

Dieses Werk wurde Ihnen durch die Universitätsbibliothek Rostock zum Download bereitgestellt.

Für Fragen und Hinweise wenden Sie sich bitte an: digibib.ub@uni-rostock.de .

Das PDF wurde erstellt am: 05.06.2024, 03:32 Uhr.

Gerhard Herms

Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen : Materialien einer Arbeitstagung vom 18. - 20. Mai 1983 in Vietgest bei Güstrow

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1985

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870253426>

Druck Freier  Zugang  OCR-Volltext

**Strukturuntersuchungen
an nichtkristallinen
und
partiellkristallinen Stoffen**



**ROSTOCKER
PHYSIKALISCHE
MANUSKRIPTE**

Heft 7

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN
AN NICHTKRISTALLINEN UND
PARTIELLKRYSTALLINEN STOFFEN

Materialien einer Arbeitstagung
vom 18.-20. Mai 1983
in Vietgest bei Güstrow

Zusammengestellt und bearbeitet von
Dr. sc. G. Herms.

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Rostock 1985

Umschlagseite 4

Rostocker Physikalische Manuskripte bisher erschienen:

- Heft 1: Physik und Gesellschaftswissenschaften (dieses Heft dieser Reihe ist unnummeriert erschienen) 1977
- Heft 2: Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversiblen Prozesse 1977
- Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil I 1978
- Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil II 1978
- Heft 4: Theorie elektrolytischer Flüssigkeiten 1979
- Heft 5: SiO₂ Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil I 1979
- Heft 5: SiO₂ Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil II 1979
- Heft 5: SiO₂ Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil III 1979
- Heft 6: Die Rostocker Elektrolyt-Datenbank SAFE 1983

M. F. Han

Redaktion: Abt. Wissenschaftspublizistik der
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
DDR-2500 Rostock, Vogelsang 13/14
Fernruf 36 95 77

Herausgegeben von der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
unter Genehmigungs-Nr. C 61/85

Druck: Ostsee-Druck Rostock, Betriebsteil Ribnitz, Werk II

INHALT	Seite
Vorwort	5
HAJDU, F.:	
Stellung und Bedeutung der Röntgenbeugungsmethoden bei Strukturuntersuchungen an Glasmetallen	6
MATTERN, N.	
Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Struktur von amor- phem $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	17
HOYER, W., A. MÜLLER, M. WOBST	
Aufbau eines Hochtemperaturmeßplatzes zur Untersuchung von Schmelzen mittels Röntgenweitwinkelstreuung	22
MÜLLER, A., W. HOYER, M. WOBST, W. MATZ	
Neutronenstreuung an geschmolzenen Gallium-Tellur-Legie- rungen	30
ANDRATSCHKE, M., A. FELTZ, H. STEIL, G. HERMS	
Radialverteilungsuntersuchungen an Germaniumsulfid und -selenidgläsern	38
WITZKE, H.-D.	
Zur Strukturdiskussion von Vorordnungsbereichen in Kiesel- gläsern	41
MÜLLER, B.	
Comptonstreuung am kristallinen und glasigen Silizium- dioxid	52
MÜLLER, B.	
Potentialvariationen von Strukturmodellen des amorphen SiO_2	57
GERBER, Th., B. HIMMEL	
Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Struktur mittlerer Reich- weite im glasigen SiO_2	62
NEISSENDORFER, F., U. STEINIKE, H. STEIL, G. HERMS	
Ergänzende Untersuchungen zur Nahordnung in bestrahltem Quarz	66

KRANOLD, R., G. WALTER, B. MÜLLER RKWS-Untersuchungen an feindispersen Kieselsäuren	70
KRANOLD, R., W. HEYER Vergleichende Untersuchungen zur Porenstruktur in aus- gelaugten Vycor-Gläsern mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) und Hg-Porosimetrie (Hg-P)	73
HEIDE, H. Zum strukturellen Einbau von Gasen in silikatische Schmel- zen und Gläser	75
STACHEL, D. Zur Stabilität von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ im glasigen und kristallinen Zustand	80
TESCHNER, U., L. SCHUMANN, A. LEHMANN, K. HÜBNER Strukturuntersuchungen an amorphen Oxidschichten mit der Infrarotspektroskopie	83
DUBIEL, M., U. BÄRENWALD, D. EHRT, M. KRAUSS NMR-Untersuchungen zur Struktur und Kristallisation von Fluorophosphatgläsern	86
SCHÜTT, H.-J., A. MÜLLER, A. STEFAN, E. GERDES Untersuchungen zur Strukturrelaxation und elektrischen Re- laxation im glasbildenden System $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	93
GÖTZ, W., D. STACHEL Thermooptische Eigenschaften kristalliner und amorpher Festkörper	96
STEIL, H., F. RIECHMANN, G. HERMS, A. POHLERS, G. MUSIOL, P. JUGELT Trennung von kohärenter und inkohärenter Röntgenstrahlung mit Hilfe eines großflächigen Si (Li)-Halbleiterdetektors bei Röntgengroßwinkelbeugung an Gläsern	100

VORWORT

Der vorliegende Band der "Rostocker Physikalischen Manuskripte" enthält gekürzte Fassungen oder auch nur Inhaltsangaben von Vorträgen, die auf der VII. Arbeitstagung "Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen" gehalten wurden. Diese Tagung fand vom 18.- 20. Mai 1983 im Schulungs- und Erholungszentrum Vietgest bei Güstrow statt und wurde wie ihre Vorgänger gemeinsam von der Vereinigung für Kristallographie der DDR und der Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock ausgerichtet.

Arbeitstagungen mit der genannten Thematik werden seit 1976 durchgeführt. Die stürmische Entwicklung, die dieses Spezialgebiet weltweit erfahren hat, spiegelt sich auch im Werdegang dieser Tagungsreihe wieder. Folgendes ist festzustellen:

1. Die Teilnehmerzahl stieg bei den ersten Tagungen schnell an und näherte sich einem Sättigungswert, wobei sich ein fester Kern von Teilnehmern herausbildete.
2. Vorträge über methodische Probleme gingen zugunsten der stofflichen Thematik zurück (in Vietgest nur noch 3 von insgesamt 25 Vorträgen).
3. Die zunehmende Kooperation zwischen verschiedenen Institutionen kommt in einer gestiegenen Zahl von gemeinsamen Beiträgen zum Ausdruck (in Vietgest 8 von 25, überwiegend durch frühere Arbeitstagungen initiiert).
4. Die Industrie beteiligt sich stärker, was die wachsende volkswirtschaftliche Bedeutung des Spezialgebietes unterstreicht.

Autoren und Herausgeber hoffen, daß der vorliegende Band trotz der großen Verzögerung, die durch eine Reihe unglücklicher Umstände zustande gekommen ist, seinen Zweck erfüllt.

Dozent Dr. sc. G. Herms

Leiter der AG "Nichtkristalline und
partiellkristalline Strukturen" in
der VFK

STELLUNG UND BEDEUTUNG DER RÖNTGENBRUGUNGSMETHODEN BEI STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN GLASMETALLEN

F. HAJDU

Zentrales Forschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

1. Einführung

Glasmetalle haben eine 23-jährige Geschichte. Sie begann damit, daß Duwez und seine Studenten die merkwürdigen Eigenschaften eines aus der Schmelze schnell gekühlten Metallstückes entdeckten. Dreizehn Jahre nach ihrem Bericht erschienen Glasmetalle auf dem Markt. Die chemischen Zusammensetzungen sind mannigfaltig; das Äußere der Produkte entspricht der Technologie: Dünne, viele Meter lange Bänder mit Dicken von 20-50 μm und Breiten von 1-2 mm bis 1-2 dm. Die Bänder werden in dieser Form unmittelbar durch extremes Abschrecken aus der Schmelze hergestellt.

2. Untersuchungsmethodische und strukturelle Besonderheiten der Glasmetalle gegenüber anderen Materialien

Natürlicherweise entstand schon kurz nach der Entdeckung der Wunsch, die Feinstruktur dieser interessanten neuen Stoffe mit Röntgen- oder Neutronenbeugung aufzuklären. Das Vorbild solcher Untersuchungen ist in der Röntgenmetallographie gegeben, deren Ergebnisse für den Metallphysiker und Technologen gleichermaßen unentbehrlich sind. Die Röntgenmetallographie besteht aus einer Reihe von Prüfungsmethoden, mit deren Hilfe man nicht nur die eigentlichen Kristallstrukturen, sondern auch die Textur der polykristallinen Legierung ermittelt. Die klassische Einkristalldiffraktometrie liefert für chemisch einheitliche Kristalle die genaue Feinstruktur mit den einzelnen Atomkoordinaten und bildet damit den festen Grund der ganzen Festkörperwissenschaft.

In der alltäglichen Metallographie spielt diese aber kaum eine Rolle, weil die technisch interessanten Metalle weder Einkristalle, noch einheitliche stöchiometrische Verbindungen

sind. Die grundlegende Methode ist die Pulverdiffraktometrie für die kristallographische Phasenanalyse. Hinzu treten weitere Methoden zur Charakterisierung der mittleren Größe und der Größenverteilung der Kristallite, ihrer bevorzugten Orientierung, der zwischenkristallinen Zonen usw.. Zu nennen wären Verfahren wie die Linienprofilanalyse, die Polfiguren, die Topographie und andere - ein kaum zu überblickendes Arsenal der Prüfungsmethoden und eine Unmenge von Daten, Figuren und Information über Metallstruktur und Textur. Auf diese Mannigfaltigkeit wird hier nur verwiesen um zu zeigen, daß die exakte (intensitätsmäßige) Beugungsmessung und die radiale Verteilungsanalyse eines Glasmetalls nicht so unverhältnismäßig viel Arbeit, Energie, Zeit und Geld erfordert, wie häufig von vielen Fachkollegen behauptet wird. Es ist wahr, daß die Beugungsmessung an flüssigen und amorphen Proben eine gute technische und theoretische Vorbereitung und folglich etwas mehr Arbeit erfordert als eine einfache Pulveraufnahme. Die Datenverarbeitung und die Fouriertransformation ist ebenfalls komplizierter als das Ausrechnen der Netzebenenabstände eines Kristallpulvers aus den Winkelpositionen der Reflexe. Eine einfache Pulveraufnahme bildet jedoch - wie oben erwähnt - nur einen Bruchteil der röntgenmetallographischen Daten, die für die Charakterisierung einer technischen Legierung notwendig sind. Die radialen Verteilungsfunktionen der flüssigen oder glasartigen Metalle enthalten dagegen die wesentlichen Informationen über die Nahordnung der Atome, insbesondere, wenn auch die partiellen Verteilungsfunktionen ermittelbar sind. Die radiale Verteilungsfunktion stellt nicht einzelne Atomkoordinaten dar - diese hätten für ein amorphes System wenig Sinn - sondern eine Autokorrelationsfunktion der Atomdichte im räumlichen und zeitlichen Durchschnitt.

Die Glasmetalle sind - abgesehen von Oberflächeneffekten - in ihrer Masse isotrop und homogen, darum ist der Begriff der Textur für sie irrelevant. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen dicht aneinander gepackte kugelförmige Gebilde, aber keine Körner. Die Erfahrung hat gezeigt, daß ein bedeutender Teil der Glasmetallproben eine meßbare Kleinwinkelstreuung aufweist,

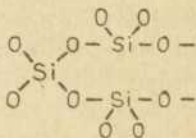
welche sowohl mit Röntgen- als auch mit Neutronenstrahlen beobachtet wurde. Dieses Verhalten des Körpers beweist die Existenz submikroskopischer Domänen, deren mittlere Elektronendichte von der der Umgebung abweicht. Es wurden auch Veränderungen der Kleinwinkelstreuung nach Wärmebehandlungen festgestellt und als Indikation für die Umgruppierung der Atome vor und während des Kristallisationsprozesses gedeutet. Deswegen sollte die Kleinwinkelbeugung unbedingt als Ergänzung der radialen Verteilungsanalyse in die Untersuchungsmethodik der Glasmetalle einbezogen werden.

Was nun die Praxis der radialen Verteilungsanalyse der Glasmetalle betrifft, so lagen zur Zeit ihrer Entdeckung Theorie und Untersuchungsmethoden in gut entwickelter Form vor. In zahlreichen Laboratorien der Welt wurden einerseits Flüssigkeiten - darunter, Wasser, Alkohole, wässrige Lösungen, aber auch flüssige Metalle und Legierungen-, andererseits anorganische Gläser und amorphe Polymere seit vielen Jahren studiert. Das erste Beugungsbild einer Flüssigkeit (Benzol) wurde schon 1914 von P. Debye aufgenommen. Es folgte eine längere Pause - und nicht nur wegen des ersten Weltkrieges, sondern vielleicht auch wegen der Enttäuschung Debyes, der auf seinem Film hexagonalsymmetrische Beugungsfiguren erwartet, aber nur konzentrische diffuse Ringe erhalten hatte. Erst 13 Jahre später haben Zernicke und Prins die kohärente Röntgenstreuung der Flüssigkeiten quantitativ gedeutet, den Begriff der radialen Atomverteilung eingeführt und die Verbindung zwischen Streufunktion und Verteilung im Fourier-Integral aufgefunden. Kurz danach haben Debye und Menke, Morgen und Warren, Katzoff, Gingrich u.a. neue Messungen durchgeführt und die neue Theorie mit Erfolg angewendet. Warren, Krutter und Morningstar haben Silikatgläser untersucht und zuerst mit mehreren Atomarten gerechnet. In der Sowjetunion hat der Akademiker Danilow eine ganze Schule gegründet, deren Schüler auch heute noch auf diesem Gebiet tätig sind.

Ein zweiter Aufschwung der Methode erfolgte am Anfang der sechziger Jahre im Zusammenhang mit dem gewachsenen Interesse für Flüssigkeits- und Glasstruktur. Der Aufschwung beruhte auf

der stürmischen Entwicklung der elektronischen Meß- und Rechen-
technik. Als die ersten Anforderungen einer Strukturanalyse
der Glasmetalle auftauchten, gab es schon in allen Kulturlän-
dern Röntgenlaboratorien und Forschungsgruppen, welche auf die-
se Aufgabe völlig vorbereitet waren. Die Glasmetallforscher
haben nicht generell diese Stellen aufgesucht; vielmehr wurde
in vielen Röntgenlaboratorien die Strukturuntersuchung amorpher
Körper neu eingeführt, die notwendigsten Hinweise dafür aus den
speziellen Kapiteln der bekannten Lehrbücher schöpfend. Sehr
bald erschienen eigene Monographien der Neulinge. Es hat den
Anschein, daß mit dieser dritten Welle in der Literatur manch-
mal auch unausgereifte Ideen auftauchten oder alte Ideen über
die Natur der Glasstrukturen und die Strukturmodelle als "neu"
serviert wurden. Zur gleichen Zeit wurde das Modellieren auf
dem Computer zur allgemeinen Forschungsmethode und die inter-
nationalen Diskussionen über das passende Modell der Glasmetail-
Struktur nahmen die Gestalt scharfer Dispute an. Der objektive
Grund dafür steckt in der Zwischenstellung des flüssigen oder
amorphen Zustandes zwischen dem des echten (kristallinen) Fest-
körpers und dem des Gases. Die manchmal zu heftigen Diskussi-
onen zwischen zwei an sich einseitigen Darstellungen (zufällige
dichte Kugelpackung - Quasikristallmodell) sind nicht gerade
geeignet, zu einer befriedigenden Lösung der Frage zu führen.

Das Spezifikum der Glasmetailstruktur sollten wir aber auch im
Verhältnis zu den klassischen Glasstrukturen sehen. Die zwei
Gruppen unterscheiden sich voneinander nicht nur in mechanischen,
optischen, elektromagnetischen und chemischen Eigen-
schaften, sondern auch in ihrem Aufbauprinzip. In den herkömm-
lichen anorganischen Gläsern sind die Nachbaratome zum größten
Teil durch kovalente Bindungen verknüpft. Ihre Merkmale sind
die Stärke, die bestimmte Länge, die Sättigung (also die streng
bestimmte Anzahl der Valenzen) und die Anisotropie (also die
bestimmten Valenzwinkel). Die zuletzt erwähnte Regelmäßigkeit
ist aber weniger streng als die anderen drei, d.h., die Valenz-
winkel lassen sich bereits mit kleinem Energieaufwand defor-
mieren. Auf diese Weise kann ein praktisch unendliches räum-
liches Netz von



Bindungen sowohl die strenge Nah- und Fernordnung eines Kristallgitters, wie auch die losere Nahordnung der Glasstruktur ohne Fernordnung annehmen. In diesen Gläsern sind die Valenzwinkel statistisch schwankend, aber die Bindungsstärken, die Abstände und die Anzahl der ersten Nachbaratome sind beinahe so gut definiert wie in den kristallinen Formen (während die Abstände der nicht kovalenten ersten Atomnachbarn und aller weiteren statistisch ungeordnet sind). Das spiegelt sich im Beugungsbild dadurch wieder, daß die wellenförmigen Beiträge der kovalenten Atomabstände mit zunehmendem Betrag der Winkelvariablen

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

nur wenig gedämpft werden. Wenn die Intensitätsmessung bis zu einem hohen Wert von s ermöglicht wird, lassen sich im Anfangsteil der radialen Verteilungsfunktion die verschiedenen Atompaare getrennt erkennen.

Glasmetalle sind meistens nicht stöchiometrische Verbindungen, selten reine Elemente. Die chemische Zusammensetzung der Legierung kann in gewissen Grenzen frei variiert werden. Die metallische Bindung zwischen den Metallatomen ist ebenso stark wie eine kovalente Bindung, aber davon abweichend isotrop und nicht sättigungsfähig. Die erste Koordinationszahl unter typischen Metallatome strebt nach 12, der idealen dichten Kugelpackung entsprechend. Die wahren Verhältnisse sind aber viel komplizierter wegen der Legierungsstoffe, die häufig keine Metallatome, sondern Metalloidatome sind. Die Metall-Metalloid-Bindung hat oft einen kovalenten Charakter, und die Atomradien der Partner sind stark verschieden.

Die Variabilität der Bindungstypen, Bindungsstärken und Atomradien führt zu unzählbar vielen Möglichkeiten der Nahordnung. Die Ermittlung der partiellen Strukturfunktionen ist nur selten möglich und immer sehr mühsam. Die Verbesserung der Auflösung in der radialen Verteilung durch die Erweiterung des Meßbe-

reiches im reziproken Raum ist sinnvoll, weil dadurch die voneinander nur wenig abweichenden Metall-Metalloid- und Metall-Metall-Nachbarabstände und die entsprechenden Koordinationszahlen bestimmt werden können. Die getrennten Koordinations-sphären liefern dann einen Schlüssel zur gesamten Struktur.

3. Zur Methodik der Beugungsexperimente

Die Wellenbeugung ist die einzige physikalische Erscheinung, welche unmittelbar von der räumlichen Konfiguration der Atome abhängt; dagegen sind Spektroskopie aller Wellenlängen, Transport-Eigenschaften, magnetische oder thermo-dynamische Phänomene immer von den Energieniveaus des untersuchten Körpers abhängig. Die Meßergebnisse dieser Größen sind irgendwie mit den Eigenwerten der Eigenfunktionen des Systems verbunden; die Diffraktionsbilder dagegen mit dem Quadrat der Wellenfunktion. Darum ist mindestens eine Diffraktionsmethode in der Strukturuntersuchung unerlässlich. Die Unabhängigkeit der Beugungsphänomens von den Quantensprüngen ist ihr Vorteil, aber ihr Nachteil zugleich. Das Beugungsbild hängt nicht unmittelbar von den Atomarten und von der Wellenlänge der Strahlung ab, so daß die chemischen Unterschiede zwischen den beteiligten Atomen nicht bemerkbar sind. Ein Sonderfall liegt vor, wenn man mit zwei Wellenlängen operierend zwei unabhängige Röntgenbeugungsbilder erhält. Daraus kann man zwei partielle Strukturfunktionen berechnen. (In der Neutronographie gibt es eine ähnliche Möglichkeit, wenn man die gleiche Probe in zwei oder drei verschiedenen Isotopenzusammensetzungen herzustellen vermag.)

In gleicher Hinsicht ist eine ziemlich neue Meßmethode, die auf halbem Wege zwischen Diffraktion und Spektroskopie steht, besonders aussichtsreich. Es handelt sich um die kantenferne Feinstruktur des Röntgen-Absorptionskoeffizienten (EXAFS), welche für den Abstand und die Anzahl der Nachbaratome um ein zentrales Atom empfindlich ist. Auch sie führt zu einer, in der Ausdehnung begrenzten radialen Verteilungsfunktion, aber mit dem Unterschied, daß diese Methode die verschiedenartigen zentralen Atome getrennt voneinander "empfindet", also für eine Legierung $A_n B_m$ die Zahl und den Abstand der A- und B-Atome um ein Atom A

liefert und unabhängig davon (bei einer anderen Wellenlänge) die analoge Verteilung um das Atom B. Man benötigt für diese Methode ein sehr intensives weißes Röntgenspektrum (Synchrotron, Bremsstrahlung einer besonders leistungsstarken Drehanodenröhre). Die Messung ist - selbst wenn diese Voraussetzung erfüllt ist - ziemlich schwierig, die Formeln sind kompliziert und können für die Auswertung einer Messung nur angenähert gelöst werden. Die EXAFS-Methode kann die radiale Verteilungsanalyse nicht ersetzen, sie aber sehr gut ergänzen.

Eine Röntgenbeugungsaufnahme stellt immer einen statistischen Durchschnitt der wirklichen Atomkonfiguration dar, gemittelt in Raum und Zeit über Trillionen von Atomen. Dies ist ebenfalls eine Eigentümlichkeit der Methode, die sowohl als Vorteil, aber auch als Nachteil gewertet werden kann. Wir können die geometrischen Verhältnisse nicht unmittelbar wie in einer mikroskopischen Abbildung oder in einem Hologramm betrachten, aber dafür paßt die von der Interferenzfunktion abgeleitete Paarkorrelationsfunktion unmittelbar in den Begriffskreis der statistischen Mechanik hinein.

Die Großwinkelbeugung ist ein allgemeines Verhalten der Materie gegenüber Röntgenwellen, thermischen Neutronen und schnellen Elektronen, das auf dem individuellen Streuvermögen der Atome beruht. Das Diffraktionsbild eines makroskopischen Objektes hängt von den Atomstreu Faktoren und von der raum-zeitlichen Anordnung der Atome ab. Die Kleinwinkelstreuung ist dagegen an das Auftreten von Bereichen unterschiedlicher Elektronendichte gebunden, deren Abmessungen groß im Vergleich zur Wellenlänge sind. Die Glasmittelproben sind in dieser Hinsicht nicht einheitlich, was bedeutet, daß man mit Hilfe der Kleinwinkelmethode sekundäre Struktureffekte in Glasmitteln nachweisen kann. Feine Effekte der technologischen Parameter (z.B. einer Wärmebehandlung), die die Großwinkelbeugung nicht oder kaum merklich beeinflussen, die aber für die makroskopischen Eigenschaften der Glasmittel bedeutend sein mögen, können auf diese Weise gedeutet werden. Ein Röntgenlabor für Glasmittel sollte daher in jedem Falle eine Kleinwinkelmeßstelle enthalten.

In der alltäglichen Laborarbeit und im Betrieb kann die Neu-

tronenbeugung die Röntgenmethoden nicht ersetzen. Sie ist aber - besonders in ihren neuen Formen wie LINAC, Flugzeitmessung - für die Glasmetailforschung unentbehrlich geworden. Auch die einfache Pulverdiffraktometrie wird benötigt, z.B. zur Kontrolle des amorphen Zustandes jeder Charge. Auch die Identifizierung der kristallinen Phasen während und nach einer Wärmebehandlung gehört zu unserem Verstehen des Wesens des Glasmetailzustandes. Noch wichtiger ist die Kontrolle der thermischen Relaxation, durch die das Glasmetail aus dem ersten, am wenigsten stabilen Glaszustand in einen stabileren gelangt. Die herkömmlichen Röntgenmethoden sind für diese Zwecke geeignet und werden tatsächlich verwendet. Ihr Nachteil ist, daß die Aufnahme eines Pulverdiagramms stundenlang dauert, wobei der beobachtete Vorgang unterbrochen werden muß. Das ist langwierig und kann den Vorgang selbst verfälschen.

Es gibt heute eine neue Meßtechnik, die für die letzterwähnten Zwecke besonders vorteilhaft ist und auch für die radiale Verteilungsanalyse wesentliche Vorteile zu bringen scheint, nämlich die energiedispersive Diffraktion (EDXD). Die bisher übliche Meßtechnik ist winkeldispersiv, weil die Streuintensität eines einfallenden monochromatischen Bündels als Funktion des Ablenkungswinkels gemessen wird. Als Strahlungsdetektoren werden Szintillationszählrohre und Proportionalzählrohre benutzt und mit einem Energiefenster (Einkanalanalysator, Impulshöhendiskriminator) gekoppelt. Dieses wird auf die Impulshöhe der monochromatischen Strahlung eingestellt. Die Energieauflösung beider Detektortypen ist ziemlich schwach. Der Einkanalanalysator kann den Kristallmonochromator nicht ersetzen, ist aber geeignet, den Effekt störender Strahlungen mit stark abweichender Wellenlänge zu beseitigen (Röntgenfluoreszenz der Probe, $\lambda/2$ - und $\lambda/3$ -Komponente der Bremsstrahlung).

Die Entwicklung der Strahlungsdetektoren und der elektronischen Meßeinrichtungen hat neue Möglichkeiten gebracht: Halbleiterdetektoren hoher Energieauflösung und ortsempfindliche Proportionalzählrohre (beide in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator). Das Gemeinsame beider Detektortypen ist die Fähigkeit, die Intensitäten gleichzeitig in einem ausgedehnten

Bereich des reziproken Raumes zu messen anstatt Punkt für Punkt zeitlich nacheinander. In dieser Hinsicht sind die neuen Detektoren dem Film ähnlich, jedoch viel genauer und bequemer für die weitere Verarbeitung der Daten. Der Vielkanalanalysator, der anfänglich nur als Datenspeicher diente, entwickelte sich zu einem Minicomputer, der die Datenverarbeitung teilweise völlig übernimmt. Die Halbleiterdetektoren würden sich noch schneller verbreiten, wenn diese Instrumente und die zugehörigen Vorverstärker keine Tiefkühlung auf Stickstofftemperatur erfordern würden. Während die Hersteller Volumen und Masse des mit Vorverstärker und Dewar-Gefäß zusammengebauten Detektors stetig zu vermindern streben, erzielt die perspektivische Halbleiterforschung neue Halbleitermaterialien, die Detektoren ermöglichen, welche bei Zimmertemperatur oder mäßiger Kälte arbeiten. Die z.B. mit HgCl_2 erhaltenen Resultate sind aussichtsvoll.

Die echte Ausnutzung des Halbleiterdetektors ist in der energie-dispersiven Diffraktion mit weißem Primärstrahl und unbewegtem Detektor zu sehen. Es wird die Bremsstrahlung der Anode, also ein kontinuierliches Spektrum, benutzt, wobei die Wellenlängenverteilung nur von der Röhrenspannung bestimmt wird. Bei 50 kV Anodenspannung erhält man eine Strahlung bis zur unteren Grenzwellenlänge von $0,35 \text{ \AA}$. Gute Halbleiterdetektoren sind bei dieser Wellenlänge noch brauchbar, so daß die obere Grenze von s auf $25 - 30 \text{ \AA}^{-1}$ gebracht werden kann, was hohe Ansprüche an die Auflösung befriedigt. Um den ganzen s -Bereich von $s = 0 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s = 25 \dots 30 \text{ \AA}^{-1}$ zu erfassen, mißt man das Spektrum nicht bei einem, sondern bei einigen festgelegten Diffraktionswinkeln. Die im Vielkanalanalysator gespeicherten Teilspektren fügt man zusammen. Das Verfahren scheint schwierig zu sein, wurde aber schon erfolgreich durchgeführt. Noch günstiger ist die EDXD-Methode, wenn es sich nicht um eine komplette radiale Verteilungsanalyse handelt. Für die Kontrolle des amorphen Zustandes, für den Nachweis der eventuellen kristallinen Phasen und für die schnelle Verfolgung zeitlicher Veränderungen ist die Spektrumaufnahme bei einem mittleren festen Winkel völlig ausreichend. Die Zeitdauer einer Messung hängt von der erforderlichen Genauigkeit ab. Der statistische Fehler vermindert sich

gleichmäßig in jedem Kanal (also in jedem Meßpunkt) mit Vergrößerung der Impulszahlen und kann der Aufgabe angepaßt werden.

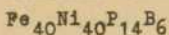
Historisch betrachtet wurde der Halbleiterdetektor zuerst für die Röntgenspektroskopie projektiert und verwendet. Mit seiner Hilfe läßt sich in der Fluoreszenzanalyse der Drehkristall-Analysator einsparen und die Analyse in einigen Minuten durchführen. Die erforderliche Anwendung für diffraktometrische Zwecke war eine unerwartete Zugabe. Dagegen waren die ortsempfindlichen Detektoren von Anfang an für die Beugungsmessung gedacht. Die heute bekannten Typen sind ausschließlich spezielle Proportionalzählrohre (mit einem Faden oder vielen Fäden), die nur in Verbindung mit einer sinnreichen Impulsformer-Elektronik und dem Vielkanalanalysator ein ortsempfindliches Impuls-Meßgerät bilden. Dieses Meßsystem verändert nicht das Grundprinzip der Diffraktometrie; man bestrahlt also die Probe mit einem monochromatischen Primärstrahl und mißt die gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Winkel. Das Eintrittsfenster des Proportionalzählrohrs nimmt gewissermaßen den Platz des Röntgenfilms in früheren Anordnungen ein, und die an nebeneinander liegenden Stellen des Fensters einfallenden Photonen werden in nebeneinander liegenden Kanälen des Vielkanalanalysators gezählt. Die Größe des Fensters beschränkt den Winkelbereich, aus dem die Impulse gleichzeitig eintreffen können, und das Auflösungsvermögen des Systems begrenzt die erreichbare Meßpunktdichte. Zur Zeit ist die Großwinkelbeugung mit einer ortsempfindlichen Meßeinrichtung noch nicht zu verwirklichen, wohl aber die Kleinwinkelmessung. Mit dieser Art der Messung werden die Meßzeiten verkürzt, die Meßfehler vermindert und sehr unangenehme Fehlerquellen des herkömmlichen Verfahrens (wie z.B. Intensitätsschwankungen) ausgeschaltet.

4. Literatur

- F. Hajdu: phys.stat.sol.(a) 60, 365 (1980) und 61, 141 (1980)
T. Egami: J.Appl.Phys. 50, 1564 (1979)
B. Hiltunen, L. Takács: KFKI-1982-73 (Reports of Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

- K. Osamura et.al.: J. of Materials Science 14, 945 (1979)
- H.J. Güntherodt and H. Beck (editors): Glassy Metals I
(Topics in Applied Physics vol. 46) Springer-Verl.,
1981
- O. Glatter and O. Kratky: Small Angle X-Ray Scattering, Academic
Press, 1982, London ... Toronto
- G. Herms: Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR 29, 169 (1982)

EINFLUSS VON WÄRMEBEHANDLUNGEN AUF DIE STRUKTUR VON AMORPHEM



N. MATTERN

Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der AdW der DDR, Dresden

Metallische Gläser sind metastabile Systeme, die in ihrer chemischen und geometrischen Struktur durch thermische Aktivierung verändert werden können. Bei Wärmebehandlung werden zum Teil drastische Änderungen in den physikalischen Eigenschaften beobachtet.

Ziel unserer Untersuchungen war es, mittels Röntgenbeugung das strukturelle Verhalten von amorphem $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ bei Wärmebehandlungen in einem Temperaturbereich bis zur Kristallisation zu untersuchen. Dazu wurden Bänder, die mit dem melt-spinning-Verfahren im ZFW Dresden hergestellt werden, isochron jeweils 1 h bei 100°C , 200°C , 300°C , 330°C , 350°C und 360°C getempert. Von den Proben wurden die Röntgenbeugungsdiagramme mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung in Transmission mit nachgestelltem Graphitmonochromator aufgenommen. Der untersuchte Bereich in s ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$) war von 5 nm^{-1} bis 183 nm^{-1} . Aus den erhaltenen Streuintensitäten wurden die Interferenzfunktionen in Abhängigkeit von s ermittelt und die radialen Dichteverteilungsfunktionen durch Fouriertransformation berechnet.

Die erhaltenen Beugungsdiagramme und die berechneten Verteilungsfunktionen sind für den Ausgangszustand und für zwei Wärmebehandlungen in Abb. 1a,b dargestellt. Die Streukurven zeigen, daß bei einer Temperzeit von 1 h der amorphe Zustand bis zu 350°C bei den $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ -Proben erhalten bleibt. Die Beugungsdiagramme der getemperten Probenzustände bis 350°C sind alle dem Ausgangszustand sehr ähnlich (die Unterschiede werden im folgenden behandelt). Die Kurven haben den für viele metallische Gläser typischen Verlauf /1/, einen ersten relativ starken Peak bei $s = 31 \text{ nm}^{-1}$ und einen zweiten Peak mit einer Schulter. Bei der $360^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ wärmebehandelten Probe liegt ein deutlich geändertes Bild vor (Abb. 1), was die bei dieser Temperatur ein-

setzende Kristallisation anzeigt. Die Identifizierung der kristallinen Reflexe ergibt, daß die Kristallisation unter der gleichzeitigen Bildung von zwei kristallinen Phasen aus dem amorphen Zustand erfolgt. Es entstehen ein kubisch flächenszentrierter (Fe, Ni)-Mischkristall und eine $(\text{Fe, Ni})_2(\text{P, B})$ -Phase vom tetragonalen Ni_3P -Strukturtyp. Die Gitterkonstante des (Fe, Ni)-Mischkristalls beträgt 0,358 nm, so daß Fe und Ni im gleichen Verhältnis darin vorhanden sind. Die aus den Interferenzfunktionen berechneten Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ sind im Ausgangszustand und bis zu $350^\circ\text{C}/1\text{ h}$ Wärmebehandlung ebenfalls sehr ähnlich (Abb. 1). Die Kurven zeigen den für metallische Gläser typischen Verlauf mit einem aufgespaltenen zweiten Peak in $g(r)$. Der nächste Nachbarabstand beträgt für alle Proben 0,258 nm. Die Koordinationszahl N , ermittelt durch Integration bis zum Maximum des ersten Peaks in $g(r)$, beträgt im Mittel 12,1. Der Unterschied zwischen den Koordinationszahlen der verschiedenen Probezustände ist $\leq 0,1$. Das Vorliegen kristalliner Bestandteile bei der bei $360^\circ\text{C}/1\text{ h}$ wärmebehandelten Probe zeigt sich in der radialen Verteilungsfunktion durch eine Verringerung der Breite der Maxima und durch das Auftreten weiterer Maxima deutlich.

Zur Untersuchung der strukturellen Änderungen im amorphen Zustand wurden die Differenzkurven

$$\Delta I_T(s) \cdot s = s \cdot [I_T(s) - I_A(s)]$$

berechnet, wobei $I_T(s)$ = Interferenzfunktion der wärmebehandelten Probe und $I_A(s)$ = Interferenzfunktion des Ausgangszustandes. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 2 dargestellt. Die bei den höheren Temperaturen getemperten Proben (300°C , 330°C und 350°C) zeigen in den Differenzkurven $\Delta I_T(s) \cdot s$ geringe Maxima und Minima, die mit den Werten der Interferenzfunktion korrelieren. In der Interferenzfunktion werden bei Wärmebehandlungen oberhalb 300°C die Maxima erhöht und die Minima verringert, verglichen mit dem Ausgangszustand. Die Änderungen der Beugungsintensitäten sind sehr gering und betragen für die Probe mit $350^\circ\text{C}/1\text{ h}$ nur etwa 1 %. Bei den bei $100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ und $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ wärmebehandelten Proben beobachten wir ein anderes Verhalten, das zum Teil entgegengesetzt ist. Während bei $100^\circ\text{C}/1\text{ h}$ fast kein Unter-

schied zum Ausgangszustand vorliegt, werden bei 200°C/1 h der erste und der zweite Peak der Interferenzfunktion in der Intensität gegenüber dem Ausgangszustand verringert. Die Änderungen in der Interferenzfunktion bei 360°C/1 h gegenüber dem Ausgangszustand, d.h. bei der Kristallisation, sind quantitativ viel stärker ausgeprägt (Maßstab 10-fach) und qualitativ von den Änderungen innerhalb des amorphen Zustandes verschieden (Abb. 2).

Aus den Änderungen der Interferenzfunktion $\Delta I_T(s)$ wurden direkt die Änderungen der radialen Dichteverteilungsfunktion $\Delta Q_T(r)$ berechnet, wobei $\Delta Q_T(r) = 4\pi r^2 [Q_T(r) - Q_A(r)]$. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 3 dargestellt. Für die Wärmebehandlungen 300°C und 350°C werden qualitativ ähnliche Änderungen erhalten. Diese Änderungen haben in den Lagen der Maxima gleiche Werte wie die radiale Verteilungsfunktion. Somit werden die Maxima in der RDF bei Wärmebehandlungen oberhalb 300°C/1 h höher und die Minima tiefer als im Ausgangszustand. Die relativen Änderungen in den Höhen der Peaks der RDF sind insgesamt sehr gering. Sie betragen für den ersten Peak 1-2 %, für den zweiten Peak 3 % und für den dritten und vierten Peak etwa 5 %. Die erhaltenen Änderungen in den radialen Dichteverteilungsfunktionen sind für Temperaturen über 300°C/1 h in guter Übereinstimmung mit von T. Egami /1/ mittels EDXD ermittelten Resultaten. Das Verhalten der RDF's zeigt an, daß das metallische Glas bei diesen Wärmebehandlungen in einen strukturell mehr geordneten Zustand übergeht. Koordinationszahl und nächster Nachbarabstand werden nicht geändert, es tritt lediglich eine Verringerung der Halbwertsbreiten in den RDF's auf, d.h. die Topologie der Anordnung der Metallatome bleibt erhalten.

Bei den Wärmebehandlungen bei niederen Temperaturen, insbesondere bei 200°C beobachten wir strukturelle Änderungen, die entgegengesetzt gegenüber denen bei höheren Temperaturen sind. Es wird bei 200°C/1 h der Ordnungszustand verringert. Die Ursache dafür können Veränderungen in der Metall-Metalloid-Verteilung sein, die sich auf die Metall-Metall-Verteilung auswirken. Die aus den Röntgenbeugungsdiagrammen erhaltenen RDF's und deren Änderungen repräsentieren im wesentlichen die Metall-Metall-Verteilungsfunktionen, da der Beitrag der Metalloide

wegen der geringeren Konzentration und dem geringeren Streuvermögen vernachlässigbar ist.

Es existieren erste Ansätze in der Literatur zur Interpretation von strukturellen Änderungen in metallischen Gläsern, die den Abbau innerer Spannungen /3/ bzw. von Defekten /4/ betrachten. Über den atomaren Mechanismus ist gegenwärtig nichts bekannt. Weitere detaillierte Untersuchungen, insbesondere der partiellen Metalloid-Verteilungsfunktionen, bei Niedrigtemperaturen sind nötig für ein besseres Verständnis des strukturellen Verhaltens metallischer Gläser.

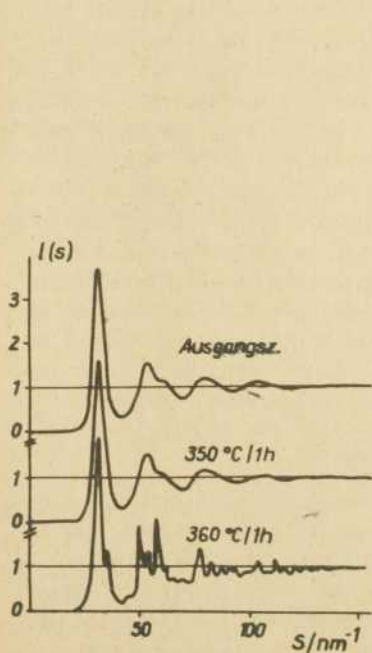


Abb. 1a:
Interferenzfunktionen

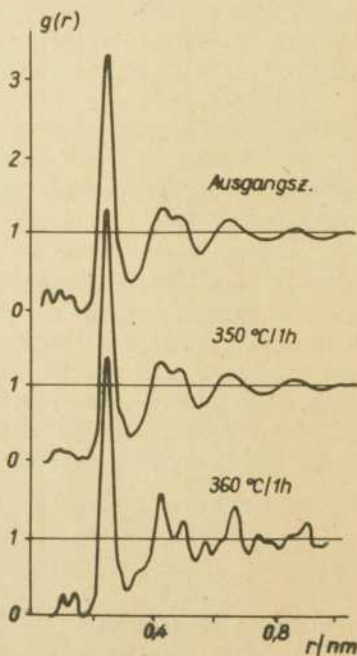


Abb. 1b:
Paarkorrelationsfunktionen

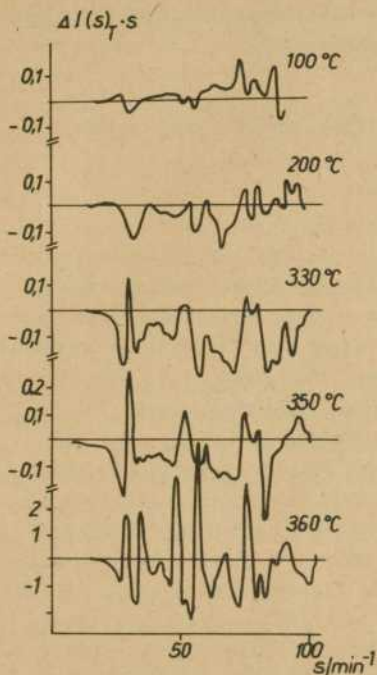


Abb. 2:
Differenzkurven

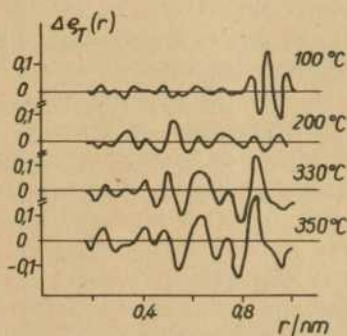


Abb. 3:
Änderungen der radialen
Dichteverteilungsfunktionen

Literatur

- /1/ G.S. Cargill, Solid State Phys. 30, 227 (1975)
- /2/ T. Egami, J. Mater. Sci., 13, 2587 (1978)
- /3/ H. Hermann, N.Mattern, S. Kobe, phys.stat.sol.(b) 99, 565 (1980)
- /4/ D. Srolovitz, T. Egami, V. Vitek, Phys.Rev.B. 23, 1506 (1981)

AUFBAU EINES HOCHTEMPERATURMEßPLATZES ZUR UNTERSUCHUNG VON SCHMELZEN MITTELS RÖNTGENWEITWINKELSTREUUNG

W. HOYER, A. MÜLLER, M. WOBST

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektron.
Baualem.

1. Einleitung

Der Aufbau des Meßplatzes verfolgt das Ziel, eine Apparatur zu erstellen, die mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung Untersuchungen schmelzflüssiger Proben in einem breiten Temperaturintervall zuläßt. Die an geschmolzenen Ga, In sowie am schmelzflüssigen System In-Te ausgeführten Messungen /1,2/ belegen die Eignung der aufgebauten Apparatur. Darüber hinaus ist es möglich, amorphe Materialien zu untersuchen und in gewissem Maße auch Messungen an kristallinen Proben auszuführen. Der Schwerpunkt der beiden letztgenannten Varianten sollte auf der Möglichkeit beruhen, temperaturinduzierte Strukturveränderungen, wie z.B. Phasenumwandlungen amorph - kristallin, nachzuweisen. Bei der Konzipierung wurde insbesondere auch aus strahlenschutztechnischen Gründen eine weitgehende Automatisierung des Meßprozesses angestrebt und für den Aufbau auf bereits vorhandene bzw. industriell gefertigte Bauteile oder Geräte zurückgegriffen.

2. Beschreibung des Meßplatzes

2.1. Allgemeines

In Abbildung 1 sind die Hauptbaugruppen bzw. Geräte des Meßplatzes schematisch dargestellt. Als Röntgengenerator wird ein TuR M 62 eingesetzt. Ein Vertikalgoniometer trägt die Hochtemperaturkammer. Das Steuerteil gestattet im Zusammenwirken mit dem Röntgenanalysenmeßplatz RA 23178 den automatischen Ablauf des Meßprozesses. Über das Meßwertdruckersystem erfolgt die Ausgabe der Meßdaten. Als Hilfsmittel zum Betrieb der Hochtemperaturkammer dienen das Temperaturmeß- und Regelsystem, die Vakuumanlage, Schutzgaszufuhr und Wasserkühlung. Als Verfahren wurde die Reflexionsmethode mit parafokussierender Wirkung nach

Bragg- Brentano /3/ ausgewählt. Dieses Verfahren bietet für die Untersuchung von Schmelzen eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Transmissionsmethode. Es ist schwierig, bei hohen Temperaturen eine planparallele (Dicke $\approx 1/\mu$, μ Schwächungskoeffizient) bzw. zylinderförmige Probe geeigneter Abmessungen zu präparieren. Viele Schmelzen sind chemisch aggressiv; ein über viele Stunden beständiges Küvettenmaterial zu finden, das zudem möglichst geringe Absorption aufweisen sollte, ist ein schwer zu lösendes, wenn nicht unlösbares Problem. Zur Erfassung der Streubeiträge der Küvette ist eine zusätzliche Messung über den gesamten Winkelbereich nötig. Auftretende starke Braggreflexe erschweren die Korrektur.

Für das Reflexionsverfahren müssen massive Proben (die Dicke liegt je nach Schwächungskoeffizient im Bereich mehrerer Millimeter bis Zentimeter) verwendet werden. Ihre Präparation ist einfach zu bewerkstelligen. Nachteil der freien Probenoberfläche ist das Abdampfen von Material. Hieraus resultieren Veränderungen der Probenstöchiometrie und Kontamination der Strahlendurchgangsfenster.

2.2. Vertikalgoniometer

Das Meßprinzip des aufgebauten Goniometers wurde erstmals von Kaplow und Averbach /4/ beschrieben und wurde unter dem Namen Θ - Θ -Diffraktometer bekannt. Der von uns verwendete Strahlengang ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Die ruhende Probe tangiert in der Goniometerachse den Fokussierungskreis FK. Die Blenden B 1 ... 5 dienen als Begrenzungs- bzw. Divergenzblenden. Zwei Sollerblenden sorgen für geringe Horizontaldivergenz. Im sekundärseitigen Strahlengang ist ein nach dem Johannson-Verfahren /5/ hergestellter fokussierender Graphit-Monochromator angeordnet. Zum Nachweis der gestreuten Röntgenstrahlung dient ein Szintillationsdetektor.

Zur Verwirklichung der Θ - Θ -Kopplung von Röhrenfokus und Meßkreisblende wird eine Kreuzschlittenkonstruktion benutzt, wie sie z.B. vom Scherenwagenheber bekannt ist. Abbildung 3 zeigt das Bauprinzip des Vertikalgoniometers. Die Anlage ruht auf einer Schichtenfolge Gummi, Sand, Beton, um möglichst wenig

Erschütterungen vom Fußboden zu übertragen. Eine Präzisions-spindel mit Kugelschraubtrieb bewirkt die gegensinnige Bewegung von Röhrenarm und Detektorarm. Der Meßkreisradius läßt sich auf Werte zwischen 180 und 280 mm einstellen. Die Kreuzschlitten-arme sind aus 18 mm dickem Stahl hergestellt, die zur Gewichts-reduzierung mit möglichst vielen, die Festigkeit jedoch nicht beeinträchtigenden Bohrungen versehen sind. (Die Bohrungen sind in der Abbildung 3 nicht gezeichnet.) Die Drehpunkte sind als weitgehend spielfreie Bronzegleitlager ausgeführt. Die obere, in zwei Ebenen justierbare Halterung erlaubt in Verbindung mit dem Grundblock ein genau senkrecht Ausrichten der Spindel-achse. Zwei seitlich der Spindel angebrachte Profilverführungen sichern die verdrehungs- bzw. verwindungsarme Bewegung des oberen Führungsblockes.

Der Antrieb der Spindel erfolgt über Stellmotor, Magnetkupplung und Schneckengetriebe. Die Magnetkupplung bewirkt ein exaktes Unterbrechen des Antriebsmomentes zur Realisierung des Schrittbetriebes für die Ausführung genauer Intensitätsmessungen. Die Messung der Winkellage erfolgt über einen Schlitzinitiator Typ 2.2701 des VEB Meßgerätewerk Beierfeld. Es wird bei der ausgeführten Konstruktion nicht der halbe Streuwinkel Θ gemessen, sondern ein Geräteparameter K , der bis auf eine konstante Größe gleich dem Betrag des Streuvektors $Q = \frac{4X}{\lambda} \sin \Theta$ ist. Zur Steuerung des Antriebssystems dient ein modifiziertes Steuerteil des Goniometers HZG 3 vom VEB Freiburger Präzisionsmechanik. Als kleinste Schrittweite läßt sich $\Delta K = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ einstellen. Dies spricht für MoK_{α} -Strahlung $\Delta \Theta \approx 0,03^\circ$ bei $\Theta = 10^\circ$ und $\Delta \Theta = 0,05^\circ$ bei $\Theta = 50^\circ$. Bei Messungen an Schmelzen wird von uns in der Regel eine Schrittweite von $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ oder $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Die verwendete Konstruktion läßt Winkellagen im Bereich $-5^\circ \leq \Theta \leq 70^\circ$ zu. Mit einem Schnellgangmotor läßt sich der Kreuzschlitten positionieren. Konstruktive Einzelheiten sind beschrieben in /6/.

2.3. Hochtemperaturkammer und Hilfseinrichtungen

Der Kammerkörper der Hochtemperaturkammer ist ein topfförmiges Bauteil aus Stahl, 140 mm tief, 200 mm Durchmesser. Die auf dem

Umfang im Bereich von -5° ... 70° angebrachten Strahlungsdurchgangsschlitze sind 12 mm breit und mit 0,5 mm dicken Berylliumblechstreifen vakuumdicht abgedeckt. Der doppelwandige Körper ist wassergekühlt. Er enthält Durchführungen bzw. Anschlüsse für Vakuumzeugung, Schutzgaszufuhr, Heizspannung und Thermoelemente. In die Rückwand ist ein Quarzglasfenster im Zentrum eingelassen. Der vordere Kammerdeckel wird mit einem Gummiring und 8 Schrauben vakuumdicht angedrückt. Er enthält ein Quarzglasfenster im Zentrum sowie ein Quarzglassichtfenster zur Beobachtung der Probe. Die beiden zentrisch angeordneten Quarzglasfenster erlauben den Durchtritt eines Laserstrahles, mit dessen Hilfe die Oberfläche der Probe in die Goniometerachse justiert wird. Der Laserstrahl passiert zwei fluchtende Blenden von 0,5 mm Durchmesser und 30 mm Abstand in der Goniometerachse. Mit Hilfe eines Fototransistors und eines Strommessers wird die Intensität des Laserlichts angezeigt. Ein außen am wassergekühlten Kammerkörper angebrachter vakuumdichter Mikromotertrieb erlaubt die Höhenverstellung der Probe. Die justierte Probe verdeckt die untere Hälfte der Blenden und verringert die Intensität des durchtretenden Laserlichtes auf die Hälfte.

Zur Probenheizung werden mäanderförmig ausgeschnittene Tantalblechkörper von 0,5 mm Dicke verwendet, die in Al_2O_3 -Unterlagen gehalten werden. Die Probenriegel aus Graphit oder Bornitrid sitzen direkt auf den Widerstandsheizblechen. Wassergekühlte Hochstromzuführungen aus Kupfer erlauben Heizströme bis 300 A. Als Wärmeschutzschilde zur Verminderung von Abstrahlungverlusten werden 4 ineinandergeschachtelte halbzyklinderrförmig gebogene Tantal-Bleche verwendet, die auf kastenförmigen Trägern sitzen. Für Strahlendurchtritt (Röntgen- und Laserstrahl) sind geeignete Aussparungen bzw. Bohrungen angebracht. Zwischen den beiden inneren Schutzschilden und den zugehörigen Trägern befindet sich eine Schamotteauskleidung. Für die Temperaturmessung werden Pt-Pt Rh-Thermoelemente eingesetzt. Sie begrenzen die Arbeitstemperatur der Kammer auf Werte bis etwa $1600^{\circ}C$. Die Thermoelementeschenkel werden durch ein genormtes Vakuumbauteil aus der Kammer herausgeführt. Als Temperaturnormal dient ein Vergleichstellenthermostat. Die Temperatur wird im Rand der Probenriegel gemessen. Zur Temperaturregelung dient ein Thy-

ristorregler mit Phasenanschnittsteuerung und P-Regelverhalten. Die Regelabweichungen überschreiten ± 2 K nicht. Die steuerbare Leistung beträgt maximal 3 kVA /7/. Zu jedem Intensitätsmeßwert wird die am Ende der Meßzeit (typische Werte je nach Meßwinkel und Probe etwa 0,1 bis 2 Minuten bei Impulsvorwahl 10^4) herrschende Temperatur mit ausgedruckt. Zur Erzeugung des Vorvakuums werden Pumpen 2DS8 eingesetzt. Als Hochvakuumpumpe dient eine Öldiffusionspumpe HVPO-12. Mit dieser Anordnung läßt sich ein Vakuum von $4 \cdot 10^{-5}$ Torr erreichen. Die Schutzgaszufuhr erfolgt über ein Nadelventil. Als Schutzgas kann Reinst-Argon bzw. -Stickstoff eingesetzt werden.

3. Literatur

- /1/ Müller, A.: Diplomarbeit, TH Karl-Marx-Stadt 1980
- /2/ Hoyer, W.; A. Müller; E. Thomas und M. Wobst: phys. stat. sol. (a), 72, 585 (1982)
- /3/ Bragg, W.H.: Proc. Phys. Soc. (London), 33, 222 (1921)
Brentano, J.C.M.: Proc. Phys. Soc. (London), 49, 61 (1937)
- /4/ Kaplow, R. and B.L. Averbach: Rev. Sci. Instr., 34, 579 (1963)
- /5/ Johannson, T.: Z. Phys., 82, 507 (1933)
- /6/ Haase, M.: Diplomarbeit, TH Karl-Marx-Stadt 1979
- /7/ Ackermann, E.: Diplomarbeit, TH Karl-Marx-Stadt 1982

4. Danksagung

Es ist den Autoren ein Bedürfnis, den Herren Dipl.-Phys. Haase und Dipl.-Phys. Ackermann, den Kollegen der mechanischen Werkstatt der Sektion Physik/EB der TH Karl-Marx-Stadt sowie allen weiteren hier nicht genannten Personen, die Anteil am Aufbau des Meßplatzes haben, ihren Dank für das Gelingen dieses Vorhabens auszudrücken.

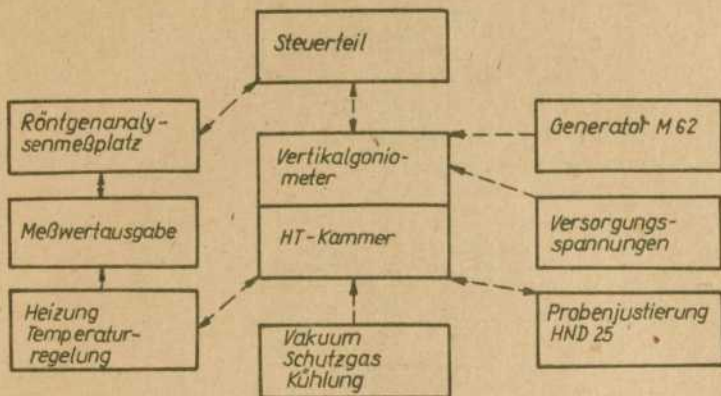


Abb. 1: Schematische Darstellung der Hauptteile des Meßplatzes

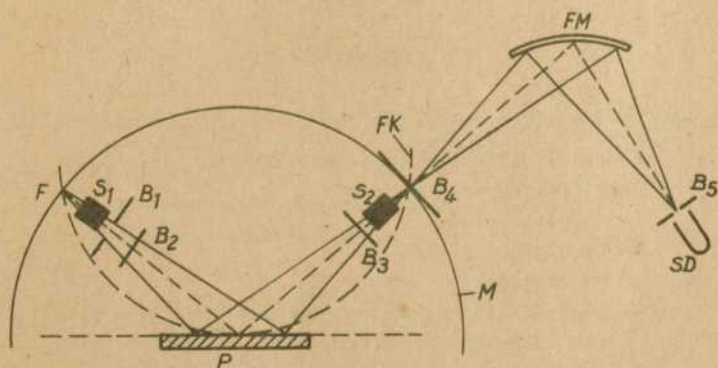


Abb. 2: Strahlengang im Vertikalgoniometer
 F-Röhrenfokus, $S_{1,2}$ - Sollerblenden,
 $B_1, \dots, 5$ Schlitzblenden, P-Probe, FK- Fokussierungskreis,
 M- Meßkreis, FM- fokussierender Monochromator,
 SD- Szintillationsdetektor

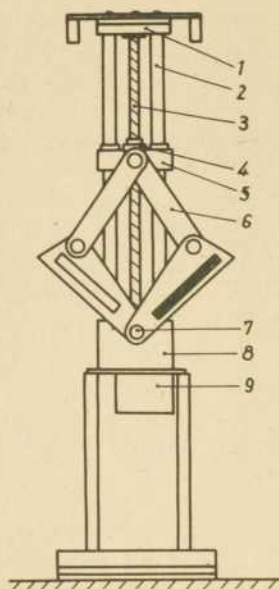


Abb. 3: Bauprinzip des Vertikalgoniometers (nichtmaßstäblich)

- 1- obere Halterung, justierbar
- 2- Profilverführungsbolzen
- 3- Antriebsspindel
- 4- Kugelschraubtrieb
- 5- Führungsblock
- 6- Kreuzschlitten, an den unteren Schenkeln Schlitze zur Aufnahme der Röhren- bzw. Detektoreinheit
- 7- Bronzgleitlager
- 8- Grundblock, auf Grundplatte justierbar
- 9- Getriebe

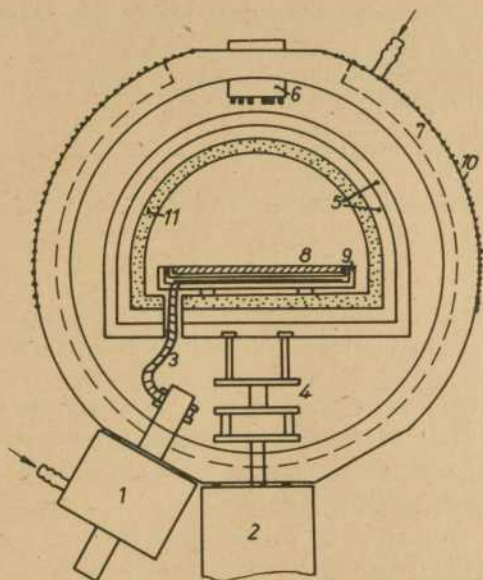


Abb. 4: Bauprinzip der Hochtemperaturkammer (nichtmaßstäblich)

- 1- Hochstromzuführungen, wassergekühlt (nur einmal dargestellt)
- 2- Mikrometertrieb zur Höhenjustierung
- 3- Zuführung zum Ta-Heizband
- 4- Keramikträger
- 5- Ta- Wärmestrahlungsschilde (4x)
- 6- Thermoelementdurchführungen
- 7- Wasserkühlung
- 8- Probe mit Tiegel
- 9- Keramikträger
- 10- Berylliumfenster
- 11- Schamotteauskleidung

NEUTRONENSTREUUNG AN GESCHMOLZENEN GALLIUM-TELLUR-LEGIERUNGEN

A. MÜLLER, W. HOYER, M. WOBST

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektron.
Bauelem.

W. MATZ

Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf

1. Einleitung

Der statische Strukturfaktor $S(Q)$ und die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ von flüssigen $\text{Ga}(1-x)\text{Te}(x)$ -Legierungen (Abb.1) ($x = 0.10(1), 0.20(2), 0.35(3), 0.50(4), 0.60(5), 0.72(6), 0.86(7)$) wurde mittels Neutronenbeugung bestimmt. Es wird die dazu notwendige experimentelle Anordnung erläutert, das Auswertungsverfahren angegeben und eine kurze Darstellung der gewonnenen Ergebnisse durchgeführt.

2. Experimenteller Teil

Die Experimente wurden am Zweiachsendiffraktometer des Rossendorfer Forschungsreaktors ausgeführt /1,2/. Der Strukturfaktor $S(Q)$ wurde im Bereich von 14 nm^{-1} bis 94 nm^{-1} in einer Schrittweite von $(2\theta) = 10'$ bei einer Wellenlänge von $0.961 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ Unter Benutzung eines $\text{Cu} - (200)$ -Monochromatorkristalls vermessen. Die Messung durch Monitorvorwahl von $4 \cdot 10^5$ Impulsen vorgenommen. Als Detektor diente ein $^{10}\text{BF}_3$ -Zähler. Die angegebenen Zusammensetzungen wurden bei Temperaturen von 1173 K untersucht, wobei sich das zylindrische abgeschmolzene Quarzglasrohr zur Aufnahme der Substanz in einer Hochtemperaturkammer, die auf ein Vakuum von 0.10 Pa evakuiert wurde, befand. Ein geschlitzter Niobzylinder, der durch direkten Stromdurchgang erwärmt wurde, diente als Heizelement. Zwei Wärmeschutzschilde, im Bereich des Neutronenstrahls aus Vanadium, umgeben den Heizer. Die neutronenphysikalischen Daten der verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 dargestellt /3/.

Tabelle 1:

	Streulänge b (10^{-15}m)	inkohärenter Streu- querschnitt σ_{inc} (10^{-28}m^2)	Absorptions- querschnitt σ_a (10^{-28}m^2)
Te	5,43	0.60	2.50
Ga	7,20	0.50	1.49
Nb	7,00	0.006	0.614
SiO ₂	5,28	0.015	0.028
Al	3,44	0,01	0.122
V	0,38	4.97	2.65

3. Auswertung der Streuintensitäten

Zur Bestimmung der von der Substanz herrührenden Streuintensitäten wurde der Formalismus von Paalman und Pings erweitert /4/. Drei unabhängige Messungen wurden durchgeführt:

- 1.) Messung der Anordnung Probe, Gefäß und Heizer I_{HCS}
- 2.) Messung der Anordnung Gefäß und Heizer I_{HC}
- 3.) Messung der Anordnung Heizer I_{H} /5/.

Es gilt für die korrigierte Streuintensität

$$I_{\text{korr}}(2\theta) = T_1(2\theta) \cdot (I_{\text{HCS}}(2\theta) - T_2(2\theta) \cdot I_{\text{HC}}(2\theta) - T_3(2\theta) \cdot I_{\text{H}}(2\theta))$$

$$T_1(2\theta) = 1/A_{\text{S,HCS}}(2\theta)$$

$$T_2(2\theta) = A_{\text{C,HCS}}(2\theta) / A_{\text{C,HC}}(2\theta)$$

$$T_3(2\theta) = A_{\text{H,H}}(2\theta) (A_{\text{H,HCS}}(2\theta) - A_{\text{H,HC}}(2\theta) A_{\text{H,HCS}}(2\theta) / A_{\text{C,HC}}(2\theta)),$$

wobei die Indizes S, C, H für Probe, Gefäß und Heizer stehen.

Die Absorptionskoeffizienten $A_{\text{H,HCS}}$, $A_{\text{H,HC}}$, $A_{\text{H,H}}$, $A_{\text{C,HCS}}$, $A_{\text{C,HC}}$, $A_{\text{S,HCS}}$ wurden nach einem Programm von Poncet /6/ berechnet. Bei der anschließenden Normierung wird der inkohärente Streuanteil, die inelastische Streuung /7/ und die Mehrfachstreuung /8/ berücksichtigt. Damit ergibt sich

$$\beta \cdot I_{\text{korr}}(2\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{ink}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{koh}}(2\theta) + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{M}} + f_{\text{p}}(2\theta) \langle b \rangle^2 + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{ink}}$$

β - Normierungskonstante

$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Koh}}$ - differentieller, kohärenter Streuquerschnitt

$$\langle b \rangle^2 = (c_1 b_1 + c_2 b_2)^2$$

c_1, c_2 - Atomkonzentration der Randkomponenten

b_1, b_2 - Streulängen der Randkomponenten

$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{ink}}$ - inkohärenter, differentieller Streuquerschnitt

$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_M$ - differentieller Mehrfachstreuquerschnitt

$f_p(Q)$ - Placzekkorrektur auf inelastische Effekte

Die Normierungskonstante β wurde mit dem von Krogh-Moe /9/ angegebenen Verfahren berechnet. Aus dem differentiellen kohärenten Streuquerschnitt errechnet sich nun der Faber-Ziman-Strukturfaktor $S(Q)$ zu

$$S(Q) = \left(\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Koh}}(Q) - (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \right) / \langle b \rangle^2$$

wobei $Q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$

λ = Wellenlänge

θ = halber Streuwinkel.

4. Ergebnisse

In Abb. 1 ist das Zustandsdiagramm des Systems Ga - Te aufgetragen. In der Literatur wurde das System erstmals von Klemm und Vogel /11/ vermessen. Es folgten Messungen von Newman /12/ und Alapini /13/. Zu bemerken sind die unterschiedlichen Verläufe der Liquiduskurven und die Widersprüche bei der Bestimmung des Eutektikums auf der tellurreichen Seite. Die peritektisch aufschmelzende Verbindung Ga_3Te_4 wurde nach Antonopoulos /14/ eingefügt. Eigene Messungen im festen Zustand bei Raumtemperatur zeigten, daß die Verbindungen Ga_3Te_2 und GaTe_3 nicht existieren, aber die Verbindung Ga_2Te_5 als stabil zu betrachten ist. Bei der von Alapini /13/ angegebenen eutektischen Zusammensetzung $\text{Ga}_{10}\text{Te}_{90}$ zeigten sich im festen Zustand 2 Phasen, Ga_2Te_5 - Kristallstruktur /15/ und Te - Kristallstruktur /16/. Auf der galliumreichen Seite wurde die Mischungslücke nach Wobst /17/

eingefügt.

In Abb. 2 sind die Strukturformfaktoren $S(Q)$ der gemessenen Konzentrationen dargestellt. Zu bemerken ist, daß bei Ga_2Te_3 das 1. Maximum zu kleineren Q -Werten verschoben ist, wogegen bei GaTe das 1. Maximum am niedrigsten ist. Galliumähnliche Strukturformfaktoren ergeben sich nur bei 0.80 und 0.90 Atomanteilen Gallium. Die Lage des 2. Maximums bleibt zwischen 0.14 und 0.50 Atomanteilen Gallium erhalten. Wesentlich anschaulichere Ergebnisse sind nach der durchgeführten Fouriertransformation

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \rho_0 r \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} (S(Q) - 1) Q \cdot \sin(Q \cdot r) dQ$$

mit ρ_0 - Atomdichte im Ortsraum in den Abbildungen 3, 4, 5 und 6 dargestellt. Es ergeben sich sehr differenzierte $g(r)$ -Kurven. Nach Lamparter /18/ bestimmt sich

$$r^I = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i \cdot b_i \cdot b_j \cdot N_{ij}^I \cdot r_{ij}^I}{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i \cdot b_i \cdot b_j \cdot N_{ij}^I}$$

$$N^I = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i \cdot b_i \cdot b_j \cdot N_{ij}^I}{\langle b \rangle^2}$$

Basierend auf diesen Gleichungen bestimmt man die Entmischungskurve und die Kurve für statistische Verteilung (Abb. 4 und 5). Die Daten der Randkomponenten Tellur wurden einer Arbeit von Tourand /19/ entnommen.

Es zeigt sich, daß bei der Neutronenbeugung am System $\text{Ga} - \text{Te}$ die Entmischungskurve r_E^I unterhalb der Kurve für statistische Verteilung der Atome umeinander liegt. Alle in Abb. 4 angegebenen Abstandswerte r^I liegen unterhalb des Grenzfalles Entmischung. Das System läßt sich diesbezüglich nach Steeb /20/ in die Systematik nach Sauerwald /21/ als System mit vorherrschender Verbindungstendenz einteilen. Anhand der N^I - Daten läßt sich das System bis auf $\text{Ga}_{90}\text{Te}_{10}$ ebenfalls in die Systeme mit vorherrschender Verbindungstendenz einteilen. Eine Übersicht der $g(r)$ -Kurven ist in Abb. 3 gegeben. Betrachtet man die Paarkorrelationsfunktion für $\text{Ga}_{40}\text{Te}_{60}$, der Zusammenset-

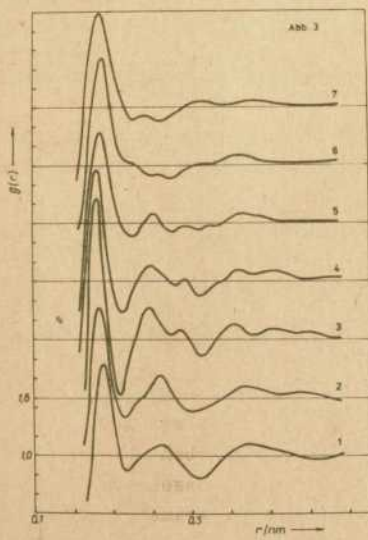
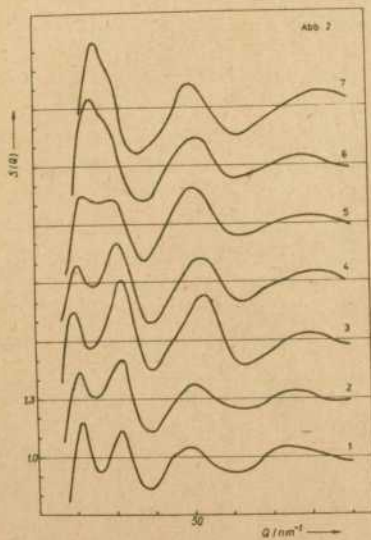
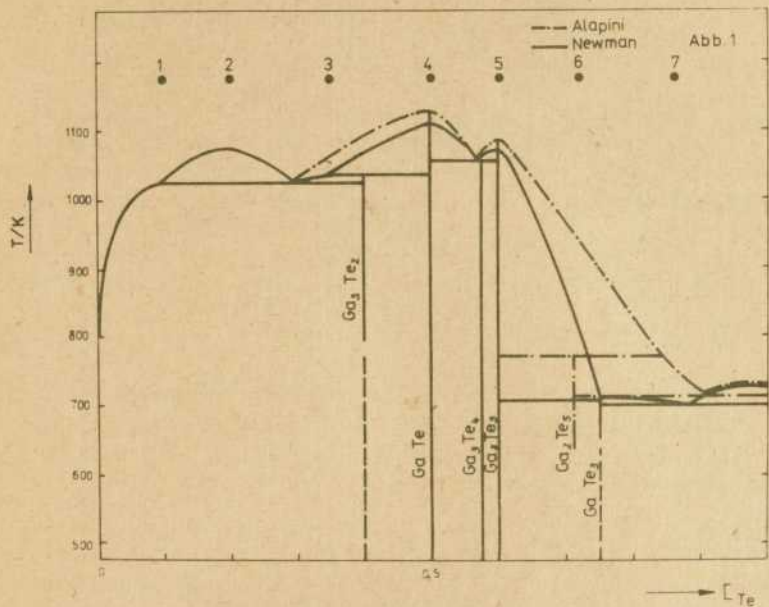
zung mit der nach Bergmann /22/ größten negativen Bildungsenthalpie, so ist eine unmittelbare Ähnlichkeit sowohl hinsichtlich der Koordinationszahl N^I als auch der ersten vier Abstände bezüglich des festen Zustandes festzustellen. Stützt man sich weiterhin auf die von Sommer /23/ gemachte Abschätzung des Assoziatgrades von Ga_2Te_3 zu 1, (was bedeuten würde, alle Tellur- und Galliumatome sind in Ga_2Te_3 -Assoziat eingebaut) und nimmt man also an, daß Ga_2Te_3 -ähnliche Atomkonfigurationen in der Schmelze existieren, so ist es sinnvoll, folgendes Modell anzusetzen (siehe Abb. 3): Man teilt das Legierungssystem in 2 pseudobinäre Systeme ein; auf der galliumreichen Seite existieren 2 Strukturbestandteile nebeneinander, Ga_2Te_3 -Assoziat und reines Gallium, und auf der tellurreichen Seite Ga_2Te_3 -Assoziat und reines Tellur. In den Teilsystemen ist die jeweilige Randkomponente vollständig in den Assoziaten gebunden. Die aus diesem Modell erhaltenen Konzentrationsabhängigkeiten von r^I und N^I sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Die nach diesem Modell erhaltenen Konzentrationen der in den Assoziaten enthaltenen Tellur-Atome ist in Tabelle 2 angegeben.

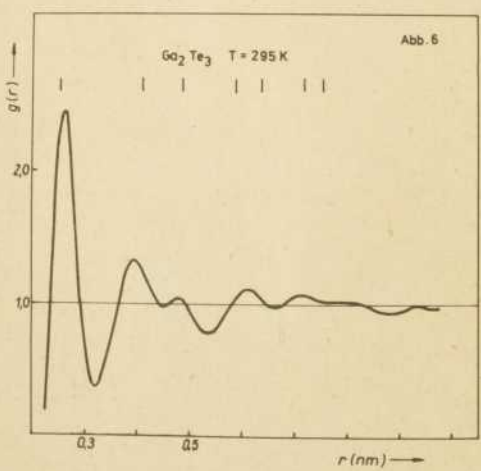
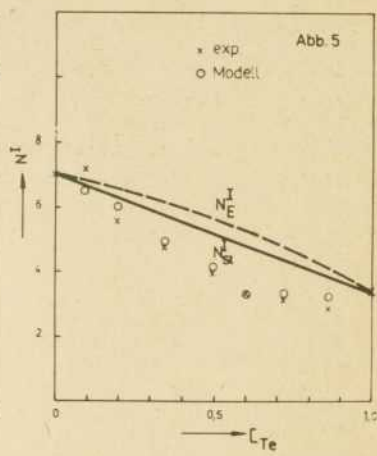
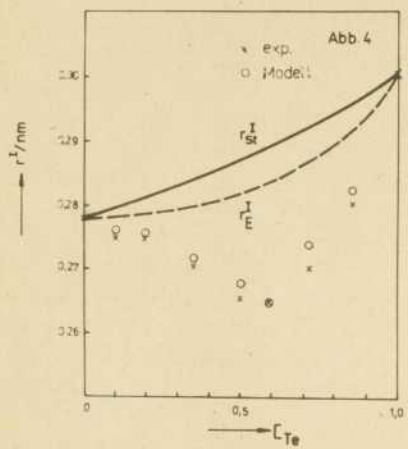
Tabelle 2:

c_{Te}	r^I (nm)	N^I	c_{Te}^a
1.00	0.300	3.40	
0.86	0.280	2.80	0.21
0.72	0.270	3.15	0.42
0.60	0.265	3.20	0.60
0.50	0.265	4.00	0.50
0.35	0.270	4.80	0.35
0.20	0.275	5.50	0.20
0.10	0.275	7.15	0.10
0.00	0.278	7.00	

4. Danksagung

An dieser Stelle sei Frau Chemieingenieur Rentzsch für die Herstellung der Proben und der Abt. KFN des Zentralinstituts für Kernforschung Rossendorf für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente gedankt.





5. Literatur

- /1/ Kleinstück, K.: Dissertation, TU Dresden 1961
- /2/ Hase, W.: Dissertation, TU Dresden 1966
- /3/ Kostorz, G.: Treatise on materials science and technology - Vol. 15 Neutron scattering, Academic Press 1979
- /4/ Paalman, H.H., Pings, C.J.: J. Appl. Phys. 33 A, 2635 (1962)
- /5/ Bellisent, M.T., Desre, P., Bellisent, R., Tourand, G.: J. de Physique, 37, 1437 (1976)
- /6/ Poncet, P.F.J., ILL Internal Report 77PO155 (1977)
- /7/ Yarnell, J.L., Katz, M.J., Wenzel, R.G., Koenig, H.S.: Physical Review A7, 2130 (1973)
- /8/ Blech, I.A., Averbach, B.L.: Physical Review 137A, 1173 (1965)
- /9/ Krogh-Moe, J.: Acta Cryst. 9, 951 (1956)
- /10/ Faber, T.E., Ziman, J.M.: Phil. Mag. 11, 153 (1965)
- /11/ Klemm, W., Vogel, H.U.V.Z. anorg. Chemie 219, 45 (1934)
- /12/ Newman, P.C., Brice, J.C., Wright, H.C.: Philips Res. Rept. 16, 41 (1961)
- /13/ Alapini, P., Flahaut, M., Guittard, F., Jaulmes, S.: Julien-Pouzol, M., J. of solid state chemistry 28, 309 (1979)
- /14/ Antonopoulos, J.G., Karakostas, Th., Bleris, G.L. Economou, N.A.: J. of materials science 16, 733 (1981)
- /15/ Julien-Pouzol, M., Jaulmes, S. et.al.: Acta Cryst. B33, 2270 (1977)
- /16/ Sagel, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag 1958
- /17/ Wobst, M.: Habilitationsschrift, TH Karl-Marx-Stadt, 1969
- /18/ Lamparter, P., Steeb, S., Knoll, W.: Z. für Naturf. 31a, 90 (1976)
- /19/ Tourand, G., Breuil, M.M.: Le. J. de Physique 34, 937 (1973)
- /20/ Steeb, S.: Habilitationsschrift TH Stuttgart 1969
- /21/ Sauerwald, F., Bauer, G.: Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, Mat.-Nat. Reihe 10, 1029 (1961)
- /22/ Castanet, R., Bergmann, C.: J. of chemical thermodynamics, 9, 1127 (1977)
- /23/ Sommer, F.: Z. Metallkde. 73, 2 (1982)

RADIALVERTEILUNGSUNTERSUCHUNGEN AN GERMANIUMSULFID- UND
-SELENIDGLÄSERN

M. ANDRATSCHKE, A. FELTZ

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

H. STEIL, G. HERMS

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

Zur Gewinnung von Strukturaussagen an Gläsern in den Systemen Ge-S und Ge-Se wurden glasiges GeS_2 , Ge_2S_3 , GeSe_2 und Ge_2Se_3 sowie aus Lösung ausgefälltes nichtkristallines Ge_2Se_3 röntgenographisch untersucht. Für die Diskussion und Interpretation der Streukurven und der radialen Verteilungsfunktionen (RDF) der Proben wurden Strukturmodelle von Hand gebaut und Paarfunktionsrechnungen ausgeführt, wobei auch Resultate von anderen Untersuchungen an diesen Gläsern sowie Kenntnisse aus der Kristallchemie der Substanzen herangezogen wurden.

Die Struktur von glasartigem GeS_2 kann durch ein Modell beschrieben werden, in dem GeS_4 -Tetraeder mit Bindungslängen und -winkeln am Germanium vorliegen wie bei den unter Normaldruck stabilen GeS_2 -Modifikationen und Thiogermanaten. Die Ge-S-Bindungslängen im GeS_4 -Tetraeder, die den ersten RDF-Peak bilden, weisen eine Schwankungsbreite von 220 pm bis 235 pm auf. Die Baugruppen sind zum Raumnetz verknüpft, das aus ecken- und etwa $1/5$ kantenverbrückten Tetraedern besteht. Dabei wird eine Winkelverteilung am Schwefel von 85° bis 145° eingehalten. Es treten keine bevorzugten Konformationen der $\text{GeS}_{4/2}$ -Einheiten auf. Die Ringstatistik des Modells läßt den Schluß zu, daß Ge-S-Ringe bestimmter Gliederzahl und Form nicht bevorzugt ausgebildet werden, sie vielmehr in Größe und Gestalt stark variieren. Dabei bilden den 2. RDF-Peak sowohl Ge-Ge-Abstände der kantenverknüpften Tetraeder, als auch S-S- und Ge-S-Abstände. Zum 3. Peak der radialen Verteilungsfunktion tragen gleichfalls alle Atomparkombinationen bei. Nach dem Modell liefern kantenverbrückte Tetraeder einen beträchtlichen Anteil zu den Peaks zwischen 400 und 500 pm in den RDF von glasartigem GeS_2 . Die Struktur von glasartigem GeSe_2 läßt sich durch einen dem GeS_2 -

Glas analogen Raumnetzverband beschreiben.

Die RDF von glasartigem Ge_2S_3 ist mit einem Modell konsistent, in dem die Ge-Ge-Bindungen enthaltenden $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$ -Nahordnungsgebiete über Ecken, d.h. über gemeinsame 2-bindige Schwefelatome zu einem Raumnetz verknüpft sind. Dabei wurde die beste Übereinstimmung mit den Werten der aus der Messung abgeleiteten RDF durch Paarfunktionsrechnungen zum 1. Peak unter Zugrundelegung von $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$ -Baugruppen mit Ge-S-Abständen zwischen 225 pm und 227 pm und einer Ge-Ge-Bindungslänge von 244 pm erbracht. Die Gültigkeit dieser Abstände wird durch Vergleich mit den Bindungsparametern kristalliner Ge-S-Verbindungen belegt. Außerdem wurde eine an das Experiment hinreichend angepaßte RDF auf der Grundlage von Modellbauversuchen über Paarfunktionsrechnungen erhalten. Über Ecken verknüpfte $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$ -Baugruppen mit einer Ge-S-Ge-Winkelverteilung von 95° bis 145° ergeben ein Strukturnetzwerk aus ebenen und gewellten Ringen mit einer Gliederzahl ≥ 5 , wobei die Modellichte mit der des Glases bis auf - 2,1 % übereinstimmt. Ab 300 pm tragen sowohl die Ge-Ge- als auch Ge-S- und S-S-Abstände zu den Maxima bei, was durch die Ringstatistik des Modells bestätigt wird.

Der Vergleich der Streukurven und der RDF der Gläser Ge_2S_3 - und Ge_2Se_3 - führt in Verbindung mit Paarfunktionsrechnungen zum ersten Maximum zu der begründeten Annahme einer weitgehend analogen Struktur der beiden nichtkristallinen Festkörper. Aus wäßriger Lösung gefälltes amorphes Ge_2Se_3 weist nach den Befunden der Röntgenbeugungsuntersuchungen eine mit dem aus der Schmelze erhaltenen Glas vergleichbare Struktur auf. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die Vergleichbarkeit der RDF der Sulfid- bzw. Selenidgläser mit unterschiedlichem Formeltyp GeX_2 und Ge_2X_3 (X = S, Se) und dementsprechend verschiedener Nahordnungsstruktur bemerkenswert deutlich ausgeprägt ist. Darstellungsbedingte Unterschiede in beiden amorphen Strukturen sind nicht ausschließbar. Diese überraschend erscheinende Übereinstimmung des Verlaufs der Streukurve und der RDF resultiert offenbar aus den übereinstimmenden Koordinationszahlen für die Germanium- und Chalkogenatome sowie auf weitgehend analogen Bindungsparametern, die die Substanzen kennzeichnen.

Die getroffenen Strukturaussagen stützen sich auf Paarfunktionsrechnungen jeweils zum ersten Maximum und den Vergleich mit Werten für die Peaks der aus dem Experiment erhaltenen RDF, sowie auf Schlußfolgerungen, die sich aus dem Modellbau der Gläser GeS_2 und Ge_2S_3 ergeben haben. Dadurch kann der 2. RDF-Peak der Proben jeweils durch Paараbstände aller Kombinationen (Ge-Ge, Ge-S, S-S) gebildet werden, wobei bei den GeX_2 - im Unterschied zu den Ge_2X_3 -Gläsern die Ge-Ge-Abstände von kantenverknüpften Tetraedern herrühren können. Im 3. Peak kommen die verschiedenartigen Nahordnungsbereiche $\text{GeX}_{4/2}$ bzw. $\text{Ge}_2\text{X}_{6/2}$ und ihre Verknüpfung deutlicher zum Ausdruck. Im Bereich zwischen 400 und 500 pm weisen die RDF bei den GeX_2 -Gläsern zwei Peaks auf. Bei den Ge_2X_3 -Proben ist jeweils nur ein Maximum festzustellen. In einem solchen Rahmen gestattet die aus dem Modellbau mittels Paarfunktionsrechnungen abgeleitete Gesamtinterpretation der experimentellen und der Modell-RDF trotz Ähnlichkeit der radialen Elektronendichten eine Unterscheidung zwischen den Gläsern mit unterschiedlichem Formeltyp.

Die Resultate der vorliegenden Radialverteilungsuntersuchungen weisen darauf hin, daß die Gewinnung eindeutiger Aussagen über die Struktur nichtkristalliner Verbindungen stark eingeschränkt ist und eine Überbewertung von Detailaussagen zur Struktur vermieden werden sollte.

ZUR STRUKTURDISKUSSION VON VORORDNUNGSBEREICHEN IN KIESEL- GLÄSERN

H.-D. WITZKE

Kombinat VEB NARVA "Rosa Luxemburg" Berliner Glühlampenwerk
Forschungszentrum für Lichttechnik

1. Einleitung

Die Diskussion des Ordnungsgrades des Glases hat bei der Strukturdiskussion der Kieselgläser und bei dem Bemühen um weitere Strukturaufklärung in jüngster Zeit einen wichtigen Platz eingenommen. Dabei waren von verschiedenen Autoren zum Teil unterschiedliche Auffassungen zur Frage der strukturellen Vorordnung bzw. der Existenz von Vorordnungsbereichen und deren Interpretation vertreten worden, meist abhängig von der Art der verwendeten Untersuchungsmethodik.

In dem Maße, wie die klassischen Röntgenmethoden zur Strukturaufklärung /1, 2/ ergänzt wurden durch unabhängige andere physikalische Untersuchungsmethoden /3/, wurde es schwieriger, z.B. im Falle des Kieselglases zu einem einheitlichen Modell zu kommen, da die gewonnenen Aussagen widersprüchlich waren und oft durch die Wahl der Methode mitbestimmt werden.

Da man andererseits davon ausgehen muß, daß bei den nach verschiedenen Verfahren und aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten Kieselgläsern eine Reihe von wichtigen Eigenschaften existieren, die als strukturempfindlich angesehen werden müssen, besteht an der weiteren Aufklärung der Struktur des Kieselglases und die seine Homogenität beeinflussenden Faktoren großes praktisches Interesse. Erinnert sei hier an das Interesse der genauen Aufdeckung der Transportprozesse (Na^+ -Diffusion, elektrische Eigenschaften) und der sie beeinflussenden Größen, ferner an Fragen der Dämpfung, wie sie bei optischen Wellenleitern oder bei akustischen Versorgungsleitungen von größter Bedeutung sind oder der Fragen, die mit der Strahlungsempfindlichkeit und ihrer Zurückdrängung zusammenhängen, ganz zu schweigen von den optischen Eigenschaften. Die Absorptionsverluste durch Kationenverunreinigungen werden dabei in etwa beherrscht; nur wenig Hinweise existieren jedoch über den Einfluß

der Schmelztemperatur, der Kühlgeschwindigkeit und der Redoxgleichgewichte auf die Absorptionsverluste. Diese Größen beeinflussen jedoch die Struktur der Kieselgläser nachhaltig.

Im Nachfolgenden soll ein grober Überblick über die jüngere Literatur zum Komplex "Homogenität und Vorordnungsstrukturen bei Kieselgläsern" gegeben werden, um eine Übersicht über wichtige Arbeiten und Aussagen zu dieser Thematik zu gewinnen, wobei besonders die Frage der Begriffsbildung und der Terminologie einer kritischen Sichtung unterzogen werden soll einschließlich der unterschiedlichen Angaben zu den erfaßbaren Größenbereichen. Schließlich sollen Faktoren (wie Schmelzvergangenheit, -temperatur, -dauer, Ausgangsstoffe und Temperung) und Randbedingungen in ihrer Bedeutung für die Beeinflußbarkeit der Untersuchungsergebnisse diskutiert werden, da diese oft erst die Erklärung für zunächst gegenläufige Untersuchungsergebnisse in sich bergen.

2. Methodische Übersicht

Eine Übersicht über Untersuchungsmethoden, die Aussagen zur Struktur und zur Homogenität der Kieselgläser ermöglichen, ist in Abb. 1 gegeben. Die dabei geprägten Begriffe und diskutierten Größenbereiche stellt Tabelle 1 in einer Übersicht dar. Aus den Röntgenuntersuchungen wurde zunächst der (SiO_4) -Tetraeder als Grundbaustein erkannt /1-2/.

Oberlies/Dietzel /4/ sprechen in einer Übersicht über die Struktur des Kieselglases die Vermutung aus, daß der Ordnungsgrad des Kieselglases größer als statistisch ist und daß eine enge Beziehung zum Hoheristobalit besteht (Dichte in beiden Fällen $2,2 \text{ g/cm}^3$). Bei angenommenen Ringbildungen ist bei "6"er-Ringen die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment am besten (Untersuchung mittels Röntgenmethoden).

Scholze /5/ gibt zu bedenken, daß bei der Auswertung von Röntgenaufnahmen stets ein Modell vorgegeben wird und anschließend geprüft wird, ob das Modell mit den Messungen verträglich ist. Das muß nicht unbedingt die Richtigkeit des Modells bestätigen, denn auch andere Modelle können mit den Meßergebnissen verträglich sein.

In diesem Zusammenhang muß auch die Kontroverse erwähnt werden, die aus den von Konnerth und Karle /6/ mitgeteilten Ergebnissen erwuchs, daß im Kieselglas tridymitähnliche Nahordnungsbereiche der Größenordnung 12 - 14 Å existieren und röntgenographisch nachweisbar sind. Diesen Auffassungen ist von Roy /7/ und auch von anderen Autoren (Evans) nachhaltig widersprochen worden mit kritischen Anmerkungen zum benutzten Verfahren und zur Auswertetechnik einschließlich der benutzten Korrekturen. Roy glaubt, die Kieselglasstruktur am ehesten mit einem fehlgeordneten Hochcristobalit vergleichen zu können, der durch seinen Gehalt an Stapelfehlern eine Beziehung zu anderen polytypen Strukturen aufzeigt.

Die von Oberlies /8,9/ elektronenoptisch festgestellten Mikroheterogenitäten (Diskussion von Makromolekülen bis 1000 Å) haben die Diskussion der Mikrostruktur des SiO_2 -Glases neu belebt. In gleicher Richtung werden auch die Arbeiten von Zarzycki /10, 11/ diskutiert, der aus der Kombination von röntgen- und elektronenoptischen Methoden die Existenz von parakristallinen Domänen mit 50 Å Durchmesser für Kieselglas postuliert. Eine eingehende Überprüfung dieser Ergebnisse durch Seward und Uhlmann /12/ bzw. Renniger/Uhlmann /13/ führten zu der Aussage, daß Kieselglas keine elektronenmikroskopisch erkennbaren Inhomogenitäten enthält, und daß die beschriebenen Effekte bei der Probenherstellung entstehen bzw. daß der zu messende Untergrund auf thermische Dichtefluktuationen zurückzuführen ist.

Deeg /14/ berichtete über Anomalien im Temperaturgang der inneren Dämpfung von Kieselglas. Es wurden zwei - nicht näher charakterisierte - handelsübliche Kieselgläser verschiedener Produktion durchgemessen. Dabei ergaben sich bei einem Kieselglas Unregelmäßigkeiten im Temperaturverlauf der inneren Dämpfung, woraus Deeg schlußfolgerte, daß handelsübliches Kieselglas nicht immer homogen aufgebaut ist. Im Hinblick auf die Lage der Anomalien im Diagramm wurde angenommen, daß im Kieselglas Strukturelemente vorkommen können, welche ähnlich aufgebaut sind wie die Kristallarten Tridymit, Cristobalit und Quarz (Umwandlungstemperaturen bei ca. 150, 250, 570°C).

Sehr umfangreiche Hinweise zur Untersuchung der Homogenität von

Kieselglas liegen von Mohn /16/ und Rau /15/ vor. Unter Anwendung des Schattenverfahrens sowie des Interferenzverfahren wurden Aussagen zur Homogenität der Kieselgläser in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen vorgenommen. Dabei konnte schlierenphotographisch eine - durch das Verfahren bedingte - feine Griesstruktur bei Kieselglaswürfeln sichtbar nachgewiesen werden, deren kleinste Kontraste sich jedoch auf Bereiche beziehen, die etwa 3 Größenordnungen höher liegen als die beispielsweise von Oberlies diskutierte Makromoleküle. Für bestimmte Anwendungen als optisches Kieselglas, in der Elektrotechnik oder im Nachrichtenwesen ist jedoch völlig homogenes Kieselglas erforderlich. (Siehe dazu Abb. 2 !)

Kornev /17/ und andere Autoren stellten fest, daß die Instabilität der elastischen Eigenschaften des Kieselglases hauptsächlich durch Streuung der Ultraschallwellen an Inhomogenitäten verursacht wird. Hierfür verantwortlich sind die für die Glasschmelze verwendeten Ausgangsstoffe und die Schmelztechnologie. Auch bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen spielt die Kieselglasstruktur eine Rolle. So stellten Mizutani /18/ und Mitarbeiter bei der Diffusion von Gallium in Kieselglas und Quarz im Kieselglas zwei Regionen mit unterschiedlicher Dichte fest, die sich strukturell unterscheiden und unterschiedliche Geschwindigkeiten für die diffundierenden Kationen bedingen. Erwähnt seien auch die Diffusionsanomalien von Na^+ -Ionen im Kieselglas /19,20/, die ebenfalls strukturell gedeutet werden.

Durch Abschrecken und nachfolgende Dichtemessung von sorgfältig im Bereich 1100 - 1600°C getemperten synthetischen und aus Naturquarz (Typ I, II) erschmolzenen Kieselgläsern stellte Brückner Unterschiede fest, die - gekoppelt mit AK - Messungen - eine Anomalie im Volumen-Temperatur-Verhalten nur bei den aus Naturquarz erschmolzenen Kieselgläsern offenbarten (negativer Temperaturkoeffizient des Volumens). Dies führte zum Postulat von cristobalitähnlichen Vorordnungsbereichen, die bei Typ I, II-Kieselgläsern durch den Abschreckvorgang eingefroren werden. Bei den hydroxylreichen synthetischen Typ III-Kieselgläsern bewirkt deren hoher OH-Gehalt eine Auflockerung des Netzwerkes und eine Entkoppelung der Vorordnungsbereiche.

Nach Brückner /21/ bilden sich während des Temperns durch statistische Fluktuationen Vorordnungsbereiche, die zwar eine große Ähnlichkeit mit dem Hochristobalit besitzen, aber noch kein Cristobalit im kristallographischen Sinne sind. Diese Vorordnungsbereiche sind von Nahordnungsbereichen umgeben, in denen keinerlei Bevorzugung in Richtung auf eine bestimmte Phase ausgebildet ist.

Neuere sorgfältige röntgenographische Untersuchungen zur Strukturaufklärung verschiedener Kieselgläser erfolgten mittels diffrakter Röntgenstreuung bei kleinsten Winkeln (Enekel et.al. /22, 23/) sowie mit Hilfe von Röntgengroßwinkeluntersuchungen (Steil u. Herms /24/) mit Aussagen zur Nahordnungsstruktur des Kieselglases. Letztere Autoren kommen zu der Aussage eines kontinuierlichen, regellosen Netzwerkes für die aus Naturquarz erschmolzenen Typ I- oder II-Kieselgläser, wogegen für das synthetische Typ III-Kieselglas ein Netzwerk mit erhöhter lokaler Ordnung gefordert wird. Durch Temperung gelang es, induzierte Unterschiede in der Nahordnungsstruktur der beiden Kieselglas-Kategorien nachzuweisen.

Informationen zur Fluktuationsstruktur der Kieselgläser werden aus der Streuintensität beim Winkel Null gewonnen /23/, wobei der Wert $I(0)$ als Maß für die Inhomogenität im submikroskopischen Bereich genommen wird (steigendes $I(0)$ bedeutet dabei Zunahme der Inhomogenität). Gerade letztere Untersuchungen zeigen wiederum deutlich den Einfluß einer thermischen Vorbehandlung und auch der (der nicht immer bekannten) thermischen Vorgeschichte der Kieselglasproben in ihrem Einfluß auf das Meßergebnis. Beachtlich erscheinen auch die festgestellten vergleichsweise hohen $I(0)$ -Werte technischer Kieselgläser im Vergleich zu Laborschmelzen.

Die Aussagen der RGWS (Röntgengroßwinkelstreuung) bezüglich der Kieselglasstruktur stehen in gewissem Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Autoren. So kommt Boden /25/ mit Hilfe der sogenannten Lumineszenztopographie bzw. der Methoden der integralen Lumineszenz zu dem Schluß, daß Kieselglas aus Bergkristall (Typ I,II) durch das Vorliegen von Vorordnungszuständen, Erbstrukturen, geordneten Bereichen charakterisiert ist, wogegen

das synthetische Kieselglas keine Vorordnungsstrukturen enthält. Auf Grund der festgestellten Ergebnisse zur integralen Lumineszenz wird von Boden eine Homogenitätsklassifizierung der Kieselgläser vorgenommen. Dieses Vorgehen ist allerdings in einem gewissen Sinne problematisch, da die Lumineszenz der Kieselgläser (abhängig von der Anregung bzw. der Art der Bestrahlung) an das Vorhandensein bestimmter (quasi nulldimensionaler) Zentren im Kieselglas gebunden ist, die entweder Verunreinigungen sein können (extrinsic-Defekte) oder auch strukturelle Defekte (intrinsic-Defekte) sind /26-28/. Die Lumineszenzerscheinungen der Kieselgläser stehen also eng mit dem Herstellungsverfahren, dem Gehalt an Verunreinigungen (einschließlich Hydroxyl) und der thermischen Vorbehandlung im Zusammenhang.

Die Klassifizierung der Homogenität des Glases auf dieser Basis erscheint daher mit einem Risiko behaftet zu sein. Betrachtet man jedoch die Ergebnisse von Boden unter einem anderen Aspekt, so ergeben sich aufschlußreiche Hinweise. Nach Untersuchungen von Hübner /29/ mit der o.g. Methode /25/ zeigt sich bei Tiegel-schmelzen ausgehend von kristallinem SiO_2 -Granulat unterschiedlicher Körnung bei gleichzeitig kurzer Schmelzphase ein Hinweis auf den Einfluß der Korngröße auf die erhaltenen Werte der integralen Lumineszenz und auf die Ausbreitung bzw. Verteilung der lumineszierenden Bereiche. Vergleicht man dazu die Unterschiede in den Abklingkurven der Lumineszenz von kristallinem SiO_2 (langsameres Abklingen bzw. große Halbwertszeit) und amorphem (schnelleres Abklingen bzw. geringe Halbwertszeit) /25/, so erscheint die Vermutung naheliegend, daß infolge der kurzen Schmelzzeiten besonders bei einer Körnung des Granulates im Bereich 2 - 10 mm eine hohe integrale Lumineszenz resultiert (gleichzeitig großflächige, stärker lumineszierende Bereiche) im Vergleich z.B. zu Kieselglas aus einem Granulat von 0,1 - 0,5 mm Durchmesser (mit vereinzelt kleinen, stark lumineszierenden Bereichen), weil unterschiedliche Verhältnisse für den Grad des Erschmelzens und damit für die Qualität des erhaltenen "Glases" vorliegen, je nach Korngröße des eingesetzten Granulats. Dies sollte (über die unterschiedlichen Abklingzeiten) auch im erhaltenen Bild der Lumineszenz zum Ausdruck kommen und ist in

entsprechender Weise auch festgestellt worden.

Nach Brückner /30/ ist die Geschwindigkeit der Umwandlungen

Quarz \rightleftharpoons Cristobalit $\sim 930 - 1200^{\circ}\text{C}$

und Quarz \rightleftharpoons Schmelze $1400 - 1450^{\circ}\text{C}$

sehr gering, wofür auch die weiten Grenzen in den ermittelten Umwandlungstemperaturen sprechen (Schmelzpunkt Cristobalit $\sim 1720^{\circ}\text{C}$). Danach ergibt sich bei Erhitzen auf Temperaturen zwischen 1730°C und 1950°C (1/2 h Schmelzdauer), daß von 1900°C an kein Unterschied zwischen dem aus Quarz und Cristobalit entstandenen Kieselglas (auch bei Variation der Korngröße) zu beobachten ist. Schmelzrelikte sind mit Röntgen, UR und Elektronenmikroskopie ab 1950°C (1/2 h Schmelzdauer) mit Sicherheit nicht mehr feststellbar, jedoch unterhalb dieser Temperatur (je nach Schmelzzeit) in mehr oder weniger großem Ausmaß. Lange Schmelzzeiten und hohe Temperaturen sind also erforderlich, um ein mit Sicherheit homogenes, durchgeschmolzenes Kieselglas zu erhalten. Unter diesen Umständen sind also auch die Voraussetzungen entscheidend für das beobachtete Ergebnis derartiger integraler Lumineszenz-Messungen.

Der gleiche Zusammenhang besteht bei der Auswertung von bestrahlten Kieselglasproben. Dabei zeichnen sich die Naturquarz-Kieselgläser vom Typ I, II durch eine unterschiedliche Violett-färbung aus (Bande bei 550 nm), die durch Anwesenheit von Al^{3+} /Alkali-Zentren (besonders $\text{Al}^{3+}/\text{Li}^{+}$) im Kieselglas anstelle von Si^{4+} herrührt /32/.

Auch hier kann die Homogenitätsklassifizierung nicht aus dem Grad der Verfärbung geschlossen werden. Für die emittierte Lumineszenzstrahlung - deren konkrete Wellenlängen nicht mitgeteilt werden - ist jedoch die Halbwertszeit (und damit die Abklingzeit) nach neuesten Ergebnissen der Lumineszenzforschung /31/ sicherlich auch von der strukturellen Umgebung des Zentrums abhängig /35,36/. Das äußert sich ja schon in der unterschiedlichen Abklingzeit der Lumineszenz von bestrahltem Quarz und daraus erschmolzenem Kieselglas.

Insofern sind die Ergebnisse der integralen Lumineszenzmethode nach Boden an Kieselglashalbzügen im technologischen Prozeß

sicherlich wertvoll für Aussagen zum Aufschmelzprozeß; die Diskussion der Lumineszenzbereiche unterschiedlicher Intensität (auch von der Größe her) im Hinblick auf Erbstrukturen oder Vorordnungszustände ohne Beachtung der oben geschilderten Zusammenhänge erscheint jedoch problematisch.

3. Zusammenfassung

Die kurze Übersicht zeigt eine verwirrende Vielfalt von Begriffen, die von verschiedenen Autoren - je nach angewandeter Methode - geprägt bzw. verwendet werden zur Charakterisierung der Struktur und Homogenität von Kieselgläsern und die die verschiedensten Größenbereiche umfassen (vom \AA -Bereich bis 0,1 mm).

Es zeigt sich ferner ein gewisser Trend zur Verallgemeinerung der mit spezifischen Methoden an einzelnen Kieselglasproben (oft ohne exakte Charakterisierung) erhaltenen Aussagen über die Struktur des Kieselglases. Daher rühren offenbar gegensätzliche und zum Teil widersprechende Aussagen.

Der in der Praxis Tätige und an Fragen der Homogenität von Kieselglas bzw. seiner Mikrostruktur und deren Beurteilung Interessierte (z.B. in der Elektro- und Halbleitertechnik einschließlich der Lichtquellenerzeugung) sieht sich vor dem Problem einer Vielzahl von Methoden mit unterschiedlichen Aussagen.

Für weitergehende Untersuchungen sollten methodische Einflüsse in Zukunft stärker beachtet werden. Wichtig ist ferner, die Probenherkunft und die Probenvorgeschichte exakter zu erfassen sowie die zu untersuchenden Kieselgläser durch den kombinierten Einsatz verschiedener Methoden ausreichend zu charakterisieren (Ausgangsstoffe, Korngröße, Schmelzzeit, Abkühlregime, Spurenverunreinigungen, Schmelzverfahren). Dadurch sollten die Aussagen zur Struktur bzw. Homogenität der Kieselgläser und ihrer Beeinflußbarkeit verbessert werden mit dem Ziel, strukturspezifische Eigenschaften der Kieselgläser besser zu erfassen und ihre technische Anwendung stärker zu beherrschen.

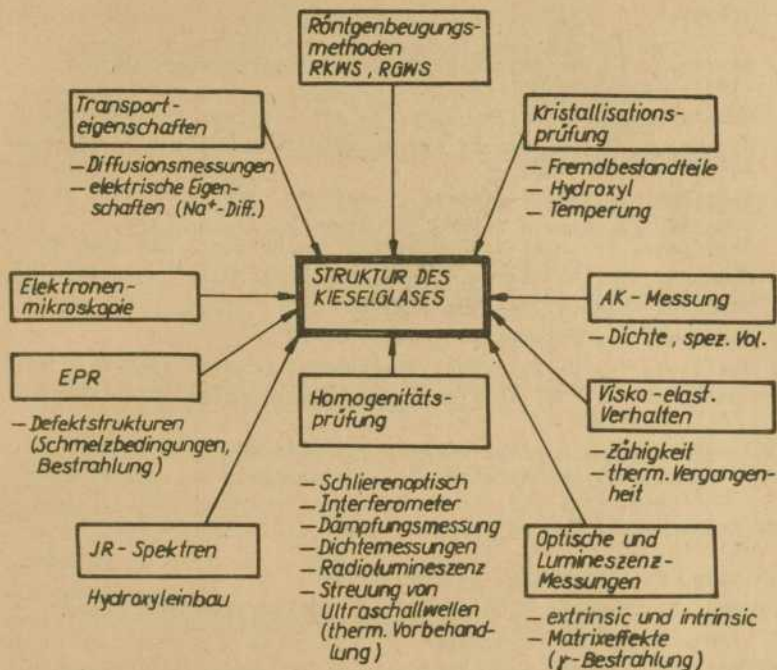


Abb. 1: Untersuchungsmethoden

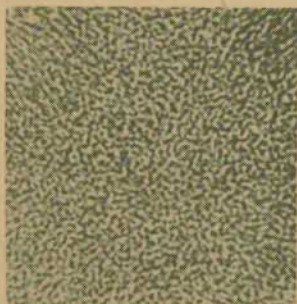


Abb. 2: Grießstruktur

4. Literatur

- /1/ Warren, B.E., Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 86 (1933, S. 349-358)
- /2/ Mozzi, R.L. und Warren, B.E., J. Appl. Cryst. 2 (1969) 164
- /3/ Witzke, H.-D., 3. Tagung der AG "Nichtkristalline Festkörper" Rostock, April 1979
- /4/ Oberlies, F. und Dietzel, A., Glastechn. Ber. 30 (1957) 37
- /5/ Scholze, H., Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1977
- /6/ Konnert, J.H. und Karle, J., Nature Phys. Sci. 236 (1972) 92
- /7/ Roy, R., Science 184 (1974) 91-92
- /8/ Oberlies, F., Naturwiss. 44 (1957) 487
- /9/ Oberlies, F., 8. Internat. Glaskongreß Brüssel 1965 (1-2 316)
- /10/ Zarzycki, J., 10. Internationaler Glaskongreß Kyoto 1974, Heft 12, S.28
- /11/ Zarzycki, J., J. Appl. Cryst. 7 (1974) 200
- /12/ Seward, T.P. und Uhlmann, D.R., "Amorphous materials" Sheffield 1970
- /13/ Renninger, A.L. und Uhlmann, D.R., J. Non-Cryst. Sol. 16 (1974) 325
- /14/ Deeg, E., Naturwiss. 44 (1957) 303
- /15/ Rau, K., Heraeus - 60 Quarzglas WC. Heraeus GmbH Hanau 1961, S. 77
- /16/ Mohn, H., ebenda - S. 105
- /17/ Kornev, V.V., Physikalisch-chemische Untersuchungen der Struktur des Kieselglases - Moskau 1974
- /18/ Mizutani, S. u.a., J. Appl. Phys. 53 (1982) 1470
- /19/ Frischat, G.H., J. Americ. Ceram. Soc. 53 (1970) 357
- /20/ Schaeffer, H.A. und Mecha, J., J. Americ. Ceram. Soc. 57 (1974) 535
- /21/ Brückner, R., Glastechn. Ber. 37 (1964) 413
- /22/ Enenkel, N.; Göcke, W. und Kranold, R., 2. Tagung Festkörperphysik - Amorphe Festkörper, Rostock 1980, S. 53
- /23/ Enenkel, N., Diss. A - Rostock 1983
- /24/ Steil, H. und Herms, G., 2. Tagung Festkörperphysik - Amorphe Festkörper, Rostock 1980, S.70
- /25/ Boden, G., Silikat-Technik 28 (1977), 11, 341
- /26/ Witzke, H.-D.; Göbke, W.; Lang, S., 7. Ibausil Weimar 1979
- /27/ Witzke, H.-D., 2. Tagung Festkörperphysik Rostock 1980
- /28/ Witzke, H.-D., XII. Internationaler Glaskongreß 1980 - USA
- /29/ Hübert, T., Diss. A - Berlin 1982

- /30/ Brückner, R., Glastechn. Ber. 37 (1964) 413
- /31/ Smikin, D.; Oyama-Gannon, K.; Menassa, P.; Taylor, P.
ICL 1981 - Westberlin, Proc. Part 1, S. 107
- /32/ Witzke, H.-D., Silikattechnik (1983) - im Druck
- /33/ Görlich, E. u.a., J. Mater. Sci. 9 (1974) 1926
- /34/ Rindone, G.E., 2. Internationales Otto-Schott-Kolloquium
Jena, Juli 1982
- /35/ Mack, H.; Boulon, G. und Reisfeld, R., ICL 1981 - Westberlin,
Proc. Part 1, S. 111
- /36/ L.J. Andrews u.a., ib. Proc. Part 2, S. 877
- /37/ G. Herms u. H. Stell, Rostocker Physikalische Manuskripte,
Heft 5/1 (1979) S. 68, 70 u. 71

Tabelle 1: Übersicht über in der Strukturdiskussion des Kieselglases verwendeten Begriffe

- kontinuierliches regelloses Netzwerk im strengsten Sinne
(Typ I, II) STEIL, HERMS /24,37/
- Netzwerk mit erhöhter lokaler Ordnung (Typ III)
STEIL, HERMS /24/
- Nahordnung (RGWS) 1 - 10 Å
- Fernordnung
- Mittelordnung, parakristalline Domänen bis 50 Å
ZARZYCKI /10, 11/
- Fluktuationsstruktur (Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln)
ENENKEL /23/
- Inhomogenitäten im submikroskopischen Bereich
GÖCKE, ENENKEL /22/
- Mikroheterogenitäten OBERLIES /4/, SEWARD, UHLMANN /12/
- Makromolekül, Netzwerkbruchstück OBERLIES /8,9/
- geordnete Strukturen bzw. Strukturbezirke DEEG /14/
- Erbstrukturen (Typ I, II) BODEN /25/
ohne Vorordnung: Typ III
- Vorordnungsbereich/ Nahordnungsbereiche (ohne strukturelle
Vorzugsrichtung) cristobalitähnlich BRÜCKNER /21/
- tridymitähnliche Nahordnungsbereiche 12-14 Å
KONNERT/KARLE /6/
(Lagefehlordnung, Polytypie) Kontroverse bzw. Einspruch
ROY /7/
- Griesstruktur 0,1 mm MOHN /16/, /15/
verfahrensbedingt: Herstellungseinfluß!
- Kieselglas: gesintertes "polykristallines" Material mit
Hochoctobalitatstruktur und sehr feiner Korngröße
GÖRLICH u.a. /33/
- Fehlstellenbildungsprozeß RINDONE /34/

B. MÜLLER

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

1. Einführung

Im Unterschied zur kohärenten Streuung enthält die Comptonstreuung an Festkörpern wesentlich mehr zugängliche Informationen über deren Elektronenstruktur, so daß in den letzten Jahren zunehmend mehr Comptonstreuexperimente durchgeführt wurden. Die Comptonstreuung ermöglicht damit einen direkten Zugang, die Elektronenstruktur der Festkörper zu bestimmen /1,2/. Da es bisher mittels kohärenter Streuung an partiell- und nichtkristallinen Stoffen nicht möglich ist, direkt Aussagen über deren Elektronenstruktur zu erhalten, so stellt die Comptonstreuung ein wesentliches Meßprinzip dar, mit einfachen Mitteln integrale Kenntnisse über die Elektronenstruktur derselben zu erlangen.

Der Vorzug der Comptonstreuexperimente besteht darin,

- daß die Comptonstreuintensitäten mit einfachen apparativen Mitteln und Anordnungen sowie hoher Genauigkeit zu erhalten sind,
- daß aus dem Verhältnis von Compton- und Rayleighstreuung $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ bei nur einem konstanten Streuwinkel θ der Bindungscharakter bestimmt werden kann,
- daß aus dem Comptonprofil die mittlere Elektronenbindungsenergie W_O^{exp} ermittelt werden kann.

Das Verhältnis von Compton- und Rayleighstreuung verringert sich mit zunehmender Ordnungszahl der Atome, so daß Comptonstreuexperimente vor allem für Elemente bis zur Ordnungszahl 35 erfolgreich durchgeführt werden können. Bindungscharakter und mittlere Elektronenbindungsenergie stellen wesentliche Strukturparameter dar, welche die atomare Nah- und Mittelordnung, die aus kohärenten Röntgenweit- und -kleinwinkelstreuexperimenten berechnet wird, sehr gut ergänzen.

In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb überprüft werden, ob mittels Comptonstremessungen Unterschiede im Bindungscharakter

sowie in der mittleren Elektronenbindungsenergie zwischen Quarz, Cristobalit und Quarzglas festgestellt werden können.

2. Experimentelles

Die Comptonstreuung wurde an pulverisierten Proben von Quarz, Cristobalit und Quarzglas durchgeführt. Die Proben wurden gepulvert, um einheitlichere Verhältnisse von effektiver Dichte und Korndurchmessern zu gewährleisten. Die Comptonstreuintensitäten wurden an einem Horizontalzählrohrgoniometer HZG 1 mit Röntgenfluoreszenzaufsatz (VEB Freiburger Präzisionsmechanik) bestimmt. Die Proben wurden mit ungefilterter Strahlung einer Mo-Röntgenfeinstrukturrohre (Fokus $10 \times 1 \text{ mm}^2$, Hochspannung 60 kV, Röhrenstrom 25 mA) bestrahlt und die gestreute Strahlung mittels Sollerblenden parallelisiert und mit einem ebenen LiF-Monochromator selektiert. Die monochromatisierte Strahlung wurde auf einen Szintillationszähler gegeben und anschließend eine Impulshöhendiskriminierung durchgeführt, so daß nur die Rayleigh- und Comptonstreuung der Mo- K_{α} -Linie registriert wurde. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß eine Streustrahlung hoher Intensität (etwa 300 Impulse je Sekunde im Maximum) entsteht. Um eine möglichst vollständige Trennung von Rayleigh- und Comptonstreuung zu realisieren, ist es wegen (1) notwendig, bei großen Winkeln zu messen.

$$\Delta \lambda = \lambda_C (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

$\Delta \lambda$ ist die Verschiebung zwischen Comptonprofilmaximum und Rayleighprofilmaximum, λ_C ist die Comptonwellenlänge und θ der Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung. Es wurde $\theta = 116^\circ$ eingestellt. Der Winkelbereich $110^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ stellt für Mo- K_{α} -Strahlung ein Optimum zwischen der Auftrennung $\Delta \lambda$, apparativer Anordnung sowie noch sicherem Bereich $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ der theoretischen Streuamplituden für die kohärente und die Comptonstreuung dar. Es wurden die integralen Intensitäten sowohl für die Rayleigh- als auch für die Comptonstreuung ermittelt, wobei der Fehler, welcher aus noch vorhandener Überlappung beider resultiert, kleiner als 2 % ist. Aus der maximalen und der integralen Profilintensität wurde die integrale Halbwertsbreite 1 erhalten. Die Profile wurden jeweils zehnmal

akkumuliert, um den mittleren Fehler des Rauschens kleiner als 2 % mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,99 zu halten.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die Verhältnisse $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ der Compton- und Rayleighstreuung sowie die mittlere Elektronenbindungsenergie W_0 , wie sie experimentell für Quarz, Cristobalit und Quarzglas ermittelt wurden, angegeben. Ein Vergleich von $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ mit dem aus den Atomstreuamplituden /3/ berechneten Verhältnis $(I_C/I_R)_{\text{th}}$ zeigt, daß $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ kleiner ist. Der Faktor $g(2)$ ist nach Sommerfeld /4/ ein Maß für die Güte der für die quantenchemische Berechnung der Atomstreuamplituden verwendeten Einelektronenstreuamplituden $F_1(s)$.

$$\left(\frac{I_C(s)}{I_R(s)}\right)_{\text{exp}} = g \cdot \left(\frac{v'}{v}\right)^3 \frac{n \sum_{i=1}^n F_i^2(s)}{\left(\sum_{i=1}^n F_i(s)\right)^2} = g \left(\frac{I_C(s)}{I_R(s)}\right)_{\text{th}} \quad (2)$$

Die Einelektronenstreuamplituden $F_1(s)$ hängen mit der radialen Elektronendichte $\rho_1(r)$ wie folgt zusammen

$$F_1(s) = \int_{\text{Atom}} \rho(r) \frac{\sin s \cdot r}{sr} dr \quad (3)$$

wobei $\rho(r) \sim \psi^*(r) \cdot \psi(r)$ ist, wenn $\psi(r)$ die Einelektronenzustandsfunktionen sind. v und v' sind die eingestrahlte und die Comptonfrequenz, n die Anzahl der Elektronen im Atom.

Aus dem Unterschied des Verhältnisses $(I_C/I_R)_{\text{th}}$, welches für neutrale Atome Si und O bzw. für Ionen Si^{4+} und O^{2-} berechnet wurde /3/, folgt bei Übertragung auf die experimentellen Ergebnisse, daß Quarzglas und Cristobalit einen kovalenteren Bindungscharakter aufweisen als Quarz. Das würde mit den von Bardenev /5/ aus Positronenannihilationsmessungen für die Ionizität f_1 der Bindung von SiO_2 in seinen verschiedenen Modifikationen übereinstimmen (Tabelle 1).

Die mittlere Elektronenbindungsenergie W_0 berechnet sich aus der Halbwertsbreite Δl des Comptonprofils nach Sommerfeld /4/

wie

$$W_0^{\text{exp.}} = \frac{m c^2 \cdot \Delta l}{558 \cdot \sin \theta} = 2917,32 \cdot \Delta l \cdot \text{eV} \quad (4)$$

mit Δl = integrale Halbwertsbreite (in Angströmeinheiten) des Comptonprofils, m = Elektronenruhemasse, c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung, θ = Streuwinkel. Die über alle Elektronenenergien des SiO_2 gemittelte Elektronenbindungsenergie W_0 beträgt 224 eV und ist größer als die experimentell ermittelten. Da die inneren Elektronen stärker gebunden sind, tragen sie weniger zur Comptonstreuung bei, so daß die erhaltenen Werte in der richtigen Größenordnung liegen.

Es zeigt sich, daß die mittlere Elektronenbindungsenergie $W_0^{\text{exp.}}$ (Tabelle 1) linear mit dem Brechwert n korreliert. Eine solche Korrelation folgt aus der allgemeinen Dispersionstheorie.

Es soll noch hervorgehoben werden, daß die unterschiedlichen Verhältnisse $(I_C/I_R)_{\text{exp.}}$ nicht durch die verschiedenen Dichten bzw. Packungsdichten der SiO_2 -Modifikationen bewirkt werden, da beide Streuungen gleichermaßen durch diese beeinflusst werden und sich somit deren Einfluß durch die Quotientenbildung (I_C/I_R) verkürzt. Die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ ist so gering, daß sie in die angegebenen Fehlergrenzen fällt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß aus den Comptonstreuexperimenten für Quarz, Cristobalit und Quarzglas der lineare Zusammenhang zwischen Brechungsindex und mittlerer Elektronenbindungsenergie sowie die Relation der Ionizität f_1 Quarz > Quarzglas \geq Cristobalit bestätigt werden konnte. Die Ergebnisse sind erfolversprechend, so daß das Meßverfahren auf weitere amorphe und partiellkristalline Stoffe angewendet wird.

4. Literatur

- /1/ Weiss, F.J.: Phil. Mag. 26 (1972) 153
- /2/ Cooper, M.: Adv. Phys. 20 (1971) 453
- /3/ International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1962

/4/ Sommerfeld, A.: Atombau und Spektrallinien, II. Band,
Kap. VII, Frankfurt/M. 1978

/5/ Bardenev, G.M.: Sverchprotshnie i visokoprotshnie
organisheskie stekla., Moskau, Stroisdat, 1974

Tabelle 1: $(I_C/I_R)_{exp.}$ und $W_O^{exp.}$ für verschiedene SiO_2 -Modifikationen, mit Mo-K α -Strahlung unter $\theta = 116^\circ$ ermittelt, sowie $(I_C/I_R)_{th}$ und W_O^{th} im Vergleich mit der Ionizität f_i /5/ und dem Brechwert n

Probe	$(I_C/I_R)_{exp.}$	$W_O^{exp.}$ in eV	f_i	n
α -Quarz	$2,02 \pm 0,02$	$150,0 \pm 0,9$	0,50	1,549
α -Cristobalit	$2,60 \pm 0,03$	$172,5 \pm 1,0$	-	1,487
Quarzglas	$2,55 \pm 0,03$	$175,6 \pm 1,6$	0,30	1,464
$(Si, O)_{th}$	3,19	224	-	-
$(Si^{4+}, O^{2-})_{th}$	3,02	-	-	-

B. MÜLLER

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

1. Einführung

Eine wesentliche Methode der Strukturaufklärung amorpher Stoffe stellt die Modellierung der Strukturen dar. Die Notwendigkeit einer solchen Modellbildung folgt daraus, daß die einzelnen experimentellen Verfahren nur Teilinformationen zur Struktur amorpher Stoffe liefern. Die spektroskopischen Methoden, die hauptsächlich auf der Eigenwertbestimmung basieren, ergeben Informationen über die Baueinheiten des amorphen Zustandes (NMR, EPR, IR). Die direkten Strukturgrößen (Dichte, mittlere Fluktuationen, Autokorrelationsfunktion) lassen sich nur als lineare bzw. radial gemittelte Größen ermitteln.

Dichte: Mittelwert über die topologische Raumerfüllung mit Atomen in einem bestimmten Volumen

Fluktuation: Mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert der topologischen Raumerfüllung (Röntgenkleinwinkelstreuung)

Autokorrelationsfunktion: Die Autokorrelationsfunktion, die über eine Fouriertransformation aus den Beugungsspektren erhalten wird, enthält die Information über die radial gemittelten Korrelationen zwischen den Raumpunkten. Mit ihr können sowohl Korrelationen in der Nahordnung (Baueinheiten, Bindungswinkel, Bindungsabstände) als auch Korrelationen der Anordnung der Baueinheiten in der Mittelordnung erhalten werden.

Modellbildungen wurden bisher hauptsächlich über handgebaute Modelle als auch mittels molekulardynamischer Methoden realisiert. Die handgebauten Strukturmodelle beruhen hauptsächlich auf topologischen Annahmen, wobei energetische Aspekte durch Mindestabstände, den Typ der Baueinheiten und ihre Verknüpfung u.ä. realisiert werden /1/. Deshalb bieten sich Relaxationen der Modelle in verschiedenen Potentialen an, um dadurch sowohl unmittelbar

in der Nahordnung als auch mittelbar in der Mittelordnung solche Strukturen zu erzeugen, welche energetisch Extremwertprinzipien (Minimum) genügen.

Molekulardynamische Modelle, welche durch Abkühlung eines Ionengases von etwa 20000 K in einem Potential auf Zimmertemperatur erzeugt werden /2/, stellen den energetischen Aspekt in den Vordergrund und vernachlässigen topologische Aspekte.

2. Beschreibung der Methode

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Rechenprogramm in FORTRAN 4 für den Rechner R 1040 erarbeitet, mit welchem eine Variation von Atomkoordinaten der Strukturmodelle in verschiedenen Potentialen möglich ist. Für Ionenbindungen mit einem kovalenten Bindungsanteil haben sich Potentiale des Typs der Born-Meyer-Huggins-Potentiale bewährt:

$$V_i(r) = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot 1^2}{r_{ij}} + \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) \cdot b \cdot \exp \left[\left((r_i + r_j) - r_{ij} \right) / \epsilon \right] \right\}, \quad (1)$$

wobei $V_i(r)$ das Potential ist, welches auf das i -te Ion mit der Ladung Z_i , welches sich in einer Umgebung von n Ionen mit den Ladungen Z_j befindet, wirkt. Der Abstand zwischen den Ionen beträgt r_{ij} ; n_i und n_j sind die Anzahl der Elektronen in den äußeren Schalen; b, ϵ, r_i, r_j sind Konstanten, die von den Ionen abhängen. Für die Variation von SiO_2 -Modellstrukturen ist jedoch ein kovalentes Potential geeigneter, da SiO_2 einen hohen kovalenten Bindungsanteil besitzt.

$$V = \frac{3\alpha}{16 \cdot r_0^2} \sum_{i,j} (r_{ij}^2 - r_0^2)^2 + \frac{3\beta_1}{8r_0^2} \sum_{i,j \rangle k} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} - r_0^2 \cdot \cos \theta_0)^2 + \frac{3\beta_2}{8r_0^2} \sum_j (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ji'} - r_0^2 \cos \varphi)^2 \quad (2)$$

In (2) ist ein Kraftfeldpotential (Keating Potential) angegeben, welches nur die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn berücksich-

tigt. V ist das Potential aller benachbarten, in einem Volumen V befindlichen Atome, die den Abstandsvektor \vec{r}_{ij} besitzen. α, β_1, β_2 sind Konstanten, die aus IR-Schwingungsspektren ermittelt werden. Das Potential wird hinsichtlich der Parameter r_0 (mittlerer Bindungsabstand), θ_0 (Tetraederwinkel) sowie φ (Bindungswinkel X-O-X) minimiert. Diese Parameter werden solange variiert, bis V ein Minimum erreicht hat.

Die Variation der Koordinaten für einen Parametersatz r_0, θ_0, φ erfolgt mittels eines Hamilton-Jacobischen Partiellen Differentialgleichungssystems, welches linearisiert wurde. Es ist dabei darauf zu achten, daß die lineare Schrittweite klein genug gehalten wird, damit die Variation auf der Potentialhyperfläche nicht in ein Nebenminimum endet.

Im Falle des SiO_2 wurden bei der Variation die Parameter $r_0 = 1,60 \text{ \AA}$ und $\theta_0 = 109^\circ$ festgehalten, während der Parameter φ (Si-O-Si-Bindungswinkel) in Schritten von 5° von 130° bis 160° geändert wurde.

3. Ergebnisse

In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse der Variation des von uns handgebaute Strukturmodells II vom amorphen SiO_2 in einem Keating Potential im Vergleich mit der Variation der Strukturmodelle anderer Autoren dargestellt. Übereinstimmend bei allen Variationen ist, daß die Verteilungen der Abstände Si-O, der Tetraederwinkel O-Si-O sowie der Tetraederverknüpfungswinkel Si-O-Si schmaler und schärfer werden. Potentialminimierungen führen demnach zu scharfen Verteilungen der Nahordnungsparameter in den Baueinheiten.

Auffallend ist auch, daß in allen Modellen durch die Variation ein mittlerer Winkel Si-O-Si von etwa 144° erreicht wird. Die Dichte der Modelle wird größer, d. h., durch eine Potentialminimierung wird die topologische Packung der Baueinheiten dichter.

Von der Form paßt sich die Verteilungsfunktion der Bindungswinkel Si-O-Si unseres Modells II nach der Potentialvariation am besten der von Warren /3/ experimentell ermittelten für

Quarzglas an. Das hat sicher seine Ursache darin, daß dieses Modell II hauptsächlich aus $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedersechringen aufgebaut ist. Die Sechringtopologie sowie die Dichte dieses Modells II entsprechen von allen bisher simulierten Modellen den Werten von β -Cristobalit am besten.

Tabelle 1: Vergleich der Topologie verschiedener Modelle des SiO_2 vor und nach der Variation in einem Keating Potential (ϱ, φ bzw. ϱ_R, φ_R)

Quelle	Dichte in g/cm^3		Bindungswinkel Si-O-Si		Ringverteilung in %					
	ϱ	ϱ_R	φ	φ_R	3	4	5	6	7	8
Bell+Dean /4/	1,99 (2,19)	2,28	153°	143°	-	19	28	53	-	-
Evans+King /5/, /6/	2,2	-	157°	(144°)	-	-	42	38	17	-
Modell II	2,18	2,24	142°	144°	-	1	7	85	6	1

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Keating-Potentialvariationen von Strukturmodellen zu schärferen Verteilungen der Nahordnungsparameter führen. Die Packungsdichte der Modelle wird größer. Unrelaxierte Modelle zeigen die Tendenz zu einer Gleichverteilung der Strukturparameter. Die globale Topologie der Modelle wird durch die Variation nicht geändert, da dabei keine Bindungsbrüche und damit Ringneubildungen bzw. -umbildungen erfolgen. Der Vorzug der Modellbildung besteht darin, daß in den Modellen alle Strukturkenntnisse der einzelnen experimentellen Methoden zu einem Gesamtmodell zusammengefaßt und dieses auf seine Widerspruchslosigkeit unter Berücksichtigung allgemeiner Prinzipien (z.B. Minimierung der Energie) geprüft werden kann.

Literatur

- /1/ Müller, B., Wiss. Z. FSU, Jena, 27 (1978) 649
 /2/ Angell, C. A., J. H. R. Clarke, V. L. Woodcock, Adv. Chem. Phys. 48 (1981) 379

- /3/ Mozzi, R. L., B. E. Warren, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 164
- /4/ Bell, R. J., P. Dean, Phil. Mag. 25 (1972) 1381
- /5/ Evans, D. L., S. V. King, Nature 212 (1966) 1353
- /6/ Evans, D., M. Teter, Struct. Non.-Cryst. Materials (1978)

53

RÖNTGENBEUGUNGSUNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR MITTLERER REICHWEITE IM GLASIGEN SiO_2

TH. GERBER, B. HIMMEL

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

1. Einleitung

Die Nahordnung von einkomponentigen Gläsern ist durch Beugungsexperimente und durch spektroskopische Methoden vielfach untersucht worden. Die lokale Ordnung in einem Bereich bis ca. 0,7 nm kann als gesichert gelten. Informationen über die Ordnung mittlerer Reichweite, d.h., für r 0,7 nm, sind dagegen unzureichend bekannt /1/.

Aber gerade diese Informationen sind notwendig, um herauszufinden, nach welchen Gestzmäßigkeiten ein Glasnetzwerk aufgebaut ist. Im folgenden soll ein erster Beitrag zur Beantwortung dieser Frage für natürliches Kieselglas, das unter Normalbedingungen abgekühlt wurde, geliefert werden, d.h., die maximale Korrelationsreichweite wird mit Hilfe eines Beugungsexperiments bestimmt, und es werden Möglichkeiten zur Interpretation der Strukturinformationen bei großen r -Werten dargestellt.

2. Meßstrategie und Auswertung

Durch den Minimalwert s_{\min} des Betrages des Streuvektors $s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$ ist das Gesichtsfeld $r_{\max} = \pi/s_{\min}$ eines Streuexperimentes bestimmt /2/ (λ = Wellenlänge, 2θ = Streuwinkel). Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein Gesichtsfeld $r_{\max} = 10$ nm gewählt. Wegen der daraus folgenden hohen Anforderungen an die Kollimationsbedingungen wurde für die Untersuchung im Bereich von $s_{\min} = 0,31 \text{ nm}^{-1}$ bis $s_{\max} = 30 \text{ nm}^{-1}$ eine Kleinwinkelkamera vom Typ Rigaku-Denki 2202 genutzt. Die Messung der Streukurve bis $s = 200 \text{ nm}^{-1}$ erfolgte mit einem HZG β . Die Streukurve wurde von Herrn Dr. H. Steil zur Verfügung gestellt, wofür die Autoren ihm danken. Auf beiden Kameras wurde mit monochromatisierter Röntgenstrahlung gearbeitet. Bei der Erstauswertung der experimentellen Daten wurde zusätzlich zu allen üblichen Korrekturen eine Kollimationsfehlerkorrektur der

auf der Kleinwinkelkamera gemessenen Streukurve durchgeführt. Zur weiteren Auswertung wurde die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte

$$C_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(s) \cdot s^2 \cdot \sin(sr) / (sr) ds$$

genutzt /3/, da der durch den statistischen Fehler in der Streukurve bedingte Fehler in der RDF die Interpretation bei großen r-Werten erschwert.

3. Ergebnisse

Aus der Streukurve (Abb. 1) wurde die Korrelationsfunktion für zwei verschiedene Auflösungsgrenzen berechnet (Abb. 2). Die daraus bestimmte Korrelationsreichweite beträgt $L = 2,2$ nm. Eine Verkleinerung der Auflösungsgrenze bewirkt eine zunehmende Strukturierung der bestimmenden Schwingungen der Korrelationsfunktion (Abb. 2, Kurve 2). Die Lagen der ersten Maxima entsprechen dabei in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten /4/ den mittleren Atomabständen innerhalb der ersten beiden Koordinationssphären (Tab. 1).

Die Korrelationsfunktion des Kieselglases wurde mit den Korrelationsfunktionen der kristallinen Modifikationen verglichen. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Netzwerktopologie des Kieselglases eine Ähnlichkeit mit der Topologie des Cristobalits besitzt. Defekte im Glasnetzwerk, welche die Fernordnung zerstören und das gesamte Netzwerk verspannen, liefern keine zusätzlichen Abstände in der Korrelationsfunktion. Die Schulter in der Streukurve bei $s = 8 \text{ nm}^{-1}$ (Abb.1) deutet darauf hin, daß als Defekte im Netzwerk größere Löcher wahrscheinlich sind.

4. Literatur

- /1/ J.Zarzycki, J.Non-Cryst.Sol. 52, 31 (1982)
- /2/ G.Damaschun und H.-V. Pürschel, Mh.Chem. 100, 274 (1969)
- /3/ R.Hosemann und S.N.Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North-Holland, Amsterdam 1962
- /4/ R.L.Mozzi und B.E.Warren, J.Appl.Cryst. 2, 164 (1969)

Tabelle 1: Vergleich der r-Werte der Maxima in der Korrelationsfunktion mit den Abständen im Netzwerk aus /4/

r in nm (Abb.2, Kurve 2)	r in nm aus /4/	Abstände im Netzwerk nach /4/
0,160	0,162	Si-O (1. Koordination)
0,260	0,265	O-O (1. Koord.)
0,305	0,312	Si-Si (1. Koord.)
0,415	0,415	Si-O (2. Koord.)
0,510	0,51	O-O und Si-Si (2. Koord.)
0,620	0,64	-
0,765		
0,890		
0,985		
1,075 (Schulter)		
1,350		
1,775		

Für $r > 0,7$ nm wurden in der Paarverteilungsfunktion keine Details festgestellt

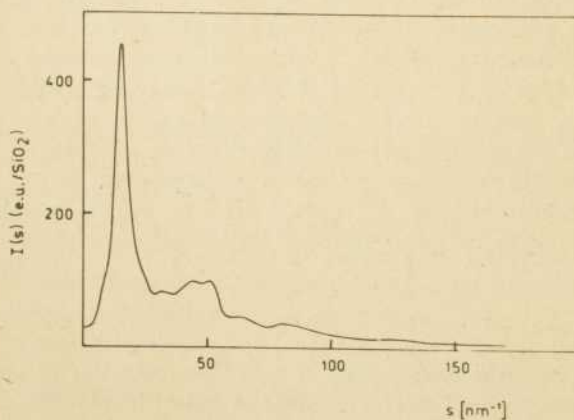


Abb. 1: Streukurve des natürlichen Kieselglases

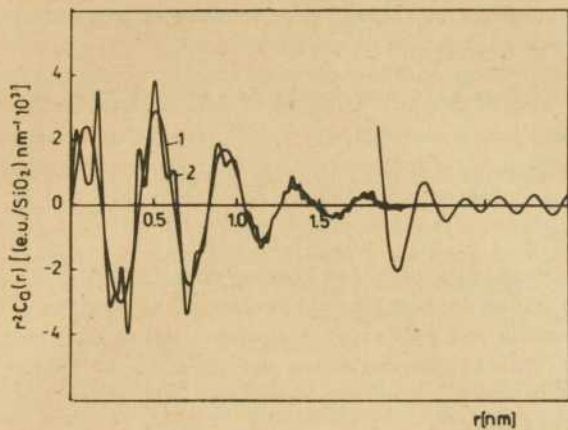


Abb. 2: Korrelationsfunktion für zwei Auflösungsgrenzen

ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR NAHORDNUNG IN BESTRAHTEM QUARZ

F. NEISSENDORFER, U. STEINIKE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der DDR, Berlin

H. STEIL, G. HERMS

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

1. Experimentelles

Es wird über Untersuchungen an einem Quarzsystem (Tab.1) berichtet, das nach einer durchgeführten mechanischen Aktivierung einer Bestrahlung mit γ -Quanten ausgesetzt wurde bzw. nur γ -bestrahlt wurde. Das Ausgangsmaterial war gereinigter Hohenbocker Quarzsand (α -Quarz, Tieftemperaturform) mit einer Körnung von 0,2 bis 0,4 mm /1/.

Tabelle 1: Quarz-Probensystem

mechanische Aktivierung	γ -Bestrahlung (Mrad)			
	0	1000	2000	2800
-	Q0/0	Q0/1000	Q0/2000	Q0/2800
4 h	Q4/0	Q4/1000	-	Q4/2800
70 h	Q70/0	Q70/1000	-	Q70/2800

Die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der radialen Elektronendichteverteilungsfunktion /2/ wurden mit dem HZG 3 in Transmissionstechnik durchgeführt. Die pulverförmigen Proben befanden sich hierbei in Küvetten, deren Fenster durch Hostaphan-Folie abgeschlossen sind.

Der Einfluß der γ -Bestrahlung auf die Ordnungsstruktur des Quarzes wird im Vergleich mit Ergebnissen vorgestellt, die sich bei der mechanischen Aktivierung von Quarz bezüglich der Ordnungsstruktur ergeben (/1, 3, 4/).

2. Mechanisch aktivierter Quarz

Durch die mechanische Bearbeitung in einer Laborschwingmühle wird eine Amorphisierung des Quarzes erreicht, indem die Fern-

ordnung aufgehoben wird. Die durch den Quarz vorgeprägte Nahordnung bleibt für $r < 0,65$ nm zu ca. 50% bestehen. Die Struktur des durch mechanische Bearbeitung gestörten Quarzes unterscheidet sich im Nahordnungsbereich von der der amorphen Kieselsäure. Zu ca. 50 % ist die für den Quarz typische Tetraeder-Ringanordnung aufgehoben. Diese partielle Aufhebung der Anordnung der SiO_4 -Tetraeder in den nichtpolaren Sechseringen beginnt bereits bei einer Bearbeitungszeit von 4 Stunden. Eine vollständige Zerstörung dieser Anordnung wird jedoch auch nach einer 70stündigen Bearbeitung nicht erreicht. Erst im räumlichen Bereich $r > 0,65$ nm außerhalb der SiO_4 -Tetraeder-Ringe ist die Fernordnung aufgehoben.

Bei der mechanischen Aktivierung von Quarz werden außerdem in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre bestimmte paramagnetische Zentren erzeugt, die bei Raumtemperatur auch nach der mechanischen Energieeinwirkung noch nachweisbar sind. Aufgrund von Si-O-Bindungsbrüchen kommt es zur Bildung von E'-Zentren und von Sauerstoff-Defektelektronen. Die Konzentration der Zentren nimmt mit der Aktivierungsdauer stark zu und strebt einem Sättigungswert zu.

3. Quarz-Proben nach γ -Bestrahlung

Die γ -Bestrahlung allein führt zu keinen strukturellen Veränderungen, die mittels der Differenz-RDF nachgewiesen werden können. Jedoch werden E'-artige Zentren in geringer Konzentration gemessen, die auf angeregte Elektronenprozesse zurückzuführen sind und mit der Dosis zunehmen.

4. Quarz nach mechanischer Aktivierung und anschließender γ -Bestrahlung

Fand eine mechanische Aktivierung von 4 Stunden statt, so werden durch eine anschließende γ -Bestrahlung zusätzliche strukturelle Veränderungen erzeugt. Auffallend ist das Verhalten des Peaks bei 0,37 nm in der Differenz-RDF (Abb.1). Dieser Peak wird durch die Si-O-Maxima der zweiten Ordnung hervorgerufen, die durch die spezielle SiO_4 -Tetraederanordnung in den Ringen entstehen. Dieser Peak verändert seine Form, er verschwindet

und ist nur noch als Stufe angedeutet. Die Veränderung, die durch die 1000-Mrad- γ -Bestrahlung hervorgerufen wird, entspricht etwa einer mechanischen Aktivierung von 70 Stunden. Eine weitere γ -Bestrahlung mit 2800 Mrad verstärkt die strukturellen Veränderungen nicht mehr. Bei einer mechanischen Aktivierung von 70 Stunden bewirkt die nachfolgende γ -Bestrahlung keine zusätzlichen strukturellen Veränderungen mehr.

Aus den durchgeführten Untersuchungen sind folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Eine mechanische Aktivierung erzeugt strukturelle und elektronische Defekte.
2. Eine γ -Bestrahlung bedingt nur geringe elektronische Defekte.
3. In mechanisch aktivierten Quarzen kann die nachfolgende γ -Bestrahlung noch eine weitere zusätzliche strukturelle Zerstörung hervorrufen.

Es kann jedoch nur ein bestimmtes Maximum bezüglich der strukturellen Störung und der elektronischen Fehlordnung erzeugt werden.

5. Literatur

- /1/ U.Steinike u.a., Kristall u. Technik 14, 1469 (1979)
- /2/ G.Herms, H.Steill, Rostocker Phys. Manuskripte Heft 5/1, 79 (1979)
- /3/ F. Neißendorfer u.a., V. Arbeitstagung "Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen", Rostock 1981
- /4/ U.Steinike u.a., Kristall u. Technik 13, 597 (1978)

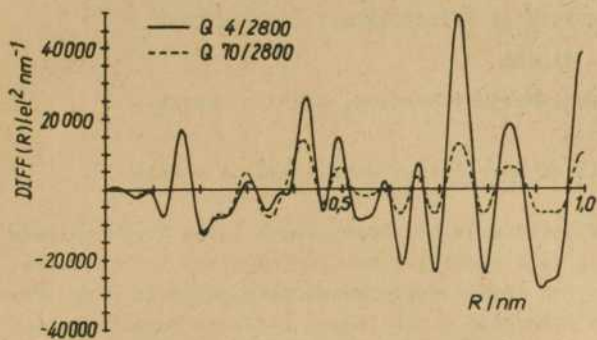


Abb. 1:

Differenz-RDF der Quarz-Proben Q4/2800 und Q70/2800

REKWS-UNTERSUCHUNGEN AN FEINDISPERSEN KIESELSÄUREN

R. KRANOLD, G. WALTER

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

B. MÜLLER

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

Feindisperse Kiesel Säuren besitzen, durch ihren korpuskularen Aufbau bedingt, kein einheitliches Porensystem. Insbesondere die Ergebnisse von Gasadsorptionsmessungen haben zu einer Einteilung in die folgenden Porenklassen geführt: Submikroporen (< 1 nm) im Inneren der Primärkörner, Mikroporen (1-3 nm) zwischen den Kontaktstellen dichtgepackter Primärkörner und Meso- bzw. Makroporen ($> 5-20$ nm), die durch Fehlstellen in der Kugelpackung bzw. als Folge der Aggregation der Primärkörner zu Sekundärkörnern entstehen. In dieser Arbeit wurde an einer speziellen, aus Wasserglas gefüllten feindispersen Kiesel Säure (FDK) untersucht, inwieweit die Methode der Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) eine differenzierte Charakterisierung des Porensystems gestattet.

Untersucht wurde die unbehandelte FDK sowie fünf bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizte FDK-Proben, die zusätzlich einem Preßdruck von 175 MPa unterworfen worden waren. Die Messung und Auswertung der sehr intensiven RKWS der Proben erfolgte gemäß unserer in /1/ beschriebenen Methodik.

In Abb. 1 sind die unabhängig voneinander aus den RKWS-Daten bestimmbaren Strukturkenngrößen spezifische Porosität P_{sp} und spezifische Oberfläche O_{sp} sowie der mittlere Porendurchmesser $D_R(RKWS) = 6P_{sp}/O_{sp}$ in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur dargestellt. Zum Vergleich sind nach der BET-Methode ermittelte Werte $/2/$ für die spezifische Oberfläche $O_{sp}(BET)$ und die sich daraus ergebenden mittleren Teilchendurchmesser

$$D(BET) = 6/(O_{sp}(BET) \cdot \alpha)$$

ebenfalls in Abb. 1 eingetragen.

Während die BET-Werte die gesamte den Gasmolekülen zugängliche Oberfläche erfassen, läßt sowohl die absolute Größe der dargestellten RKWS-Größen als auch ihre Abhängigkeit von der Ausheiz-

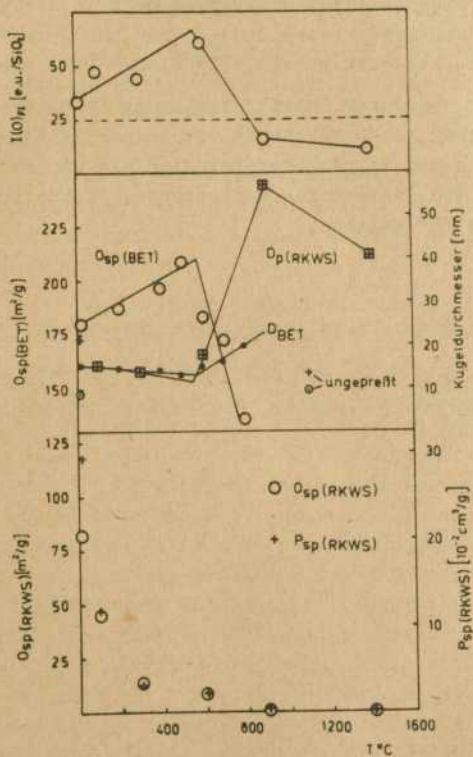


Abb. 1
 An FDK gewonnene RKWS-Parameter und Ergebnisse von Gasadsorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur
 (Erklärung der Symbole im Text)

temperatur (und vom Preßdruck) nur die Interpretation zu, daß die RKWS-Methode bevorzugt auf die Meso-Makroporen der FDK-Proben anspricht. So ist ein bei höherer Ausheiztemperaturen ablaufender Strukturvergrößerungsprozeß an den Ergebnissen beider Methoden ablesbar. Die durch die Gasadsorptionsmessungen angezeigte Zunahme der Mikroporosität bis zu Ausheiztemperaturen von etwa 500°C kommt jedoch in den RKWS-Werten nicht zum Ausdruck. Sie wird aber deutlich widergespiegelt in der Temperaturabhängigkeit des Grenzwertes $I(0)_{F1}$ der diffusen Röntgenstreuung des SiO_2 -Netzwerkes beim Streuwinkel Null (Abb.1, oben).

Dieser Parameter wurde zur Charakterisierung feindisperser Kieselsäuren bisher nicht verwendet. Zu seiner Bestimmung entwickelte Methoden und seine Interpretation als ein Maß für die in ungeordneten SiO_2 -Netzwerken auftretenden Dichtefluktuationen wurden in /3/ gegeben.

Literatur

- /1/ R.Kranold, W.Heyer, G.Walter, *studia biophysica*, 98, 53 (1983)
- /2/ G.Rudakoff u.a., WZ Jena, *Math.-Nat. R.*, 30, 569 (1981)
- /3/ W.Göcke, N.Enenkel, G.Walter, R.Kranold, *studia biophysica*, 97, 153 (1983)

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR PORENSTRUKTUR IN AUSGELAUGTEN
VYCOR-GLÄSERN MITTELS RÖNTGEN-KLEINWINKELSTREUUNG (RKWS) UND
Hg-POROSIMETRIE (Hg-P)

R. KRANOLD

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

W. HEYER

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie

An porösen Gläsern mit unterschiedlicher Struktur des Porensystems wurde untersucht, in welchem Maße Strukturparameter übereinstimmen, wenn sie einmal mit Hilfe der Hg-P und zum anderen aus Messungen der RKWS ermittelt werden. Ausgeführt wurde dieser Vergleich an zwei makroporösen Gläsern sowie an drei meso-makroporösen Gläsern, die (bedingt durch nach dem Auslaugen in den Porenkanälen verbliebenes feindisperses SiO_2) auch Anteile von Mikroporen enthalten.

In /1/ sind die Herstellungsparameter aller Proben zusammen mit den Ergebnissen der Hg-P angegeben. Die Hg-porosimetrisch bestimmten Porengrößenverteilungen der einheitlich makroporösen Gläser sind im Vergleich zu denen der meso-makroporösen Gläser relativ schmal und symmetrisch. Sie umfassen einen Größenbereich, der von der RKWS-Methode voll erfaßt werden kann. Von der Hg-P nicht erfaßt wird der Anteil der in den meso-makroporösen Gläsern vorhandenen Mikroporen. Wie Gasadsorptionsmessungen /1/ zeigen, ist er am größten in der Probe PG F200. Bei der Messung und Interpretation der RKWS wurde entsprechend unserer in /2/ beschriebenen Methodik vorgegangen. Am deutlichsten treten in den RKWS-Daten die strukturellen Unterschiede in den Porensystemen der verschiedenen porösen Gläser in der 2. Ableitung der Korrelationsfunktion $C^*(r)$ in Erscheinung. Aus dem 1. Moment dieser Funktion, der mittleren reduzierten Durchschußlänge d_c , und der Porosität P wurde ein mittlerer Porendurchmesser $\bar{D}_p = d_c / (1-P)$ berechnet, der anschaulich dem mittleren Durchmesser unendlich langer, zylindrischer Poren entspricht. Die Porosität P wurde aus dem 1. Moment der in Absoluteinheiten gemessenen experimentellen Streukurve bestimmt.

Für alle porösen Gläser liegen die aus der RKWS erhaltenen D_p -Werte als realistische Mittelwerte innerhalb der Hg-porosimetrisch bestimmten Porengrößenverteilungen. In Tab.1 wurden den D_p -Werten die mit der Hg-P ermittelten Werte für den häufigsten Poreneingangsdurchmesser D_h gegenübergestellt. Außerdem enthält Tab.1 die mit beiden Methoden bestimmten Werte für die spezifische Porosität P_{sp} der Proben.

Tabelle 1: Strukturparameter poröser Gläser, bestimmt aus Messungen der RKWS und der Hg-P

Probe	$P_{sp}(\text{cm}^3/\text{g})$		D_h (nm)	D_p (nm)
	Hg-P	RKWS	Hg-P	RKWS
makroporöse Gläser				
PG 180	0,36	0,33	36	41
PG 450	0,36	0,32	90	81
meso-makroporöse Gläser				
PG P200	0,10	0,17	12	16
PG P100	0,28	0,19	14	20
PG P300	0,31	0,16	28	32

Für die einheitlich makroporösen Gläser kann festgestellt werden, daß die auf unterschiedlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruhenden Methoden der RKWS und der Hg-P hinsichtlich der verglichenen Strukturparameter Porosität und mittlerer Porendurchmesser zu übereinstimmenden Aussagen führen. Die bei den Porositätswerten der meso-makroporösen Gläser auftretenden Diskrepanzen erklären sich dadurch, daß der Gesamtbereich der real in den Proben vorliegenden Porengrößenverteilungen von beiden Methoden nicht vollständig und in unterschiedlicher Weise erfaßt wird.

Literatur

- /1/ W.Heyer, F.Janowski, F.Wolf, Z. Chem. 17, 212 (1977)
 /2/ R.Kranold, W.Heyer, G.Walter, *studia biophysica* 98, 53 (1983)

ZUM STRUKTURELLEN EINBAU VON GASEN IN SILIKATISCHE SCHMELZEN UND GLÄSER

H. HEIDE

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

1. Einleitung

Die Konzentration volatiler Komponenten in silikatischen Schmelzen und Gläsern liegt in der Regel im Bereich der Spurenelemente. Da jedoch bereits Änderungen der Konzentration im ppm-Bereich zu deutlichen Änderungen einiger physikalischer Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, führen können, besteht ein besonderes naturwissenschaftliches und technisches Interesse an dem Verständnis der strukturellen Wechselwirkung zwischen silikatischer Matrix und volatilen Komponenten.

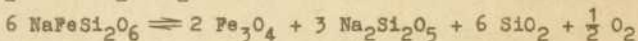
Untersuchungen der Gaslöslichkeit in silikatischen Schmelzen haben ergeben, daß bis auf die Edelgase (und unter bestimmten Bedingungen N_2), die volatilen Komponenten mit der Matrix in unmittelbare Wechselwirkung treten. Der Einbau erfolgt je nach p-T-Bedingungen homogen oder in Form einer heterogenen gasflüssig-Entmischung, d.h., unter Blasenbildung. Der homogene Einbau erfolgt nach bisher vorliegenden Kenntnissen zumindest in niedrigen Konzentrationsbereichen nicht molekular, sondern durch Dissoziation.

Die Kinetik der Lösungs- und Entmischungsvorgänge ist bestimmend für den Blasen- und Gasgehalt von Schmelzen und Gläsern. Unkontrolliert ablaufende Prozesse der Gasabscheidung sind bis zum heutigen Tag eine der häufigsten Produktionsstörungen der Glasherstellung.

2. Analyse des Gasgehaltes von Schmelzen und Gläsern

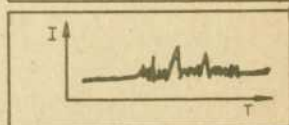
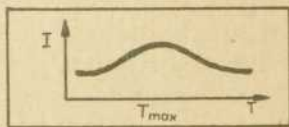
Die qualitative und quantitative Bestimmung des Gasgehaltes von Schmelzen und Gläsern ist ein spezifisches analytisches Problem, das nur in Verbindung mit Informationen über die strukturelle Wechselwirkung der volatilen Komponenten mit der Matrix erfolgreich gelöst werden kann. Dies ergibt sich aus dem Sachver-

halt, daß in der Regel der "Gasgehalt" nicht nur von der Konzentration einer "volatilen" Spezies sondern durch Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung der Matrix bestimmt wird. Bestimmend für die Konzentration sind die Gleichgewichtsreaktionen sowohl zwischen den verschiedenen volatilen Komponenten, wie z.B. $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$, als auch in der Matrix, wie z.B.



oder $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$. Da sich diese Gleichgewichte sehr schnell einstellen können, kann sich die Gaszusammensetzung einer Blase bei Schmelztemperatur drastisch ändern, wenn eine Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgt. So kann z.B. eine Sauerstoffblase der Schmelze bei Zimmertemperatur als "Vakuole" vorliegen. Der Schwerpunkt der eigenen Untersuchungen lag in den letzten Jahren bei der Entwicklung von Methoden zur Kalt- und Heißextraktion von Gasen aus Gläsern und Schmelzen unter Vakuumbedingungen /1/. Bei der Heißextraktion zeigt sich, daß die Entgasung für verschiedene volatile Komponenten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bei programmierter Temperaturerhöhung erfolgt. Es lassen sich zwei Entgasungsvorgänge beobachten:

- kontinuierliche Partialdruckänderung mit einer Temperatur maximaler Entgasungsgeschwindigkeit
- kurzzeitige sprunghafte Änderungen des Partialdruckes

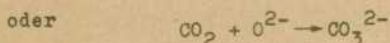
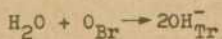


Der erste Vorgang wird durch die Volumendiffusion der volatilen Komponenten erklärt. Die sprunghafte Partialdruckänderung charakterisiert das Platzen von Blasen an der Oberfläche der Schmelze. Diese Blasen bilden sich in der Schmelze auf Grund der durch die Gleichgewichtsverhältnisse veränderten Partialdrucke.

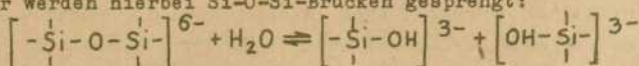
3. Der strukturelle Einbau volatiler Komponenten in SiO₂-haltigen Systemen

Der Gehalt volatiler Komponenten in SiO₂-haltigen Systemen wird in starkem Maße durch die silikatische Matrix bestimmt. Besondere Bedeutung hat in diesen Systemen die Konzentration der Trennstellensauerstoffe O_{Tr}, der Brückensauerstoffe O_{Br} und der freien Sauerstoffionen. In Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration nimmt die Konzentration der freien O²⁻-Ionen kontinuierlich ab. Bei SiO₂-Gehalten über 60 % (d.h. in "sauren" Schmelzen) liegen keine freien O²⁻-Ionen mehr vor /2/.

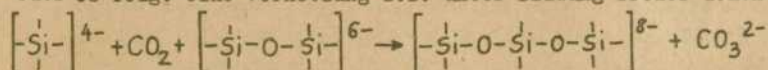
Typisch für die Wechselwirkung volatiler Komponenten mit der silikatischen Matrix ist die Bildung von Ionen z.B.



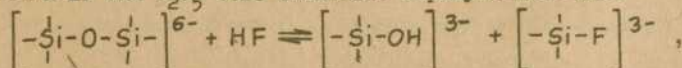
Dies führt zu einer Änderung der Vernetzung der Matrix, entweder werden hierbei Si-O-Si-Brücken gesprengt:



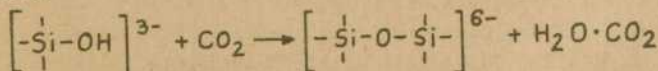
oder es folgt eine Vernetzung z.B. unter Bildung freier Ionen:



In der Regel liegen in der Natur und Technik Systeme mit komplexen volatilen Komponenten vor. In Anwesenheit von Wasser wirken HF und P₂O₅ z.B. ebenfalls depolymerisierend:



während CO₂, NH₃ und HCL als Polymerisatoren zu charakterisieren sind:



Hierbei entstehen volatile Assoziationsprodukte z.B. H₂O·CO₂, deren Bindung an die Matrix nach Yariv /3/ über eine hydrophobe Wechselwirkung mit den endständigen Si-OH in Form von inverten Mizellen in der Schmelze beschrieben werden kann:

Entscheidend für den weiteren Fortschritt zur Klärung der Wechselwirkung volatiler Komponenten mit der silikatischen Matrix wird es sein, inwieweit es gelingt, meßmethodisch die Gültigkeit dieser Überlegungen zu beweisen. Gegenwärtig regen sie an, verschiedene unverständliche Meßresultate neu zu durchdenken und entsprechende Meßstrategien zu erarbeiten.

4. Literatur

- /1/ Heide, K.; Brückner, H.P.; Schmidt, H.G.; Florenski, P.W.: Untersuchungen zum Gasgehalt der Irghisite und Zhamanshinite, Chem. Erde 40 (1981), 340-351
- /2/ Mueller, R.F.; Saxena, S.K.: Chemical Petrology, Springer Verlag New York, Heidelberg, Berlin, 1977
- /3/ Yariv, S.; Cross, H.: Geochemistry of Colloid Systems, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1979
- /4/ Freund, P.: Mechanism of Water and Carbon Dioxide Solubility in Oxides and Silicates and the Role of O^- , Contrib. Mineral. Petrol. (1981) 76, 474-482

ZUR STABILITÄT VON $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ IM GLASIGEN UND KRISTALLINEN ZUSTAND

D. STACHEL

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

1. Einführung

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an Gläsern des Systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (mit 22,4, 28,3 und 31,0 Mol% Li_2O) unter hohem statischem Druck von 0,5...6,5 GPa und Temperaturen von 20°C bis Tg (ca. 550°C) durchgeführt. Im "niederen" Druckbereich von 0,5...2,5 GPa kamen eine Stempel-Zylinder-Presse eigener Konstruktion /3/, von 2,5...6,5 GPa eine Zweistempelpresse der Bridgman-Bauart, zur Anwendung.

Kristallines $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist eine thermisch instabile Verbindung (Zerfallstemperatur 1033 °C), die nach Tashiro /4/ bei Temperaturen oberhalb 550°C ab 0,5 GPa druckinduziert in $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$ zerfällt. Bei Drücken >2,0 GPa wird kein $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mehr nachgewiesen.

2. Ergebnisse

1. Die untersuchten Gläser sind unter normalen Bedingungen, wie bereits 1963 von Vogel /5/ beschrieben, zweiphasig und bestehen aus einer $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -reichen Matrix- und einer SiO_2 -reichen Tröpfchenglasphase.
2. Glasser /1/ verlangt aber für Gläser im Bereich von 33,3 ... 28,3 Mol% Li_2O (= 66,7...71,1 Mol% SiO_2) homogenes, in der Disilikatstruktur gelöstes SiO_2 . Die SiO_4 -Tetraeder haben vernetzende Funktion und stabilisieren damit die Struktur des Lithiumdisilikats. Demnach dürfte in diesem Konzentrationsbereich keine Phasentrennung auftreten, was praktisch nicht zutrifft.
3. Es wird gefunden, daß bei Gläsern des Teilsystems $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ (< 33,3 Mol% Li_2O) nicht alles theoretisch vorhandene "überschüssige" SiO_2 in Tröpfchenform ausgeschieden ist. Mit höherer SiO_2 -Konzentration wird der Relativanteil an Tröpfchenphase geringer.

4. Die SiO_2 -Tröpfchenphase wird durch hohe Drücke und Temperaturen kleiner. Diese Abnahme ist bei erhöhter Temperatur so groß, daß sie nicht allein mit der mechanischen Verdichtbarkeit des SiO_2 , sondern darüber hinaus mit seiner Löslichkeit in der $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - Matrixglasphase erklärt werden muß.
5. In einem begrenzten Druck-Temperatur-Zeit-Gebiet wird eine sekundäre SiO_2 -Phase in Form kleinerer Tröpfchen beobachtet. Im Gegensatz zur größeren SiO_2 -Tröpfchenphase hat diese ihren Ursprung im druckinduzierten Zerfall der $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Matrix im glasigen Zustand.
6. Bei der Temperung Druck-Temperatur- behandelter Gläser mit $< 33,3$ Mol% Li_2O scheidet sich stets $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ aus, selbst bei Drücken $> 6,5$ GPa. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Tashiro /4/.

Das beim Zerfall von

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (glasig) \rightarrow Li_2SiO_3 (glasig) + SiO_2 (glasig)
 entstehende SiO_2 stabilisiert die im Glas vorhandenen Disilikatbaueinheiten $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (a...n) gemäß dem Modell von Glasser /1/.

7. Wie die Grafik (Abb. 1) zeigt, wird mit steigendem SiO_2 -Gehalt im System ein höherer Relativanteil an $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nach der Druck-Temperatur-Einwirkung gefunden.
 Nur das reine Lithiumdisilikat zerfällt vollständig, während bei der extrapolierten Konzentration von 16,7 Mol% Li_2O + 83,3 Mol% SiO_2 das Disilikat druckstabil ist. Dies erklärt das "unerlaubte" Auftreten von LiSi_2O_5 in druckbehandelten Gläsern mit 33,3 Mol% Li_2O .
 Dieses mit Hilfe des Parameters "Druck" entwickelte Strukturmodell für Gläser des Systems $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - SiO_2 ist in neuester Zeit durch NMR-Untersuchungen von Grimmer /2/ bestätigt worden.

3. Literatur

- /1/ Glasser, F.P.: Phys. Chem. Glasses 8 (1967) 6, 224-232
- /2/ Grimmer : Seminarvortrag Jena v. 5.4.1983
- /3/ Stachel, D.: Dissertation Jena 1975
- /4/ Tashiro et.al.: Bull.Chem.Res.Kyoto Univ. 44 (1966) 5, 401-409
- /5/ Vogel, W.: Z.f. Chemie 3 (1963) Hefte 4,5,7,8 (S. 38)

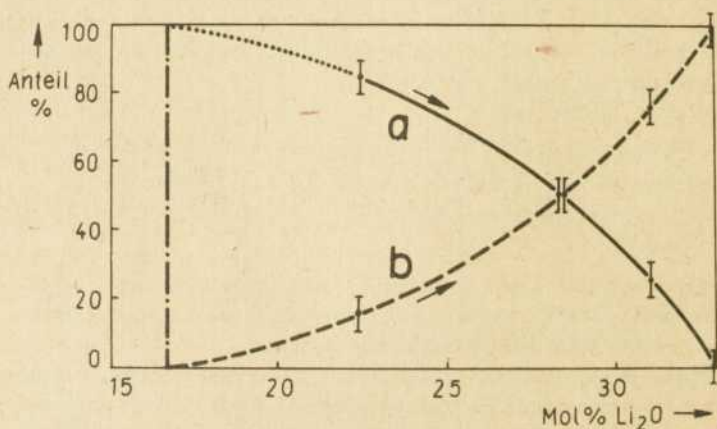


Abb. 1: Zerfall der $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Matrixglasphase bei maximaler Verdichtung von Gläsern des Systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ unter Druck und Temperatur
Kurve a: Anteil des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Kurve b: Anteil $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$. Links der strich-punktierten Geraden ist $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Tröpfchenphase und SiO_2 Matrixphase, rechts davon umgekehrt.

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN AMORPHEN OXIDSCHICHTEN MIT DER INFRA- ROTSPEKTROSKOPIE

U. TESCHNER, L. SCHUMANN, A. LEHMANN, K. HÜBNER

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

1. Einleitung

Amorphe Oxidschichten haben als Isolator- und Passivierungsschichten einen maßgeblichen Anteil an der Wirkungsweise opto- und mikroelektronischer Bauelemente. Verschiedene Oxide sind darüber hinaus als Glasbildner von entscheidender Bedeutung für die optische Industrie. Für das Verständnis vieler Eigenschaften und Prozesse ist die Kenntnis der Struktur dieser Oxidschichten unumgänglich.

Da die Gitterschwingungen eines Festkörpers im Bereich infraroter Wellenlängen liegen, haben sich auf experimenteller Seite vor allem Infrarot (IR)- und Ramanuntersuchungen zur Bestimmung der Phononenzustandsdichte (PZD) und damit auch gewisser struktureller Parameter als nützlich erwiesen. Aus den IR-Spektren lassen sich mit Hilfe theoretisch abgeleiteter Relationen Kraftkonstanten, Bindungswinkel und deren Verteilungen berechnen.

2. Phononenzustandsdichte und IR-Spektrum

Ausgehend von ausgewählten Strukturmodellen der Nahordnung und Potentialansätzen, die die chemische Bindung charakterisieren, läßt sich die PZD eines amorphen Festkörpers berechnen. Die Bedeutung dieser Rechnungen resultiert aus der Tatsache, daß theoretische Spektren sowohl zum Verständnis vieler Festkörpereigenschaften und -prozesse als auch zur Interpretation der nach unterschiedlichen Verfahren ermittelten experimentellen Spektren ganz wesentlich beitragen. So bestimmt die PZD die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Materials im IR-Bereich und somit auch die optischen Funktionen dort. Diese wiederum sind zusammen mit geometrischen Probenparametern und Meßbedingungen verantwortlich für das registrierte IR-Spektrum.

3. Bestimmung von Strukturparametern aus dem IR-Spektrum

Es wurden amorphe Schichten der Materialien SiO_2 , SiO_x , GeO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 untersucht, die mit Hilfe des reaktiven Sputterns bzw. der Elektronenstrahlverdampfung auf Siliciumsubstraten hergestellt worden waren. Zur Auswertung der Infrarotspektren wurden analytische Zusammenhänge zwischen den Schwingungsfrequenzen des Sauerstoffatoms und Strukturparametern herangezogen. Diese ursprünglich für SiO_2 abgeleiteten Relationen /1/ sind auf Grund der gleichartigen Sauerstoffbrücke auch auf die oben genannten Materialien anwendbar. Den berechneten mittleren Bindungswinkeln am Sauerstoffatom (ϕ) sind in Tab. 1 Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen (X) gegenüber gestellt.

Tabelle 1: Mittlerer Sauerstoffbrückenwinkel (ϕ) bei verschiedenen Oxiden in $^\circ$, ermittelt mit IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung

	SiO_2	SiO_x $x = 0,92$	GeO_2	B_2O_3	P_2O_5
(IR)	141	130	133	130	122
(X)	144 /2/	-	133 /3/	130 /4/	123 /5/

4. Ermittlung dynamischer Atomladungen

Bei fast allen untersuchten Schichten konnten mit Hilfe des Berreman-Effektes /6/ Aufspaltungen in transversal-optisch (TO) und longitudinal-optisch (LO) polarisierte Phononenmoden im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Diese Aufspaltung als Folge der Coulombwechselwirkung zwischen den schwingenden Atomen kann mit dynamischen effektiven Ladungen Z_1 beschrieben werden, die ihrerseits u.a. die chemische Bindung charakterisieren. Sie lassen sich aus den entsprechenden LO- und TO-Frequenzen in einfacher Weise berechnen /1/.

5. Spektroskopie von Netzwerkdefekten

Infrarotaktive Defekte werden bei entsprechender Konzentration im Spektrum registriert und sind somit einer Analyse zugänglich.

Es sind dies vor allem im Netzwerk eingebaute -H und -OH -Gruppen. Das Sauerstoffdefizit im SiO_x bewirkt über eine Bindungswinkelverkleinerung eine meßbare Peakverschiebung, die zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung x genutzt werden kann /7/.

6. Literatur

- /1/ A.Lehmann, L.Schumann und K.Hübner, phys. stat. sol.(b) 117, 689 (1983)
- /2/ R.L.Mozzi und B.E.Warren, J. Appl. Cryst. 2, 164 (1969)
- /3/ A.J.Leadbetter und A.C.Wright, J.Non-cryst.solids 7, 37 (1972)
- /4/ R.L.Mozzi und B.E.Warren, J.Appl.Cryst. 3, 251 (1970)
- /5/ F.L.Galeener und J.C.Mikkelsen jr., Solid State Comm. 30, 505 (1979)
- /6/ D.W.Berreman, Phys. Rev. 130, 2193 (1963)
- /7/ L.Schumann, A.Lehmann, H.Sobotta, V.Riede, U.Teschner und K.Hübner, phys.stat.sol.(b) 110, K 69 (1982)

NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR UND KRISTALLISATION VON FLUORO-
PHOSPHATGLÄSERN

M. DUBIEL, U. BÄRENWALD

Martin-Luther-Universität Halle, Sektion Physik

D. EHRT, M. KRAUSS

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

Phosphatgläser besitzen die wertvolle Eigenschaft, daß bei ihnen, im Gegensatz zu Silikatgläsern, keine lineare Abhängigkeit der relativen Teildispersion P_{GF} von der Abbe-Zahl v_e existiert. Sie liegen im P_{GF} - v_e -Diagramm nicht auf der 'Normalgeraden' und werden deshalb als Gläser mit anomaler Teildispersion bezeichnet. Durch Einbau von Fluor und den Übergang zu Fluorophosphat- bzw. Fluoroaluminatgläsern kann die anomale Teildispersion bedeutend verstärkt werden. Es ist so möglich, in optischen Systemen das sekundäre Spektrum zu korrigieren.

Die Größe der anomalen Teildispersion ist vom Glasaufbau, abhängig /1, 10/. Deshalb wurden einige ausgewählte Glassysteme untersucht, um Aussagen zur Struktur dieser Gläser treffen zu können. Die Synthesezusammensetzungen sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1:

Proben-Nr.	0.6 CaF ₂ · 0.4 AlF ₃ (Mol%)	Ba(PO ₃) ₂ (Mol%)
1	0	100
2	20	80
3	80	20

Für dieses System erstreckt sich der Glasbildungsbereich lückenlos vom reinen Phosphatglas (Probe 1) bis zu Fluoridgläsern mit Phosphatgehalt kleiner als 5 Mol%. Chemische Analysen haben gezeigt, daß während des Schmelzprozesses Fluorverluste auftreten, die die Zusammensetzung der Proben verändern. Für Probe 2 beträgt der Verlust $\approx 80\%$ gegenüber der Fluoreinwaage, für Probe 3 $\approx 20\%$ /2/.

Fluorophosphatgläser besitzen eine hohe Kristallisationsneigung.

Eine Temperbehandlung im Bereich der exothermen DTA-Maxima führte zu teilweisen Kristallisation der 3 Glasproben. Die Ausgangsgläser und die teilweise kristallisierten Proben wurden parallel untersucht. Aus den Ergebnissen sollten Modellvorstellungen zur Nahordnung der Gläser im Vergleich zur kristallinen Struktur entwickelt werden.

Es standen Röntgendiffraktometrie, Breitlinien-KMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und chemische Analyseverfahren zur Verfügung. Röntgenbeugungsuntersuchungen, angewandt auf die getemperten Proben, erbrachten erstens den Nachweis, daß die Substanzen zum Überwiegenden Teil kristallisiert waren. Zweitens konnten aus den Peaklagen durch Vergleich mit der ASTM-Kartei die wesentlichen Kristallisationsprodukte identifiziert werden. Für die KMR-Spektroskopie war günstig, daß mit den beiden Isotopen ^{19}P und ^{31}P zwei KMR-empfindliche Kerne mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 % zur Verfügung standen. Beide Kerne besitzen den Spin $I = \frac{1}{2}$, d.h. es treten keine Quadrupolwechselwirkungen auf. Die KMR-Absorptionslinien sind in Form und Lage Überwiegend durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und chemische Verschiebung bestimmt. Sie können mit Hilfe des 2. Moments M^2 der Linienformfunktion ausgewertet werden/3,4/.

$$M^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} G(H) \cdot (H - H_0)^2 dH = A_{II} \sum r_{II}^{-6} + B_{IS} \sum r_{IS}^{-6} + C_{II} H_0^2 \cdot f(\sigma_{jj}) \quad (1)$$

Dabei bedeutet $G(H)$ die Linienformfunktion, H_0 die Resonanzfeldstärke. Die Größen r_{II} und r_{IS} stehen für den Abstand zweier KMR-empfindlicher Kerne gleicher bzw. verschiedener Art. Die Symbole A_{II} , B_{IS} , C_{II} , $f(\sigma_{jj})$ sind kernabhängige Konstanten bzw. Funktionen, die z.B. in /4/ näher spezifiziert werden.

Aus (1) erkennt man, daß das 2. Moment in zwei Anteile, einen feldabhängigen und einen feldunabhängigen zerfällt. Der feldabhängige Anteil beschreibt über den in $f(\sigma_{jj})$ enthaltenen Abschirmtensor die chemische Anisotropie der Umgebung eines angeregten Kerns. Der feldunabhängige Anteil wird hauptsächlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen verursacht und ist wegen der r^{-6} -Abhängigkeit besonders nahstrukturempfindlich. Durch Absorptionsmessungen bei verschiedenen Feldstärken gelingt es, beide Anteile zu trennen (Abb. 1).

Mißt man bei sehr niedrigen Feldstärken, wird das durch Dipol-Dipol-Kopplung verursachte 2. Moment entsprechend dominieren. Die Ergebnisse der KMR-Messungen sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2:

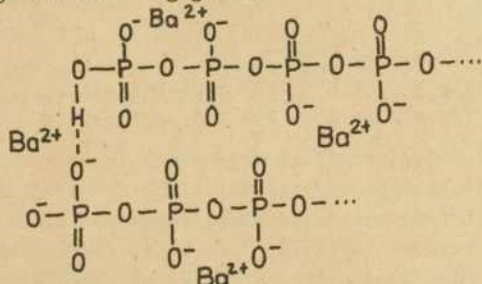
Proben-Nr.	Zustand	^{19}P -Resonanz $M^2(\text{G}^2)$	^{31}P -Resonanz $M^2(\text{G}^2)$
1	glasig	-	$0,68 \pm 0,15$ ^{x)}
1	krist.	-	$0,71 \pm 0,15$
2	glasig	$1,9 \pm 1,5$	$0,65 \pm 0,15$
2	krist.	$2,7 \pm 1,5$	$0,64 \pm 0,15$
3	glasig	$8,5 \pm 0,5$	$0,98 \pm 0,15$
3	krist.	$9,2 \pm 1,0$	$0,95 \pm 0,15$

Die mit ^{x)} gezeichneten Messungen erfolgten bei 11 MHz, alle anderen Messungen bei 10,5 MHz.

Als Hauptresultat der Experimente kann festgestellt werden, daß sich für ^{31}P -Resonanz die 2. Momente der glasigen Chargen von denen der kristallisierten nicht wesentlich unterscheiden. Bei ^{19}P -Resonanz sind die Unterschiede etwas größer, können aber wegen der Meßunsicherheit nicht als signifikant angesehen werden. Wegen der besonderen Abhängigkeit des 2. Moments von der Nahordnung des untersuchten Stoffes folgt daraus, daß sowohl das Glas, als auch das kristallisierte Material mit großer Wahrscheinlichkeit aus gleichen oder sehr ähnlichen Grundstruktureinheiten aufgebaut sein sollten. Bei den Glasproben 1 und 2 zeigten IR-Messungen, daß OH-Gruppen eingebaut sein müssen /2/. Mit Hilfe der Protonenresonanz konnte die Konzentration des Wasserstoffs bestimmt werden. Sie ergibt für Probe 1 ein Verhältnis Phosphoratome: Wasserstoffatome von ca. 9:1. Für Probe 2 beträgt das Verhältnis ca. 13:2 /8/.

Aus der alleinigen Kenntnis des 2. Moments als integraler Meßgröße einer KMR-Linie ist die genaue Struktur des untersuchten Stoffes nicht ableitbar. Vielmehr ist man gezwungen, sich Modellvorstellungen zu verschaffen und zu überprüfen, ob sie mit den KMR-Ergebnissen verträglich sind. Es wurden für die in Tab. 1 vorgestellten Glassysteme verschiedene Modelle aus den Struk-

turbausteinen der identifizierten kristallinen Verbindungen aufgestellt, wobei auch aus der Literatur /5, 6, 7/ bekannte Strukturvorschläge Beachtung fanden. Von diesen Modellen wurden die 2. Momente der KMR-Spektren für ^{19}F - und ^{31}P -Resonanz berechnet und mit den Meßergebnissen verglichen. Die Modelle, die die beste Übereinstimmung zwischen theoretischer Rechnung und Experiment lieferten, wurden dann als eine mögliche Beschreibungsvariante der entsprechenden Gläser ausgewählt. Ein Vorschlag für die Struktur des reinen $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ - Glases wird durch folgendes Schema gegeben:



Das Glasnetzwerk wird aus verketteten, eventuell zu Ringen geschlossenen PO_4 -Tetraedern gebildet, an denen OH-Gruppen angelagert sind. Barium ist in den Zwischenräumen verteilt. Eine theoretische Momentberechnung für Phosphorresonanz auf der Basis von kristallinen Bindungslängen für die nächste Nachbarschaft ergibt

$$M^2(^{31}\text{P}) = 0,75 \text{ G}^2,$$

was recht gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Geringe Zusätze von Fluoriden in der Synthesezusammensetzung (Probe 2) führen zum Aufspalten der Phosphatketten in kürzere Bestandteile, überwiegend in Diphosphate. Fluorophosphate konnten nicht nachgewiesen werden. Offenbar sind sie durch Verdampfungsvorgänge zerstört. Eingelagert sind Fluoridstrukturen mit wahrscheinlich BaF_2 -ähnlichen Baugruppen nach folgendem Schema:

des 2. Moments auf Werte im Bereich der gemessenen (Tab. 2) bedeuten. Die Auswertung des Phosphormoments ist an dieser Stelle wenig sinnvoll, da die interstrukturellen F-P-Wechselwirkungen mit der Umgebung die intrastrukturellen F-P-Wechselwirkungen der vermuteten Phosphatgruppen weit übersteigen.

Zusammenfassend ergibt sich das Bild, daß sich durch Kombination mehrerer Untersuchungsmethoden auch für relativ komplizierte mehrkomponentige Glassysteme Strukturaussagen treffen lassen. Den einzelnen Methoden - besonders dem Breitlinien-Kernresonanzverfahren - kommt dabei unter günstigen Einsatzbedingungen die Rolle eines Testexperiments zu, das entscheidet, ob ein vorgeschlagenes Strukturmodell mit den experimentellen Ergebnissen verträglich ist, oder ob es abgelehnt werden muß.

Literatur

- /1/ Ehrt, D.; Vogel, W.: Feingerätetechnik 31 (1982) 4, 147
- /2/ Krauß, M.: Diplomarbeit, Jena 1980
- /3/ Van Vleck, J.H.: Phys. Rev. 74 (1948), 1168
- /4/ Van der Hart, D.L.; Gutowsky, H.S.: J.Chem.Phys. 49 (1968), 261
- /5/ Wasylak, J.; Wasylak, E.; Czerwosz, E.: J.Non-Cryst.Sol. 38, 39 (1980), 111-116
- /6/ Chalilev, V.D.; Wasylak, J.; Melnikova, O.V.; Morosova, J.N.; Kolobkov, V.B.; Vachramejev, V.J.: Fiz. i chim. stekla 4 (1978), 42-46
- /7/ Videau, J.J.; Portier, J.; Pirion, B.: Rev. de Chim. Min. 16 (1979), 393
- /8/ Bärenwald, U.: Diplomarbeit, Halle 1982
- /9/ Ehrt, D.; Krauß, M.; Erdmann, Chr.; Vogel, W.: Z. Chem. 22 (1982), 8, 315
- /10/ Ehrt, D.; Atzrodt, R.; Vogel, W.: 2. Internat. Otto-Schott-Kolloqu. Jena 12.-16. Juli 1982
- /11/ Dubiel, M.; Bärenwald, U.; Ehrt, D.; Krauß, M.: 2. Internat. Otto-Schott-Kolloqu. Jena 12.-16. Juli 1982
- /12/ Domesle, R.; Hoppe, R.: Z. f. Krist. 153 (1980), 317

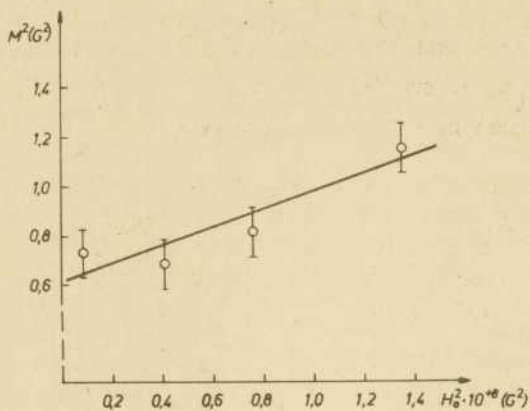


Abb. 1: Abhängigkeit des 2. Moments von der Feldstärke (^{31}P -Resonanz, 100 Mol% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Glas

UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTURRELAXATION UND ELEKTRISCHEN RELAXATION IM GLASBILDENDEN SYSTEM $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$

H.-J. SCHÜTT, A. MÜLLER, A. STEFAN, E. GERDES

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

Zur Charakterisierung des Glasübergangsbereiches ist es notwendig, die Eigenschaften der glasbildenden Stoffe sowohl im thermischen Gleichgewicht als auch ihre Zeitabhängigkeit, d.h. während der Strukturrelaxation zu untersuchen. Hier werden Ergebnisse von Untersuchungen der Frequenz-, Temperatur- und Heizratenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an Bleiboratgläsern (s.Tab. 1) vorgestellt. Über meßtechnische Details wurde in /1/ berichtet. In der ersten Meßserie wurde die frequenzabhängige Leitfähigkeit σ_0 von plättchenförmigen Proben mit Gleichspannungen bestimmt. Die Ergebnisse für die Kühl- und Heizraten $1,3$ und 8 K min^{-1} zeigen relativ geringe Strukturrelaxationseffekte. Die differenzierten Leitwertkurven aller 3 Zusammensetzungen und Heizraten weisen oberhalb des Glasübergangsbereiches nicht den erwarteten konstanten Wert, sondern einen wachsenden Anstieg bis zu einer 2. Stufe auf. Tab. 1 enthält die ermittelten Temperaturbereiche für den Glasübergangsbereich und den 2. Prozeß sowie die diesen Temperaturen entsprechenden Gleichgewichtviskositäten nach /2,3/. Der 2. Prozeß läuft danach bei Viskositäten von 10^{10} bis $10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ab. Vergleichbare Dilatationsuntersuchungen sind nur für $\eta \geq 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bekannt /3/. In einer 2. Meßserie wurden die Proben in einen isolierenden und geometrisch stabilisierenden Kieselglasring eingeschmolzen. Als Meßfrequenz wurden 10 Hz ausgewählt, um im oberen Temperaturbereich den Einfluß der Elektrodenpolarisation auszuschließen. Unter diesen Meßbedingungen konnte die Strukturierung der differenzierten Leitwertkurven der 1. Meßserie reproduziert werden. - An den Proben der 2. Meßserie wurde außerdem die Frequenzabhängigkeit des komplexen elektrischen Leitwertes unter isothermen Bedingungen nach Ablauf der Strukturrelaxation untersucht. Die daraus berechneten Kurven des elektrischen Moduls M^+ ermöglichen die Bestimmungen der mittleren elektrischen Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$, die zusammen mit der Leitfähigkeit σ_0 den Transport

der beweglichen Ladungsträger im relativ starren, sich umstrukturierenden Netzwerk charakterisiert. Für alle 3 Zusammensetzungen werden Leitungs- und Relaxationsvorgang vom 2. Prozeß der Umstrukturierung beeinflusst (s. a. Tab. 1 H_{∞}). In den entsprechenden Viskositätsverläufen $\lg \eta(1/T)$ /2/ lassen sich zwei lineare Abschnitte feststellen. Das alles sind Hinweise darauf, daß das Netzwerk nicht gleichförmig auseinanderbricht, sondern bestimmte molekulare Nahordnungseinheiten in einem engen Temperaturbereich umgebildet werden.

Die Bildung von kristallinen Phasen ist in den untersuchten Temperaturbereichen jedoch nicht beobachtet worden. Tröpfchenförmige Entmischungen sind für 0,2 PbO - 0,8 B₂O₃ von /4/ festgestellt worden. Die beobachteten Änderungen der Leitfähigkeit könnten aber nur infolge einer Durchdringungsstruktur entstehen. Bei NMR-Untersuchungen wurde die Konversion von BO₃- zu BO₄-Einheiten bei PbO-Binbau untersucht /5/ und geschlossen, daß die oberhalb 20 mol-% PbO beobachtete Abnahme der Konversionsrate eine Folge der Änderung der Rolle des PbO vom Netzwerkandler zum anteiligen Netzwerkbildner ist. Ab 50 mol-% tritt PbO dominierend als Netzwerkbildner auf. Außerdem nimmt nach Dichteuntersuchungen /6/ der Anteil der BO₄-Einheiten mit steigender Temperatur ab. Für Glas 1 und 2 wird daher angenommen, daß der Glasübergangsbereich durch die Konfigurationsänderungen der BO_n-Einheiten mitbestimmt wird. Der 2. Prozeß wird dann eine Folge von Konfigurationsänderungen der teilweise Netzwerkbildnerfunktion übernehmenden PbO-Komponente sein. Bei Glas 3 werden der Glasübergang und der 2. Prozeß durch Übergänge zwischen verschiedenen Modifikationen der netzwerkbildenden PbO_n-Einheiten bestimmt.

Tabelle 1: Temperatur- und Viskositätsbereiche sowie Aktivierungsenthalpie der elektrischen Leitfähigkeit für den Glasübergang (I) und den 2. Prozeß (II) der untersuchten Bleiboratgläser

Nr.	PbO Mol-%	Temperaturen /°C		lg (η /Pa · s)		H_{∞} /kJ·mol ⁻¹	
		I	II	I	II	I	II
1	20	400-455	455-510	13,5-10,2	10,2-7	220	330
2	27	430-475	475-515	13,5-10,0	10,0-7,5	215	270
3	62	310-340	340-370	13,0- 9,5	9,5-7	148	275

Literatur

- /1/ Schütt, H.J., Gerdes, E. -Exp. Techn. Phys. 29 (1981) N3, 273
- /2/ Nemilov, S.K. u.a. - Isv.AN, Neorg. Mat. 5 (1969) 1247
- /3/ Kljujev, V.P. u.a. - Pis. Chim. Stekla 6 (1980) N6, 674
- /4/ Zarzycki, J. u.a. - Phys. Chem. Glasses 8 (1967) 11
- /5/ Bray, P.J. u.a. - Phys. Chem. Glasses 6 (1965) 113
- /6/ Laird, J.A. u.a. - J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 410

THERMOOPTISCHE EIGENSCHAFTEN KRISTALLINER UND AMORPHER FESTKÖRPER

W. GÖTZ, D. STACHEL

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie

1. Einführung

Es ist bekannt, daß unterschiedliche Temperaturen mehr oder weniger starke Änderungen physikalischer Eigenschaften in fester, flüssiger oder gasförmiger Materie bedingen.

Besonders negativ wirkt sich das auf den Einsatz glasiger optischer Systeme aus, da durch Temperatureinwirkung hervorgerufene Brechzahländerungen zu Abbildungsunschärfen Anlaß geben. Der Einsatz optischer Spezialgläser z.B. für die Astrophysik oder im Weltraum verlangen deshalb nach Gläsern, die bezüglich ihres thermooptischen Verhaltens derartige Brechzahländerungen selbst korrigieren. Das müssen Gläser mit einer "Thermooptischen Konstante nahe Null" sein.

Im folgenden werden auf der Grundlage bekannter Gestzmäßigkeiten und Wirkprinzipien Untersuchungen an kristallinen und glasigen Festkörpern vorgenommen, um zu Aussagen über charakteristische Einflußgrößen auf das thermooptische Verhalten zu kommen.

2. Ergebnisse

Nach einer von Prod'homme gefundenen Beziehung ist die durch Temperatureinwirkung bedingte Gesamtwellenaberration in Gläsern

$$\Delta W_{\text{ges.}} = d \cdot G \cdot \Delta T + d \cdot S \cdot \Delta T$$

$$\text{wobei} \quad G = \alpha (n - 1) + \frac{dn}{dT}$$

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\phi - \beta)$$

G ... Thermooptische Konstante

S ... Spannungsoptische Konstante

- d ... Dicke der Glasprobe
 ϕ ... Polarisationskoeffizient
 α ... linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient ($\beta = 3\alpha$)
 ΔT ... Temperaturdifferenz
 $\frac{dn}{dT}$... Temperaturkoeffizient der Brechzahl

Dadurch wird deutlich, daß ϕ und β entscheidende Einflußgrößen sein müssen.

Zur Überprüfung dieser Aussagen werden, neben $\frac{dn}{dT}$ und G, die Ionenradien, Dietzel'schen Feldstärken, Gitterkonstanten mit den direkt gegenübergestellten Differenzen ($\phi - \beta$) und $(z/a^2 - r_K)$ an homologen Reihen kristalliner Halide in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1:

	r_K	r_A	a_0	α	$(z/a^2 - r_K)$	$(\phi - \beta)$	$\frac{dn}{dT}$	G
CaF_2	1,06	1,33	5,45	187	- 0,71	- 253	- 112	- 39
SrF_2	1,27	1,33	5,78	179	- 0,97	- 263	- 122	- 49
BaF_2	1,43	1,33	6,19	184	- 1,17	- 284	- 158	- 70
NaF	0,98	1,33	4,62	322	- 0,79	- 345	- 124	- 19
NaCl	0,98	1,81	5,63	396	- 0,85	- 525	- 348	- 130
KCl	1,33	1,81	6,28	371	- 1,23	- 648	- 354	- 180
KBr	1,33	1,96	6,58	387	- 1,24	- 585	- 403	- 184

Ionenradien und Gitterkonstanten in 10^{-8}cm

α , $\frac{dn}{dT}$ und G in 10^{-7}K^{-1}

Bei kristallinen Verbindungen werden im Fall großer Ionenradien die thermooptischen Eigenschaften verbessert. Analoge Berechnungen für die Glasbildneroxide im glasigen Zustand ergeben ähnliche Beziehungen. Auch hier bestehen zwischen fundamentalen Größen, wie Ionenradius und Feldstärke, mit den die thermooptischen Eigenschaften bestimmenden Größen, wie Temperaturkoeffizient der Brechzahl und $(\phi - \beta)$, direkte Zusammenhänge.

Tabelle 2:

	r_K	r_A	z/a^2	α	$(z/a^2 - r_K)$	$(\phi - \beta)$	$\frac{dn}{dT}$	G
P_2O_5	0,35	1,32	2,1	137	+ 1,75	-1589	-922	-854
B_2O_3	0,20	1,32	1,63	144	+ 1,43	- 647	-350	-283
SiO_2	0,39	1,32	1,57	5,5	+ 1,18	+ 172	+ 92	+189
GeO_2	0,44	1,32	1,29	71	+ 0,85	+ 255	+194	+237

Der Einfluß der Feldstärke der hochgeladenen "Ionen", d.h. die Sauerstoffpolarisierbarkeit im Netzwerk, hat hier den entscheidenden Stellenwert bei der Bewertung dieser Ergebnisse. Ersichtlich aus Tabelle 2 ist ebenfalls, daß sich der Grundglasbildner P_2O_5 besonders zur Synthese von Mehrkomponentengläsern mit günstigen thermooptischen Eigenschaften eignet.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden Erdalkalimetaphosphatgläser erschmolzen und ihr thermooptisches Verhalten untersucht.

Tabelle 3:

	r_K	r_A	z/a^2	α	$(z/a^2 - r_K)$	$(\phi - \beta)$	$\frac{dn}{dT}$	G
$Mg(PO_3)_2$	0,78	1,32	0,45	74	-0,33	+ 48	+ 29	+66,5
$Ca(PO_3)_2$	1,06	1,32	0,35	101	-0,71	- 37	- 25	+31
$Sr(PO_3)_2$	1,27	1,32	0,30	119	-0,97	- 86	- 59	+ 8
$Ba(PO_3)_2$	1,43	1,32	0,26	138	-1,17	-147	-106	-25

Während aus Tabelle 1 hervorgeht, daß α besonders durch den steigenden Radius des Anions größer wird, $(z/a^2 - r_K)$ und damit auch $(\phi - \beta)$, $\frac{dn}{dT}$ und G jedoch abnehmen, wird in Tabelle 3 der Einfluß der Netzwerkwandlerkationen besonders deutlich. Hier liefert das größte Kation (Ba: $r_K = 1,43 \cdot 10^{-8}$ cm) die günstigsten Voraussetzungen. Neben einem erheblichen Anstieg von " α " nimmt $(z/a^2 - r_K)$ deutlich ab und damit wiederum auch $(\phi - \beta)$, $\frac{dn}{dT}$ und G.

Unter Berücksichtigung der aus Tabelle 2 gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten der Netzwerkbildner bezüglich "G" wird sichtbar, daß es praktisch möglich ist, durch geeignete Kombination von Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern Gläser mit

den geforderten Eigenschaften zu erhalten.

Zur Zeit werden weitere Arbeiten mit dem Ziel durchgeführt, genauere Aussagen über strukturbedingte Einflußgrößen zu gewinnen.

317
318
319
320

TRENNUNG VON KOHÄRENTER UND INKOHÄRENTER RÖNTGENSTRAHLUNG MIT
HILFE EINES GROSSPLÄCHIGEN Si(Li)-HALBLEITERDETEKTORS BEI DER
RÖNTGENGROSSWINKELBEUGUNG AN GLÄSERN

H. STEIL, F. RIECHMANN, G. HERMS

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik

A. POHLERS, G. MUSIOL, P. JUGELT

Technische Universität Dresden, Sektion Physik

1. Einleitung

Bei amorphen Stoffen, die aus Elementen mit kleinen Ordnungszahlen bestehen, übertrifft die Comptonstreuintensität über weite Bereiche der

$$\text{Winkelvariablen } s = (4 \pi \cdot \sin \theta) / \lambda$$

die Intensität der kohärenten Streustrahlung. Nur diese enthält aber Informationen über die Struktur. Daher ist es unumgänglich, die gemessenen Streuintensitäten bei der Messung oder aber bei der Auswertung von der Comptonintensität zu befreien. Darauf wird im folgenden näher eingegangen.

Bezeichnet E_0 die Energie der kohärenten Strahlung, so läßt sich die Winkelvariable auch ausdrücken durch

$$s = \frac{10,14}{\text{keV nm}} \cdot E_0 \cdot \sin \theta \quad (1)$$

2. Bisherige Methoden

Die experimentellen Methoden der Comptonkorrektur nutzen den Umstand aus, daß mit steigendem Beugungswinkel die Energiedifferenz ΔE zwischen der Maximumenergie des Comptonpeaks und der Energie der kohärenten Streuung wächst:

$$\Delta E = \frac{E_0 \cdot \sin^2 \theta}{(\sin^2 \theta + \frac{255,5 \text{ keV}}{E_0})} \quad (2)$$

Wird nur ein begrenzter Energiebereich für die Registrierung des Meßergebnisses zugelassen, was beispielsweise durch einen

nachgeschalteten Kristallmonochromator oder die Fluoreszenzanregungsmethode nach Warren und Mavel /1/ erreicht werden kann, so ist für größere Werte von s eine zunehmende Abtrennung der inkohärenten Streuteile erreichbar. Eine Verfälschung der Streukurve durch Comptonstreuung höherenergetischer Primärstrahlungsanteile tritt nicht auf, da grundsätzlich mit K_{α} - oder K_{α_1} -monochromatisierter Strahlung gearbeitet werden muß.

Ein Nachteil dieser beschriebenen experimentellen Methoden ist, daß der Grad der Comptonabtrennung und seine Änderung in Abhängigkeit von s aus der gemessenen Streukurve nicht ohne weiteres ermittelt werden kann. Eine vielfach angewendete Methode ist deshalb die Comptonkorrektion mit Hilfe tabellierter Werte. In der letzten Zeit sind jedoch Zweifel an der Richtigkeit dieser Werte für größere s -Werte entstanden, die die Fragen nach einer geeigneten Meßmethode erneut entstehen lassen.

3. Die neue Methode

Eine vollständige experimentelle Eliminierung des Comptonanteils läßt sich erreichen, wenn mit Hilfe eines Halbleiterdetektors das gesamte Energie-Winkel-Strahlungsfeld gemessen wird (Bild 1 entnommen aus /2/). Die pro Winkelschritt gemessenen energiedispersiven Röntgenspektren werden rechnergestützt entfaltet, wodurch sich der gesuchte kohärente Anteil der Streustrahlung unmittelbar ergibt. Auf Grund der Vielzahl der anfallenden Meßdaten ist es dabei für Routineanalysen notwendig, dieses Verfahren weitgehend zu automatisieren und die Auswertung der Spektren durch einen mit dem Diffraktometermeßplatz on-line-gekoppelten Rechner durchführen zu lassen.

4. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau ist in Bild 2 dargestellt. Als Diffraktometer wurde ein Goniometer vom Typ HZG 4 verwendet. Die Versuche wurden mit Ag-Strahlung einer Röhre FAg 3-1 ($U_{R8} = 44$ kV, $I_{R8} = 25$ mA) durchgeführt. Die K_{α_1} -Monochromatisierung erfolgte mit Hilfe eines ebenen LiF (200)-Monochromators und der Horizontaldivergenzblende (3). Die Probe (4) wurde symmetrisch durch-

strahlt. Die Messung der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem Si(Li)-Halbleiterdetektor (Labormuster). Die effektive Detektorfläche betrug 80 mm^2 ($\varnothing 10 \text{ mm}$) und das Auflösungsvermögen für die MnK_{α} -Linie 270 eV . Die Nachweiselektronik bestand aus einem Hauptverstärker ORTEC 572 und einem Vielkanalanalysator NTA 1024. Die Messung erfolgte im Winkelbereich von 1° bis 70° mit einer Schrittweite $\Delta\theta$ von $0,25^{\circ}$. Die gemessenen Spektren wurden auf Untergrund, Absorption, Polarisation und beugendes Volumen korrigiert.

5. Auswertung und Ergebnisse

Bild 3 stellt das energiedispersive Röntgenstreuungsspektrum eines Natriumboratglases (4 Mol% Na_2O) für $\theta = 70^{\circ}$ dar. Der kohärente Streupeak wurde mit einer Gaußverteilung (gepunktete Linie) angeglichen. Für den Comptonstreupeak konnte bisher noch keine Approximationsfunktion gefunden werden, die einen befriedigenden Angleich erlaubt. Die Entfaltung der gemessenen Spektren erfolgte deshalb durch alleiniges Angleichen der Gaußverteilung an das gemessene Spektrum.

Als Kriterium für die Güte der Entfaltung gilt, daß die Intensität des Restspektrums unter dem Maximum des kohärenten Streupeaks nach Ausgleich der statistischen Schwankungen auf Null fällt. Für die Entfaltung von Spektren, die bei größeren Winkeln gemessen wurden, führt diese Methode prinzipiell zum Erfolg. Die Entfaltung wird jedoch für Winkel kritisch, für die der Energieabstand ΔE zwischen kohärentem und Comptonpeak kleiner oder gleich der gemittelten Halbwertsbreite

$$\overline{\text{HWB}} = \frac{1}{2} (\text{HWB}^{\text{INC}} + \text{HWB}^{\text{KOH}}) \quad (3)$$

beider Strahlenanteile ist.

Für den Grenzwinkel θ_g gilt:

$$\Delta E = \frac{N}{10} \cdot \overline{\text{HWB}}(E_0, \theta) \quad (4)$$

Der Bruch $N/10$ ist dabei eine positive Zahl kleiner 1, die durch das gewählte Entfaltungsverfahren bestimmt wird (Separationskriterium).

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (3) - (5) ist es möglich, den Grenzwinkel in Abhängigkeit von der Energieauflösung des Detektors und vom Separationskriterium zu berechnen (Bild 4). Die Halbwertsbreite der Comptonstrahlung setzt sich aus einem natürlichen und einem Detektoranteil zusammen. Für den natürlichen Anteil wurde auf halbempirischem Weg und durch Angleich an die experimentellen Werte für größere Streuwinkel gefunden:

$$\text{HWB}_{\text{nat}}^{\text{INC}} = 850 \text{ eV} \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta + 0,25} \quad (5)$$

Die Ergebnisse zeigen, daß für ein festes Separationskriterium eine Variation der Energieauflösung des Halbleiterdetektors zwischen 140 eV und 300 eV nur eine Änderung des Grenzwinkels von 3° - $4,5^\circ$ ergibt, d.h. der Einfluß des Detektorauflosungsvermögens auf den Grenzwinkel ist gering. Hingegen ist durch die Verbesserung des Entfaltungsverfahrens eine 3-fach größere Änderung des Grenzwinkels erreichbar. Die Auswahl einer geeigneten Approximationsfunktion für den Comptonpeak ist dabei von grundlegender Bedeutung.

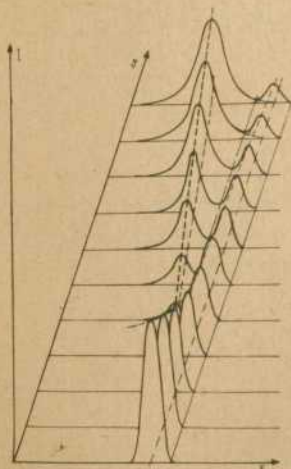


Bild 1 :
Energie-Winkel-Strahlungsfeld
für amorphe Stoffe bei Anregung
mit $K\alpha_1$ -Strahlung
(entnommen aus /2/)

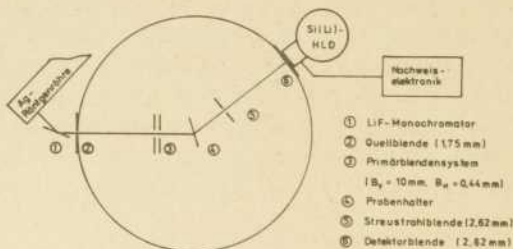


Bild 2 :
Versuchsaufbau

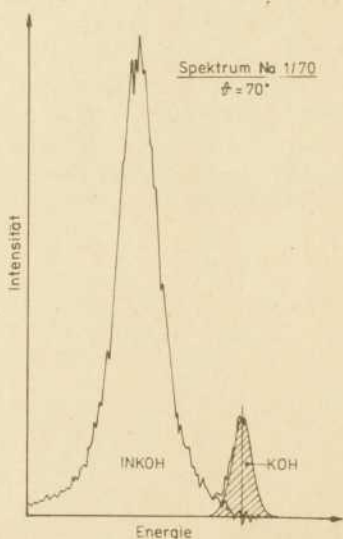


Bild 3 : Streuspektrum eines Boratglases mit 4 Mol% Na_2O für $\theta = 70^\circ$

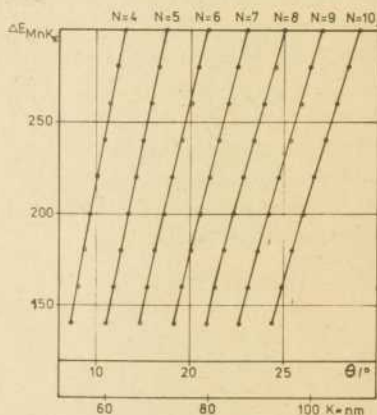


Bild 4 :
Abhängigkeit des Grenzwinkels von Energieauflösung und Separationskriterium

6. Literatur

- /1/ B.E. Warren u. G. Mavel, Rev. Sci. Instrum. 36 (1965) 196
/2/ G.R. Michell u. A.H. Windle, J. Appl. Cryst. 13 (1980).135

