Grundlage des hier vorgeschlagenen Phononenspektrums verstanden werden können, wurden Berechnungen ähnlich denen in Ref.37 durchgeführt. Hierzu wurden die Tunnelspektren von Ref.10 und unser korrigiertes Phononenspektrum mit $F(\omega) \sim \omega^2$ für $\omega < 3.8$ meV verwendet (siehe oben und Abb.14b). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb.15 dargestellt. Bei 4 K ergibt die Berechnung von C_p aus $\alpha^2 F$ eine Erhöhung gegenüber dem kristallinen Zustand um den Faktor 6.4 für gestörtes und 27.1 für amorphes Zinn. Das korrigierte Phononenspektrum für amorphes Zinn mit dem Debye-Verhalten bis 3.8 meV ergibt dagegen nur eine Erhöhung um den Faktor 4.9.

Leider liegen für amorphes Zinn keine Messungen der spezifischen Wärme vor. Andererseits erscheint gerade Zinn für eine solche Messung besonders geeignet, da die Unterschiede in $\alpha^2 F$ zwischen kristallinem und amorphem Zustand hier besonders ausgeprägt sind. Mit solchen Messungen könnten die oben gemachten Annahmen über das Phononenspektrum von amorphem Zinn überprüft werden. Möglicherweise lassen sich auf ähnliche Weise auch die Diskrepanzen zwischen gemessenen und

berechneten Werten von C_p in anderen amorphen Substanzen erklären.

d) Vergleiche mit anderen Resultaten und Schlußfolgerungen

Das Phononenspektrum b der Abb.14 kann, wie in den beiden vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, nicht nur unsere Messungen des DWF erklären, sondern steht auch qualitativ mit Messungen der spezifischen Wärme an amorphen Metallen in Einklang. Offensichtlich ist die Aufweichung des Phononenspektrums, obwohl sie im Temperaturverlauf des DWF deutlich erkennbar ist, nicht so ausgeprägt, wie man bei der Betrachtung der Tunnelspektren glauben könnte.

Aus dem Wert $\omega_0 = 3.8$ meV (siehe Abschnitt b) läßt sich eine Debyetemperatur von etwa 100 K bei tiefen Frequenzen herleiten. Dieser Wert muß mit der Debyetemperatur von 130 K für kristallines Sn, wie er aus den elastischen Konstanten folgt, verglichen werden (41). Die Erniedrigung der Debyetemperatur (-24%) ist deutlich größer, als man es in anorganischen Gläsern beobachtet (z.B. $\Delta\theta/\theta = -9\%$ für SiO_2 krist.-amorph (42)) und kann in der Größenordnung eher mit dem Unterschied der Schallgeschwindigkeiten von kristallinem und flüssigem Zinn verglichen werden ($\Delta v/v = -25\%$, (43,44)). Das bestätigt wiederum die Vorstellung, daß es sich bei den amorphen Metallen im Gegensatz zu den 'kristallin-amorphen' anorganischen Gläsern um 'flüssigkeits-amorphe' Substanzen handelt (45). Während in den anorganischen Gläsern die Nahordnung und damit die kovalenten Bindungen beim Übergang

kristallin-amorph im wesentlichen erhalten bleiben, sind, wie in Abschnitt 4 b gezeigt wird, die kovalenten Bindungen im amorphen Zinn zerstört. Hierdurch wird die Debye-Temperatur im amorphen Zinn stärker erniedrigt als in den anorganischen Gläsern.

Unsere Ergebnisse für den DWF und der Vergleich mit Ergebnissen der Tunnelspektroskopie zeigt, daß sich die elektronischen Eigenschaften von kristallinem und gestörtem Zinn und von kristallinem und amorphem Sn(Cu) erheblich unterscheiden müssen. Dieser Unterschied der elektronischen Eigenschaften scheint die Hauptursache für die unterschiedlichen Werte von λ und T_c in den verschiedenen Phasen zu sein. Diese Schlußfolgerung steht im Widerspruch zu der Meinung, daß in stark koppelnden gestörten Supraleitern λ und T_c hauptsächlich von Eigenschaften des Phononenspektrums bestimmt werden (9,12,46,47). Die Annahme, daß T_c vor allem von Phononeneigenschaften abhängt, ist deshalb im allgemeinen keine gute Näherung.

Diese Tatsache wurde kürzlich von Kimball et al. (48) bekräftigt. Durch Mößbauermessungen an β -W-Supraleitern konnte gezeigt werden, daß die Unterschiede in T_c bei verschiedenen Absorbern nicht durch Unterschiede im Phononenanteil von λ erklärt werden können. Panyushkin und Yakovlev (49) haben ebenfalls gezeigt, daß der Anstieg von T_c von Zinn beim Übergang zur Hochdruckphase nicht allein durch Gittereigenschaften verursacht sein kann.

Weiterhin zeigt ein Vergleich der gemessenen Tunnelspektren von β -Sn (10) mit Messungen des Phononenspektrums $F(\omega)$ durch Neutronenstreuung (50) einen

deutlichen Einfluß von $\alpha^2(\omega)$ (51). Dieser Vergleich zeigt, daß im kristallinen Zinn $\alpha^2(\omega)$ bei tiefen Frequenzen kleiner ist als bei hohen. Eine genaue Frequenzabhängigkeit läßt sich aber wegen der Größe des Meßfehlers nicht angeben. Daß das aus Neutronenstreuung bestimmte Phononenspektrum von Ref.50 die Eigenschaften des Zinngitters besser beschreibt als die Tunnelspektren, zeigen auch die Werte des DWF, die sich aus diesem Spektrum berechnen lassen. Das Ergebnis der Rechnung (Abb.12d) gibt den experimentellen Verlauf von $f(T)$ besonders bei tiefen Temperaturen erheblich besser wieder als die aus den Tunnelspektren berechneten Werte (Abb.12a).

Die Schlußfolgerung, daß $\alpha^2(\omega)$ im gestörten Festkörper verändert ist, wird auch durch theoretische Untersuchungen von Bergmann (11) gestützt. Er konnte nachweisen, daß inelastische Streuung von Elektronen an Gitterfehlern zu einer erhöhten Elektron-Phonon Wechselwirkung in gestörten Metallen führt. Die zusätzlichen Streuprozesse führen bei kleinem ω zu einer linearen Frequenzabhängigkeit der Funktion $\alpha^2 F$, was in den gemessenen Tunnelspektren auch beobachtet wird.

Unsere Schlußfolgerung stimmt auch mit Messungen von Kinder überein (52). Aus seinen Daten für die Schallgeschwindigkeit und die Lebensdauer von Phononen in feinkristallinem Aluminium schließt er, daß die Erhöhung von $\alpha^2 F$ auf eine Erhöhung von α^2 zurückzuführen ist, während F im wesentlichen unverändert bleibt. Dieser Schluß steht im Widerspruch zur Diskussion der Messungen der spezifischen Wärme (46) und der Tunnelspektren (47) von feinkristallinem Aluminium.

Wie wichtig es ist, beim Vergleich von kristalliner und

amorpher Phase die elektronischen Eigenschaften mit in Betracht zu ziehen, wird im nächsten Abschnitt bei der Diskussion der Isomerieverschiebung noch deutlicher werden.

4) Isomerieverschiebung

a) Allgemeines und Ergebnisse

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen s-Elektronendichte $|\psi_s(0)|^2$ am Kernort und der Kernladungsverteilung bewirkt eine Verschiebung der Kernniveaus. Die Energie eines Kernniveaus hängt daher von der lokalen elektronischen Umgebung des Kerns ab. Unterschiedliche s-Elektronendichten am Ort des Mößbauerkerns in Quelle und Absorber ergeben so eine Verschiebung der Mößbauerlinie, die sich im Falle der 23.8 keV γ -Linie des ^{119m}Sn als

$$\delta = -1.95 \cdot 10^{-22} (\Delta R/R) (|\psi_{s,s}(0)|^2 - |\psi_{s,a}(0)|^2) \text{ mm/sec} \quad (11)$$

schreiben läßt.

($\Delta R/R \approx 1 \cdot 10^{-4}$ (53): Unterschied des Kernradius von ^{119}Sn im angeregten und Grundzustand; $|\psi_{s,s}(0)|^2$, $|\psi_{s,a}(0)|^2$: s-Elektronendichte am Kernort in Quelle und Absorber)

In diesem Abschnitt werden alle Werte für die Isomerieverschiebung relativ zur CaSnO_3 -Quelle bei $T=264 \text{ K}$ angegeben. Die Meßwerte der Verschiebung für amorphes und kristallines $\text{Sn}(\text{Cu})$ und für kristallines und gestörtes Sn sind in Abb.16 und Tab.2 für den gesamten Temperaturbereich zusammengestellt. Die Mittelwerte für $T < 30 \text{ K}$ sind

amorphes Sn(Cu):	$\delta = 2.75 \pm 0.01 \text{ mm/sec}$
kristallines Sn(Cu):	$\delta = 2.56 \pm 0.01 \text{ mm/sec}$
gestörtes Sn :	$\delta = 2.58 \pm 0.01 \text{ mm/sec}$
kristallines Sn :	$\delta = 2.56 \pm 0.01 \text{ mm/sec} .$

b) Reine Sn-Schichten

Die Meßwerte von δ zeigen, daß die Isomerieverschiebung und damit die s-Elektronendichte am Kernort des ^{119}Sn im gestörten Zinn sich nur wenig mehr als der statistische Fehler vom kristallinen unterscheidet. Das bedeutet, daß die Elektronenkonfiguration, die der Kern im kristallinen und gestörten Zustand sieht, weitgehend identisch ist. Das wiederum ist nur möglich, wenn die Bindungsverhältnisse und damit die s-p-Hybridisierung vom kristallinen Zinn im gestörten Zustand erhalten bleiben. Voraussetzung dafür ist die Ausbildung der tetragonalen kristallinen Nahordnung auch im gestörten Zustand. Die Mößbauermessungen bestätigen damit die Vorstellung, daß die reinen abschreckend kondensierten Metalle in feinkristalliner Form vorliegen. Der kleine Unterschied von $+0.02 \text{ mm/sec}$, der sich trotzdem beobachten läßt, kann auf die im feinkristallinen Zustand vorliegende große Zahl von Gitterstörungen zurückzuführen sein. In den Mikrokristalliten der gestörten Form liegt ein hoher Prozentsatz von Zinnatomen in der Form von Oberflächenatomen vor, die ihre normale tetragonale Bindung nicht vollständig ausbilden können. Der damit verbundene Verlust der Hybridisierung hat aber, wie weiter unten gezeigt wird, eine Umbesetzung von p- in s-Elektronenzustände zu Folge, was zu

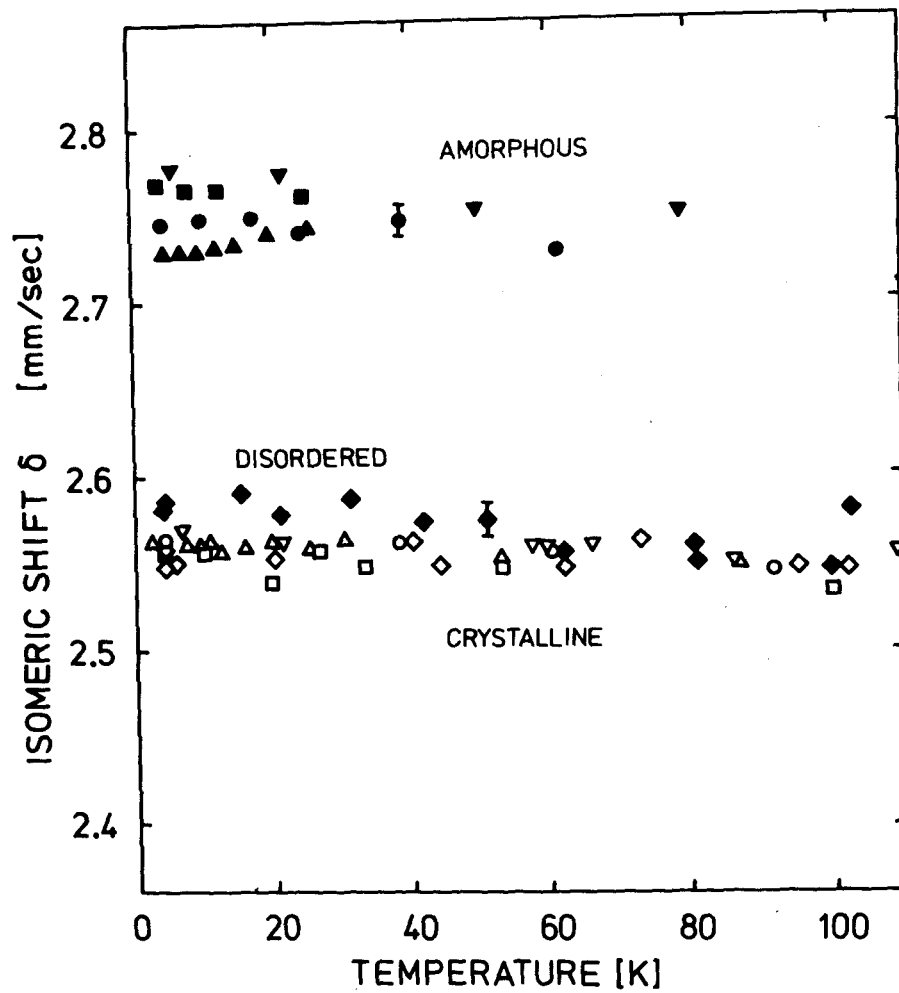


Abb.16 Isomerieverschiebung von ^{119}Sn in amorphen, kristallinen und gestörten Sn-Absorbern relativ zu ^{119}Sn in CaSnO_3 . Die Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 10.

einer Erhöhung der Isomerieverschiebung führt. Die Größe des Effekts macht auch frühere Messungen an neutronenbestrahlten Sn-Proben verständlich (54), bei denen kein Einfluß der Bestrahlung auf die Mößbauerparameter gefunden werden konnte. Bei diesen Messungen konnte eine Defektkonzentration von 0.1-0.2 % abgeschätzt werden. Die abschreckend kondensierten Metallschichten weisen mittlere Kristallitgrößen von 90 Å auf (5). Mehr als 17 % der Zinnatome liegen dann schon als Oberflächenatome in einer stark gestörten Umgebung vor. Die bestrahlten Zinnproben erreichen also bei weitem nicht die in den feinkristallinen Schichten vorliegenden Defektkonzentrationen, sodaß der Einfluß auf die Isomerieverschiebung unterhalb der Beobachtungsgrenze bleibt.

b) Sn(Cu)-Schichten

Die Werte von δ sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch für reines kristallines Sn und kristalline Sn(Cu)-Proben. Nach dem Phasendiagramm erwartet man, daß bei der Kristallisation der Sn(Cu)-Proben die Verbindung Cu_6Sn_5 in Sn-Grundmasse ausfällt. Da aber der relative Anteil der Sn-Cu-Verbindung am Gesamtspektrum bei kleinem Cu-Gehalt zu gering ist, beobachtet man für $x < 0.2$ in dem getemperten System $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$ nur die Sn-Grundmasse.

Im amorphen Sn(Cu) ist die Resonanzlinie um +0.19 mm/sec deutlich zu höheren Energien verschoben. Diese Verschiebung entspricht einer Erhöhung der s-Elektronendichte am Kernort. Eine Zinnmodifikation, die dieselbe Isomerieverschiebung wie das amorphe Zinn zeigt, ist die bei Drucken über 100 kbar

entstehende Hochdruckmodifikation (SnII) (55), die von Panyushkin (56) mit Hilfe des Mößbauereffekts untersucht wurde.

Messungen der Isomerieverschiebung an Pd-Sn Legierungen (57) und an α -Sn mit der Konfiguration $5s5p^3$ führen zu einer Kalibrierung der Isomerieverschiebung, die dem Wert von 2.75 mm/sec, also dem Wert für amorphes Sn und SnII, die Konfiguration $5s^25p^2$ zuweisen. Denselben Wert der Isomerieverschiebung für die Konfiguration $5s^25p^2$ erhält man, wenn man β -Sn die aus der Pauling'schen Theorie der Valenzbindungen folgende Elektronenkonfiguration zuschreibt (58). Nach Pauling hat Zinn in der β -Phase formal die Wertigkeit 2.56, die durch eine Mischung der Konfigurationen $5s^25p^2$ und $5s5p^3$ im Verhältnis 0.72/0.28 entsteht. Als resultierende Konfiguration für β -Sn ergibt sich dann $5s^{1.72}5p^{2.28}$. Extrapoliert man nun von der s-Besetzung $5s^{1.0}$ im α -Sn ($\delta = 1.935$ mm/sec) über $5s^{1.72}$ im β -Sn ($\delta = 2.56$ mm/sec) auf die 5s-Besetzung im SnII bzw. amorphem Sn ($\delta = 2.75$ mm/sec), so erhält man $5s^{1.94}$. (Hierbei wurde die p-Abschirmung in erster Näherung vernachlässigt.)

Das Auftreten einer erhöhten Isomerieverschiebung in der Hochdruckphase wurde durch eine Neuverteilung der 5s- und 5p-Valenzelektronen der Sn-Atome erklärt (56). β -Sn hat kovalente Bindungsanteile und eine effektive elektronische Konfiguration von $5s^{2-\gamma}5p^{2+\gamma}$ mit $\gamma \approx 0.3$ (56-58). In der Hochdruckphase werden nach Panyushkin die kovalenten Bindungsanteile zerstört. Die hybridisierten gerichteten Bindungen brechen auf und führen damit zu einem Anstieg des s-Charakters der resultierenden

Elektronenkonfiguration. Im Falle des SnII wird die Zerstörung der kovalenten Bindungen durch den Druck bewirkt. Es entsteht eine tetragonale Phase mit einer höheren kristallographischen Symmetrie ($c/a=0.91$ verglichen mit $c/a=0.55$ für β -Sn) (55). Zugleich damit erfolgt ein p-s-Transfer der Valenzelektronen. Der Vorgang bei der Bildung der amorphen Phase ist ähnlich. Nur können sich hier die kovalenten Bindungen deshalb nicht ausbilden, weil die thermische Energie unmittelbar nach der abschreckenden Kondensation nicht ausreicht, um die Einstellung der Sn-Atome in die zur Kristallisation günstigen Lagen zu ermöglichen. Deshalb unterbleibt die für den kristallinen Zustand typische Ausbildung der 5s-5p-Hybride. Nach dieser Überlegung bleibt im amorphen Zustand die Konfiguration des freien Atoms ($5s^2 5p^2$) auch nach der Kondensation erhalten.

Man ist versucht, den aufgezeigten Unterschied in den Eigenschaften der Valenzelektronen des Sn mit den in Abschnitt IV,3 gefundenen Unterschieden im elektronischen Verhalten in Zusammenhang zu bringen, die für das unterschiedliche Verhalten von $\alpha^2(\omega)$ im kristallinen und amorphen Sn(Cu) verantwortlich sind. Das würde bedeuten, daß die Ursache für das Anwachsen von λ und T_c in der amorphen Phase in der Zerstörung der kovalenten Bindungen und der Hybridisierung zu suchen sind.

Dieser Zusammenhang wird unterstützt durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Korn et al. (8). Amorphe Metalle zeigen unterhalb T_g eine lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, der sich im Gegensatz zur kristallinen Substanz bis zu den tiefsten

Temperaturen beobachten läßt. Nach Korn kann diese Temperaturabhängigkeit durch die Streuung der Leitungselektronen an thermischen Fluktuationen der p-Elektronendichte erklärt werden. Ein solcher Streumechanismus ist aber nur dann möglich, wenn die p-Elektronen im amorphen Metall um die Sn-Atome frei fluktuieren können. Die kovalenten Bindungen, die zu einer starren tetraedrischen Anordnung der s-p-Hybride führt, muß dazu zerstört werden. Genau das beobachten wir bei der Isomerieverschiebung.

Unter diesem Gesichtspunkt ist die Ähnlichkeit im Verhalten von Isomerieverschiebung und Sprungpunkt für die verschiedenen Phasen von metallischem Sn (59) nicht verwunderlich (Abb.17). Beide nehmen mit steigendem Druck ab, und beide springen um denselben Betrag nach oben sowohl beim Übergang zur Hochdruckphase als auch bei der Bildung von amorphem Zinn. Die gemeinsame Ursache für beide Vorgänge ist dann in der Umbesetzung der Valenzelektronen des Zinn zu suchen.

5) Messungen an der Legierung $\text{Sn}_{0.7} \text{Cu}_{0.3}$

Kupferkonzentrationen unter 20% beeinflussen, wie die Messungen zeigen, die Mößbauerspektren der erzeugten amorphen und kristallinen Schichten innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Der Kupferzusatz dient lediglich der Stabilisierung der amorphen Phase und beeinflusst nur die Kristallisationstemperatur der Probe. Wie die Messung des

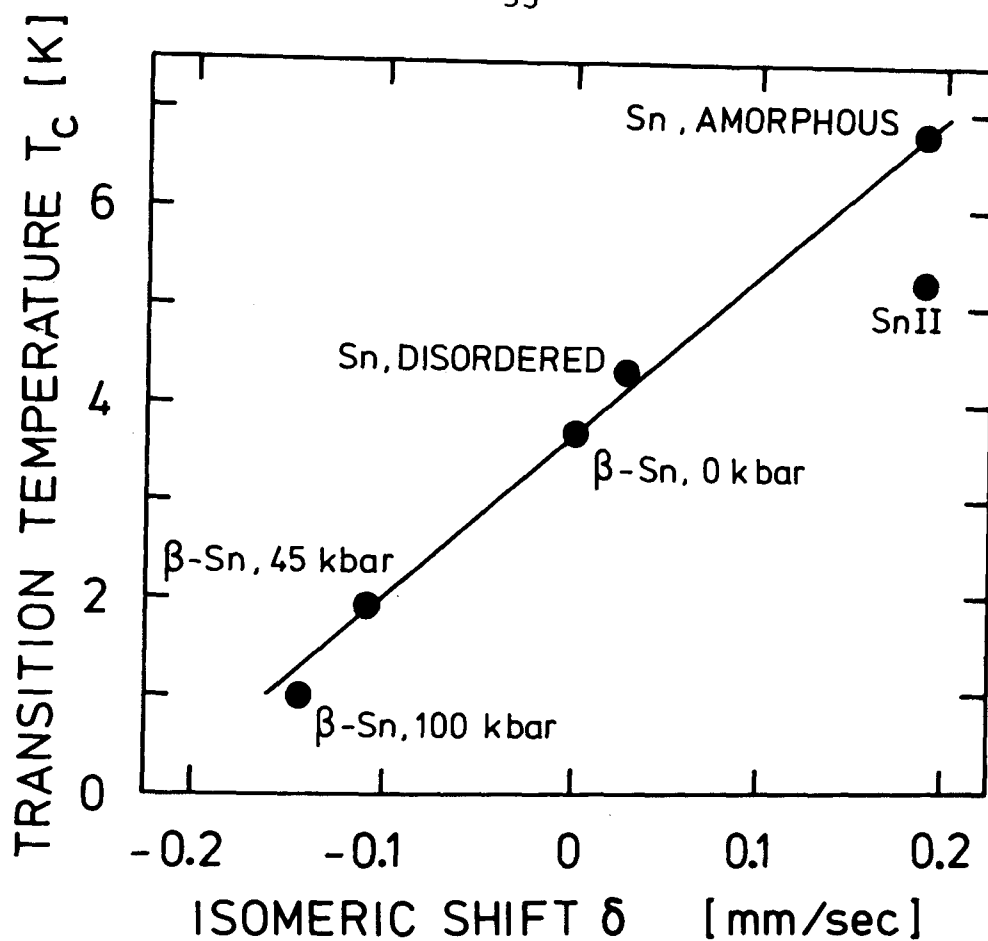


Abb.17 Supraleitungs-Sprungpunkt in verschiedenen Sn-Phasen aufgetragen gegen die Isomerieverschiebung von ^{119}Sn (relativ zu β -Sn bei $P=0$ kbar).

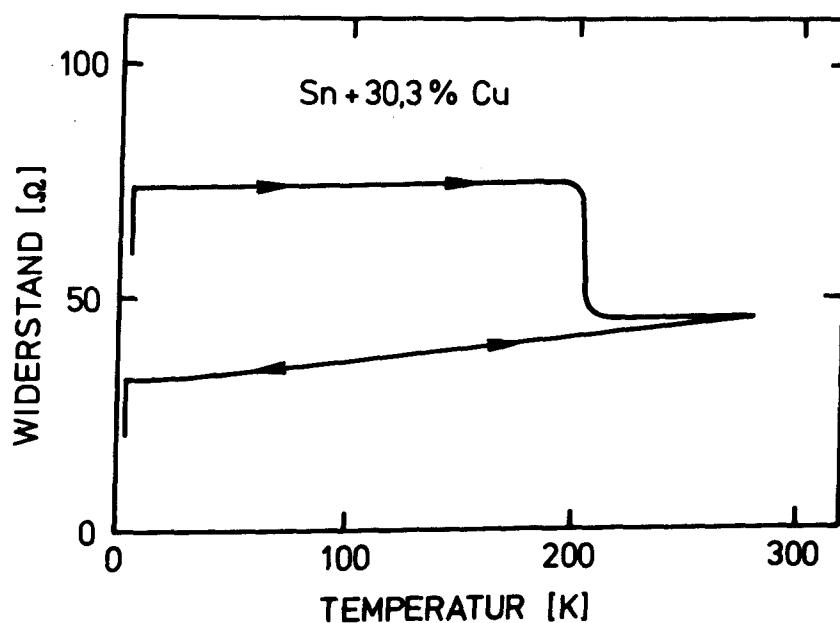


Abb.18 Elektrischer Widerstand einer Schicht der Zusammensetzung Sn + 30.3 At.% Cu als Funktion der Temperatur.

Mößbauerspektrums von ^{119}Sn in einer abschreckend kondensierten Schicht mit 30.3 At.% Cu-Gehalt zeigte, wird das Verhalten bei höheren Konzentrationen jedoch komplizierter. Abb.18 zeigt das Temperverhalten dieser Schicht. Sowohl die Übergangstemperatur ($T_g=204\text{ K}$) als auch der Sprungpunkt ($T_c=4.93\text{ K}$) stimmen mit den Literaturwerten überein (8). Abb.19 zeigt zwei Mößbauerspektren derselben Schicht in frisch aufgedampftem und getempertem Zustand. Sowohl die frisch aufgedampfte als auch die getemperte Schicht zeigt hier eine Überlagerung von zwei Absorptionslinien. Tab.3 gibt die Ergebnisse des Computerfits mit zwei Lorentzlinien gleicher Breite wieder.

Zur Interpretation der Ergebnisse wurde das Phasendiagramm des Systems Sn-Cu herangezogen (60). Zusätzlich wurden einige Mößbauermessungen an Sn-Cu-Legierungen verschiedener Konzentration durchgeführt.

Grundsätzlich erwartet man bei der Kristallisation der amorphen Schichten ein ähnliches Verhalten wie beim Erstarren der Schmelze: Die latente Wärme einer amorphen Schicht von Sn+10%Cu beträgt z.B. 45% der Schmelzwärme von reinem Sn (18). Nach dem Phasendiagramm des Sn-Cu-Systems erwartet man beim Erstarren einer Schmelze von 30At.% Cu in Sn eine Zusammensetzung von 36% Cu_6Sn_5 (' η -Phase') in eutektischer Grundmasse (Zusammensetzung des Eutektikums: 1.3% Cu, 98.7% Sn).

Hiermit lassen sich die Mößbauerparameter der getemperten Schicht gut in Einklang bringen. Die Messung ergibt für $T=4.6\text{ K}$ eine Isomerieverschiebung von 2.62 mm/sec für die Hauptlinie und 2.06 mm/sec für die zweite Linie, die eine Fläche von $25\pm 2\%$

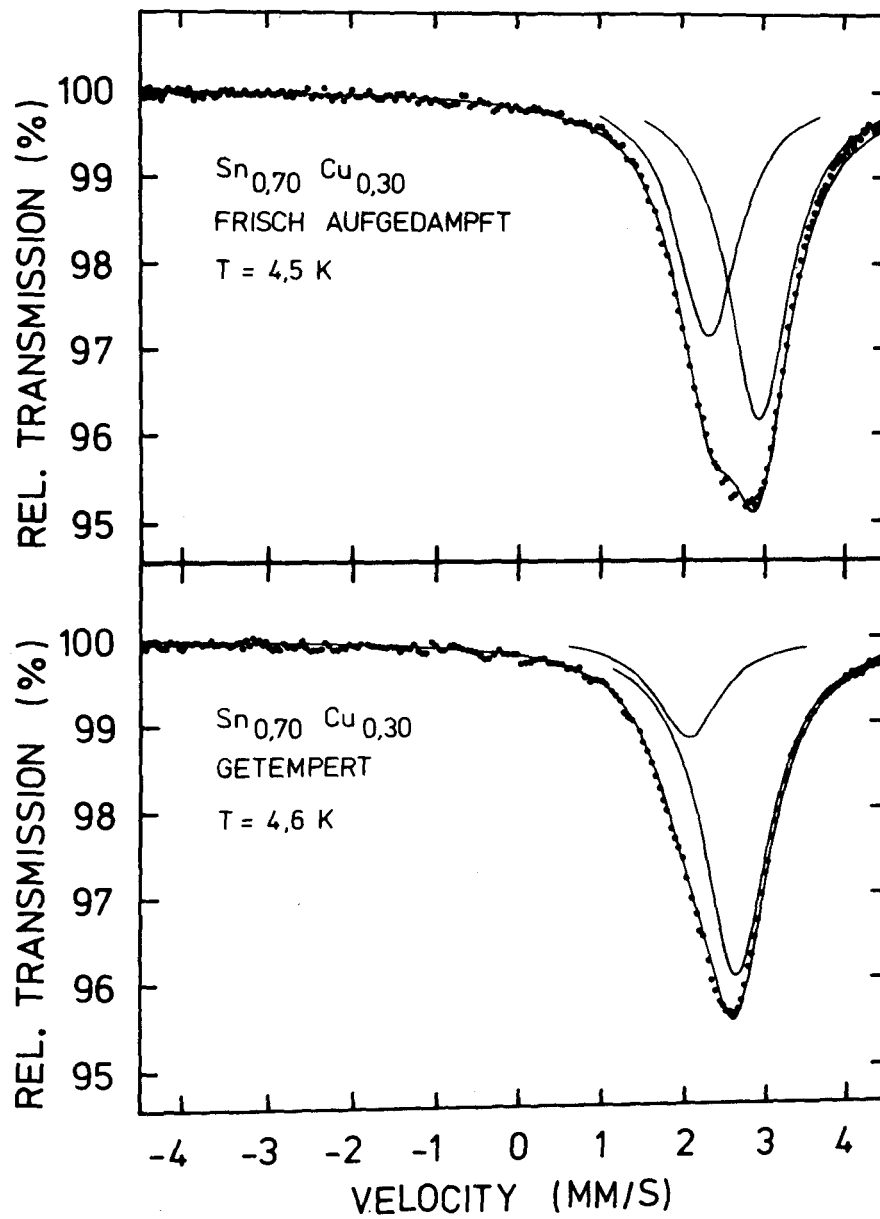


Abb.19 Mößbauerspektren einer bei T=12 K aufgedampften Schicht der Zusammensetzung Sn + 30.3 At.% Cu.
Oben: nach dem Aufdampfen.
Unten: nach Tempern bei T=290 K.

des Gesamtspektrums hat. Die Isomerieverschiebung der Hauptlinie liegt 0.06 mm/sec höher als die von reinem kristallinem β -Sn. Trotzdem kann man angesichts der Unsicherheit der Kurvenanpassung mit zwei Linien von einer guten Übereinstimmung mit dem Wert für kristallines Zinn sprechen. Die Identifikation dieser Komponente mit dem kristallinen Sn wird bestätigt durch die gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Flächen unter dieser Linie mit den Werten des DWF für reines Zinn.

Um die zweite Linie im Spektrum der getemperten Schicht bei $\delta = 2.06$ mm/sec identifizieren zu können, war die Kenntnis der Isomerieverschiebung im Legierungssystem Sn-Cu erforderlich. In Abb.20 sind die Werte der Isomerieverschiebung für Sn-Cu-Legierungen mit verschiedenem Cu-Gehalt aufgetragen. Die Werte für Cu_3Sn und reines Sn stammen aus eigenen Messungen, die Werte für Cu_6Sn_5 und den Bereich von Kupferkonzentrationen über 80% aus Ref.61. Der aus der letzten Referenz stammende Wert für Cu_6Sn_5 von -0.50 ± 0.05 mm/sec gegen β -Sn stimmt mit der gemessenen Isomerieverschiebung der zweiten Komponente der getemperten Schicht von 2.06 mm/sec sehr gut überein. Wir können daher folgern, daß sich in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm beim Tempern der abschreckend kondensierten $\text{Sn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ -Schicht Cu_6Sn_5 in Sn-Grundmasse ausscheidet. Dieser Befund unterstreicht das flüssigkeitsähnliche Verhalten der amorphen Schichten beim amorph-kristallinen Übergang (62).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Herstellung der Substanz Cu_6Sn_5 aus der Schmelze erhebliche Sorgfalt erfordert und nur bei extrem langsamem Abkühlen und Tempern erfolgt (63). Eigene Versuche ergaben, daß beim

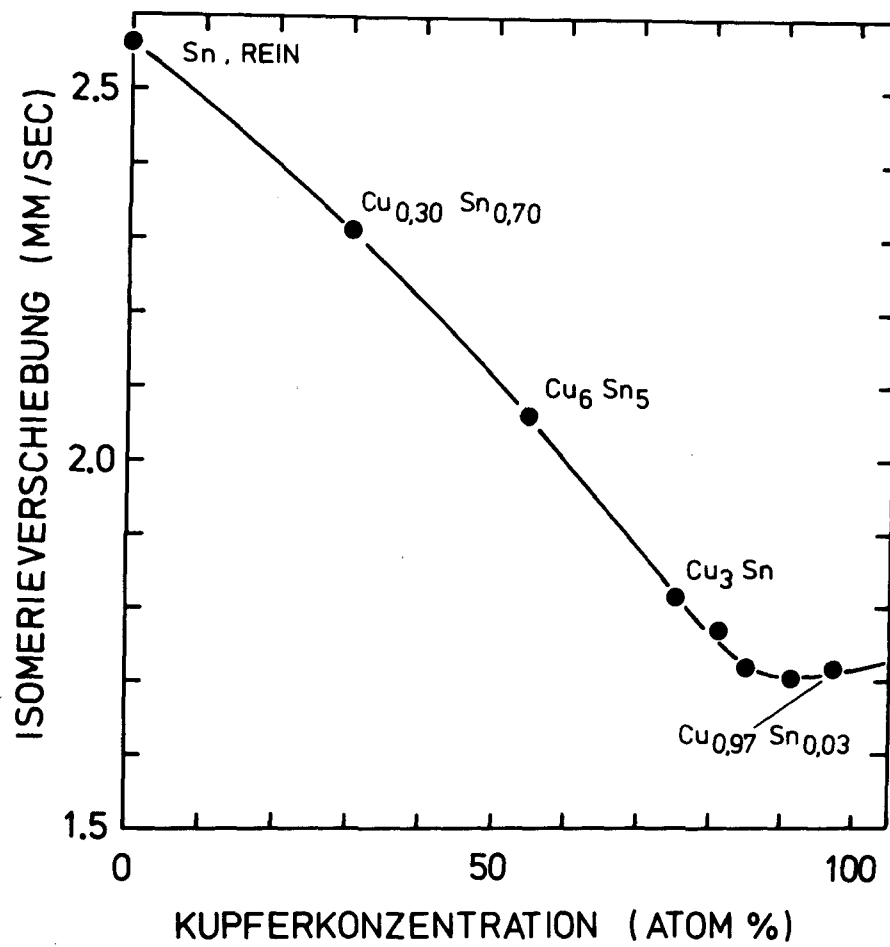


Abb.20 Isomerieverschiebungen (relativ zu CaSnO_3) im System Sn-Cu als Funktion der Kupferkonzentration.

Abkühlen der Schmelze mit 1 K/min die primär ausgeschiedene ϵ -Phase (Cu_3Sn) erhalten bleibt. Offensichtlich erfolgt die Kristallisation aus der amorphen Schicht nicht über diese Zwischenphase. Der Grund dafür wird weiter unten deutlich werden.

Das Mößbauerspektrum der frisch aufgedampften Schicht zeigt zwei Linien bei 2.92 und 2.31 mm/sec. Der erste Wert liegt etwa 0.17 mm/sec höher als die Isomerieverschiebung für amorphes $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$ im Bereich $0.10 \leq x \leq 0.18$. Interpretiert man diese Linie trotzdem als die Linie von amorphem $\text{Sn}(\text{Cu})$, so muß man annehmen, daß der Einfluß der Kupferbeimengung von einer bestimmten Konzentration ab im Bereich zwischen 18% und 30% spürbar größer wird. Gleichzeitig wird nicht mehr alle Substanz in die amorphe Phase eingebaut, sondern bildet eine zweite Phase, die sich im Mößbauerspektrum als zusätzliche Linie bemerkbar macht. (Als amorphe Phase soll hier die Komponente mit der höheren Isomerieverschiebung bezeichnet werden. Über den Ordnungszustand der zweiten Komponente lassen sich aus diesen Messungen keine Aussagen machen.) Nach Abb.18 führt die für die zweite Komponente gemessene Isomerieverschiebung von 2.31 mm/sec auf eine Kupferkonzentration von 28%. Das stimmt in guter Näherung mit der Konzentration der verdampften Legierung (30.3% Cu) überein. Eine zinnreichere Cu-Sn-Verbindung ist aus dem Phasendiagramm nicht bekannt. Man muß daher annehmen, daß durch die abschreckende Kondensation nicht nur die amorphe Sn-Phase entsteht, sondern auch die Bildung einer (metastabilen) festen Lösung von 30% Cu in Sn erzwungen wird. Daß bei der abschreckenden Kondensation von Legierungen

metastabile Legierungsphasen entstehen können, wurde in mehreren Arbeiten gezeigt (64,65).

Die Tatsache, daß in der abschreckend kondensierten Schicht schon eine feste Lösung der beiden Komponenten Sn und Cu vorliegt, erklärt auch den oben angedeuteten Befund, daß im Gegensatz zur Schmelze die Kristallisation der amorphen Schicht nicht über die ξ -Phase erfolgt. In beiden Phasen liegen die Komponenten vor der Kristallisation feinverteilt vor. Bei der Schmelze sind die Anregungsenergien und damit die Diffusionsrate bei der Kristallisation so groß, daß sich die bei hohen Temperaturen stabile Sn-ärmere ξ -Phase (Cu_3Sn) bilden kann. Bei der Kristallisation der amorphen Schicht, die bei viel tieferen Temperaturen erfolgt, steht diese Anregungsenergie nicht zur Verfügung. Infolgedessen entsteht bei der Kristallisation die Phase, zu deren Bildung die geringsten Umordnungsprozesse notwendig sind, d.h. die Phase, deren Zusammensetzung der ursprünglich vorliegenden festen Lösung am nächsten kommt. Das ist in unserem Falle die η -Phase mit 55At.% Cu .

Tabelle 1: Parameter der untersuchten Schichten

Probe	Sn	Sn	Sn+ 10.3%Cu	Sn+ 11.1%Cu	Sn+ 15.4%Cu	Sn+ 18.2%Cu	Sn+ 30.3%Cu
v (Å/sec)	24	53	170	14	8-15	14	16
T_m	18	11	9.5	10	18	18	12
d (Å)	730	1390	1700	590	910	1300	1870
T_c (K)	4.30	4.59	6.30	6.57	6.29	6.31	4.93
T_s (K)	-	-	25	34	60	143	204
$R_{a,g}/R_k$	2.0	2.0	3.3	6.0	2.7	4.5	2.3
ξ (%)	2.0	3.7	3.8	1.4	2.2	4.3	3.7

v : Aufdampfgeschwindigkeit; T_m : maximale Temperatur während des Aufdampfens; d : Dicke; T_c : Sprungpunkt; T_s : Umwandlungstemperatur amorph-kristallin; $R_{a,g,k}$: elektrischer Widerstand im amorphen, gestörten bzw. kristallinen Zustand; ξ : Mößbauerresonanzeffekt bei $T \approx 5K$.

Tabelle 2:

Ergebnisse der Mößbauermessungen für reines Sn und $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x$, ($0.10 \leq x \leq 0.18$). Die Zahlen in Klammern geben die aus der Kurvenanpassung errechneten statistischen Fehler an. Der absolute Fehler der Isomerieverschiebung beträgt ± 0.015 mm/sec und wird hauptsächlich durch die Unsicherheit der Geschwindigkeitseichung bestimmt. Der absolute Fehler des DWF beträgt etwa ± 0.015 . Er setzt sich aus den absoluten Fehlern des DWF von Ref.17 (± 0.01) und unseren statistischen Fehlern zusammen.

Zusammen- setzung	T (K)	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	DWF	Zustand
Sn, rein	4.53	2.581 (4)	0.97 (1)	0.725 (16)	gestört
	21.4	2.576 (2)	0.96 (1)	0.671 (11)	"
	42.0	2.573 (4)	0.96 (2)	0.577 (11)	"
	63.0	2.557 (4)	0.93 (1)	0.489 (11)	"
	80.9	2.549 (6)	0.96 (2)	0.429 (11)	"
	99.2	2.545 (4)	0.94 (2)	0.346 (11)	"
	5.0	2.553 (2)	0.97 (2)	0.715 (17)	getempert
	19.9	2.551 (2)	0.96 (1)	0.693 (11)	"
	43.8	2.546 (2)	0.97 (1)	0.599 (6)	"
	62.2	2.547 (3)	0.97 (1)	0.522 (11)	"
	87.2	2.532 (5)	0.95 (2)	0.423 (11)	"
	101.4	2.543 (4)	0.95 (2)	0.374 (11)	"

Tabelle 2, Fortsetzung

Zusammen- setzung	T (K)	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	DWF	Zustand
Sn, rein	4.6	2.586 (3)	0.95 (1)	0.739 (7)	gestört
	15.4	2.590 (5)	0.95 (1)	0.713 (11)	"
	31.6	2.585 (4)	0.93 (1)	0.642 (11)	"
	51.0	2.574 (6)	0.92 (2)	0.542 (16)	"
	80.5	2.559 (5)	0.90 (1)	0.423 (7)	"
	4.6	2.549 (7)	0.97 (2)	0.739 (24)	getempert
	4.6	2.558 (3)	0.95 (1)	0.739 (10)	"
	40.3	2.562 (5)	0.95 (2)	0.598 (16)	"
	73	2.562 (5)	0.94 (2)	0.464 (11)	"
Sn+ 10.3At.%Cu	4.55	2.727 (2)	1.131 (5)	0.690 (4)	amorph
	7.03	2.728 (3)	1.118 (9)	0.675 (8)	"
	9.54	2.729 (2)	1.133 (6)	0.673 (5)	"
	12.6	2.731 (3)	1.141 (9)	0.659 (8)	"
	15.1	2.732 (2)	1.137 (5)	0.643 (4)	"
	20.2	2.739 (2)	1.135 (5)	0.609 (4)	"
	25.1	2.742 (3)	1.131 (9)	0.573 (6)	"
	2.64	2.561 (3)	1.012 (8)	0.705 (9)	kristallin
	4.58	2.562 (1)	1.015 (5)	0.715 (5)	"
	5.01	2.564 (2)	1.012 (5)	0.706 (9)	"
	7.51	2.560 (2)	1.017 (8)	0.714 (8)	"
	10.0	2.560 (5)	1.024 (5)	0.735 (5)	"
	11.0	2.562 (3)	1.01 (1)	0.704 (9)	"
	12.5	2.556 (3)	1.024 (8)	0.721 (8)	"
	16.1	2.559 (2)	1.013 (5)	0.705 (6)	"
	19.9	2.561 (2)	1.007 (7)	0.690 (7)	"

Tabelle 2, Fortsetzung

Zusammen- setzung	T (K)	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	DWF	Zustand
Sn+ 10.3At.%Cu	25.3	2.558 (2)	1.020 (4)	0.681 (4)	kristallin
	30.3	2.562 (2)	1.009 (6)	0.661 (6)	"
	53.2	2.552 (3)	0.990 (9)	0.565 (7)	"
	87	2.548 (3)	0.998 (8)	0.443 (5)	"
Sn+ 11.1At.%Cu	4.5	2.768 (4)	1.05 (1)	0.705 (11)	amorph
	8.0	2.764 (8)	1.02 (2)	0.669 (21)	"
	12.5	2.764 (4)	1.04 (1)	0.655 (11)	"
	25.0	2.760 (5)	1.04 (2)	0.560 (12)	"
	4.78	2.556 (6)	0.94 (2)	0.709 (21)	kristallin
	10.0	2.555 (4)	0.96 (1)	0.723 (14)	"
	19.0	2.537 (6)	0.93 (2)	0.696 (21)	"
	27.2	2.557 (4)	0.96 (1)	0.682 (14)	"
	33.7	2.547 (6)	0.95 (2)	0.641 (19)	"
	53.4	2.546 (5)	0.93 (1)	0.542 (14)	"
	100	2.532 (3)	0.97 (1)	0.384 (7)	"
Sn+ 15.4At.%Cu	6.01	2.764 (5)	1.11 (1)	0.685 (6)	amorph
	21.8	2.763 (2)	1.12 (1)	0.595 (6)	"
	50.0	2.752 (5)	1.12 (1)	0.406 (5)	"
	78.5	2.749 (5)	1.11 (1)	0.266 (3)	"
	6.7	2.568 (3)	0.99 (1)	0.710 (5)	kristallin
	21.5	2.562 (2)	0.990 (5)	0.685 (5)	"
	57.5	2.558 (2)	0.99 (1)	0.544 (5)	"
	59.6	2.558 (4)	0.99 (1)	0.531 (6)	"
	86.9	2.548 (3)	0.98 (1)	0.424 (5)	"
	109	2.544 (3)	0.99 (1)	0.361 (5)	"

Tabelle 2, Fortsetzung

Zusammen- setzung	T (K)	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	DWF	Zustand
Sn+ 18.2At.%Cu	4.5	2.745 (2)	1.102 (7)	0.701 (7)	amorph
	4.6	2.749 (3)	1.12 (1)	0.709 (8)	"
	10.03	2.747 (3)	1.09 (1)	0.678 (7)	"
	17.4	2.749 (5)	1.10 (1)	0.632 (8)	"
	24.5	2.739 (3)	1.07 (1)	0.607 (8)	"
	38.9	2.745 (5)	1.07 (2)	0.467 (8)	"
	61.5	2.728 (6)	1.12 (2)	0.350 (8)	"
	4.6	2.563 (5)	0.99 (1)	0.709 (16)	kristallin
	38.5	2.560 (3)	0.99 (1)	0.624 (7)	"
	60.6	2.555 (5)	1.01 (2)	0.541 (8)	"
	94	2.544 (4)	1.00 (1)	0.399 (8)	"

Tabelle 3:

Ergebnis der Mößbauermessungen an einer frisch aufgedampften und getemperten Schicht der Zusammensetzung Sn+30.3At. %Cu.

T : Meßtemperatur; $\delta_{1,2}$: Isomerieverschiebungen der beiden Komponenten; Γ : Linienbreite;

F_1 : relativer Anteil der ersten Linie am Gesamtspektrum.

(Bezüglich der angegebenen Fehler siehe die Überschrift zu Tabelle 2)

T (K)	δ_1 (mm/sec)	δ_2 (mm/sec)	Γ (mm/sec)	F_1 (%)	Zustand
4.54	2.309 (4)	2.923 (3)	0.91 (1)	42.9	frisch
23	2.31 (1)	2.921 (8)	0.92 (2)	43.7	aufgedampft
44	2.292 (6)	2.909 (4)	0.91 (1)	42.6	"
73.6	2.26 (2)	2.886 (6)	0.93 (1)	41.2	"
110	2.20 (3)	2.84 (2)	0.99 (3)	35.7	"
4.63	2.06 (1)	2.622 (4)	0.98 (1)	23.8	getempert
36.2	2.03 (2)	2.623 (6)	0.94 (1)	24.9	"
59.4	2.02 (1)	2.609 (4)	0.97 (1)	24.2	"
94.8	2.01 (1)	2.601 (5)	0.96 (1)	26.5	"
113	2.01 (1)	2.599 (4)	0.95 (1)	27.0	"

Literaturverzeichnis

- (1) V.A.Shalnikov, Nature (London) 142,74 (1938)
- (2) W.Buckel und R.Hilsch, Z.Physik 132,420 (1952)
- (3) W.Buckel und R.Hilsch, Z.Physik 138,109 (1954)
- (4) W.Rühl, Z.Physik 138,121 (1954)
- (5) W.Buckel, Z.Physik 138,136 (1954)
- (6) A.Schertel, Phys. Verhandlungen 2,102 (1951)
- (7) J.Fortman und W.Buckel, Z.Physik 162,93 (1961)
- (8) D.Korn,W.Mürer und G.Zibold, Z.Physik 260,351 (1973);
J. de Physique, Suppl. C-4,257 (1974)
- (9) W.L.Mcmillan, Phys. Rev. 167,331 (1968)
- (10) K.Knorr und N.Barth, Solid State Comm. 8,1085 (1970);
J.Low Temp. Phys. 4, 469 (1971)
- (11) G.Bergmann, Z.Physik 228,25 (1969);
Phys. Rev. B3,3797 (1971)
- (12) W.L.McMillan und J.M.Rowell, Phys. Rev. Lett. 14,108 ((1965)
- (13) J.W.Garland, K.H.Bennemann und F.M.Mueller,
Phys. Rev. Lett. 21,1315 (1968)
- (14) P.P.Craig, T.A.Kitchens und R.D.Taylor, Phys. Rev.
B1,1103 (1970)
- (15) Mössbauer Effect Data Index, J.G.Stevens, V.E.Stevens ed.,
New York 1973 .
- (16) G.Lang, Nucl. Instr. Meth. 24,425 (1963)
- (17) C.Hohenemser, Phys. Rev. 139A,185 (1965)
- (18) W.Mönch, Z.Physik 164,229 (1961)
- (19) Beta and Gamma Ray Spectroscopy, K.Siegbahn ed.,
Amsterdam 1955
- (20) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, München 1956,
Stichwort 'Galvanotechnik'.

- (21) Fa. Epoxy Technology Inc., Watertown, Mass.; Typ EPO-TEK 417
- (22) Fa. Cryocal, Riviera Beach, Fl.; Typ S/N 3042
- (23) Fa. Rosemount, Minneapolis, Minn.
- (24) E.Kankeleit in : Mössbauer Effect Methodology, Vol.1,47 (1965)
- (25) N.Halder und G.M.Kalvius, Nucl. Instr. Meth. 108,161 (1973)
- (26) R.S.Preston, S.S.Hanna und J.Heberle, Phys. Rev. 128,2207
(1962)
- (27) Nach Angaben der Herstellerfirma Radiochemical Center,
Amersham, England
- (28) Fa. Balzers, Liechtenstein
- (29) Fa. New England Nuclear, Boston, Mass.
- (30) W.Felsch, Z.Physik 195,201 (1966)
- (31) F.Pobell, Z.Physik 188,57 (1965)
- (32) Identische Spektren für kristallines und gestörtes Zinn
wurden auch von A.P.Kirianov, Yu.A.Samarskii, N.E.Alekseevskii
und V.I.Tzebro, Proc. of the Conf. on the Applic. of the
Mössbauer Effect (Tihany 1969) beobachtet, jedoch nur für
Filme mit $d < 500 \text{ \AA}$. Für gestörte Zinnfilme $> 300 \text{ \AA}$ beobachteten
diese Autoren asymmetrische, verbreiterte Resonanzlinien,
die um $(+0.20 \pm 0.06) \text{ mm/sec}$ verschoben waren und einen DWF,
der um 20% größer war als im kristallinen Sn. Diese
Messungen stehen im Widerspruch zu unseren Ergebnissen.
Unverständlich ist neben dem erhöhten DWF in der gestörten
Substanz auch der Einfluß der Schichtdicke. Ein solcher
Einfluß ist auch bei früheren Messungen an feinkristallinen
Schichten nie beobachtet worden. Möglicherweise liegt hier
ein Einfluß der Unterlage vor.
- (33) S.Margulies und J.R.Ehrman, Nucl. Instr. Meth.
12,131 (1961)

- (34) V.A.Golovnin, S.M.Irkaev und R.N.Kuz'min, Sov. Phys. JETP 32,372 (1971)
- (35) K.P.Mitrofanov, M.V.Plotnikova und V.S.Shpinel, Sov. Phys. JETP 21,524 (1965)
- (36) R.Ingalls, Phys. Rev. 133,A787 (1964)
- (37) H.Happel, K.Knorr und N.Barth, Z.Physik 249,185 (1971)
- (38) S.Ewert, Z.Physik 237,47 (1970)
- (39) S.Ewert und W.Sander, Z.Physik 247,21 (1971)
- (40) W.Buckel und Ch.Ohlerich, in: Proc. of the 13th Int. Conf. on Low Temp. Physics, Boulder Col. 1972
- (41) R.E.DeWames, T.Wolfram und G.W.Lehman, Phys. Rev. 131,529 (1963)
- (42) O.L.Anderson in: Phys. of Non-crystalline Solids, Proc. Int. Conf. Delft 1964, S.179 .
- (43) F.Trendelenburg, Akustik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S.235
- (44) G.M.B.Webber und R.W.B.Stephens in: Physical Acoustics 4B,53 New York 1968
- (45) W.Buckel in: Die Eigenschaften von stark gestörten und amorphen Metallen, Winterkolloquium der DFG, Schleching 1973, S.217 .
- (46) R.L.Green, C.N.King, R.B.Zubeck und J.J.Hauser, Phys. Rev. B6, 3297 (1972)
- (47) A.Leger und J.Klein, Phys. Lett. 28A,751 (1969)
- (48) C.W.Kimball, S.P.Taneja, L.Weber und F.Y.Fradin, preprint (1974)
- (49) V.N.Panyushkin und E.N. Yakovlev, Sov. Phys. Solid State 14,1579 (1972)
- (50) B.A.Kotov, N.M.Okuneva und E.L.Plachenowa, Sov. Phys.

Solid State 10,402 (1968)

- (51) J.M.Rowell und R.C.Dynes in: Phonons, M.A.Nusimovici ed.,
Paris 1971, S.152
- (52) H.Kinder, J. de Physique C4,21 (1972)
- (53) J.K.Lees und P.A.Flinn, J. Chem. Phys. 48,882 (1968)
- (54) W.Vogl, Diss., TU München 1974
- (55) J.D.Barnett, V.E.Bean und H.T.Hall,
J. Appl. Phys. 37,875 (1966)
- (56) V.N.Panyushkin, Sov. Phys. Solid State 10,1515 (1968)
- (57) N.S. Ibramov und R.N.Kuz'min, Sov. Phys. JETP 21,70 (1965)
- (58) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung,
Weinheim 1968, S.378
- (59) J.Wittig, Z.Physik 195,228 (1966)
- (60) M.Hansen, Constitution of Binary Alloys, New York 1958, S.633
- (61) V.V.Chekin und V.G.Naumov, Sov. Phys. JETP 23,355 (1966)
- (62) H.-J. Queißer, Z.Physik 152,507 (1958)
- (63) A.Gangulee, C.G.Das und M.B.Bever, Metall. Trans. (USA)
4,2063 (1973)
- (64) W.Keune, J.Lauer und D.L.Williamson, Int. Conf. on Appl.
of the Mössbauer Effect, Bendor 1974 .
- (65) E.F.Kneller, J. Appl. Phys. 35,2210 (1964)