

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, 03:31 Uhr.

Gerhard Herms

**Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen :
Materialien der X. Arbeitstagung vom 21. bis 24. April 1987 in Vietgest bei
Güstrow**

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1987

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870256603>

Druck Freier  Zugang  OCR-Volltext

ISSN 0138-3140

**Strukturuntersuchungen
an nichtkristallinen und
partiellkristallinen Stoffen**



**ROSTOCKER
PHYSIKALISCHE
MANUSKRIPTE**

Heft 11

Rostocker Physikalische Manuskripte

Heft 11

Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und
partiellkristallinen Stoffen

Materialien der X. Arbeitstagung
vom 21. bis 24. April 1987
in Vietgest bei Güstrow

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
1987

Herausgeber: Der Rektor der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Wissenschaftliche Leitung: Doz. Dr. sc. Gerhard Herms

Herstellung der Satzvorlage: Ulrike Marx
Hiltrud Bahlo

Redaktionsschluß: 10.07.1987

Zitat-Kurztitel: Rostock.Phys.Manusk. (1987)11

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Abt. Wissenschaftspublizistik

Vogelsang 13/14, Telefon 369 577

Rostock, DDR - 2500

Genehmigungs-Nr.: C 736/87

Druck: Ostsee-Druck Rostock, BT Ribnitz, II-15-14.0,30

01100

Inhalt

Seite

KÖSZEGI, László: Quasikristalle als Übergang zwischen amorphem und kristallinem Zustand (Historischer Überblick)	5
HERMANN, Helmut: Konzept zur Modellierung amorphem und teil- kristallinen Kohlenstoffs	16
GARKE, Bernd: Keimwachstum und Koaleszenz bei der Kondensation amorpher Selen-schichten	25
HILTUNEN, Erkki J.: Use of the Energy Dispersive X-Ray Diffraction Method to Study Noncrystalline Materials	27
MATTERN, Norbert: Strukturelle Variabilität in amorphen metallischen Legierungen	34
HOYER, Walter; NEUMANN, Hartmut; WOBST, Manfred: Zur Klassifizierung von Element- und Legierungs- schmelzen	42
Hinweis auf Veröffentlichung weiterer Tagungs- beiträge	46
CERVINKA, Ladislaus: Zum Problem der Ordnung mittlerer Reichweite in Gläsern	47
WALTER, Günter; STACHEL, Dörte; KRANOLD, Rainer; GÜTZ, Wolfgang: Untersuchungen von Phosphatgläsern mit Hilfe der RKWS	49
STACHEL, Dörte; BARZ, Andrea; ERDMANN, Katrin; GÜTZ, Wolfgang: Zur Struktur binärer Phosphatgläser	51
MATZ, Wolfgang; GOREMYCHKIN, Evgeni A.; STACHEL, Dörte: Strukturanalyse von Erdalkalimetaphosphat- gläsern mittels Neutronendiffraktion	57

GÖLLNITZ, Uwe; ZICKERT, Kurt; HERMS, Gerhard: Röntgenstrukturuntersuchungen an Phosphat- gläsern	66
HERMS, Gerhard; WEIGT, Norbert: Zur Struktur des Boratglases mit 33 Mol% Na ₂ O	68
HÜBERT, Thomas; BANACH, Ullrich; KIRSCH, Manfred; KLJUEV, Walentin Pawlowitsch: Einfluß von TiO ₂ auf Eigenschaften von Strontiumalumboratgläsern	72
GEIGER, Christa; SLJUGER, Aleksandr Leonidovič: Strukturelemente des SiO ₂	77
LUDWIG, Andreas; BERG, Gunnar: Ein Beitrag zum Mischoxideffekt nach Silber-Natrium- Ionenaustausch bei Alkalisilicatgläsern	79
HIMMEL, Bernhard; GERBER, Thomas; BÜRGER, Herbert: Strukturbildung von Organokieselgelen in Ab- hängigkeit von den chemischen Eigenschaften	86
NÜRENBERG, Holger; NEUMANN, Hans-Georg: Auswertung von Streukurven mit der Maximum-Entropie- Methode (MEM)	88
FABRY, Fritz; SCHNELL, Ulrich: Zur Auswertung der eindimensionalen Korrelations- funktion an teilkristallinen Polymeren	93

László Köszegi

Quasikristalle als Übergang zwischen amorphem und kristallinem Zustand (Historischer Überblick)

Einleitung

Im folgenden wird ein Überblick gegeben, wie sich die Forschung über Quasikristalle - die eine in der Kristallographie unübliche Symmetrie haben - ausgebreitet hat.

Die Veröffentlichung von D. SHECHTMAN, I. BLÉCH, D. GRATIAS und J.W. CAHN /1/ 1984 hat die Lawine in Bewegung gesetzt. Diese Veröffentlichung hat die fünfzählige Symmetrie von bestimmten, schnellabgekühlten Al-Legierungen beschrieben. Diese Eigenschaft wurde später auch bei anderen Legierungen gefunden, und die Materialien mit dieser ungewöhnlichen Symmetrie wurden später Quasikristalle genannt. Bis heute erschienen mehrere hundert Arbeiten über dieses Thema. Im März 1986 war die erste selbständige Konferenz /2/ über aperiodische Kristalle in Frankreich mit 51 Beiträgen, darunter auch Arbeiten von vielen Mathematikern, die sich schon früher mit dem Problem des Parkettierens beschäftigt hatten.

Strukturuntersuchungen

Es ist ein merkwürdiges Paradoxon, daß die Physiker, die z.B. die Existenz der Antimaterie aus Symmetrieargumenten prophezeien konnten, nichts über die ikosaedrischen Quasikristalle vorhergesagt haben. D.SHECHTMAN und seine Mitarbeiter hatten den Mut auszusagen, daß sie bei ihren elektronenmikroskopischen Untersuchungen einen ganz neuen Zustand gefunden haben. In Zusammenhang mit den Symmetrieeigenschaften des festen Zustandes war das Dogma so stark, daß die Zeitschrift J. Appl. Phys. das erste Manuskript zurückgewiesen hat. Auf diese Weise erschien die erste Veröffentlichung in der Zeitschrift Phys. Rev. Letters.

Abb. 1 zeigt das Elektronenbeugungsbild von SHECHTMAN und seinen Mitarbeitern. Die Symmetrie der Aufnahme gehört zu der $m35$ Grup-

pe, die mit der Translationssymmetrie inkonsistent ist.

Die Körner, die in der schnellabgekühlten Al_6T -Legierung dieses Elektronenbeugungsbild zeigten ($T=Cr, Mn, Fe$), waren ungefähr $2 \mu m$ groß. Sehr interessant ist die Aufnahme von R. F. FIELD und H. L. FRASER (Abb. 2), die Ende 1984 eine ähnliche Arbeit veröffentlichten /3/, die Erscheinung jedoch der Zwillingsbildung zuschrieben. An der Aufnahme ist auch eine makroskopische Ausscheidung zu sehen, die ebenfalls fünfzählige Symmetrie zeigt.

SHECHTMAN und seine Mitarbeiter, die in ihren Legierungen einen größeren Gehalt an Übergangsmetall hatten, haben festgestellt, daß die Korrelationslänge der Orientierungsordnung viel größer ist als die Korngröße. Sie fanden auch andere Argumente, die der Zwillingsbildung widersprechen. Das ist sehr wichtig, weil schon im Jahre 1968 bekannt war, daß man unter aufgedampften Goldteilchen $10 nm$ große Körner finden kann /4,5/, die auch fünfzählige Symmetrie zeigen, aber echte Zwillinge sind. Gerade im Jahre 1984 erschienen theoretische Arbeiten /6,7/, die abgeschätzt hatten, daß in dieser Größenordnung ($\approx 10 nm$) die Körner mit fünfzähliger Symmetrie stabiler sein können.

Die wichtigsten Argumente, die Zwillingsbildung ausschließen:

1. Die in Al_6T -Legierungen gefundenen Körner sind größer als die Zwillinge, die früher bekannt waren.
2. Alle Ausscheidungen zeigten die fünfzählige Symmetrie, nicht nur ein bestimmter Prozentsatz, wie man bei Zwillingsbildung erwarten müßte.
3. Die elektronenmikroskopischen Dunkelfeldaufnahmen zeigen keinen Hinweis auf die Existenz der Zwillingsbildung.
4. Das Röntgenbeugungsbild eines mehrfachen Zwillingskristalls entspricht einer Translationsgruppe, aber das Röntgenbeugungsbild der neuen Phase in der oben genannten Legierung paßt zu keinem Bravais-Gitter.

Da die Symmetrie ikosaedrisch war, war es naheliegend, Iko-saeder als Elementarzellen vorauszusetzen.

Seit den Arbeiten von F. C. FRANK und J. S. KASPER /8/ ist es schon bekannt, daß einige intermetallische Legierungen (z.B.

$Al_{12}W$, Nb-Ni-Al) zum Teil Iko-saeder enthalten, und auch das Ele-

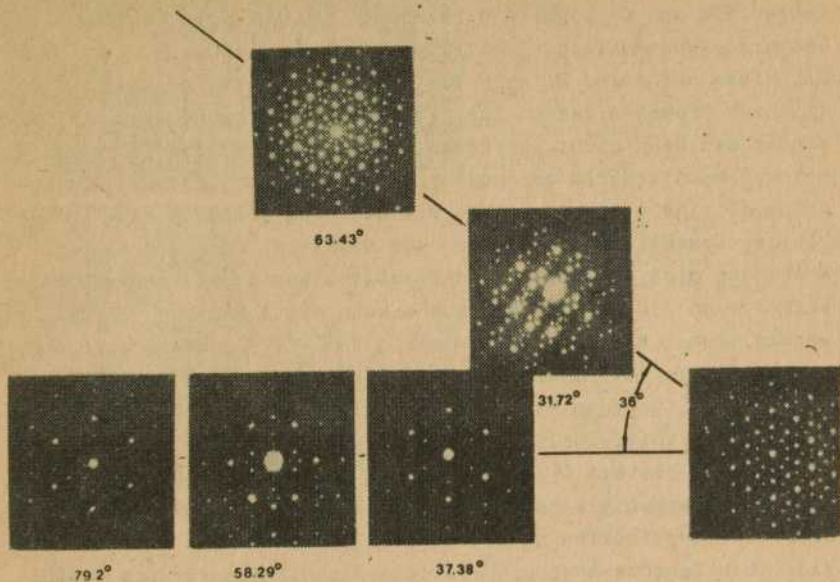


Abb. 1: Elektronenbeugungsbild einer $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ -Legierung (nach /17/)

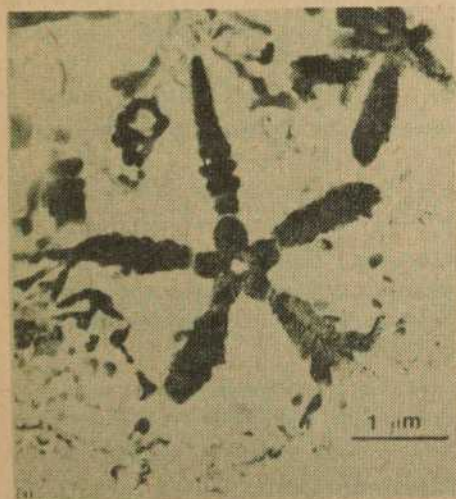


Abb. 2: TEM-Aufnahme einer Al-Mn-Ausscheidung, die ikosaedrische Symmetrie zeigt /3/

mentargitter des tetragonalen Bors enthält vier Ikosaeder. Im Jahre 1931 hat CARL HERMANN /9/ schon gezeigt, daß bestimmte Texturen ikosaedrische Punktsymmetrie haben können.

SHECHTMAN und seine Mitarbeiter haben noch daran gedacht, daß in ihren Proben wirklich Ikosaeder vorhanden sind, obgleich Ikosaeder den Raum nicht ausfüllen, das heißt, daß das Ikosaeder keine Elementarzelle der neuen Phase sein kann. Ferner gibt es keine einzige Elementarzelle, die den Raum ausfüllt und fünfzählige Symmetrie hat. Aber in der nicht-periodischen Penrose-Anordnung gibt es zwei Elementarzellen, womit das Problem gelöst werden kann /10,11,12/. Die Ebene kann mit 2 Rhomben bedeckt werden, wobei das eine spitzwinklig ($\alpha = 72^\circ$), das andere aber stumpfwinklig ($\alpha = 144^\circ$) ist. Die Seitenlängen der zwei Rhomben sind gleich. Dagegen kann der Raum mit 2 Rhomboedern ausgefüllt werden (ein spitzwinkliges mit $\alpha = \arctg 2 = 63,43^\circ$ und ein stumpfwinkliges mit $\alpha = 180^\circ - 63,43^\circ = 116,57^\circ$). Die beiden Rhomboeder haben gleiche Kantenlänge. Die zwei Rhomboeder werden Quasi-Elementarzellen genannt und sind schon längst beschrieben /13/. Die Penrose-Anordnung ist ein Algorithmus für die Ausfüllung des Raumes mit diesen beiden rhomboedrischen Quasi-Elementarzellen, und diese Anordnung, die der Translationssymmetrie widerspricht, entspricht einer ikosaedrischen Beugungssymmetrie. Diese Berechnung wurde von A. L. MACKAY im Jahre 1982 /14/ ausgeführt.

Abb. 3 zeigt eine Anordnung der kleinsten Anzahl dieser Quasi-Elementarzellen, die schon ikosaedrische Beugungssymmetrie hat und Triakontaeder genannt wird.

Ausführliche Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden bald ausgeführt und die Ergebnisse schon 1985 /15,16/ veröffentlicht.

Abb. 4 zeigt eine solche Aufnahme, wo auch die Indizierung der aperiodischen Kristallflächen gegeben ist. Die sechs Indizes gehören zu den sechs Basis-Vektoren, die sich nach den sechs Eckpunkten des Ikosaeders richten.

Es wurden auch schon Arbeiten mit Neutronenbeugungsaufnahmen /17,18 und Beiträge in Ref.2/ von Al_6Mn veröffentlicht. Unter den Veröffentlichungen gibt es auch Unterschiede, die mit den Unterschieden der Herstellung zusammenhängen. Abb. 5 /19/ illu-

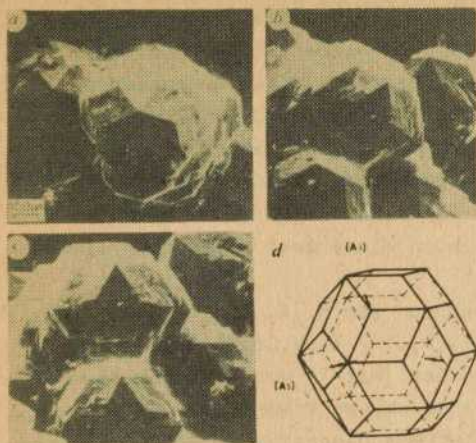


Abb. 3: Das Trikontaeder und die größten gefundenen Quasikristalle in einer Al_6CuLi_3 -Legierung /30/

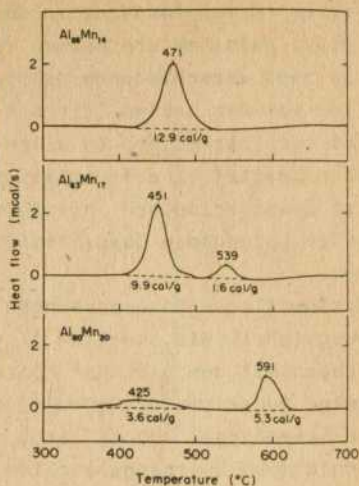


Abb. 5: DSC-Aufnahmen für Al-Mn-Legierungen /15/

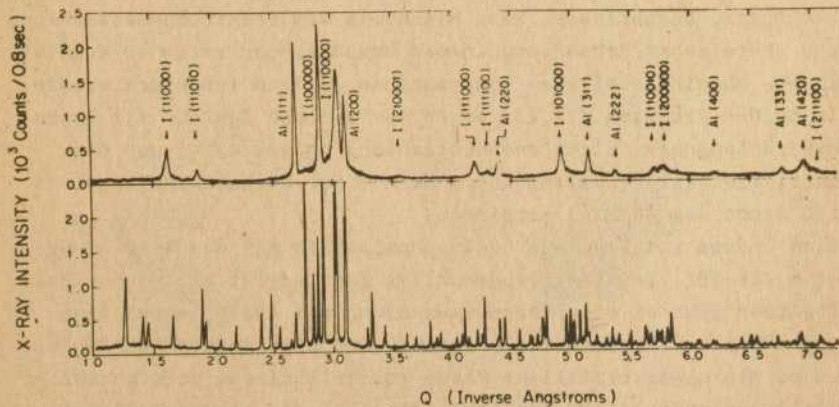


Abb. 4: Röntgenbeugungsbild einer quasikristallinen Al_6Mn -Legierung (oben) und einer kristallinen (unten) /15/

striert diese Aussage: an der DSC (Differential Scanning Calorimetry) Aufnahme erscheinen zwei verschiedene Phasenübergänge, die zwei verschiedenen quasiperiodischen Phasen entsprechen. Eine von den beiden (die mit dem niedrigeren Umwandlungspunkt) ist quasiperiodisch in allen Richtungen des Raumes, die andere aber besitzt eine Translationssymmetrie in einer Richtung, und ist quasiperiodisch in anderen Richtungen /20/. Man kann die bis jetzt gefundenen Quasikristalle in diese zwei Kategorien einordnen.

Systematische Untersuchungen wurden von R. A. DUNLOP und K. DINI ausgeführt. Sie stellten $Al_{86}T_{14}$ ($T = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) Proben mit dem gleichen Prozeß her. Mit Ti und Cu entstanden keine Quasikristalle, aber die Reihe von V zu Ni zeigt schöne Zusammenhänge. Abb. 6 zeigt die Umwandlungstemperaturen mit verschiedenen Übergangsmetallen. Es war schon seit langem bekannt, daß schnellabgekühlte Aluminiumlegierungen auch im amorphen Zustand vorliegen können. Die erste Beobachtung eines Überganges zwischen amorphen und quasikristallinen Phasen wurde im Oktober 1985 publiziert /22/. Ein ähnliches Phänomen wurde auch von den Mitarbeitern des MAX-PLANCK-Institutes für Metallforschung, Stuttgart, beschrieben /23/. Mit Hilfe von Elektronenbestrahlung und thermischer Behandlung können Umwandlungen zwischen kristallinem, quasikristallinem und amorphem Zustand induziert werden. In beiden Arbeiten /22,23/ wurde der amorphe Zustand mit Ionenbestrahlung bzw. Elektronenbestrahlung hergestellt, und der quasikristalline Zustand wurde nach einer Wärmebehandlung (cca $250^{\circ}C$ und cca 60 Min) erreicht.

Eine andere interessante Legierungsfamilie ist das Pd-U-Si-System /24-28/. In schnellabgekühltem Zustand ist es amorph. Beim Erwärmen gibt es eine Phasenumwandlung bei $480^{\circ}C$, wobei eine quasikristalline Struktur entsteht, und eine andere bei $540^{\circ}C$, wobei die quasikristalline Phase kristallisiert, wodurch der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Auch die atomaren Verteilungsfunktionen wurden für die amorphe und ikosaedrische Phase berechnet /27/, die sehr große Ähnlichkeiten zeigten.

Die Arbeit /29/ analysiert den Zusammenhang zwischen dem quasikristallinen Zustand und den FRANK-KASPER-Phasen. Es wurde fest-

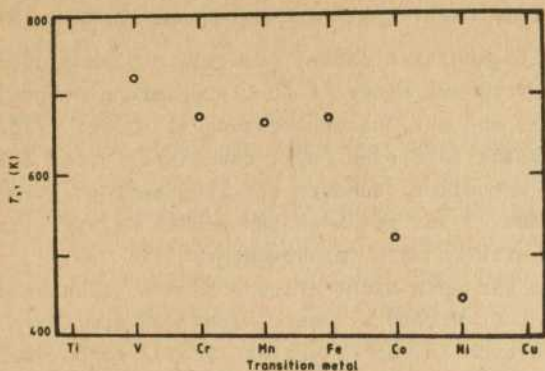


Abb. 6: Die Kristallisationstemperaturen für Al₈₆T₁₄-Legierungen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elementes

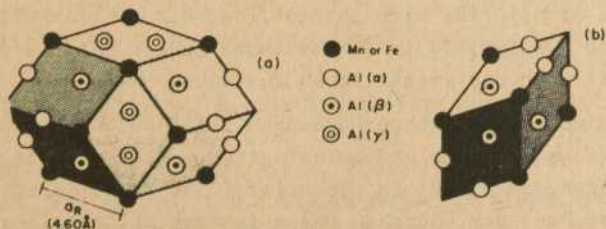


Abb. 7: Vorausgesetzte atomare Anordnung im System Al-Fe-Si bzw. Al-Mn-Si /31/

gestellt, daß die Zusammensetzungen, die im kristallinen Zustand einer bestimmten FRANK-KASPER-Phase entsprechen, nach schneller Abkühlung mit großer Wahrscheinlichkeit Quasikristalle sind.

Zu den neuesten Ergebnissen gehört, daß ein 0,5 mm großer quasikristalliner Dendrit aus einer Al-Cu-Li-Legierung hergestellt wurde, nicht weit von der Zusammensetzung $Al_6 Cu Li_3 /30/$. Es ist sehr interessant in diesem Fall, daß dieser große Quasikristall nicht mit schneller, sondern mit langsamer Abkühlung zustande kam. In Abb. 3 ist es neben dem großen Kristall zu sehen, daß der Dendrit wirklich ein Triakontaeder ist.

Natürlich wissen wir noch nicht alles über die Struktur des Quasikristalls. Z.B. wissen wir noch nicht, wo die Atome wirklich sitzen, obgleich in der Literatur /31-35/ schon viele verschiedene Vorstellungen beschrieben sind. Abb. 7 zeigt eine dieser Vorstellungen für ein Dreikomponentensystem Al-Mn-Si.

Physikalische Eigenschaften

In der Literatur findet man auch Arbeiten, die sich nicht nur mit der Struktur des Quasikristalls beschäftigen, sondern auch deren physikalische Eigenschaften untersuchen (obwohl bis jetzt die Strukturuntersuchungen überwiegen). Sehr interessant sind die Arbeiten, die die Eigenschaften des Quasikristalls mit den Eigenschaften des amorphen und kristallinen Zustands vergleichen /28,36/. In Arbeit /28/ wird gezeigt, daß die Ähnlichkeit des amorphen und quasikristallinen Zustandes größer ist als die des quasikristallinen und kristallinen Zustandes (Abb. 8, S. 15).

Aufgrund seiner magnetischen Messungen teilt R.C. O'HANDLEY /37/ die amorphen Materialien phänomenologisch auf. Die erste Gruppe geht beim Erwärmen direkt in die kristalline Phase über, und die lokale Nahordnung der amorphen Phase ist der kristallinen ähnlich. (Es ist interessant zu bemerken, daß in einigen früheren Arbeiten diese Struktur "Quasi-kristallin" genannt wurde /38/.) Die andere Gruppe geht beim Erwärmen zuerst in einen quasikristallinen Zustand über und kristallisiert nachher bei weiterem Erwärmen. Die lokale Nahordnung des amorphen Zustandes zeigt nichts Gemeinsames mit der kristallinen Phase. O'HANDLEY nennt die erste Gruppe "beinahe kristalline", die zweite "nicht-kri-

stalline" Amorphe.

Es ist interessant zu bemerken, daß seine Gruppe die erste quasikristalline Legierung Co_4Er , 39/ gefunden hat, die ferromagnetisch ist.

Schlußbemerkungen

In einer Zusammenfassung darf man aber nicht vergessen, daß diese Konzeption auch Opponenten hat, die trotz aller Gegenbeweise bei der Voraussetzung der Zwillingbildung bleiben. Der größte darunter ist der Nobelpreisträger LINUS PAULING /40/. Er ist der Meinung, daß der Quasikristall als Zwillingbildung des kubischen Kristalls entsteht, wo die Elementarzelle 820 Atome enthält. Prozentual ist die Zahl der Anhänger der Zwillingbildung sehr klein, etwa nur 1%.

Dieser Überblick ist natürlich nicht vollständig; es wurde aber versucht, die Entwicklung auf diesem neuen Gebiet so gut wie möglich mit Hilfe einer möglichst breiten Basis der Literatur zu verfolgen.

Literatur

1. Shechtman, D.; Blech, I.; Gratias, D.; Cahn, J.W.: Phys.Rev. Lett. 53 (1984) 1951
2. International Workshop on Aperiodic Crystals Les Houches (France) March 11-20, 1986
Journal de Physique, Colloque, supplement an no. 7. 47, C3, (Juillet 1986)
3. Field, R.D.; Fraser, H.L.: Mat.Sci.Engineering 68 (1984-85) L17
4. Komoda, T.: Jap.J.Appl.Phys. 7 (1968) 27
5. Fukano, Y.; Wayman, C.M.: J.Appl.Phys. 40 (1969) 1656
6. Marks, L.D.: Phil.Mag. A 49 (1984) 81
7. Howie, A.; Marks, L.D.: Phil.Mag. A 49 (1984) 95
8. Frank, F.C., Kasper, J.S.: Acta Crystallogr. 11 (1985) 184, 12 (1959) 483
9. Hermann, C.: Zeit.f.Krist. 79 (1931) 186
10. Penrose, R.: Bull.Inst.Math.and its Appl. 10 (1974) 266
11. Gardner, M.: Sci.Amer. 236 (1977) 110

12. Grunbaum, B.; Shepard, G.C.: "Tilings and Patterns", Freeman, San Francisco 1986
13. Kowaleski, G.: "Der Kleperische Körper und andere Bauspiele" (Köhlers Antiquarium, Leipzig 1938)
14. Mackay, A.L.: Physica 114A (1982) 609
15. Bancel, P.A.; Heiney, P.A.; Stephens, P.W.; Goldman, A.I.; Horn, P.M.: Phys.Rev.Lett. 54 (1985) 2422
16. Dunlap, R.A.; Dini, K.: Can.J.Phys. 63 (1985) 1267
17. Dubois, J.M.; Janot, Chr.; Pannetier, J.: Phys.Lett. A 115 (1986) 177
18. Jin, L.; Yan, D.; Tao, F.: Chinese Phys.Lett. 3 (1986) 269
19. Kimura, K.; Hashimoto, T.; Suzuki, K.; Nagayama, K.; Ino, H.; Takeuchi, S.: J.Phys.Soc.Japan. 55 (1986) 534
20. Bendersky, L.: Phys.Rev.Lett. 55 (1985) 1461
21. Dunlap, R.A.; Dini, K.: J.Phys.F: Met.Phys. 16 (1986) 11
22. Lilienfeld, D.A.; Nastasi, M.; Johnson, H.H.; Ast, D.G.; Mayer, J.W.: Phys.Rev.Lett. 55 (1985) 1585
23. Urban, K.; Moser, N.; Kronmüller, H.: Phys.stat.sol. (a) 91 (1985) 411
24. Poon, S.P.; Drehmann, A.J.; Lawless, K.R.: Phys.Rev.Lett. 55 (1985) 2324
25. Shen, Y.; Poon, S.J.; Shiflet, G.J.: Phys.Rev.B 34 (1986) 3516
26. Wong, K.M.; Poon, S.J.: Phys.Rev. 34 (1986) 7371
27. Kofalt, D.D.; Nanao, S.; Egami, T.; Wong, K.M.; Poon, S.J.: Phys.Rev.Lett. 57 (1986) 114
28. Tschumi, A.; Zingg, T.; Günterodt, H.J.: 6th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-6, Garmisch Partenkirchen 23-29 August 1986)
29. Kuo, K.H.; Zhou, D.S.; Li, D.X.; Phil.Mag.Letters 55 (1987) 33
30. Dubost, B.; Lang, J.M.; Tanako, M.; Sainford, P.; Audier, M.: Nature 324 (6. November 1986) 48
31. Elser, V.; Hanley, C.L.: Phys.Rev.Lett. 55 (1985) 2883
32. Li, F.H.; Liu, W.: Acta Cryst. B42 (1986) 336
33. Guyot, P.; Audier, M.: Phil.Mag. B 52 (1985) L15
34. Audier, M.; Guyot, P.: Phil.Mag. 53 (1986) L43

35. Yang, Q.B.; Kuo, K.H.: *Phil.Mag. B* 53 (1986) L115 .
36. Fukamichi, K.; Masumoto, T.; Oguchi, M.; Inoue, A.; Goto, T.; Sakakibara, T.; Todo, S.: *J.Phys.F: Met.Phys.* 16 (1986) 1059
37. Handley, R.C., in: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 58* (Eds: Giessen, B.C.; Polk, D.E.; Taub, A.I.) p. 141 (Symposium on Rapidly Solidified Alloys and Their Mechanical and Magnetic Properties 2-4 December 1985 Boston)
38. Gaskell, P.H.: *J.Phys.C.: Sol.St.Phys.* 12 (1979) 4337
39. O'Handley, R.C.; McHenry, M.E.; Lie, H.; Kofalt, D.; Egami, T.: *IEEE Trans.Magn.* MAG-22 (1986) 421
40. Pauling, L.: *Phys.Rev.Lett.* 58 (1987) 365

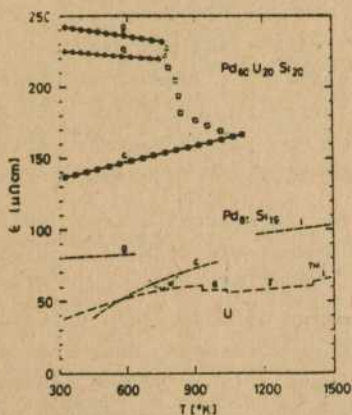


Abb. 8: Elektrischer Widerstand von $\text{Pd}_{60}\text{U}_{20}\text{Si}_{20}$ im amorphen, quasikristallinen und kristallinen Zustand /28/

Verfasser:

Dr. László Köszegi
 Zentralforschungsinstitut für Physik
 Pf. 49
 Budapest
 H - 1525

Helmut Hermann

Konzept zur Modellierung amorphen und teilkristallinen Kohlenstoffs

1. Einleitung

Ungeordneter Kohlenstoff bezeichnet eine breite Klasse von Materialien unterschiedlicher Strukturen und Eigenschaften. Auf dem Weg der Graphitherstellung entstehen durch Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Substanzen Kokse und ähnliche Zwischenprodukte. Durch Erhitzen verschiedener organischer Polymere wird glasartiger Kohlenstoff erzeugt. Bestrahlung von Graphit führt zu mikrokristallinem Kohlenstoff. Mittels Elektronenstrahlverdampfung, Sputter- und ähnlichen Techniken läßt sich amorpher Kohlenstoff (a-C) erzeugen, während Plasma- und Ionenstrahlabscheidung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu hydriertem a-C (a-C:H) führt. Eine ausführliche Übersicht des im vorliegenden Artikels im wesentlichen diskutierten a-C publizierte kürzlich ROBERTSON /1/.

Kohlenstoffatome sind in der Lage, drei unterschiedliche Bindungskonfigurationen anzunehmen. Die tetraedisch koordinierte sp^3 -Konfiguration bildet vier σ -Bindungen aus, die im kristallinen Fall die Diamantstruktur aufbauen. Ein sp^2 -Atom verfügt neben einer relativ schwachen π -Bindung über drei planar trigonal orientierte σ -Bindungen. Die sp^2 -Atome ordnen sich zu ebenen regelmäßigen, aus Sechseringen bestehenden Netzwerken, die bei ABAB-Packungsfolge den hexagonalen Graphit bilden. Für die Existenz der ebenfalls möglichen sp^1 -Konfiguration (zwei linear orientierte σ -Bindungen und zwei π -Bindungen) als $-C\equiv CH$ -Gruppe in a-C oder a-C:H gibt es Hinweise aus Infrarot-Absorptionsmessungen.

Die wichtigsten Grundgrößen der atomaren Nahordnung in a-C bzw. a-C:H sind offenbar die Anteile der Bindungstypen und der Wasserstoffgehalt des Systems. Bei geringem Wasserstoffgehalt (a-C) liegt der sp^3 -Anteil nach bisherigen Resultaten in der Größenordnung von 100%; mit technologisch regelbarer Erhöhung des

H-Anteils steigt er stark an.

Vermutlich reicht die Kenntnis der mittleren lokalen Struktur nicht aus, um die physikalischen Eigenschaften des a-C zu verstehen. Im Gegensatz zu ungeordneten sp^3 -Systemen wie a-Si und a-Ge wird die Elektronenstruktur des a-C nicht nur durch die Verbreiterung von Valenz- und Leitband der σ -Elektronen, die Lokalisierung der Elektronenzustände an den Bandausläufern und die Beibehaltung eines Pseudogaps zwischen den Bereichen ausgehnter Elektronenzustände bestimmt. Eine wesentliche Rolle spielen offenbar die Bänder der π -Elektronen, deren Zustandsdichte und Gap-Breite stark von den atomaren Korrelationen mittlerer Reichweite abhängen /2/. Außer den Anteilen der Bindungstypen und dem Wasserstoffgehalt muß also die über die unmittelbaren Nachbarschaftsverhältnisse hinausgehende Korrelation der sp^2 -Atome als wesentlicher Grundparameter der Struktur von a-C betrachtet werden. Im einfachsten Fall wird sich die Ordnung mittlerer Reichweite durch die Abmessung von Clustern von Atomen mit definierter Nahordnung und durch die Art der Kopplung dieser Cluster zu einem Gesamtsystem charakterisieren lassen.

Die wichtigsten direkt meßbaren Strukturgrößen sind Dichte, radiale Verteilungsfunktion (RDF) und, im Fall von Clusterbildung bzw. Mikrophasenseparation, die Ausdehnung von Bereichen gleichartiger Nahordnung. Die bisher verfügbaren Dichtewerte sind wenig zuverlässig; sie sind möglicherweise durch Mikroporosität verfälscht. Die RDF wurde für einige Proben mittels Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstreuung bestimmt /3,4,5;6 und 7/. Fluktuationen der Struktur im nm-Bereich sind im Prinzip durch Kleinwinkelstreuung nachweisbar. Bei der für a-C abgeschätzten Größenordnung von Clusterabmessungen (vgl. Literaturangaben in /1/) von ca. 5 bis 20 Å wird die durch Beugungsmessungen zugängliche RDF sowohl durch die unmittelbare Nahordnung als auch durch die Ordnung mittlerer Reichweite bestimmt. Strukturmodelle, die im wesentlichen anhand der RDF getestet werden, müssen folglich sowohl die atomare Nahordnung als auch die Korrelationen mittlerer Reichweite enthalten.

Bisher liegen im wesentlichen zwei Typen von Strukturmodellen vor: (1) Die Struktur der bekannten strukturellen Modifikationen

(Graphit, Diamant, ungeordnetes Netzwerk) wird verwendet. Für endliche Ausschnitte aus diesen Strukturen werden die Streuintensität oder die RDF berechnet. Die ursprünglich scharfen Maxima der kristallinen Strukturen werden durch zusätzlich eingeführte Verzerrungen (EGRUN /8/) bzw. Teilchengrößeneffekte und Berücksichtigung ungeordneter Komponenten (STENHOUSE und GROUT /9/) verbreitert. Das Modell von EGRUN wurde auf glasartigen Kohlenstoff angewendet und enthält nur sp^2 -Strukturen. STENHOUSE und GROUT betrachten a-C als System aus Graphit-Kristalliten, die durch ein sp^3 -Netzwerk separiert sind. Die Berechnung der RDF enthält jedoch nicht die für die geringen Abmessungen der Bereiche wesentlichen Korrelationen zwischen sp^2 - und sp^3 -Atomen und führte somit zu fehlerhaften Abschätzungen, wie in /10/ nachgewiesen wurde. (2) BEEMAN u.a. /11/ legten in einer atomistischen Studie, die einige hundert Atome berücksichtigte, den Anteil von sp^2 - und sp^3 -Atomen als (variable) Ausgangsgröße fest, konstruierten per Hand ein Netzwerk und relaxierten mittels Computer die Verzerrungsenergie des Systems nach STEINHARDT und Mitarb. /12/. Der Vergleich der Modell-RDF mit experimentellen Kurven /3,4/ führt zur Bekräftigung der mit spektroskopischen Methoden ebenfalls abgeschätzten sp^3 -Anteile in a-C von etwa 10%.

2. Modell

Im vorliegenden Modell werden sowohl atomare Nahordnung als auch Clusterstruktur berücksichtigt. Zunächst wird eine zweiphasige dreidimensionale stochastische geometrische Menge A (Komplement: A^c) erzeugt, welche die Clusterstruktur repräsentiert. Die Konstruktionsvorschrift ist so beschaffen (vgl. /13/, S. 77), daß eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Strukturen erzeugt werden kann und daß die experimentell bestimmbareren Größen entsprechenden Parameter analytisch berechnet werden können. Die beiden Gebiete A und A^c dieser stochastischen räumlichen Zerlegung können anschließend mit Atomen gefüllt werden, deren Nahordnung jeweils einer der vermuteten Strukturkomponenten entspricht. Für das angegebene System lassen sich Dichte, RDF, Clusterabmessungen, Größe der inneren Grenzfläche berechnen und mit experimen-

tellen Werten vergleichen. Da neben den atomaren Korrelationsfunktionen der unendlich ausgedehnten Komponenten, dem Volumenanteil und der Clusterform und -größe auch die Korrelationen der zu verschiedenen Clustern gehörenden Atome berücksichtigt werden /14/, sind die von SUMMERFIELD u.a. /10/ nachgewiesenen Unkorrektheiten des Domänenmodells von STENHOUSE und GROUT /9/ überwunden. Die mit der RDF verwandte reduzierte Paarverteilungsfunktion $G(r)$ läßt sich aus der in /15/ für binäre Systeme angegebene Form ableiten:

$$G(r) = 4 \pi \rho_0 [Q(r)/\rho_0^2 - 1] \quad (1)$$

$$Q(r) = c_A(r) \rho^{aa}(r) + (1 - 2c_A + c_A(r)) \rho^{bb}(r) + (c_A - c_A(r)) [\hat{\rho}^{aa}(r-s) + \hat{\rho}^{bb}(r-s) - (\rho^a - \rho^b)^2]$$

Die Funktion $c_A(r)$ beschreibt Größe und Korrelation der Cluster und kann durch eine in /16/ angegebene Formel realisiert werden, c_A ist der Volumenanteil der Menge (Strukturkomponente) A und ρ_0 bzw. ρ^a , ρ^b sind die mittlere Anzahl von Atomen pro Volumen in der gesamten Probe bzw. in den Komponenten a,b, die in die Gebiete A, A^c eingebaut sind. Die atomaren Korrelationsfunktionen $\rho^{aa}(r)$, $\rho^{bb}(r)$ beschreiben die unendlich ausgedehnten Strukturkomponenten; $\hat{\rho}^{aa}(r-s) + \hat{\rho}^{bb}(r-s)$ beschreibt die in /14/ entwickelte statistische Näherung für die Korrelation der zu verschiedenen Clustern gehörenden Atome. (Die genannte Näherung beruht auf der Extrapolation der Atomplätze über die Grenze eines Clusters hinaus und auf der Berechnung der Korrelation zwischen extrapolierten und realen Atompositionen unter Berücksichtigung der Besetzungswahrscheinlichkeiten und statistischen Unschärfe dieser Plätze sowie der durch den Einbau von freiem Volumen verursachten Verschiebung der Abstände.) Für die ρ^{cc} und $\hat{\rho}^{cc}$ (c=a,b) läßt sich der in /17/ angegebene analytische Ausdruck verwenden, in welchem Parameter wie Mittelwert und Varianz der inneren Spannungen sowie Größe der thermischen Schwingungen und auf lokale atomare Strukturdefekte zurückzuführende Einflüsse berücksichtigt sind.

Die Anwendung von (1) erfordert die Kenntnis der Strukturkompo-

nenten des mikroheterogenen Systems. Außer den kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs dürfte auch eine ungeordnete Variante eine Rolle spielen. Die Konstruktion der lokalen Struktur dieser ungeordneten Komponente muß auf dem für reine sp^3 -Systeme entwickelten POLK-Modell /18/ und den für sp^2 - sp^3 -Strukturen erweiterten Modellen von BEEMAN u.a. /11/ aufbauen. Diese Modelle haben prinzipielle Bedeutung. Sie müssen in folgende Richtungen erweitert werden: Von der Herstellung der atomaren Struktur per Hand muß zur Computersimulation übergegangen werden. Die Prozedur zur Minimierung der Wechselwirkungsenergie von STEINHARDT u.a. /12/ ist nur in der Nähe eines bereits vorgegebenen Gleichgewichtszustandes anwendbar. Eine vollständige Relaxation unter Benutzung des für die Modellierung metallischer Gläser sehr gut ausgebauten Algorithmus macht ein komplettes Wechselwirkungspotential erforderlich, das nicht nur in der Umgebung eines Minimums, sondern für alle Raumrichtungen und -abstände bekannt ist. Derartige Potentiale wurden für sp^2 - und sp^3 -Atome auf der Basis der Arbeit /19/ entwickelt. Sie haben folgende Form:

$$V_{ij}(\underline{r}) = f_{ij}(r) + c_i c_j ((R_2^0 + R_3^0)/r)^6 S(\underline{a}_i, \underline{a}_j, \underline{r}) \quad (2)$$

$$S(\underline{a}_i, \underline{a}_j, \underline{r}) = \sum_{l=1}^{n_i} (a_{i,l}^0)^3 - \sum_{l=1}^{n_j} (a_{j,l}^0)^3$$

$$f_{ij}(r) = e_i e_j (R^0/r)^6 ((R^0/r)^6 - 2)$$

$$- a e_p \exp(-(r - R_p)^2 / 2D_p^2)$$

$$R^0 = R_2^0 + R_2^0, \quad a = 1, \quad \text{für } i = j = sp^2$$

$$R^0 = R_2^0 + R_3^0, \quad a = 0, \quad \text{für } i, j = sp^2, sp^3$$

$$R^0 = 2R_3^0, \quad a = 0, \quad \text{für } i = j = sp^3.$$

Hierbei sind $e_{ij} = e_i e_j$ die Wechselwirkungsenergie des radialen Potentialanteils und e_p die Energie der π -Bindung; R_p ist der Gleichgewichtsabstand der π -Bindung, $2R_2^0$ und $2R_3^0$ sind die Abstände der sp^2 - bzw. sp^3 -Atome bei verschwindendem Nichtzentralanteil des Potentials, wobei der resultierende Atomabstand mit

zunehmender Stärke $c_i c_j$ des gerichteten Potentialanteils abnimmt. Die Vektoren $\underline{a}_{i,j}^1$, $l=1, n_i$, geben die Richtungen der σ -Bindungen des Atoms an ($n_i=3,4$ für sp^2, sp^3).

Im Rahmen der Relaxationsprozedur werden die Kräfte und Drehmomente auf die wechselwirkenden Atome in Abhängigkeit von Abstand und Orientierung klassisch berechnet und in Verschiebungen und Drehungen der Atome zur Minimierung der Energie umgesetzt. Nach Erreichen eines relativen Minimums der mittleren Wechselwirkungsenergie der Atome wird die Dichte des Gesamtsystems variiert, so daß nach Beendigung der Prozedur ein repräsentatives Minimum erreicht wird.

Mit $e_{ij} = 0,5$, $c_i = c_j = 0,3$, $2R_3^0 = 0,162\text{nm}$, $n_i = 4$ wird die Elementarzelle des Diamant stabilisiert. Die Energie einer σ -Bindung wird dabei zu gleichen Teilen von Radial- und Orientierungsanteil getragen. Die Graphitstruktur wird durch $n_i = 3$, $e_{ij} = 0,6$, $c_i = c_j = 0,25$, $2R_2^0 = 0,151$, $e_p = 0,06$, $R_p = 0,364\text{nm}$ reproduziert. Der Atomabstand der σ -Bindung beträgt dann $0,154\text{nm}$ für Diamant und $0,142\text{nm}$ für Graphit. Die Stärke der σ -Bindung des Graphit, der des Diamant und der π -Bindung des Graphit verhalten sich wie $1,2:1:0,06$ und entsprechen damit experimentellen Abschätzungen.

Rechnungen für größere Systeme mit einigen hundert Atomen sind in Vorbereitung.

Abschließend werden einige mit Formel (1) berechnete RDF diskutiert. Als Strukturkomponenten werden Graphit und Diamant verwendet. Die in (1) eingehenden Parameter wurden aus experimentellen Daten geschätzt. In Abb. 1 werden Modellkurven mit der durch Neutronenstreuung gewonnenen RDF für glasartigen Kohlenstoff verglichen. Sowohl die im Verhältnis von $10:90$ aus sp^3 - und sp^2 -clustern bestehende Modellstruktur als auch die vollständig aus sp^2 -Clustern konstruierte Variante hat eine der experimentellen Kurve ähnliche RDF. Abb. 2 zeigt experimentelle und theoretische Kurven für a-C. Die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie liegen in der gleichen Größenordnung wie die Differenzen zwischen den beiden experimentellen Kurven. Die visuelle Bewertung der Kurven ergibt, daß das in (1) zusammengefaßte Strukturmodell mit Graphit und Diamant als Strukturkom-

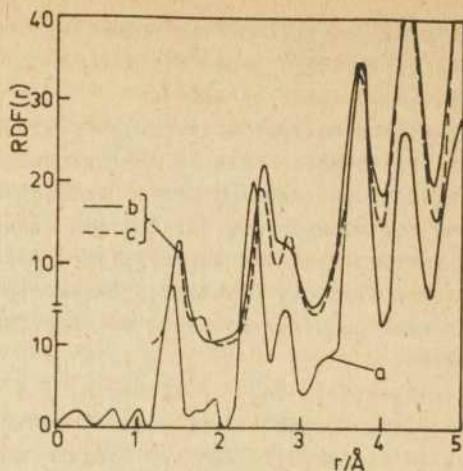


Abb. 1: RDF für glasartigen Kohlenstoff. Experimentell: (a) MILDNER und CARPENTER /7/. Modell: (b) 10% Diamant, 90% Graphit; Clusterabmessungen 0,2 nm für Diamant; 1,95 nm für Graphit; (c) 100% Graphit, Clusterabmessung 1,45 nm

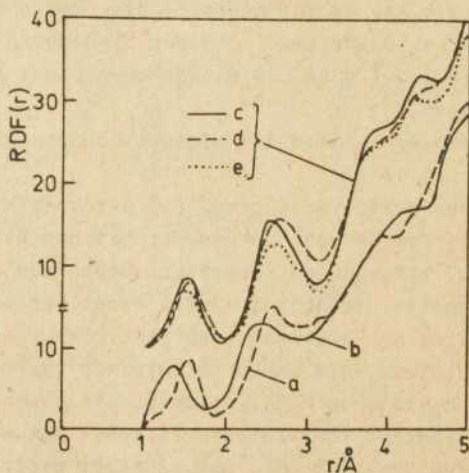


Abb.2: RDF für amorphen Kohlenstoff (a-C). Experimentell: (a) KAKINOKI u.a. /3/, (b) BOIKO u.a. /4/. Modell: (c) 10% Diamant, 90% Graphit, Clusterabmessungen 0,2 nm für Diamant; 1,95 nm für Graphit; (d) 20% Diamant, 80% Graphit, Clusterabmessungen 0,3nm für Diamant; 1,25 nm für Graphit; (e) 100% Graphit, Clusterabmessungen 1,45 nm.

ponenten variabel genug ist, um wichtige qualitative Ergebnisse der Streuexperimente zu reproduzieren. Für eine eingehende quantitative Diskussion, die ein sicheres Ausschließen unzutreffender Varianten ermöglichen muß, reichen die angegebenen Ergebnisse nicht aus. An die Experimente müssen folgende Forderungen gestellt werden: Verbesserung der Aussagefähigkeit der Dichtemessungen. Darstellung der atomaren Paarkorrelationen bis mindestens $r = 10 \text{ \AA}$ und Angabe der Koordinatenzahlen. Kleinwinkelstreuexperimente zur genaueren Bestimmung der Clusterdimensionen. Im Rahmen der Strukturmodellierung ist es erforderlich, neben den geordneten Komponenten Graphit und Diamant eine Strukturkomponente herzustellen, die auch lokal einen niedrigen Ordnungsgrad hat. Es ist zu ermitteln, für welche Belange die in (1) enthaltene statistische Behandlung der Grenzschichtstruktur ausreicht und für welche nicht. Mittels Vergleich aller verfügbaren Strukturinformationen mit den theoretischen Ergebnissen müssen innerhalb des vorgestellten sehr variablen Strukturmodells die Parameterwerte so eingeengt werden, daß positive Aussagen zu Struktur und Struktur-Eigenschafts-Relationen möglich werden.

Literatur

1. Robertson, J.: *Advances in Physics* 35 (1986) 317
2. O'Reilly, E.P.; Robertson, J.; Beeman, D.: *J.Non-Cryst.Solids* 77 (1985) 83
3. Kakinoki, J.; Katada, K., Hanawa, T.; Ino, T.: *Acta Cryst.* 13 (1960) 171
4. Boiko, B.T.; Palatnik, L.S.; Derevyanchenko, A.S.: *Dokl.Akad. Nauk SSSR* 179 (1968) 316
5. Neumann, H.-G.; Holztüter, G.: XIX. Jahrestagung der VFK "Struktur und Eigenschaften kristalliner, partiell kristalliner und nichtkristalliner Stoffe", Rostock 23.-26.4. 1985
6. Grigorjev, H.: *Arch.nauki material.* 7 (1986) 165
7. Mildner, D.F.R.; Carpenter, J.M.: *J.Non-Cryst.Solids* 47 (1982) 391
8. Egrun, S.: *Acta Cryst. A* 29 (1973) 605
9. Stenhouse, B.J.; Grout, P.J.: *J.Non-Cryst.Solids* 27 (1978) 247

10. Summerfield, G.C.; Mildner, D.R.F., Carpenter, J.M.:
J.Non-Cryst.Solids 57 (1983) 289
11. Beeman, D.; Silverman, J.; Lynds, R.; Anderson, M.R.:
Phys.Rev. B 30 (1984) 870
12. Steinhardt, P.; Alben, R.; Duffy, M.G.; Polk, D.E.: Phys.
Rev. B 8 (1973) 6021
13. Stoyan, D.; Kendall, W.S.; Mecke, J.: Stochastic Geometry
and Its Applications, Akademie-Verlag, Berlin 1987
14. Hermann, H.: Elektron-Informationsverarb.u.Kybernetik (EIK)
20 (1984) 300
15. Hermann, H.; Mattern, N.: J.Phys. F 16 (1986) 131
16. Sonntag, U.; Stoyan, D.; Hermann; H.: phys.stat.sol. (a)
68 (1981) 281
17. Hermann, H.; Mattern, N.; Kobe, S.: phys.stat.sol. (b) 99
(1980) 565
18. Polk, D.E.: J.Non-Cryst.Solids 5 (1971) 365
19. Hermann, H.: phys.stat.sol. (b) 104. K39 (1981); 117 (1983)
185

Verfasser:

Dr. Helmut Hermann
Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung
der AdW der DDR
Helmholtzstraße 20
Dresden
DDR - 8027

Bernd Garke

Keimwachstum und Koaleszenz bei der Kondensation amorpher
Selenschichten

Zur Keimbildung, zum Keimwachstum und zur Koaleszenz bei der Kondensation von Se-Dampf auf Glas- und Aluminiumsubstraten wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Motiviert wurden diese Arbeiten durch die These, daß die Anfangsstadien der Schichtkondensation die Eigenschaften elektrofotografischer Schichtsysteme wesentlich mitbestimmen. Ein Ausgangspunkt waren die Arbeiten von TÖPFER /1/, die im Zusammenwirken von Experiment und Simulationsrechnung für verschiedene Phasen der Schichtbildung praxisrelevanter AgBr-Schichten zu einem besseren Verständnis des Kondensationsprozesses und der Möglichkeiten einer gezielten Einwirkung auf einige Schichtparameter kam.

Von den zur Auswahl stehenden Keimbildungsmodellen scheinen die atomistischen Modelle für die Kondensationsbedingungen bei der Herstellung elektrofotografischer Schichten auf Se-Basis am geeignetsten zu sein. Einfache Modellvorstellungen zu Keimwachstum und Koaleszenz (z.B. TÖPFER /1/ und ABRAHAMS /2/) ermöglichen bei Kenntnis entsprechender experimentell zu bestimmender Daten erste Berechnungen zur zeitlichen Entwicklung von Inselgröße und Inselgröße. Von den experimentellen Verfahren waren besonders Untersuchungen von Lackabdrücken von Se-Schichten auf Glas und mit Se bedampfte Mowitalfilme im TEM erfolgreich. Auf den TEM-Aufnahmen sind wachsende Inseln ab einer Größe von einigen nm, die Koaleszenz von Inseln und der Prozeß der Ausbildung eines nahezu geschlossenen Filmes gut zu erkennen. Bild 1 zeigt diese im Schichtentstehungsprozeß zeitlich nacheinander liegenden Phasen bedingt durch eine Randabschattung lateral nacheinander angeordnet. In Übereinstimmung mit der Literatur /2/, /3/ bestätigen die experimentellen Untersuchungen die halbkugelförmige Form der Inseln vor dem Auftreten von Koaleszenz. Es wurden Inseln dichten von $0,2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ bis $4,5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und für isolierte

Inseln mittlere Inselgrößen zwischen 72 nm und 116 nm gemessen.
Für die Größenverteilung der Inseln konnte an einem ausgewählten
Beispiel eine Gaußverteilung bestätigt werden.

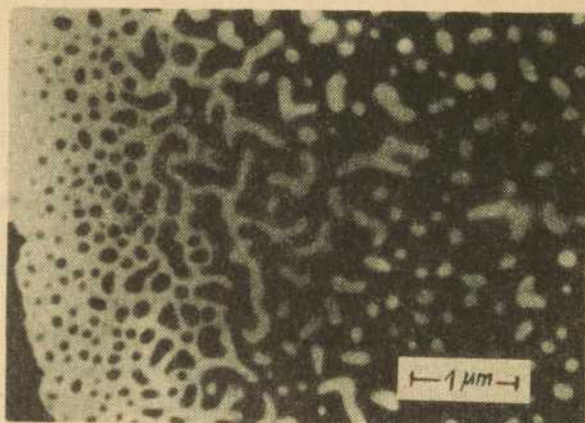


Bild 1: TEM-Aufnahme einer sich bildenden Se-Schicht mit seitlicher Abschattung (Schichtdicke 28,7 nm)

Literatur

1. Töpfer, K.: Dissertation A, TU Dresden 1985
2. Abrahams, M.S.: J.Appl.Phys. 47 (1976) 5139 und 5151
3. Petretis, B.; Rinkunas, R.: Thin Solid Films 128 (1985) 269

Verfasser:

Diplomphysiker Bernd Garke
Technische Universität "Otto von Guericke"
Sektion Physik
Boleslaw-Bierut-Platz 5
Magdeburg
DDR - 3040

Erkki J. Hiltunen

Use of the Energy Dispersive X-Ray Diffraction Method to Study Noncrystalline Materials

1. Introduction

Even nowadays the EDXD method is sometimes called a new X-ray diffraction method although it was nearly twenty years ago when the first studies of GIESSEN and GORDON /1/ and BURAS et al. /2/ were published. Since then the method has been developed and applied on many different topics. Studies of crystalline structure of preferred orientation etc. have been made. A review article of these studies up to 1978 has published by LAINE and LÄHTEENMÄKI /3/.

To study the noncrystalline materials the method has now been used about ten years /4,5/ and the topics have been the structure, structural changes during relaxation and crystallization. Here mainly the studies concerning metallic glasses are discussed /6,7,8/.

2. The EDXD Method and the Basic Equipments

The basis of also this X-ray diffraction method is the Bragg's law

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

$$q = 4\pi(\sin \theta) / \lambda$$

where d is the interplanar distance

θ is the diffraction angle

λ is the wavelength of the used radiation

\vec{q} is the diffraction vector.

On the other hand the energy in (keV) is

$$E = h\nu = hc/\lambda = 123.98/\lambda, \quad (2)$$

where λ is in (nm) and hence Eq. 1 can we written in a form

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = 123.98/E$$

(3)

$$q = (4\pi/hc) \cdot E \cdot \sin \theta = 1.014 \cdot (\sin \theta) \cdot E.$$

In the EDXD method a fixed glancing angle θ and a continuous, white spectrum of X-ray energies are used. The diffraction condition is fulfilled between the d -values and the suitable E -values.

In Fig. 1 there is a schematic drawing of the energy dispersive diffractometer system. For this method the critical components are the solid state detector and the multichannel analyser. A good energy resolution of the solid state detectors enabled the use of the EDXD method.

During the last twenty years detectors and the used electronics have developed but the basic materials used in detectors (Si and Ge) are still mostly the same. A trend in developing the detectors seems to be to produce a solid state detector which is operating at room temperature. Such detectors made of silicon or mercuric iodide are already available but the resolution is poorer than let's say cooled Si(Li) detectors.

Development in electronics and especially development of computers can be seen in multichannel analysers. At the beginning they got a small memory just to store the data and to print it

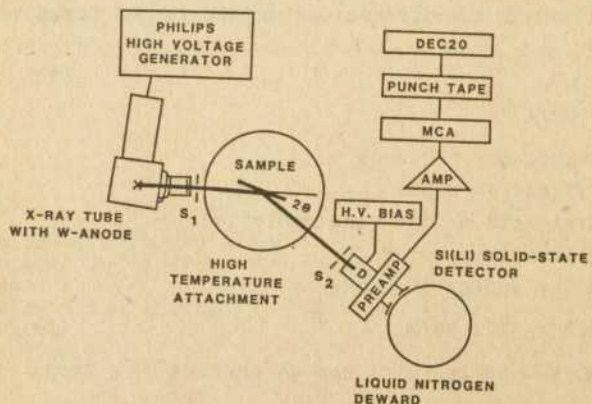


Fig. 1: EDXD equipment

out. The next step was a compact "multichannel analyser" where also a simple arithmetic unit was included. During last years three types of multichannel analysers have been put on the market:

- a compact MCA which is connected to a (PC) computer
- an analyser which is divided into two parts: a module in a NIM track and a (PC) computer and
- an analyser card which can be put inside the computer.

3. Structure Determination of Amorphous Metallic Glasses

The EDXD method is an alternative method to that of the conventional ADXD method. They both produce an interference function (a structure function) which can be used to calculate the pair correlation function or the radial distribution function. The use of the EDXD method to study noncrystalline materials started by PROBER and SCHULTS 1975 studying liquid Hg /4/, MALURENT and DIXIMIER 1976 studying vapour deposited Te /5/ and EGAMI 1978 studying metallic glasses /6/. The necessary corrections have described for example EGAMI /6/ and WAGNER /7/.

A comparison between variable 2θ (ADXD) and variable Q (EDXD) methods has reported by WAGNER /7/. The interference function for amorphous $Fe_{80}P_{13}C_7$ metallic glass was calculated by using both methods. The agreement between the experiments was found excellent which can be regarded as proof of suitability of EDXD method to study amorphous solids. Although the relatively poor resolution was found to be a problem in accurate lattice constant measurements, it was stated by EGAMI /9/ to be sufficient for structural studies of amorphous solids and liquids.

To try to develop a new method it is, of course, not enough if only the same results as using some traditional method, are achieved. In this case at least the following advantages can be found:

- a shorter time to measure a spectrum: a high rate of data collection
- simultaneous measurement of the whole spectrum and
- determination of the structure factor in a wider wave vector space.

4. Relaxation Studies of Metallic Glasses

A direct indication and reliable interpretation of structural changes caused by relaxation of the excess free volume or the stress relief, is difficult because of the smallness of the changes. The use of EDXD method to study these changes is based on the facts that the sample can be annealed in the diffractometer and that the whole measuring system can be kept constant without any moving parts in it.

For relaxation studies the EDXD method was first used by EGAMI /6/ to study the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass. It was found out that in the interference function $i(q)$:

- the position of the nearest neighbour peak and its integrated intensity did not basically change
- in general the peaks became higher and the valleys deeper; particularly the split in the second peak was enhanced
- changes in the first and the second peaks were 2-3% but in the subpeak of the second peak and in the third, fourth and the fifth peaks from 5 to 10%.

An important conclusion was that the structural relaxation involves rather extensive changes in the atomic short-range order. It involves a motion of a number of atoms.

Therefore as a parameter $R(T_a, t_a)$ to describe the structural relaxation, was singled out the changes of the second peak and of the valley between the second peak and its shoulder in $qi(q)$ (Fig. 2).

$$R(T_a, t_a) = (1/(q_2 - q_1)) \int_{q_1}^{q_2} |\Delta i(q)| q \cdot dq, \quad (4)$$

where T_a is referring to the annealing temperature, t_a to the annealing time and the integral is describing the changes during annealing.

This area was chosen because here the changes caused by the relaxation and the crystallization was easy to separate.

Without going into the details here, the following conclusions which were made, are expressed:

- during the relaxation some redistribution or transformation of structural defects takes place and
- the used EDXD method and the defined parameter was found to

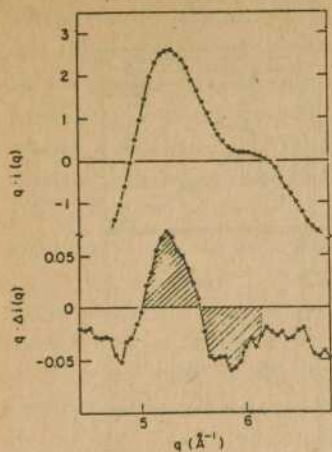


Fig. 2: Second peak in $q \cdot i(q)$ (above) and the change $q \cdot \Delta i(q)$ due to annealing at 350°C for 30 min (below). The shaded area defines the relaxation parameter /6/

offer high relative accuracy to study this kind of structural changes in amorphous materials.

5. Crystallization of Amorphous Materials

In the metallic glasses the next structural change, if the temperature is raised, is crystallization. Very informative way to describe the stability and the onset of the crystallization, is a TTT-diagram (Fig. 3) /10/. It describes the time and the temperature dependence of transformations.

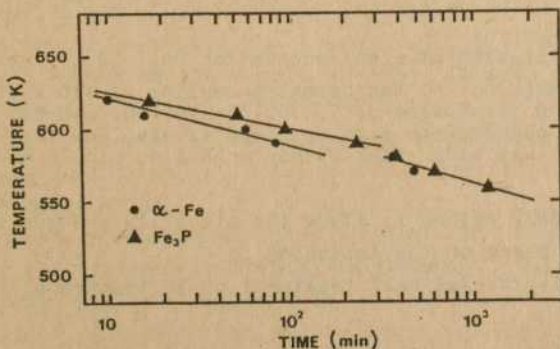


Fig. 3: The TTT-diagram of the electrodeposited $\text{Fe}_{81.8}\text{P}_{18.8}$ metallic glass /10/

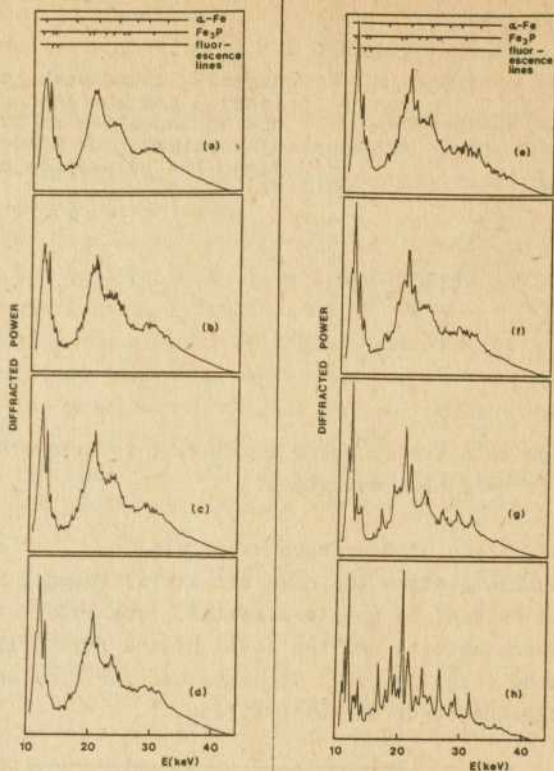


Fig. 4: Crystallization of electrodeposited $\text{Fe}_{81.2}\text{P}_{18.2}$ metallic glass sample during isothermal annealing at 610 K. The annealing times were 0, 5, 35, 55, 75, 100 and 240 minutes for curves from a to g, respectively. The last measurement was made after 15 min annealing at 870 K [8].

The use of the EDXD method to study the stability and the crystallization is based on the following

- a continuous isothermal heat treatment or an isochronal heat treatment
- stable geometry
- simultaneous measurement of the whole spectrum

- use of short measuring times during rapid structural changes and measurements of a couple of hours when better statistics is necessary and the structural changes are slower
- possibility to notice the onset of the crystallization using nearly continuous measurement
- identification of the crystallizing phases during the measurement (Fig. 4)
- estimation of the crystallized fraction /11/.

6. Conclusions

Although there still exist many methodological problems which are not very much handled here, studies of the structure and the structural changes of amorphous materials or metallic glasses done by now, have showed that the EDXD method succesfully can be used to study these materials.

7. References

1. Giessen, B.D.; Gordon, G.E.: Science 159 (1986) 973
2. Buras, B.; Chwaszezewska, J.; Szarras, S.; Sznid, Z.: Report 894-11-PS, Inst.Nucl.Res., Warsaw (1968)
3. Laine, E., Lähteenmäki, I.: J.Mater.Sci. 15 (1980) 269
4. Prober, J.M.; Schultz, J.M.: J.Appl.Crystalogr. 8 (1975) 405
5. Malaurent, J.C.; Dixmier, J.: Thin Solid Films 32 (1976) 370
6. Egami, T.: J.Mater.Sci. 13 (1978) 2587
7. Wagner, C.N.J.: J.Non-Crystalline Solids 31 (1978) 1
8. Hiltunen, E.; Takács, L.: J.Mater.Sci. 18 (1983) 1515, Reprint: Hungarian Academy of Sciences, Central Research Institute for Physics, KFKI-1982-73
9. Egami, T.: Topics in Applied Physics, 46, Glassy Metals I, ed. by Guntherodt, H.-J.; Beck, H., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1981
10. Hiltunen, E.J.; Lehto, J.A.; Tamminen, M.: Proc.of the 1st Nordic Conference on Physics in Industry, 15-16 May 1984, Tampere, Finland, Report 2-84
11. Hiltunen, E.; Tamminen, M.: Acta Cryst., vol 40 supplement (1984), C-197

Verfasser:

Dr. Erkki J. Hiltunen
Department of Physical Sciences
University of Turku

Turku
SF - 20500
Finland

Norbert Mattern

Strukturelle Variabilität in amorphen metallischen Legierungen

Einführung

Metallische Legierungen zeigen im Gleichgewichtszustand eine breite Variabilität des atomaren Aufbaus in Abhängigkeit von den Legierungskomponenten, der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur /1/ und damit für die spezielle Legierung ein charakteristisches Beugungsdiagramm. Mittels Verfahren der Schnell-erstarung (Abkühlraten $\geq 10^6 \text{ Ks}^{-1}$) sind in den letzten 15 Jahren eine Vielzahl von metallischen Legierungen im amorphen Zustand (auch metallische Gläser genannt) hergestellt worden. Die aus Beugungsmessungen bestimmten Interferenzfunktionen $I(s)$ und radialen Atomdichteverteilungsfunktionen vieler amorpher metallischer Legierungen sind einander ähnlich. Abb. 1-4 z.B. zeigen den für die Materialklasse typischen Verlauf der Paarkorrelationsfunktion (PCF) $g(r)$. Die Ähnlichkeit der PCF's der amorphen metallischen Legierungen führte zu der Vorstellung des Modells dichter Zufallspackung harter Kugeln (DRPHS-Modell) als allgemein gültiges einheitliches Strukturmodell /2/. Strukturelle Unterschiede zwischen verschiedenen amorphen metallischen Legierungen sind im Rahmen dieses Modells auf unterschiedliche Atomradien der Elemente und auf die Anzahl von Atomen entsprechend der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen.

Anhand von systematischen Variationen von Parametern können deren Einfluß auf strukturelle Größen untersucht und damit weitere Informationen über die Struktur erhalten werden. Strukturelle Änderungen sind im Rahmen der Strukturmodelle zu interpretieren. Mit dieser Zielstellung wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen an amorphen metallischen Legierungen durchgeführt, die sich hinsichtlich der Art der Legierungskomponenten, der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung unterscheiden. Als strukturelle Größe wurden die PCF's aus Röntgenbeugungsmessungen bestimmt und mit Modellrechnungen verglichen.

Strukturmodelle

Gegenwärtig werden drei Typen von Strukturmodellen bei den amorphen metallischen Legierungen diskutiert, die auch z.T. bei anderen Systemen wie z.B. Flüssigkeitsstrukturen, amorphe Halbleiter zur Interpretation der atomaren Struktur verwendet werden. Diese Modelle sind:

- D R P H S - Modell /3/
- Stereologisches Modell /4/
- Mikrokristallines Modell /5/.

Im DRPHS-Modell wird die amorphe Struktur durch zufälliges dichtes Packen von Kugeln erzeugt, wozu verschiedene Algorithmen entwickelt wurden /6/. Anhand der PCF kann gezeigt werden, daß für "reine" amorphe Metalle (z.B. Co, Fe, Ni) Mikrokristallitmodelle auszuschließen sind, dagegen das DRPHS-Modell die experimentellen Werte reproduziert /7/. Das Versagen des Mikrokristallitmodelles für Einkomponentensysteme wurde unzulässig auf die amorphen metallischen Legierungen verallgemeinert und wegen der Ähnlichkeit der PCF's das DRPHS-Modell auf Mehrkomponentensysteme übertragen /8/. Detaillierte Untersuchungen der Nahordnungsstruktur in binären Metall-Metalloid-Legierungen zeigen, daß das DRPHS-Modell nicht die in amorphen Metall-Metalloid-Legierungen vorhandene spezifische Nahordnung beinhaltet /9/.

Das stereologische Strukturmodell geht davon aus, daß für eine Substanzklasse eine bevorzugte lokale Konfiguration im amorphen und kristallinen Zustand existiert. Auf der Basis von trigonalen Prismen wurde in /4/ durch sequentielles Verknüpfen der Polyeder über mittels Zufallsgenerator ausgewählter Kanten eine vom kristallinen Zustand abweichende Struktur erzeugt, die die experimentellen PCF's reproduziert.

Beim Mikrokristallitmodell wird davon ausgegangen, daß die Struktur der entsprechenden kristallinen Phase erhalten bleibt, jedoch durch die Kleinheit der Kristallite und die Regellosigkeit der Kristallorientierungen die Fernordnung zerstört wird. Es gibt eine Reihe von experimentellen und theoretischen Argumenten, die die Existenz einer kristallinen Nahordnung in amorphen metallischen Legierungen pausibel erscheinen lassen:

- Totale und partielle PCF's von Strukturmodellen mit kristalliner Nahordnung reproduzieren die experimentell erhaltenen Verläufe (Abb. 1 zeigt die PCF' für ein statistisches Strukturmodell für amorphes Fe-B auf der Basis der im kristallinen Zustand existierenden Phasen $\text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$, das gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt).
- Spektroskopische Untersuchungen zeigen eine hohe Ähnlichkeit der lokalen Atomstruktur im amorphen und kristallinen Zustand.
- Die Herstellbarkeit amorpher metallischer Legierungen ist für Zusammensetzungen in der Nähe eines eutektischen Punktes und für kompliziert aufgebaute kristalline Strukturen bevorzugt.
- Die Dichte des amorphen unterscheidet sich nur wenig von der des kristallinen Zustandes.

Legierungskomponenten und Nahordnungsstruktur

Der Einfluß der Metallatome auf die Struktur von amorphen Metall-Metall-Legierungen wird durch den Vergleich der Interferenzfunktionen und PCF's von $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ und $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{20}$ in Abb. 2 sichtbar. Bei ähnlichem Verlauf treten deutliche Unterschiede in $I(s)$ und $g(r)$ auf, die verdeutlichen, daß Änderungen in der Struktur des amorphen Fe-B bei Ersetzung von Fe- durch Co-Atome auftreten. Die PDF der Co-reichen Legierung ist durch einen geringeren Abstand nächster Nachbarn ($r_1 = 0.252 \text{ nm}$) und eine schmalere Verteilung der ersten Nachbarschaftssphäre im Vergleich zu $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ($r_1 = 0.256 \text{ nm}$) charakterisiert. Dieser Unterschied kann im Rahmen des DRPHS-Modells nicht verstanden werden, da die Atomdurchmesser sich nur geringfügig und entgegengesetzt in den r_1 -Werten (Co: 0.250 nm , Fe: 0.248 nm) unterscheiden. Dagegen ergibt der Vergleich Atomverteilung der ersten Nachbarschaftssphäre in den entsprechenden kristallinen Phasen Fe_3B und Co_3B ($N(r)$ in Abb. 2) Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

Die Unterschiede in den PCF's von amorphen Co-B- und Fe-B-Legierungen sind auf unterschiedliche Nahordnungen zurückzuführen.

Amorphe Metall-Metall-Legierungen kristallisieren in kompliziert aufgebauten, dicht gepackten Strukturen. Von SVAB u.a. /10/ wurden Neutronenbeugungsexperimente mittels Flugzeittechnik an

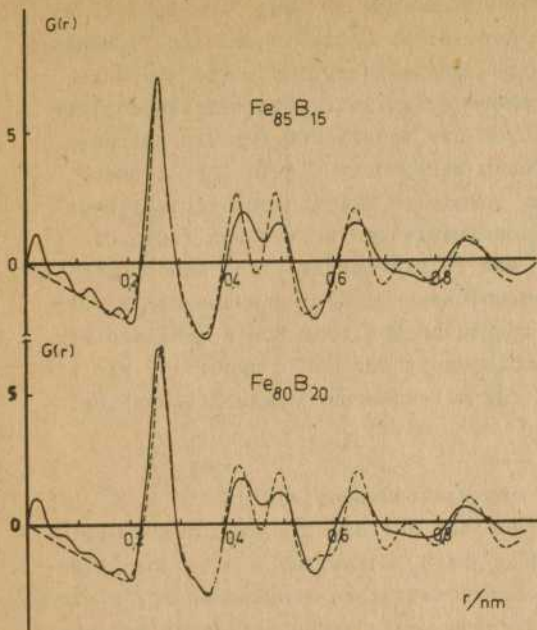


Abb. 1:
 Experimentelle
 (—) und
 theoretische
 (- - -) PCF's für
 amorphes $Fe_{100-x}B_x$

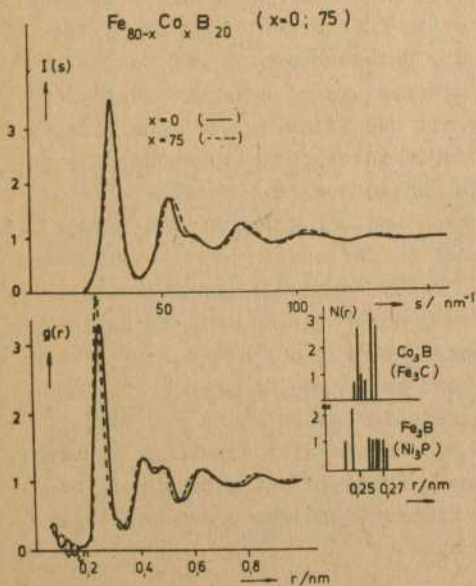


Abb. 2:
 Interferenzfunktion
 und PCF für amorphes
 $Fe_{80-x}Co_xB_{20}$

amorphem $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ durchgeführt und die in Abb. 3 dargestellte reduzierte PCF $G(r)$ erhalten. Ni-Nb-Legierungen sind in einem Konzentrationsbereich amorph herstellbar, indem die σ -Phase Ni_7Nb_6 als Gleichgewichtsphase existiert. Unter Verwendung der kristallinen Nahordnung wurde die Modell-PCF für ein amorphes System mit Ni_7Nb_6 -Nahordnung berechnet, die in Abb. 3 ebenfalls dargestellt ist. Der Vergleich zeigt eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von /10/. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß 1. mikrokristalline Nahordnung in amorphem Ni-Nb nicht ausgeschlossen werden kann und daß 2. mit unterschiedlich lokalen Strukturen ähnliche PCF's erhalten werden. Damit kann aus der Ähnlichkeit der PCF's nicht auf ein einheitliches Strukturmodell für alle amorphen metallischen Legierungen geschlossen werden.

Chemische Zusammensetzung und Nahordnungsstruktur

Der Einfluß des Metalloidgehaltes auf die Struktur der Co-reichen amorphen Legierung $\text{Co}_{95-x}\text{Fe}_5\text{B}_x$ wurde für $x = 18$ und 20 untersucht. Die für diese Zusammensetzungen erhaltenen PCF's sind in Abb. 4 dargestellt. Die durch den unterschiedlichen Borgehalt auftretenden Veränderungen in den PCF verdeutlicht die Differenzkurve $\Delta g(r)$ (Abb. 4c), die Unterschiede in der Co-Co-Verteilung anzeigt. Die Differenzkurve $\Delta g(r)$ unterscheidet sich von den $g(r)$ -Kurven und kann mit der Existenz von Nahordnungsgebieten mit geänderter Topologie interpretiert werden. Die beobachteten Änderungen sind im Rahmen des POLK-Modells /11/ nicht zu verstehen. Die Untersuchung der Kristallisation von amorphem $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{20}$ ergibt, daß in der ersten Stufe hexagonales Co primär ausgeschieden wird. Unter Annahme eines amorphen Systems mit hexagonaler Nahordnung wurde die in Abb. 4d dargestellte PCF-hcp berechnet, deren Verlauf gut mit der Differenzkurve übereinstimmt. Die amorphe Legierung $\text{Co}_{77}\text{Fe}_5\text{B}_{18}$ enthält einen höheren Anteil an Co-Atomen im Vergleich zu $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{20}$. Diese Atome sind in Gebieten mit hexagonaler Topologie angeordnet. Amorphes Co(Fe)-B ist somit chemisch und strukturell heterogen aufgebaut, wobei die Nahordnungen denen der kristallinen Phasen Co_3B und Co entsprechen.

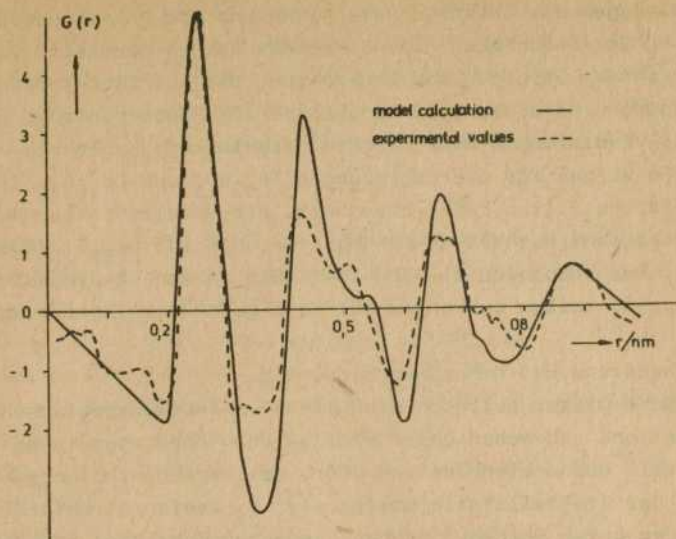


Abb. 3: Experimentelle (nach /10/) und theoretische PCF's für amorphes Ni-Nb

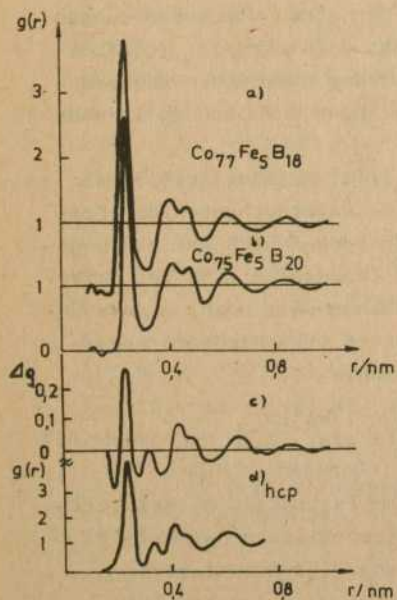


Abb. 4: PCF's für amorphes $\text{Co}_{95-x}\text{Fe}_5\text{B}_x$

a) $g(r)$ für $\text{Co}_{77}\text{Fe}_5\text{B}_{18}$

b) $g(r)$ für $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{20}$

c) Unterschied $\Delta g(r)$ der beiden vorgenannten Kurven

d) Modell-PCF für amorphes Co mit hcp-Nahordnung

Untersuchungen der Interferenzfunktion und der PCF von amorphen $Fe_{100-x}B_x$ in Abhängigkeit vom Borgehalt zeigen ebenfalls Variabilität in der Struktur und Änderungen, die auf strukturelle und chemische Heterogenität hinweisen /12/. Unter Annahme der durch die Experimente nahegelegten Strukturkomponenten $t - Fe_3B$ und α -Fe wurden für die Legierungen $Fe_{85}B_{15}$ und $Fe_{80}B_{20}$ die in Abb. 1 dargestellten PCF's berechnet. Die Modellstruktur für $Fe_{85}B_{15}$ besteht aus 47% α -Fe-Gebieten, die für $Fe_{80}B_{20}$ aus 31 vol%. Der Vergleich mit den ebenfalls in Abb. 1 dargestellten experimentellen Kurven ergibt eine gute Übereinstimmung.

Wärmebehandlung und Nahordnungsstruktur

Metallische Gläser befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und gehen unter Einfluß von Temperatur in einen strukturell geänderten Zustand über. Bei Wärmebehandlungen unterhalb der Kristallisationstemperatur T_x laufen strukturelle Änderungen unter Beibehaltung des amorphen Zustandes ab. Diese strukturellen Änderungen (strukturelle Relaxation) können mit der Annihilation von Defekten /13/, den Abbau von Verzerrungen /7/ und dem Wachstum mikrokristalliner Bereiche /14/ interpretiert werden. Abhängig vom System und der chemischen Zusammensetzung wird auch fortschreitende chemische Entmischung im amorphen Zustand beobachtet /13/.

Bei höheren Temperaturen ($\geq 500^\circ C$) tritt Kristallisation der amorphen metallischen Legierungen ein. Untersuchungen der Kristallisation zeigen deutliche Unterschiede in den Aktivierungsenergien und den JOHNSON-MEHL-AVRAMI-Exponenten /15/ für unterschiedliche Systeme und chemische Zusammensetzungen. Eigene Untersuchungen /16/ der Kristallisation an verschiedenen Legierungen ergeben unterschiedlichen Verlauf:

- In den amorphen Legierungen $Fe_{85}B_{15}$, $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ und $Co_{75}Fe_5B_{20}$ wird bei T_{x1} primär α -Fe bzw. Co in der amorphen Matrix gebildet.
- Die amorphen Legierungen $Fe_{80}B_{20}$ und $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ kristallisieren eutektisch unter gleichzeitiger Bildung der Metallphase und der Metall-Metalloid-Phase vom Ni_3P -Strukturtyp.
- Amorphes $Fe_{75}B_{25}$ kristallisiert isomorph zu tetragonalem Fe_3B .

Die Untersuchungen zur Relaxation und Kristallisation ergeben damit eine Vielfalt in der Art und des quantitativen Verlaufes und weisen auf eine entsprechende Variabilität der Struktur des amorphen Ausgangszustandes und der wärmebehandelten Zustände für unterschiedliche Legierungen und Zusammensetzungen hin.

Literatur

1. Pearson, W.P.: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1958)
2. Cargill, G.S.: J.Appl.Phys. 41 (1970) 12
3. Finney, J.L.: Proc.Roy.Soc. A319 (1970) 479
4. Gaskell, P.H.: J.non Cryst.Solids 32 (1979) 207
5. Mattern, N.; Hermann, H.: phys.stat.sol. (b) 104 (1981) 546
6. Finney, J.L.: J.Phys. 3 6 (1975) C 2-1
7. Hermann, H.; Mattern, N.; Kobe, S.: phys.stat.sol. (b) 99 (1980) 565
8. Cargill, G.S.: Solid State Physics 30 (1975) 227
9. Jansen, H.F.J.; Bondreaux, D.S.; Sniijders, H.: Phys.Rev. B21 (1980) 2274
10. Svab, E.; Iohmaev, S.N.; Forgacs, F.; Sadikow, I.P.; Cernyshov, A.A.: Nucl.Instr.and Metho 199 (1982) 347
11. Polk, D.E.: Acta Met. 20 (1972) 485
12. Hermann, H.; Mattern, N.: J.Phys. F 16 (1986) 131
13. Srolovitz, D.; Egami, T.; Vitek, V.: Phys.Rev. B24 (1981) 231
14. Mattern, N.; Henke, J.; Reibold, M.; Hermann, H.: phys.stat.sol. (b) 100 (1987)
15. Steeb, S.; Falch, S.; Lamparter, P.; Z.Metallkde. 75 (1984) 599
16. Mattern, N.: Dissertation, AdW der DDR (1987)

Verfasser:

Dr.rer.nat. Norbert Mattern
AdW der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung Dresden
Helmholtzstraße 20
Dresden
DDR - 8027

Walter Hoyer; Hartmut Neumann; Manfred Wobst

Zur Klassifizierung von Element- und Legierungsschmelzen

1. Einleitung

Von den sechziger Jahren an wuchs mit der schnellen Entwicklung der elektronischen Meß- und Rechentechnik, die eine breite Anwendung der Beugungsmethoden zur Aufklärung der Struktur nichtkristalliner Materialien erst ermöglichte, die Anzahl der Publikationen zu Beugungsuntersuchungen an Schmelzen ständig an. Neben der Röntgenbeugung fand die Neutronenbeugung zunehmende Anwendung und durch Kombination unabhängiger Streuexperimente gelang die Bestimmung partieller Strukturaktoren für binäre Legierungen. Zu einem wichtigen Hilfsmittel der Strukturaufklärung wurde die Computermodellierung. Einen starken Impuls gab die Forschung an amorphen oder teilkristallinen Substanzen, die aus einer Schmelze durch rasche Abkühlung erhalten werden und für zahlreiche Anwendungen geeignet scheinen. Zur Beherrschung der Herstellungstechnologie und für die Optimierung der Materialeigenschaften ist die Kenntnis der atomaren Strukturen wünschenswert, um über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gezielt Einfluß nehmen zu können. Die Untersuchung des schmelzflüssigen Ausgangszustandes ist damit auch von zunehmend praktischem Interesse.

Die Anzahl der bis jetzt untersuchten Elementschmelzen umfaßt nahezu das gesamte Periodensystem, die Anzahl untersuchter binärer Legierungsschmelzen beläuft sich auf einige Dutzend. Zu jeder systematischen Behandlung von Untersuchungsobjekten gehört als einer der ersten Schritte der Versuch einer Klassifikation nach gewissen, den unterschiedlichen Klassen oder Gruppen eigenen Merkmalen.

Im folgenden werden die gegenwärtig bekannten Klassifizierungsvorschläge kurz dargestellt und erläutert.

2. Elementschmelzen

Eine allgemein akzeptierte Einteilung der Elementschmelzen in zwei große Gruppen wurde von STEEB /1/ vorgeschlagen. Die erste Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, daß die Atomanordnung in der Schmelze keine Festkörperähnlichkeit aufweist. Es existieren keine permanenten Aggregate von Atomen oder Ionen, die mit der Kristallgitterstruktur des Festkörpers zu beschreiben sind. Charakteristisch für diese Gruppe ist die relativ hohe Koordinationszahl erster Nachbarn N^I , sie liegt zwischen etwa 8 und 11. Bemerkenswert ist, daß für Elemente, die im festen Zustand dicht gepackt sind ($N^I=12$), beim Schmelzen die Koordinationszahl verringert wird (z.B.: Au, Cu, Pb ...) und für Elemente mit relativ lockerer Packung im festen Zustand beim Schmelzen die Anzahl nächster Nachbarn wächst (z.B.: Sn, Hg, Bi ...). Alle Elemente der ersten Gruppe zeigen im geschmolzenen Zustand ein Abstandsverhältnis erster zu zweiter Nachbarn r^{II}/r^I im Bereich von 1,8 bis 2,0. Ebenso liegt das Verhältnis der Lagen des zweiten und ersten Maximums im Strukturfaktor Q_2/Q_1 bei 1,85 ($Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$).

WASEDA /2/ schlug eine nochmalige Unterteilung dieser ersten Gruppe in drei Untergruppen vor. Als Kriterium für die Einteilung dient die Modellierbarkeit des Strukturfaktors mit Hilfe eines Hartkugelstrukturfaktors (ASHCROFT und LEKNER /3/). Für Untergruppe a (Al-Typ) ist das Hartkugelmodell eine gute Näherung. Der Abstand erster Nachbarn entspricht ungefähr dem GOLDSCHMIDT-Radius für Zwölferkoordination. Bemerkenswert ist, daß der Abstand erster Nachbarn nicht von der Temperatur abhängt. Bei Untergruppe b (Zn-Typ) gibt es gegenüber dem Hartkugelmodell deutliche Abweichungen in der Lage des Hauptmaximums. Die Schmelzen der Untergruppe c (Ga-Typ) zeigen an der rechten Flanke des ersten Maximums eine Schulter. Zur Erklärung des Auftretens der Schulter findet sich in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen /4-8/. Eine befriedigende Lösung des Problems, die für alle Elemente der Untergruppe c Gültigkeit besitzt, ist bisher nicht gefunden.

Die zweite Gruppe der Elementschmelzen ist nach STEEB /1/ gekennzeichnet durch das Weiterexistieren von Bausteinen des Festkörpers im geschmolzenen Zustand. Solche Bausteine sind z.B. Moleküle (N_2 , O_2) oder Atomketten und -ringe (Se, S). Für diese zweite

Gruppe gibt es keine allgemeingültigen Regeln hinsichtlich Abstand und Koordinationszahl erster Nachbarn. Es muß von Fall zu Fall eine spezielle Beschreibungsweise vorgenommen werden.

3. Binäre Legierungsschmelzen

Wenn man nach der Nahordnungsstruktur einer binären Legierungsschmelze fragt, ergeben sich zwei Gesichtspunkte, einerseits die Frage nach der topologischen Verteilung der Atome und zum anderen die Frage nach der chemischen Anordnung. Die topologische Verteilung betrifft die Frage, an welchen Punkten des Raumes sich überhaupt Atomplätze befinden können, und im zweiten Fall geht es darum, wie die Atome der beiden Sorten A und B auf die topologisch festgelegten Plätze verteilt sind.

Obwohl das Hartkugelmodell wesentliche Züge der Struktur einkomponentiger Metallschmelzen (insbesondere Untergruppe a) befriedigend beschreibt, versagt es in vielen Fällen bei der Anwendung auf Legierungen. Es zeigte sich, daß sehr viele binäre Legierungen deutliche Abweichungen von einer einfachen Mischung harter Kugeln unterschiedlicher Durchmesser aufweisen.

Basierend auf der sorgfältigen Analyse vor allem thermodynamischer Eigenschaften wurde von SAUERWALD und Mitarbeitern /9/ die erste grundlegende Klassifizierung binärer Schmelzen vorgenommen. Dabei werden die Schmelzen in 3 Klassen eingeteilt. Es wird unterschieden nach Schmelzen mit statistischer Verteilung der Atome beider Sorten umeinander, Schmelzen mit Entmischungstendenz und Schmelzen mit Verbindungstendenz. Mit Verbindungstendenz wird die bevorzugte Anordnung von Atomen der anderen Sorte in der ersten Koordinationssphäre eines Aufatoms und mit Entmischungstendenz die bevorzugte Anordnung von Atomen der gleichen Sorte wie das Bezugsatom in der ersten Koordinationssphäre bezeichnet. Eine quantitative Zuordnung wird durch die Bestimmung von Nahordnungsparametern, die den Grad der Abweichungen vom statistischen Verhalten in die eine oder andere Richtung direkt angeben, möglich.

Für die Schmelzen mit Verbindungstendenz wurde diese Einteilung verschärft durch das Konzept der "chemical complexes" oder "Assoziate", das zur Erklärung an ausgezeichneten Konzentrationen auftretender extremer Abweichungen vom Lösungsverhalten benutzt

wird. In den Assoziaten herrscht vollständige Fremdkoordination. Die Schmelzen werden als inhomogene Systeme betrachtet, in denen neben den Assoziaten Exzessatome vorliegen (vgl. z.B. /10,11/).

Eine andere Klassifikation wurde von DUTCHAK /12/ vorgeschlagen. Ausgehend von der Wechselwirkungsenergie U_{ij} der Atompaare teilt er die binären Schmelzen in 5 Klassen ein. In der Gruppe a gilt $U_{AA} = U_{BB} = U_{AB}$. Es herrscht statistische Verteilung. In den Legierungen der Gruppe b ist die Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichnamigen Atomen größer als zwischen gleichnamigen, d.h. $U_{AB} > U_{AA(BB)}$. Diese Legierungen werden als Analogon zu den intermetallischen Verbindungen betrachtet. In Gruppe c gilt: $U_{AA} \approx U_{BB} > U_{AB}$. Die Legierungen sind durch Bereiche gekennzeichnet, in denen gleichnamige Atome angereichert sind. In Gruppe d tritt Tendenz zur vollständigen Entmischung auf, die Wechselwirkungsenergien erfüllen die Relation $U_{BB} > U_{AA} > U_{AB}$. In der Gruppe e soll gelten: $U_{AA} > U_{AB} \geq U_{BB}$, was zur Bildung von Bereichen, die mit gleichnamigen Atomen angereichert sind, und zum Auftreten von verbindungsartigen Bereichen führt.

Literatur

1. Steeb, S.: Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1969
2. Waseda, Y.: The Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill Inc., New York 1980
3. Ashcroft, N.S.; Lekner, J.: Phys.Rev. 145 (1966) 83
4. Bizid, A.; Defrain, A.; Bellissent, R.; Tourand, G.: J.Physique 39 (1978) 554
5. Orton, B.R.: Z.Naturforsch. 32a (1977) 332
6. Hoyer, W.; Thomas, E.; Wobst, M.: Kristall und Technik 15 (1980) 903
7. Medvedev, N.N.; Naberukhin, Yu.I.; Semenova, I.Yu.: J.Non-Cryst.Solidis 64 (1984) 421
8. Dahlborg, U.; Davidovic, M.: Phys.Chem.Lig. 15 (1986) 243
9. Sauerwald, F.; Brand, P.; Menz, W.: Z.Metallk. 57 (1966) 103
10. Tschirner, H.-U.: Dissertation B, TH Karl-Marx-Stadt 1981
11. Hoyer, W.; Tschirner, H.-U.: Phys.Chem.Lig. 12 (1983) 191
12. Dutchak, Ya.I.: Rentgenografija Shidkich Metalov, Izd. objedinenie "Vyshtsha Shkola", 1977

Verfasser:

Dr. sc. Walter Hoyer
Dr. Hartmut Neumann
Prof. Dr. Manfred Wobst
Technische Universität Karl-Marx-Stadt
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente
PSF 964
Karl-Marx-Stadt
9010

Hinweis auf Veröffentlichung weiterer Tagungsbeiträge

Wir machen darauf aufmerksam, daß weitere Vorträge, die auf der X. Arbeitstagung vom 21. bis 24. April 1987 in Vietgest gehalten wurden, in einem Band der Zeitschrift "Experimentelle Technik der Physik" veröffentlicht werden.
Es handelt sich um die folgenden Beiträge:

A.-R. Grimmer, Berlin:
Aktueller Stand der hochauflösenden FK-NMR an anorganischen nicht- und partiellkristallinen Stoffen

E. Svab, Budapest; S.N. Ishmaer, Moskau:
High spatial resolution diffraction study on isotopically substituted alloys

A. Pohlert, Dresden:
Möglichkeiten und Probleme der energiedispersiven Röntgendiffraktometrie

H. Neumann; W. Matz, Karl-Marx-Stadt; W. Hoyer, Rossendorf:
Zur experimentellen Technik und Auswertemethodik bei Neutronenbeugung an Schmelzen

Ladislav Cervinka

Zum Problem der Ordnung Mittlerer Reichweite in Gläsern

Die Representation der Struktur im realen Raum einerseits und im reziproken Raum andererseits betonen verschiedene Aspekte der Struktur. Ein Strukturmodell kann nur dann als zutreffende Beschreibung der Struktur angesehen werden, wenn es in beiden Räumen erfolgreich überprüft worden ist.

Im mittleren Streubereich $0,5 \text{ \AA}^{-1} < s < 2 \text{ \AA}^{-1}$ (medium angle scattering, MAS) ist die Information über spezielle Formen der Ordnung mittlerer Reichweite (medium-range ordering, MRO), etwa des Bereiches von $3 \text{ \AA} - 50 \text{ \AA}$, verschlüsselt. Die radiale Verteilungsfunktion ist aber unempfindlich gegenüber den Streueffekten in diesem Bereich.

Nichtkristalline Substanzen können in zwei Gruppen geteilt werden:

1. in solche, die im MAS-Bereich keine Streueffekte zeigen (z. B. Ge, Si, As_2Te_3);
2. in solche, die im MAS-Bereich den sogenannten FSDP (first sharp diffraction peak) aufweisen, wie z. B. in Chalkogenid- und Oxidgläsern, in metallischen Gläsern (wo der FSDP als prepeak bezeichnet wird), in amorphen Polymeren oder sogar in Flüssigkeiten und Schmelzen.

Mit Hilfe lichtoptischer Beugungsexperimente (Fraunhofer diffraction) an zweidimensionalen Strukturmodellen kann gezeigt werden:

1. Effekte im MAS-Bereich werden durch Cluster verursacht;
2. Ein Cluster ist eine Anordnung von Atomen auf chemischer und struktureller Basis mit der Eigenschaft, daß die Dichte im Cluster größer oder kleiner ist als in der umgebenden Matrix.
3. Ein Cluster ist nicht größer als $\approx 50 \text{ \AA}$.

4. Die Lage des FSDP entspricht der Entfernung zwischen den Clustern;
5. Die Intensität des FSDP ist nicht von der internen Struktur des Clusters abhängig, sondern vielmehr von dem relativen Unterschied der beiden Dichten innerhalb und außerhalb des Clusters.
6. Lage und Intensität der Effekte im MAS-Bereich können durch eine Hankel-Transformation als eine Folge der MRO-Dichteschwankungen im 2D-Raum gedeutet werden.

Es gibt in nichtkristallinen Substanzen zwei Arten der Ordnung mittlerer Reichweite:

1. MRO von charakteristischen Motiven, die für die Nahordnung typisch sind. Diese Ordnung ist abhängig von topologischen Bedingungen, die durch das Zusammenspiel von gegenseitigen Bindungs- und Ordnungsmöglichkeiten ("tiling") im 3D-Raum bestimmt sind. In diesem Falle gibt es keine Effekte im MAS-Bereich. Wir haben eine ungeordnete, aber homogene 3D-Struktur.
2. Entwicklung von Clustern, welche durch eine bestimmte lokale Dimensionalität und ihre Ordnung gekennzeichnet sind. Dieser Prozeß ist nicht nur durch externe Bedingungen (Temperatur, Druck, Reparatursbedingungen), sondern auch durch interne chemische Ordnungsprozesse bestimmt (durch die Stärke der molekularen Bindungskräfte oder durch den Grad der gestörten chemischen Ordnung) /1, 2/. Nur als Folge dieser Ordnungsart werden Effekte im MAS-Bereich beobachtet.

Literatur

1. Cervinka, L.; Komrska, J.; Mikeš, J.: J. Non-Cryst. Solids 75 (1985) 69-74
2. Cervinka, L.: J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 371-382

Verfasser:

Dr. Ladislaus Cervinka

Czechoslovak Academy of Sciences
Institute of Physics

18040 Praha
Czechoslovakia

Günter Walter; Dörte Stachel; Rainer Kranold, Wolfgang Götz
Untersuchungen von Phosphatgläsern mit Hilfe der RKWS

1. Einleitung

Trotz ihrer verhältnismäßig geringen chemischen Beständigkeit erlangen Phosphatgläser eine zunehmende technische Bedeutung.

Über die Struktur der Phosphatgläser liegen, verglichen mit Silikat- oder Boratgläsern, verhältnismäßig wenig Informationen vor. In der Praxis können deshalb bestimmte Eigenschaften (hohe UV-Transmission, außergewöhnliches athermales Verhalten) und Erscheinungen ("Phosphatanomalie", Problematik der Phasentrennung) nur unzureichend erklärt werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Phosphatgläsern auf das Kleinwinkelgebiet, das bisher unberücksichtigt geblieben ist, auszudehnen. Dazu wurde die Röntgenstreuung einer Reihe von Metaphosphatgläsern der Zusammensetzung $Mg(PO_3)_2$, $Ca(PO_3)_2$, $Zn(PO_3)_2$, $Sr(PO_3)_2$ und $Ba(PO_3)_2$ mit Hilfe eines Rigaku-Denkki Goniometers Nr. 2202 und einer Kratky Kamera gemessen.

Durch zahlreiche Voruntersuchungen /1/ wurden verschiedene Einflüsse auf die Probenherstellung (Schmelztiegel, -temperatur, Reproduzierbarkeit) überprüft. Die Ergebnisse gestatten es, zu eindeutigen und reproduzierbaren Aussagen zu gelangen.

2. Ergebnisse

Die vom Kollimationseinfluß befreiten Streukurven zeigen an, daß bei den Gläsern $Ca(PO_3)_2$, $Zn(PO_3)_2$, $Sr(PO_3)_2$ und $Ba(PO_3)_2$ keine Phasentrennung auftritt; die Röntgenstreuung im Kleinwinkelbereich wird nur von thermischen Fluktuationen der Dichte und Konzentration hervorgerufen.

Dagegen weist die Streukurve des $Mg(PO_3)_2$ -Glases auf Inhomogenitäten der Elektronendichte in der Probe hin, deren Durchmesser aus einer Guinierauftragung der Streukurve zu ≈ 1 nm er-

mittelt wurde.

Abgeschreckte $Mg(PO_3)_2$ -Glasproben (aus der Schmelze gezogene Fäden bzw. zwischen Kupferwalzen gegossene Schmelzen) haben einen unveränderten Streukurvenverlauf, d. h. die beobachteten Inhomogenitätsbereiche liegen bereits in der Schmelze vor.

In einer 15 min. bei 730 °C getemperten $Mg(PO_3)_2$ -Glasprobe wurden röntgenographisch Tetrametaphosphatkristalle nachgewiesen. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß das Kristallwachstum von der Oberfläche des Glases ausgeht. Die Größe der Inhomogenitätsbereiche hat sich beim Temperprozeß nicht verändert, wie aus dem Anstieg der entsprechenden Guiniergeraden ermittelt wurde.

Die Befunde deuten darauf hin, daß es sich bei den Inhomogenitätsbereichen um keine flüssig-flüssig Phasentrennung handelt. Weitere Aufschlüsse über die Art der Inhomogenitätsbereiche im Magnesiumphosphatglas werden aus Röntgenbeugungsuntersuchungen von Proben mit unterschiedlichem P_2O_5 -Gehalt (Ultra- und Polyphosphatgläser) und aus NMR-Untersuchungen erwartet.

Literatur

1. Walter, G.; Zickert, K.; Stachel, D.; Kranold, R.; Götz, W.: "X-ray scattering study of phosphate glasses", 3. Internationales Otto-Schott-Kolloquium, Jena 7. - 11. Juli 1986

Verfasser:

Dr. Günter Walter
Dr. Rainer Kranold

Wilhelm-Pieck-Universität
Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR-2500

Doz. Dr. Wolfgang Götz
Dr. Dörte Stachel

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Otto-Schott-Institut
Sektion Chemie
Fraunhoferstr. 6
Jena
DDR-6900

Dörte Stachel; Andrea Barz; Katrin Erdmann; Wolfgang Götz

Zur Struktur binärer Phosphatgläser

Einleitung

Die Struktur von Phosphatgläsern, selbst binärer Systeme, ist bis heute in den meisten Fällen nur bedingt aufgeklärt. Dies hat seine Ursache einerseits in der Mannigfaltigkeit der möglichen Strukturelemente und ihrer Verknüpfung und andererseits in der komplizierten Rolle des in den Gläsern enthaltenen "Wassers".

Obwohl in der Literatur eine große Anzahl von Konzentrations-Eigenschafts-Korrelationen beschrieben sind, gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Struktur, vornehmlich binärer Phosphatgläser, auseinandersetzen /2,3,4,5,6,7/.

Die referierten Analysen zeigen jedoch, besonders bei Konzentrationen > 50 Mol% P_2O_5 , neben erheblicher P_2O_5 -Verdampfung einen deutlich erhöhten Wassergehalt, der im Extremfall in die Größenordnung des Netzwerkwandler-Oxidgehaltes, abhängig von der Konzentration an P_2O_5 , kommen kann /1/.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, binäre Gläser der Systeme $PbO-P_2O_5$ und $ZnO-P_2O_5$ mit minimiertem "Wasser"-gehalt zu erschmelzen und hinsichtlich ihrer Konzentrations-Struktur-Relationen im gesamten Glasbildungsbereich von 0 bis ca. 60 Mol% RO ($R = Pb^{2+}, Zn^{2+}$) zu untersuchen.

Mittels einer speziellen Ampullen-Schmelztechnik und vorbehandelter Rohstoffe wurden echte binäre Gläser erhalten, deren "Wasser"-gehalt weniger als 1/10 des in der Literatur /1/ ausgewiesenen betrug. Die mit Hilfe der IR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und anderer Methoden gefundenen konzentrationsabhängigen Strukturänderungen können deshalb uneingeschränkt auf die Änderung der Konzentration an P_2O_5 bzw. PbO oder ZnO zurückgeführt werden, da der Einfluß des "Wassers" auf die Struktur bei diesen Gläsern minimal ist. Bearbeitung und Lagerung der Gläser erfolgte unter Ausschluß von Wasser.

IR-Spektroskopische Untersuchungen

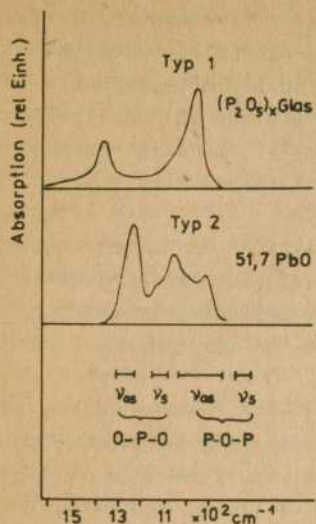
Zur Deutung von Strukturänderungen dienten die Schwingungsspektren der Gläser im Bereich der P-O-Valenzschwingungen von ca. $1400 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$ mit der Schwingungszuordnung nach EXARHOS /8/. Die auftretenden Banden werden der asymmetrischen O-P-O-Schwingung im Bereich zwischen $1310 \dots 1240 \text{ cm}^{-1}$, der symmetrischen O-P-O-Schwingung von $1170 \dots 1090 \text{ cm}^{-1}$, der asymmetrischen P-O-P-Schwingung von $1050 \dots 850 \text{ cm}^{-1}$ und der symmetrischen P-O-P-Schwingung bei $790 \dots 690 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Die Banden der symmetrischen Schwingungen sind wesentlich intensiver und werden hier hauptsächlich zur Interpretation benutzt.

Man findet konzentrationsabhängig, ausgehend vom reinen $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas, bis ca. 50 Mol% RO zwei Typen von Spektren (Abb. 1). Der erste Spektrentyp, der nur beim reinen $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas auftritt, ist durch 2 intensive Banden charakterisiert, während der zweite Typ, der sich beim Einbau von PbO bzw. ZnO herausbildet, 3 Banden aufweist.

Mit Zugabe von PbO bzw. ZnO zum reinen $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas baut sich im Bereich der 1. Bande eine weitere Bande auf, die sich bei gleichzeitigem Abbau der ursprünglichen ersten Bande des reinen $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glasses bei höheren RO-Gehalten ($> 20 \text{ Mol\%}$) langwellig verschiebt (Abb. 2).

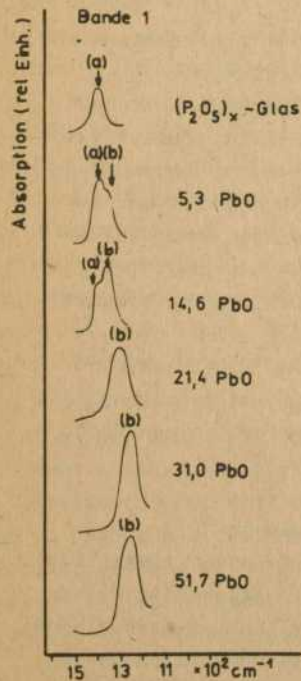
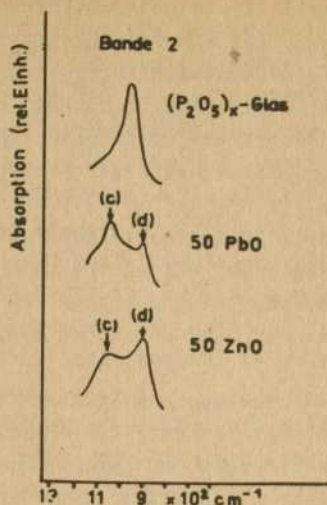
Diese 1. Bande (a) des reinen $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glasses liegt bei wesentlich höheren Wellenzahlen als in der Literatur für die asymmetrische O-P-O-Schwingung angegeben und weist damit auf einen festen Verbund in der Struktur hin. Nach KORDES /3/ sind im $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas alle $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraeder dreifach unregelmäßig vernetzt. Jedes Tetraeder verfügt über ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom, entsprechend dem Bindungsgrad 2,0 für die P = O-Bindung. Infolge der hohen Kraftkonstante ergibt sich eine höhere Anregungsenergie als für einfache P-O-Bindungen.

Wird Netzwerkwandleroxid eingebaut, gehen - abhängig von der Menge - diese dreifach vernetzten Tetraeder in zweifach vernetzte Brückentetraeder über. Die doppelte P = O-Bindung mit dem Bindungsgrad 2.0 wird nach BUES und GEHRKE /9/ zu zwei P-O-Bindungen mit dem Bindungsgrad von je 1,5. Dies ist gleichbedeutend mit dem Aufbau der neuen Bande (b) gemäß Abbildung 2. Während



1

3



2

Abb. 1: Veränderung der Schwingungsspektren im Bereich von $1500 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$ zwischen reinem (P_2O_5)_x-Glas und "Metaphosphatglas" sowie Schwingungszuordnung nach EXARHOS /8/

Abb. 2: Veränderung der Schwingungsspektren im Bereich der ersten Bande mit steigender PbO-Konzentration

Abb. 3: Veränderungen der Schwingungsspektren im Bereich der zweiten Bande zwischen reinem (P_2O_5)_x-Glas und den "Metaphosphatgläsern" PbO- P_2O_5 und ZnO- P_2O_5

zunächst bei kleinen Gehalten an PbO bzw. ZnO die energiereichste Bande (a) erhalten bleibt, verschwindet sie ab ca. 20 Mol% unter die Nachweisgrenze, obwohl auch dann noch Dreifachvernetzungen zu erwarten wären. Die neu aufgebaute Bande (b) erreicht ihre energetisch niedrigste Lage bei 50 Mol% RO, gemäß einem Maximum an Brückentetraedern in der Struktur ("∞-Ketten" oder Ringe).

Im Modell läßt sich zeigen, daß im Bereich < 50 Mol% RO nur dann mit Endgruppen- PO_4 -Tetraedern zu rechnen ist, wenn ausschließlich Brückentetraeder abgebaut und Verzweigungstetraeder dafür erhalten würden. Der Abbau der ersten Bande (a) spricht dagegen.

Die zweite Bande des Spektrentyps 1 (reines $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas) wird der asymmetrischen P-O-P-Schwingung (der Schwingung am Brückensauerstoff zwischen zwei Tetraedern) zugeordnet. Sind alle Tetraeder gleichartig gebunden, muß die Bande schmal und intensiv sein, ähnlich wie im $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ -Glas.

Wird Netzwerkwandleroxid eingebaut, findet man unterschiedlich fest gebundene Tetraeder (Verzweigungen und Brücken).

Dazu kommt die Schwingungskopplung im Struktursystem, so daß eine so eindeutige Zuordnung wie bei Bande 1 nicht möglich ist. Die ursprünglich einfache zweite Bande geht mit zunehmender Anzahl an Brückentetraedern in zwei diskrete Banden (c) und (d) über. Abbildung 3 zeigt, daß die zweite diskrete Bande (d) im System $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ gegenüber der ersten (c) stärker gewichtet ist als im System $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$. Hier dokumentiert sich die unterschiedliche Wirkung dieser Ionen auf die Phosphatstruktur.

Oberhalb 50 Mol% PbO bzw. ZnO ändert sich der Spektrentyp erneut. Die symmetrischen Schwingungen gewinnen an Bedeutung. Sie werden in Zusammenhang mit dem vermehrten Auftreten von Endgruppentetraedern gedeutet.

Röntgenographische und thermische Untersuchungen

Die Gläser werden nach der durch Tempern erfolgten Kristallisation zwecks Bestimmung kristalliner Phasen röntgendiffraktometrisch untersucht. Oberhalb 50 Mol% ZnO bzw. PbO stimmen die gefundenen Spezies mit den laut Phasendiagramm erwarteten genau

überein. Unterhalb 40 Mol% RO wird ausschließlich Tetrametaphosphat gefunden. Während im System $PbO-P_2O_5$ bis und bei 50 Mol% PbO wiederum ausschließlich Bleitetrametaphosphat kristallisiert, findet man im System $ZnO-P_2O_5$ zwischen 40 und 50 Mol% ZnO neben Tetrametaphosphat auch ∞ -Ketten-Polyphosphat. Bleipolyphosphat wird dagegen erst zwischen 50 und 60 Mol% PbO identifiziert. Oberhalb 50 Mol% sind im Glasbildungsbereich Bleitetrapolyphosphat bzw. Zinkdiphosphat durch Tempern zu erhalten. Thermische Untersuchungen im Bereich ≤ 40 Mol% PbO zeigen, daß mit dem Kristallisieren der Verbindung $Pb_2(PO_3)_4$ der Beginn eines hohen Masseverlustes gekoppelt ist. Es wurde gefunden, daß der Masseverlust der Menge des nicht als Tetrphosphat gebundenen Phosphorpentoxids äquivalent ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse ein Modell für den Strukturbildungsmechanismus in den binären Systemen $PbO-P_2O_5$ und $ZnO-P_2O_5$ diskutiert werden kann.

Bei Einbau von ≤ 50 Mol% Netzwerkwandleroxid werden keine Endgruppen, sondern lediglich Mittelgruppen (= Brückentetraeder!) gebildet. Dabei werden wahrscheinlich neben dem zunächst verbleibenden $(P_2O_5)_x$ -Netzwerk Tetrametaphosphat-Ringe strukturell bevorzugt gebildet. Ob diese statistisch und in welcher Form sie mit dem Netzwerk verknüpft sind, kann hier nicht gesagt werden. Im System $PbO-P_2O_5$ ist bei 50 Mol% PbO ausschließlich Tetrametaphosphat vorhanden. Mit weiter steigendem PbO -Gehalt findet man neben ∞ -Ketten das durch Ringspaltung gebildete Tetrapolyphosphat. Die Glasbildung endet kurz oberhalb des peritektischen Punktes zwischen Tetrapolyphosphat und "Metaphosphat".

Im System $ZnO-P_2O_5$ ist die Strukturbildung bis etwa 40 Mol% ZnO analog. Der Abbau des $(P_2O_5)_x$ -Netzwerkes erfolgt bis 50 Mol% ZnO über ∞ -Ketten und oberhalb 50 Mol% ZnO bis zum Diphosphat. Die Glasbildung endet kurz oberhalb des entektischen Punktes zwischen Diphosphat und "Metaphosphat". Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die vermehrte Bildung von Endgruppentetraedern in beiden Systemen tatsächlich erst oberhalb 50 Mol% Netzwerkwandleroxid an Bedeutung gewinnt.

Ob diese diskutierten Mechanismen der Strukturbildung tatsächlich zutreffen, soll durch ^{31}P -NMR-Untersuchungen bezüglich der enthaltenen Q_1 -Gruppen näher untersucht werden.

Literatur

1. Mazurin, O.W.; Strelzina, M.W.; Schweiko-Schweikovskaja, T.P.: "Eigenschaften der Gläser und glasbildender Systeme" Bd. II, Verlag Wissenschaft Leningrad, 1975
2. Wazer, J.R. van: "Phosphorus and its compounds" Bd. II
3. Kordes, E.; Vogel, W.; Feterowsky, R.: Zeitschrift für Elektrochemie 57 (1953) Nr. 4
4. Naruse, A.; Abe, Y.; Inoue, H.: J.Cer.Assoc.Japan 76 2 (870) 36
5. Kordes, E.; Navarrete, J.: Glastechn.Ber. 46 (1973) 6, 113
6. Dietzel, A.; Lachenmayr, H.: Glastechn.Ber. 43 (1970) 3, 88
7. Veinberg: Russ.J.Phys.Chem. 36 (1962)
8. Exarhos, G.J. et al.: Sonderdrucke Department of Chemistry Brown University, Providence, Rhode Island
9. Bues, W.; Gehrke, H.W.: Z.anorg.allg.Chem. 288 (1956)
10. Barz, A.: Diplomarbeit Jena 1986

Verfasser:

Dr. Dörte Stachel
DC Andrea Barz
DC Katrin Erdmann
Dr. Wolfgang Götz
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Sektion Chemie
Fraunhoferstraße 6
Jena
DDR - 6900

Wolfgang Matz; Evgeni A. Goremychkin; Dörte Stachel

Strukturanalyse von Erdalkalimetaphosphatgläsern mittels
Neutronendiffraktion

Einführung

Phosphor gehört neben Bor und Silizium zu den wichtigsten Glasbildnern /1/. Da reine Phosphatgläser im Vergleich zu Silikat- und Boratgläsern eine geringere chemische Beständigkeit aufweisen, haben sie bisher nicht die technische Bedeutung erlangt wie die letztgenannten. Eine Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften wie hohe Transmission im UV-Bereich, athermales Verhalten, anomale Teildispersion oder gute Verträglichkeit mit menschlichem Gewebe, führten in den letzten Jahren zu einem wachsenden Interesse an den Phosphatgläsern und speziell auch an den Erdalkaliphosphatgläsern. Während über Stoff-Eigenschafts-Beziehungen bei den Phosphatgläsern umfangreiches Material vorliegt, gibt es wenig Kenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Für systematische Strukturuntersuchungen wurden die Erdalkalimetaphosphatgläser ausgewählt. Innerhalb der Gruppe dieser Gläser werden diejenigen mit Beryllium und Magnesium (auch das ihnen analoge Glas mit Zink) als anomal bezeichnet, da Brechungsindex, Dichte und Molrefraktion keinen monotonen Verlauf mit der MeO -Konzentration zeigen /1/. Die Anomalien sind für die Metaphosphate am deutlichsten ausgeprägt. Als Ursache für das anomale Verhalten und dessen besondere Ausprägung bei den Metaphosphatgläsern wird von den meisten Autoren die zunehmende Bildung von MeO_4 -Baugruppen betrachtet.

Zielstellung der Neutronendiffraktionsuntersuchungen ist die Aufklärung der atomaren Struktur einer Serie von Metaphosphatgläsern $\text{Me}(\text{PO}_3)_2$ mit $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Durch die Hinzunahme des Zink-Glases zu den Erdalkalimetallgläsern besteht die Möglichkeit, strukturelle Unterschiede zwischen normalen und anomalen Phosphatgläsern aufzudecken.

Experimentelles

Die Pulverproben der Erdalkalimetaphosphatgläser wurden im OTTO-SCHOTT-Institut der FSU Jena hergestellt. Für die Neutronendiffraktionsexperimente wurden die Pulver in zylindrische Vanadiumcontainer gefüllt. Es wurden Messungen mit dem Zweiachsendiffraktometer am RFR und dem Flugzeitdiffraktometerteil des KDSOG-Spektrometer am IBR-2 (VIK Dubna) ausgeführt. Letztere Experimente waren notwendig, um einen größeren Bereich in $Q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ zu überstreichen. Bestimmt wird aus dem Experiment der kohärente elastische Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$, der mit dem totalen Strukturfaktor $S(Q)$ nach FABER-ZIMAN folgendermaßen verbunden ist:

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

Ergebnisse

Die Messungen am RFR konnten bis $Q = 93 \text{ nm}^{-1}$ durchgeführt werden. Die Daten für die größeren Q -Werte wurden im Flugzeitexperiment

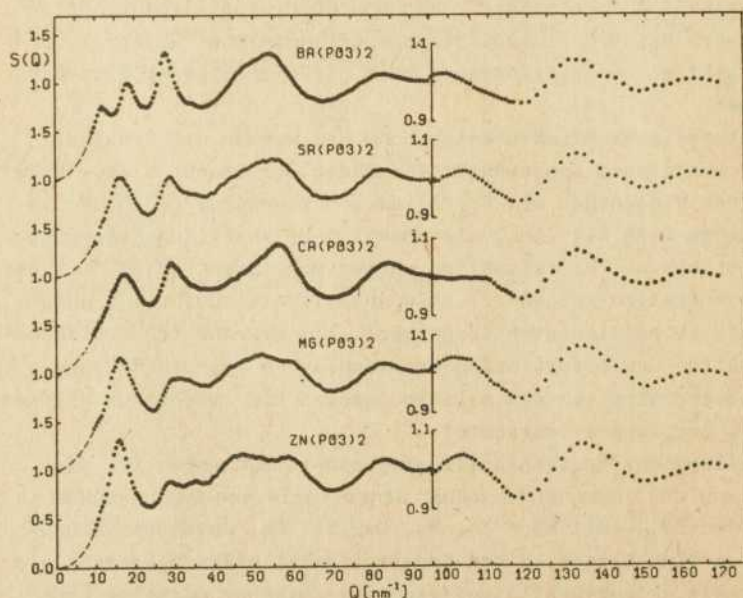


Abb. 1: Totale Struktur faktoren für die Metaphosphatgläser

gewonnen. Der Überlappungsbereich beider Experimente ist 60-90 nm⁻¹. Die experimentell ermittelten totalen Strukturaktoren der Metaphosphatgläser sind in Abb. 1 dargestellt. Für die Diskussion der Struktur sind die Atomverteilungsfunktion G(r) oder die daraus abgeleiteten Funktionen im physikalischen Raum besser geeignet. Die Atomverteilungsfunktionen G(r) der untersuchten Gläser zeigen im Bereich bis r = 0,5 nm eine deutliche Strukturierung, während für größere r-Werte die Korrelationen weitestgehend verschwinden. Diese deutlichen Strukturierungen im Nahordnungsbe- reich und die durch die Ionenradien nahegelegten signifikanten Differenzen in den Atomabständen der verschiedenen Paare ließen den Versuch einer Zerlegung der Atomverteilungsfunktion in Einzelpeaks sinnvoll erscheinen. Für die Zerlegung der Atomverteilungsfunktionen in Einzelpeaks, die sich definierten Atompaaren zuordnen lassen, wurde mit der Funktion T(r) gearbeitet.

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 + G(r) = 4\pi r \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] M(Q) \sin(Qr) dQ$$

Nur diese Funktion hat bezüglich des Maximums in r symmetrische Peaks aufzuweisen /2/. Die Verwendung einer Modifikationsfunktion M(Q) war notwendig, um störende Nebenzillationen zu den einzelnen Peaks zu unterdrücken, die ja mit zunehmendem Q_{max} stärker werden. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die Modifikationsfunktion nach LORCH verwendet. Die obere Integrationsgrenze war Q_{max} = 168,5 nm⁻¹.

Sofern sich einzelne Maxima in den Atomverteilungsfunktionen definierten Atompaaren zuordnen lassen, ist es möglich, für diese Peaks partielle Koordinationszahlen zu bestimmen. Die experimentell ermittelte totale Koordinationszahl N setzt sich wie folgt aus den partiellen Koordinationszahlen N^{ij} zusammen.

$$N = \sum_j c_i b_i b_j N^{ij} / \langle b \rangle^2$$

Unter Berücksichtigung der Bedingung c_i N^{ij} = c_j N^{ji} läßt sich dann aus N die partielle Koordinationszahl berechnen.

$$N^{ij} = N \langle b \rangle^2 / (2c_i b_i b_j)$$

Bei der Zerlegung von T(r) in Einzelpeaks, die am grafischen Display mit einem KRS-4200 erfolgte, wurden die Maxima von den kürzesten Abständen beginnend durch Gaußpeaks angepaßt. Als Gütekriterium diente die Abweichung der Differenz zwischen Experiment

und Modell von der Nulllinie. Die Ergebnisse der Peakzerlegung sind in Abb. 2 gezeigt und die Daten für Peakpositionen, Halbwertbreiten und Koordinationszahlen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Alle $T(r)$ -Kurven sind durch zwei etwa gleichstarke Maxima bei $r = 0,155$ nm und $r \approx 0,25$ nm charakterisiert. Für $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ geht die Funktion $T(r)$ zwischen diesen beiden Maxima fast auf Null zurück, während bei den anderen drei Gläsern in diesem Bereich noch ein kleines zusätzliches Maximum angedeutet ist. Das erste starke Maximum läßt sich aufgrund der Ionenradien nur dem P-O-Abstand zuordnen, wie es bereits bei früheren Untersuchungen am $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ getan wurde /3/. Als partielle Koordinationszahl $N^{\text{P-O}}$ wurde für alle Gläser ein Wert von 4 gefunden. Damit kann die Existenz von PO_4 -Tetraedern als Grundbaustein der Gläser postuliert werden. Nimmt man in nullter Näherung nahezu unverzerrte Tetraeder an, so ist der Abstand der Sauerstoff-

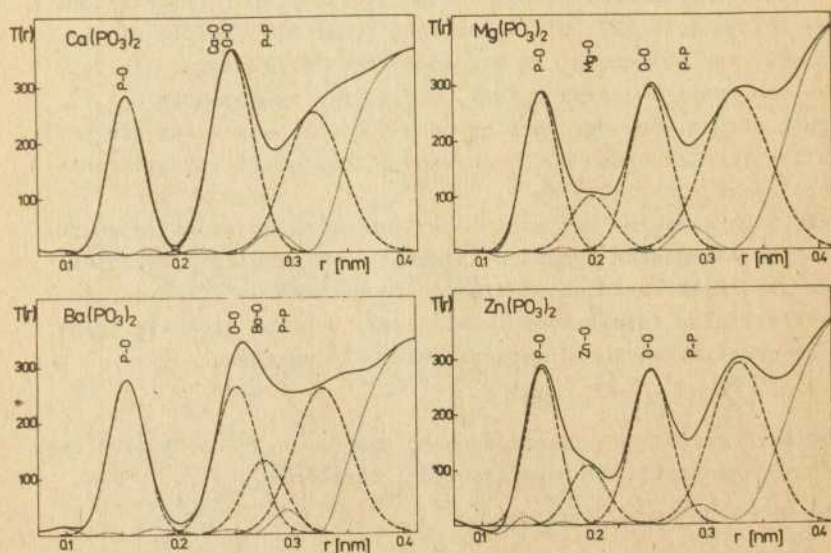


Abb. 2: Zerlegung der Atomverteilungsfunktion $T(r)$ in Einzelpeaks, die den angegebenen Atompaaren zugeordnet wurden. Punktiert ist die Differenz von Experiment (volle Linie) und Modell (gestrichelt) dargestellt.

ionen an den Ecken des Tetraeders bei $r \approx 0,25$ nm zu erwarten. Das zweite große Maximum in allen $T(r)$ -Kurven sollte daher wesentlich durch die Sauerstoff-Sauerstoff-Paare bestimmt sein. Aus der Struktur der Funktionen $T(r)$ und den Ionenradien folgt, daß das Zwischenmaximum bei ca. 0,2 nm für die Gläser $Zn(PO_3)_2$ und $Mg(PO_3)_2$ dem Metall-Sauerstoff-Abstand zuzuordnen ist. Damit lassen sich die partiellen Koordinationszahlen für die Paare Me-O und O-O getrennt ermitteln. Man erhält $N^{Zn-O} = N^{Mg-O} = 4$ und $N^{O-O} = 4,5$. Der Wert von 4,5 für die O-O-Koordination läßt zusammen mit der Aussage der Existenz von PO_4 -Tetraedern den Schluß zu, daß die Tetraeder über jeweils 2 Ecksauerstoffionen miteinander verknüpft sind.

Schließlich wurde für die beiden Gläser noch ein weiterer breiter Peak bei $r \approx 0,33$ nm mit einer Gaußkurve angepaßt, ohne daß eine Paarzuordnung für ihn vorgenommen wurde. Ausgangspunkt war lediglich die in $T(r)$ deutlich erkennbare Strukturierung. Die Breite des Maximums läßt darauf schließen, daß es mehrere Paarbeiträge enthält. Bei dieser Anpassung blieb stets ein deutliches Maximum in der Differenzkurve Experiment-Modell im Bereich von $r = 0,29$ nm. Aufgrund der aus den beiden Maxima P-O und O-O abgeleiteten Tetraederketten, ist in diesem Bereich der Paarbeitrag P-P zu erwarten. Deshalb wurde die Gaußkurve bei 0,33 nm so angepaßt, daß ein Restpeak entstand, der eine partielle Koordinationszahl $N^{P-P} = 2$ ergibt. Es sei darauf hingewiesen, daß sich das P-P-Maximum wegen des kleinen Gewichtungsfaktors des P-P-Beitrages zu $T(r)$ nicht eindeutig aus dem Peakzerlegungsverfahren ergibt.

Ausgehend von den Ergebnissen in den "Übersichtlichen" Fällen $Zn(PO_3)_2$ und $Mg(PO_3)_2$ wurde versucht, ähnliche Separationen in Einzelpeaks nach dem P-O-Beitrag für die anderen Gläser vorzunehmen. Bei $Ca(PO_3)_2$ erhält man für den Peak bei $r = 0,24$ nm eine Koordinationszahl, die sich als Summe von $N^{Ca-O} = 4$ und $N^{O-O} = 4,5$ erklären läßt. Somit sollten im Calciummetaphosphatglas ebenfalls PO_4 -Tetraederketten existieren. Der im Vergleich zu den anderen 4 Gläsern etwas abgesenkte Radiuswert dieses durch O-O-Beiträge dominierten Maximums (vgl. Tab. 1) weist darauf hin, daß der Ca-O-Abstand kleiner als 0,248 nm ist.

Bei $Ba(PO_3)_2$ ist der Ba-O-Abstand bereits deutlich größer als der

Tabelle 1: Daten für die Einzelmaxima als Ergebnis der Peakzerlegung wie in Abb. 2 dargestellt. Γ_i - Peaklage in nm; Γ_i - Halbwertbreite der Gaudkurve korrigiert auf Auflösungseffekte (in nm), Γ_5 unkorrigiert; N_i - partielle Koordinationszahlen.

Glas	$\text{Me}(\text{PO}_3)_2$		Zn	Mg	Ca	Sr	Ba
1. Abstand	P-0	Γ_1	0,1539	0,1529	0,1540	0,1545	0,1546
		Γ_1	0,0136	0,0165	0,0178	0,0186	0,0203
		N_1	3,9	4,03	4,02	4,19	4,16
2. Abstand	Me-0	Γ_2	0,1922	0,1974	Ca-0(4)+	0,1922	0,2762
		Γ_2	0,0224	0,0273	N ⁰⁻⁰ (4,5)	-0,0215	0,0314
		N_2	3,74	4,0	= 4,097(*)	1,54	8,07
3. Abstand	0-0	Γ_3	0,2510	0,2505	0,2485	0,252	0,2520
		Γ_3	0,0275	0,0277	0,0303	0,0321	0,0315
		N_3	4,50	4,70	*4,287	*3,843	4,48
4. Abstand	P-P	Γ_4	0,2918	0,285	0,2845	0,2888	0,2970
		Γ_4	0,01	0,012	0,0136	0,0136	0,01
		N_4	1,97	2,22	2,04	2,16	2,02
5. Abstand	Γ_5	Γ_5	0,3272	0,3272	0,3212	0,3245	0,3282
		Γ_5	0,060	0,0675	0,060	0,0625	0,060

* Summe der Me-0- und 0-0-Koordinationszahl mit Gewichtsfaktor; für $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ zu vergleichen mit dem theoretischen Wert (*) in der Zeile 2. Abstand.
+ Ergibt sich aus $N^{0-0}(4,5)+N^{\text{Sr-0}}(3)$.

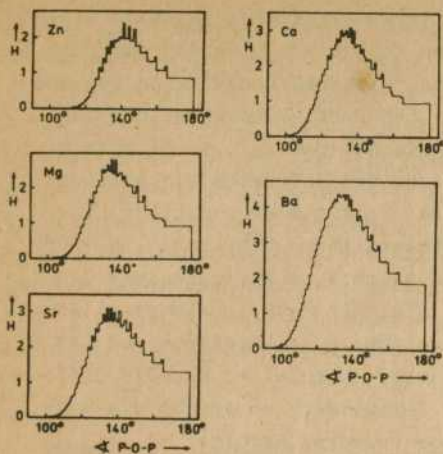


Abb. 3: Häufigkeitsverteilungen für die Bindungswinkel zwischen den PO_4 -Tetraedern in den Ketten bei den Metaphosphatgläsern

O-O-Stand, so daß der Ba-O-Beitrag zu $T(r)$ hinter dem 2. Maximum liegend zu erwarten ist. Da $T(r)$ hinter dem 2. Maximum wenig strukturiert ist, wurde von vornherein mit der Annahme gearbeitet, daß die PO_4 -Tetraeder über jeweils 2 Sauerstoffionen verknüpft sind. Die Peak-Anpassung liefert unter dieser Voraussetzung einen Ba-O-Beitrag bei $r = 0,276$ nm, für den eine partielle Koordinationszahl von $N^{Ba-O} = 8$ bestimmt wird.

Aus den P-O- und P-P-Abständen sowie den Halbwertsbreiten der entsprechenden Peaks ist es möglich, Winkelverteilungskurven für den Bindungswinkel P-O-P zwischen zwei verknüpften Tetraedern zu berechnen. Charakteristisch für alle in Abb. 3 dargestellten Verteilungen ist, daß Bindungswinkel der Tetraeder kleiner 100° nicht auftreten und daß die Verteilung zu größeren Winkeln langsamer abfällt als zu kleinen Winkeln. Das Maximum der Verteilungen liegt in allen Fällen in der Nähe von 140° , wobei es für die Gläser mit Mg, Ca und Sr zu etwas kleineren und für die Gläser mit Zn und Ba zu etwas größeren Winkeln verschoben ist. In analoger Weise lassen sich aus den Abständen P-O und O-O Bindungswinkelverteilungen innerhalb des PO_4 -Tetraeders berechnen (Winkel O-P-O). Das Maximum liegt bei $108^\circ - 110^\circ$, so daß nur geringe Verzerrungen der Tetraeder anzunehmen sind. Die Verteilungen haben eine Breite von etwa 20° .

Wegen der Ähnlichkeiten der PO_4 -Tetraederkettenstruktur im Glas und in kristallinen Metaphosphaten sollte man erwarten, daß der P-O-Abstand für brückenbildende und nichtbrückenbildende O-Atome auch im Glas unterschiedlich ist. Für NaPO_3 -Glas wurde das durch Flugzeitneutronendiffraktionsexperimente gezeigt, wobei aber erst für $Q_{\text{max}} > 350 \text{ nm}^{-1}$ eine Aufspaltung des P-O-Peaks einsetzt /4/. Die Breite des P-O-Maximums in Abb. 2 läßt eine derartige Einteilung der Abstände analog den kristallinen Substanzen zu. Für die $T(r)$ -Kurve des $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ wurde solch eine Zerlegung des P-O-Maximums in 2 Medien mit jeweils gleicher Koordinationszahl von 2 vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 4 im Vergleich zum Fit mit nur einem breiten Maximum gezeigt. Vergleicht man die Differenzkurven Experiment-Fit beider Teilbilder, so ergibt die Doppelmaximumstruktur sogar ein etwas besseres Resultat. Aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich die Nahordnungsstruktur der Erdalkalimetaphosphatgläser generell beschreiben. Charakteristisch sind PO_4 -Tetraeder, die über jeweils zwei Sauerstoffionen verknüpft sind, wahrscheinlich zu Ketten. Die Ketten sind nicht gerade, sondern verwinkelt. Die Metallionen liegen zwischen den Ketten und sind von einer unterschiedlichen Zahl Sauerstoffionen umgeben. Für die Gläser mit Zn, Mg und Ca wird $N^{\text{Me-O}} = 4$ gefunden, für $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ergibt sich der Wert 8, während für

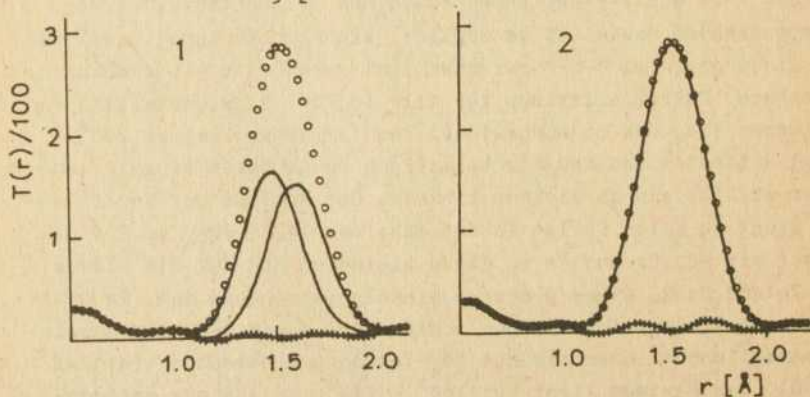


Abb. 4: Zerlegung des P-O-Peaks bei $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ in zwei Einzelmaxima gleicher Koordinationszahl im Vergleich zum Fit dieses Peaks mit nur einer Gaußkurve. Die Kreuze markieren die Differenzkurve.

Sr(PO₃)₂ ein gebrochener Wert aus den Experimenten folgt. Das anomale Verhalten der Gläser Mg(PO₃)₂ und Zn(PO₃)₂ wird von einigen Autoren auf den Übergang von der Koordinationszahl 6 zur 4 für Me-O beim Erreichen der Metaphosphatzusammensetzung zurückgeführt /5,6/. Da für Ca(PO₃)₂ ebenfalls N^{Ca-O} = 4 ermittelt wurde, könnte als zusätzlicher wichtiger Faktor für anomales Verhalten der geringere Metall-Sauerstoff-Abstand bei den Gläsern mit Mg und Zn eine Rolle spielen. Grund dieses geringeren Abstandes ist wahrscheinlich nicht nur der kleinere Ionenradius, sondern auch ein stärkerer Anteil kovalenter Bindung Me-O als bei den Gläsern mit größeren Metallionen /7/.

Literatur

1. Vogel, W.: Glaschemie, DVG, Leipzig 1979
2. Wright, A.C.: Nucl.Instr.&Meth. 176 (1980) 623
3. Matz, W.; Bärenwald, U.; Dubiel, M.: phys.stat.sol.(a) 90 (1985) 107
4. Suzuki, K.; Ueno, M.: J.Physique 46 (1985) C8-261
5. Kordes, E.; Nieder, R.: Glastechn.Ber. 41 (1968) 41
6. Kordes, E.; Navarette, J.: Glastechn.Ber. 46 (1973) 113
7. Mamošin, V.L., Stin, A.P.: Fiz.Chim.stekla 10 (1984) 236

Verfasser:

Wolfgang Matz
Zentralinstitut für Kernforschung der AdW der DDR
Rossendorf
PSF 19
Dresden
DDR - 8051

Evgeni A. Goremychkin
Vereinigtes Institut für Kernforschung Dubna
PSF 79, Moskau

Dörte Stachel
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Otto-Schott-Institut
Fraunhoferstraße 6
Jena
DDR - 6900

Uwe Göllnitz; Kurt Zickert; Gerhard Herms

Röntgenstrukturuntersuchungen an Phosphatgläsern

Mittels Röntgenstrahldiffraktometrie wurden einige vom OTTO-SCHOTT-INSTITUT der FSU Jena hergestellte Phosphatgläser der Zusammensetzung $(\text{MeO})_{1+x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ untersucht (Me = Mg, Ca, Zn, Ba und $x \approx 0.1$).

Die Messungen der Streukurven erfolgte mit einem Mehrkanalgoniometer mit Plättchenproben in der Kombination von symmetrischer und asymmetrischer Durchstrahlung. Die korrigierten Streukurven $I_{\text{Me},x}(\theta)$ liegen im Bereich $0.15 \text{ nm}^{-1} < 4\pi \sin \theta/\lambda < 125 \text{ nm}^{-1}$ vor.

Starke Ähnlichkeiten in ihren allgemeinen Verläufen haben jeweils die $I_{\text{Me},0}(\theta)$ für Me = Ca und Ba sowie die $I_{\text{Me},0}(\theta)$ für Me = Mg und Zn. Bemerkenswert ist, daß auch die Kristallstrukturen der entsprechenden Metaphosphate miteinander ähnlich sind. Mit Me = Ca und Ba ordnen sich die PO_4 -Tetraeder zu verwinkelten Ketten und mit Me = Mg und Zn ringförmig an.

Variationen von x bewirken in den $I_{\text{Me},x}(\theta)$ Änderungen im Bereich $s < 80 \text{ nm}^{-1}$.

Die Abbildung zeigt Differenzkurven ΔS der Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren ($S = (I_{\text{Me},x}(s) - f_1^2(s))$) für Me = Mg mit $x=0.13$ und für Me = Ba bei der x durch den unterschiedlichen Reinheitsgrad der für die Glasherstellung verwendeten Rohstoffe bedingt ist. Der gleichsinnige Verlauf von S bei $s \approx 20 \text{ nm}^{-1}$ deutet auf gleiche Änderungen der Ordnung mittlerer Reichweite in beiden Glassystemen.

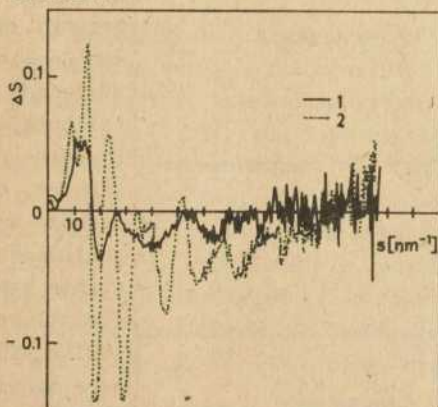
Bei den aus den Streukurven $I_{\text{Me},x}(\theta)$ ermittelten radialen Verteilungsfunktionen $\text{RDF}(r)$ lassen sich die oben erwähnten Zuordnungen nicht treffen. Der Vergleich der $\text{RDF}(r)$ mit den gewichteten partiellen Atompaar - Abstandshäufigkeitsverteilungen der entsprechenden Kristalle gestatten unter Zuhilfenahme der Atom- bzw. Ionenradien die Zuordnung der Maxima der $\text{RDF}(r)$ zu den partiellen Atompaaren. Ausgewertet wurde nur das dem Atom-

paar P-O zugeordnete Maximum bei $r = 0.155 \text{ nm}$. Da für dieses Atompaar die Koordinationszahl $CN_{PO} = 4$ bei allen kristallinen Metaphosphaten ist, können wir das auch bei den entsprechenden Gläsern erwarten. Abweichungen von diesem Wert sind durch systematische Fehler verursacht. Abgesehen davon, daß die Zusammensetzung (für jede Komponente) und die makroskopische Dichte mit mindestens der bei der Koordinationszahlbestimmung geforderten Genauigkeit bekannt sein müssen, beeinflussen Abbrucheffect, numerische Integration und die durch die Detektorspalthöhe und Primärstrahl längsprofil bewirkte Verschmierung den Wert der Koordinationszahl (u. U. auch gegenläufig). Die Untersuchungen zeigten, daß es günstig ist, wenn die Streukurven bis mindestens 150 nm^{-1} vorliegen, die Integration der Peaks bis zu den Nullstellen erfolgt und daß bei der üblichen Blendengeometrie die Längverschmierung bis zu 3 % zu große Koordinationszahlen liefert.

Abb. 1:

1 - Me = Mg

2 - Me = Ba



Verfasser:

Dipl.-Phys. Kurt Zickert

Uwe Göllnitz

Dr. sc. Gerhard Herms

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Sektion Physik

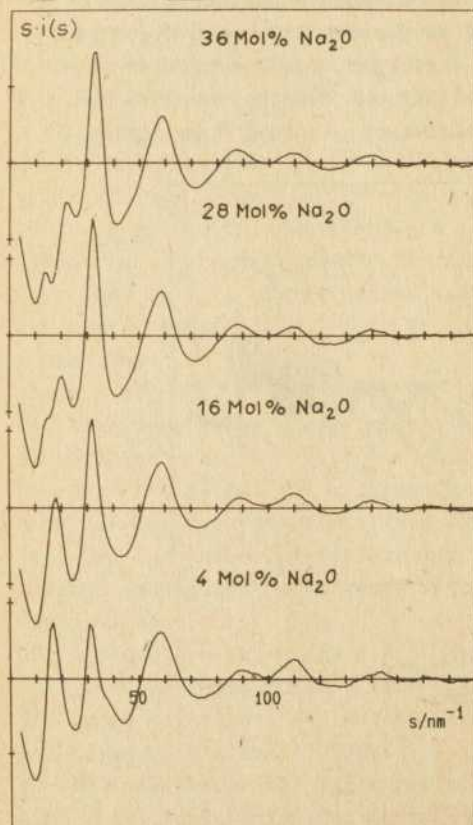
Rostock

DDR - 2500

Gerhard Herms; Norbert Weigt

Zur Struktur des Boratglases mit 33 Mol% Na_2O

Die Strukturfunktionen der binären Natriumboratgläser /1/ zeigen vor allem im Bereich $0 < s < 35 \text{ nm}^{-1}$ auffällige und charakteristische Veränderungen mit dem Na_2O -Gehalt (siehe Abb. 1).



Demgegenüber sind die Unterschiede der entsprechenden Verteilungsfunktionen viel weniger ausgeprägt und strukturell nicht deutbar. Hier wird eine Problematik berührt, die in diesem Heft von Cervinka behandelt wird /2/. Eine Deutung der Verteilungsfunktionen wird überdies noch dadurch erschwert, daß über die Anordnung der Na-Ionen in den Hohlräumen des Netzwerkes nichts bekannt ist und die Ermittlung der Partialverteilungsfunktionen eine sehr schwierige Aufgabe darstellt.

Bekanntlich wird der Anteil der Boratome durch die Beziehung

$$N_4 = \frac{x}{1-x}$$

gegeben, wenn x der Molenbruch des Netzwerkwandleroxids ist. Sehen wir davon

Abb. 1: $s_i(s)$ für Natriumboratglas

ab, daß sich bei 30 Mol% Na_2O bereits Abweichungen von dieser Formel bemerkbar machen, was auf die Bildung von Trennstellen im Netzwerk zurückzuführen ist, so gilt für ein Glas mit 33 Mol% Na_2O

$$N_4 = \frac{1}{2},$$

was bedeutet, daß die Hälfte aller Borionen tetraedrisch koordiniert ist.

In der Diboratgruppe liegen zwei tetraedrisch und zwei triangular koordinierte Borionen vor. Diese Gruppe

besitzt 4 endständige Sauerstoffionen, die wie die vier Sauerstoffionen des P_2O_4 -Tetraeders als Brückensauerstoffe auftreten können, so daß ein allseitig eckenverknüpftes, trennstellenfreies Netzwerk vom Typ $\{4; 2\}$ aus Diboratgruppen aufgebaut werden kann. Neben den 4 endständigen, nur zur Hälfte zur gegebenen Gruppe zu rechnenden Sauerstoffionen existieren in ihr 5 "ganze" Sauerstoffionen, so daß durch die Wiederholung dieser Struktureinheit die Stöchiometrie gewährleistet ist. (Auf die 4 Borionen der Gruppe kommen $2+5=7$ Sauerstoffionen.) Die Form der Diboratgruppe läßt sich durch ein irreguläres Tetraeder mit den Kantenlängen 6,01 Å; dreimal 4,66 Å und 4,84 Å darstellen.

Für das Boratglas mit 33 Mol% Na_2O kommen isolierte BO_3 -Dreiecke, isolierte BO_4 -Tetraeder und Diboratgruppen als Bausteine des Netzwerkes in Frage. Folglich sind die in Abb. 2 schematisch im Zweidimensionalen dargestellten Strukturmodelle denkbar. Raman-Untersuchungen von Hibben /3/ und Infrarotmessungen von Krogh-Moe /4/ sprechen für das Auftreten der Diboratgruppe in diesem Glas und somit gegen Modell A. Im selben Sinne ist das von Herms, Derno und Steil /1/ angestellte Röntgenbeugungs-

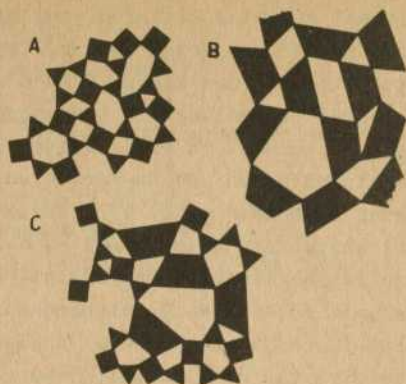


Abb. 2: Drei mögliche Strukturmodelle A, B und C Diboratgruppen sind durch Trapeze dargestellt

experiment zu interpretieren, bei dem die eingangs erwähnten Schwierigkeiten umgangen wurden, indem Kenntnisse über die Kristallstruktur des Borax /5/ und seine Veränderung bei thermischer Behandlung als Eingangsgrößen in die Betrachtung einbezogen wurden. Im Borax liegen Diboratgruppen vor, die über Wasserstoffbrücken und Na-Ketten weitläufig (nicht direkt) miteinander verbunden sind. Wird Borax auf 375 °C erhitzt, so entweicht Wasser und es entsteht eine amorphe Substanz, Pyroborax, dessen Zusammensetzung bei vollständiger Dehydration der des Glases mit 33 Mol% Na₂O entsprechen würde. Durch Aufschmelzen bei 800 °C und anschließender Abkühlung entsteht ein Glas, dessen Strukturfunktion (si(s)-Kurve) sich nicht von der des Pyroborax unterscheidet. Will man nicht unwahrscheinliche Annahmen machen (z. B. die, daß bereits bei 375 °C alle Diboratgruppen zerfallen sind oder die, daß der bei 375 °C vorliegende Zustand teilweisen Zerfalls unverändert bis 800 °C erhalten bleibt), so folgt aus der unveränderten Form der si(s)-Kurve, daß sich die Diboratgruppen auch durch die Erhitzung auf 800 °C nicht zerstören lassen. Da andererseits ein normal hergestelltes (bei 1100 °C erschmolzenes, 3 h lang bei 1250 °C geläutertes und anschließend mit 1 K/min gekühltes) Glas eine si(s)-Kurve hat, die sich kaum von den beiden genannten Kurven unterscheidet, ist zu schließen, daß seine Struktur von der Art B ist oder aber von der Art C, wobei jedoch der Anteil isolierter BO₃-Gruppen und isolierter BO₄-Gruppen gering ist. Zur Stützung dieser Vorstellungen ist beabsichtigt, ein physikalisches Modell der Art B zu bauen und zu untersuchen und in-situ-Messungen der Schmelze bei Temperaturen oberhalb 1000 °C durchzuführen.

Literatur

1. Herms, G.; Derno, M.; Steil, H.: J. Non-Cryst. Solids 88 (1986) 381
2. Cervinka, L.: Zum Problem der Ordnung mittlerer Reichweite in Gläsern (in diesem Heft)
3. Hibben, J.H.: Amer. J. Sci. 35 A (1938) 113
4. Krogh-Moe, J.: Phys. Chem. Glasses 3 (1962) 1
5. Levy, H.A.; Lisensky G.C.: Acta Cryst. B 39 (1978) 3502

Verfasser:

Dr. sc. Gerhard Herms

Norbert Weigt

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Sektion Physik

Universitätsplatz 3

Rostock

DDR - 2500

Thomas Hübert; Ullrich Banach; Manfred Kirsch; Walentin
Pawlowitsch Kljuev

Einfluß von TiO_2 auf Eigenschaften von Strontiumalumoboratgläsern

1. Einleitung

Titaniumhaltige Erdalkalialumoboratgläser und daraus hergestellte Glaskeramiken finden technische Anwendung z.B. als Lötgläser, Bestandteile von Pasten, Kondensatoren und Sensoren /1,2/. Diese Gläser besitzen häufig eine komponentenreiche Zusammensetzung mit geringem Glasbildnergehalt (kleiner 50 Mol% B_2O_3), und ihr struktureller Aufbau und ihre Eigenschaften sind weitgehend unbekannt.

Es wird im System $SrO - B_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2$ der Einfluß von TiO_2 auf die Dichte, Lichtbrechung, Dielektrizitätskonstante, Viskosität und Wärmedehnung demonstriert und im Vergleich zur Wirkung von TiO_2 in Silikatgläsern diskutiert.

2. Experimentelles

Es wurden Gläser mit gleichbleibendem molarem Verhältnis

$SrO / TiO_2 = 1,36$ und konstantem Al_2O_3 -Gehalt von 7 Mol% (zur Vermeidung von Kristallisationserscheinungen) mit einer TiO_2 -Konzentration von 0...43 Mol% bei $1450^\circ C$ im Platintiegel erschmolzen (s. Abb. 1). Aufgrund ihres geringen Anteils an Glasbildnern (39...21 Mol% B_2O_3) können sie als Invertgläser betrachtet werden.

Die Dichtebestimmung erfolgte pyknometrisch. Die Lichtbrechung wurde mit einem Pulvrich-Refraktometer PR 2 bzw. einem Präzisionsgoniometer bestimmt. Zur Messung der Wärmedehnung diente ein Linseis-Dilatometer. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte anhand der Durchbiegung planparalleler Glasplättchen /3/. Die Messung des Realteils der Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r') wurde mit einer RLCG-Meßbrücke der Fa. TESLA ausgeführt.

Tab. 1: Eigenschaften von titaniumhaltigen Strontiumalumboratgläsern

TiO ₂ Mol%	ρ g/cm ³	V_M cm ³ /mol	n_e $\lambda=546\text{nm}$	$\epsilon_{r'}$ 1 KHz	$\alpha \cdot 10^6$ K ⁻¹ 50... 400°C	T_g °C = 10^{12} Pa·s
<0.2	3.598	25.04	1,637	11,7	11,46	548
1	3.604	24.98	1,644	11,9	11,53	555
5	3.609	24.84	1,670	11,8	11,50	562
10	3.609	24.70	1,691	12,0	11,04	568
15	3.615	24.54	1,732	12,6		
20	3.629	24.32	1,764	13,4	10,50	585
25	3.634	24.16	1,793	13,8	9,62	591
30	3.635	24.02	1,829	14,8	9,70	596
34	3.644	23.86	1,845	14,7	9,52	605
37	3.647	23.76		16,1	9,81	605
40	3.652	23.65		16,0	9,64	610
43	3.657	23.54		17,6	9,46	612

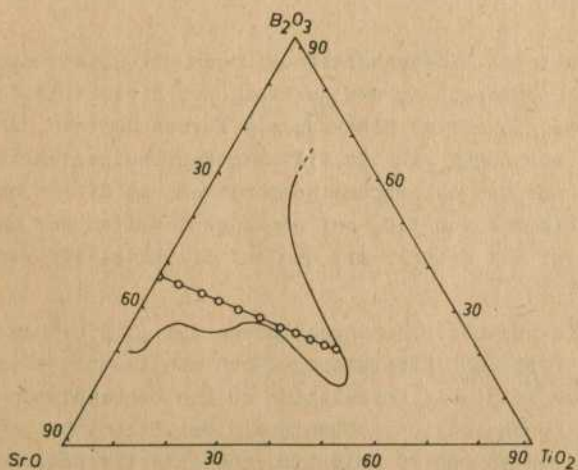


Abb. 1: Glasbildungsbereich im System SrO-B₂O₃ (7 Mol% Al₂O₃)-TiO₂

3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Bestimmung einiger Glaseigenschaften sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Bei Zugabe von TiO_2 auf Kosten von SrO und B_2O_3 sinkt das mittlere Mol-Gewicht der Gläser. Trotzdem steigt, wie auch Abb. 2 zeigt, die Dichte ρ an. Die Dichtezunahme (bzw. die Verringerung des Mol-Volumens $V_M = \frac{M}{\rho}$) der Gläser läßt auf eine Verdichtung der Glasstruktur infolge der Zugabe von TiO_2 schließen. Ebenfalls erhöhen sich die Lichtbrechung n_e und der Realteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r' . Die Abb. 3 zeigt, daß mit zunehmendem TiO_2 -Gehalt im Glas die Viskosität ansteigt, während die Wärmedehnung abnimmt. Bei ca. 20 Mol% verringert sich jedoch die Wirkung des TiO_2 .

4. Diskussion

1. Eine qualitative Interpretation der Eigenschaftsänderungen kann anhand der Feldstärken nach DIETZEL gegeben werden. Beim Ersatz von Strontium- und Borionen mit einer geringen Feldstärke (anteilig gemittelt $\approx 0,83$) durch eine höhere Feldstärke (1,25) besitzende Titanium-IV-Ionen, die eine kontrahierende Wirkung ausüben, ist ein Ansteigen von Dichte und Lichtbrechung zu erwarten.
2. Die beobachteten Eigenschaftsänderungen der Gläser hinsichtlich Dichte, Lichtbrechung und Realteil der Dielektrizitätskonstanten stimmen in erster Näherung mit Werten überein, die anhand empirischer, von APPEN /4/ für Silikatgläser aufgestellter Formeln additiv aus den oxidischen Komponenten des Glases berechnet wurden. Der Einfluß von TiO_2 auf die Eigenschaften der untersuchten Boratgläser ist deshalb mit dem auf Silikatgläser vergleichbar.
3. IR- und ^{11}B -NMR-Untersuchungen lassen auf $[TiO_6]$ - bzw. $[TiO_4]$ - sowie Meta-, Pyro- und Diboratbaugruppen schließen. Aufgenommene RAMAN-Spektren zeigen in Korrelation zu den beobachteten Änderungen der TiO_2 -Konzentrationsabhängigkeit der Eigenschaften insbesondere zwischen 15 und 20 Mol% TiO_2 charakteristische Änderungen der Lage und Intensitäten von durch TiO_2 verursachte Peaks im Bereich von 670 bis 830 cm^{-1} .

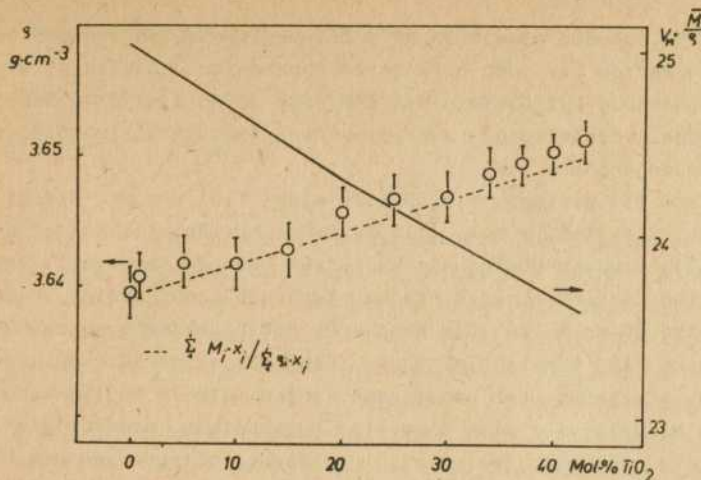


Abb. 2: Abhängigkeit der Dichte und des Molvolumens von der TiO_2 -Konzentration im Glas

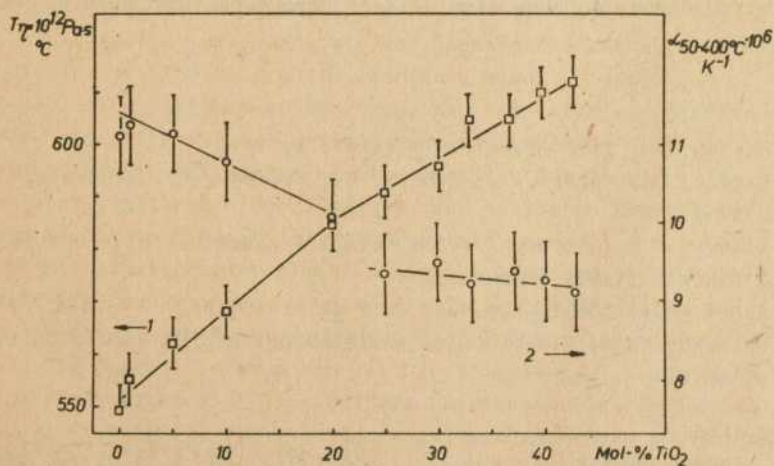


Abb. 3: Abhängigkeit der Temperatur, bei der das Glas eine Viskosität von 10^{12} Pa·s besitzt, und des mittleren Längenausdehnungskoeffizienten von der TiO_2 -Konzentration

4. Hinsichtlich der Abweichungen der experimentellen von den berechneten Werten bzw. der geringeren Änderungen von Viskosität und Wärmedehnung bei Gläsern mit mehr als 20 Mol% wird in Analogie zu Modellvorstellungen zum Einbau von TiO_2 in Silikatgläsern folgendes angenommen /5/:

Bei Gläsern mit geringem TiO_2 -Gehalt wirkt TiO_2 wie ein Glasbildner, wobei die $[TiO_6]$ - bzw. $[TiO_4]$ - Baueinheiten miteinander oder mit Boratbaugruppen übergemeinsame Ecken (wie im Perowskit) verbunden sind. Anhand einer einfachen Rechnung kann gezeigt werden, daß ab etwa 20 Mol% TiO_2 die Menge des SrO nicht mehr ausreicht, um weiteres TiO_2 derart einzubauen. Dann wäre eine Verknüpfung der $[TiO_6]$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten (wie im Rutil) noch möglich. Hinweise für eine derartige Verknüpfung, die für die Glasbildung ungünstig ist, bieten die Stabilitätsgrenzen des Glasbildungsbereiches (s. Abb. 1), Entmischungerscheinungen hochtitaniumhaltiger Gläser und das Auftreten von Primärkristallphasen bei der Glaskristallisation mit hohem TiO_2 -Anteil. Zur Verifikation dieser Annahme sind weitere Strukturuntersuchungen notwendig.

5. Literatur

1. Herzog, A.: JEEE Trans PHP 9 (1983) 4. 247
2. Kirsch, M.; Hübert, T.; Banach, U.; Kleinke, H.: Z.Chem. 25 (1985) 280
3. Kljuev, N.P.; Totesch, A.S.: Metodi i Aperature dlja Kontrola, Vjaskosti Stekla, Moskva 1975
4. Appen, A.A.: Dokl.Akad.Nauk CCCP 69 (1949) 841
5. Chodakovskaja, P.Ja.: Chimija titansoderžaščich stekol i sitallov

Verfasser:

Dr. Thomas Hübert
Diplomchemiker Ullrich Banach
Dr. Manfred Kirsch
Zentralinstitut für Anorganische
Chemie der AdW der DDR
Rudower Chaussee 5
Berlin-Adlershof
DDR - 1199

Dr. Walentin Pawlowitsch Kljuev
Institut Chemie der Silikate
der AdW der UdSSR
Naberdshnaya Makarova 2
Leningrad
SU - 199164

Christa Geißer; Aleksandr Leonidovič Sljoger

Strukturelemente des SiO_2

Untersuchungen elektronischer und geometrischer Eigenschaften von Defekten des SiO_2 sind für die Zuverlässigkeit mikro- und optoelektronischer Bauelemente von großer Bedeutung. Das bisher dominierende Strukturelement (SE) für das Verständnis sowohl der geometrischen Struktur als auch für Berechnungen der Elektronenstruktur des SiO_2 ist der SiO_4 -Tetraeder. Es existiert jedoch eine Hypothese, nach der dieser sich im Ergebnis der Wechselwirkung neutraler SiO_2 -Bausteine bildet /1/. Die mit Hilfe eines modifizierten INDO-Verfahrens /2/ ermittelten Konformationen von $(\text{SiO}_2)_n$ -Komplexen ($n=1, \dots, 4$) unterstützen diese Annahme. Aus elektronischer Sicht deutet die Lokalisierung der Elektronendichte in der Si-O-Bindung ebenfalls auf stöchiometrische SE O-Si-O hin. Ein Vergleich der Resultate von Elektronenstrukturrechnungen für Cluster auf Tetraederbasis und für Cluster, die aus O-Si-O-SE aufgebaut sind, fällt deutlich zugunsten letzterer aus. Voraussetzung dafür ist die Berücksichtigung der Umgebung über das Kristallfeld nichtpunktförmiger Ionen außerhalb des Clusters /3/. Verantwortlich für die Überlegenheit der neutralen Cluster ist jedoch nicht die Wahrung der Stöchiometrie, sondern der Aufbau aus SE mit lokalisierter Elektronendichte. Bereits vier SE im Cluster sind ausreichend, um die Resultate einer Bandstrukturrechnung auf gleichem Näherungsniveau zu reproduzieren. Insgesamt hängen die Ergebnisse kaum von der Clustergröße ab. Auch die Form des Clusters wirkt sich kaum auf die berechnete Elektronenstruktur aus. Wichtig für die richtige Lage der Bandkanten sowie die Breite des Valenzbandes ist die vollständige Koordination wenigstens eines der Si-Atome des Clusters /4/. Gegenüber dem SiO_4 -Tetraeder besitzt das O-Si-O-SE den Vorteil, daß es auch als kinetisches SE fungiert; mit seiner Hilfe kann ein möglicher Prozeß der Defektentstehung verstanden werden, in dessen Ergebnis als Folge aufeinanderfolgender Drehungen solcher SE um eine ihrer

Si-O-Achsen ein Defektpaar aus neutraler O-Vakanz und O_2^0 -Komplex entsteht. Die relativ niedrige Aktivierungsenergie (in der Größenordnung von 10 eV) für die Entstehung dieses Defektpaares läßt einen Exzitonenmechanismus als Erklärung zu /4/.

Literatur

1. Belov, N.V.; Belova, E.N.; Litvinskaja, G.P.; Charitonov, J.A.: Vestnik Moskovskogo Univ. Nr. 4 (1970) 8
2. Sljuger, A.L.: Theoret.Chim.Acta 66 (1985) 355
3. GeiBer, Ch.; Sljuger, A.L.: phys.stat.sol. (b) 135 (1986) 669
4. GeiBer, Ch.: Diss.A, Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock 1987

Verfasser:

Dr. Christa GeiBer
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

Dr. Aleksandr Leonidovič Sljuger
Peter-Stucka-Universität
Rainis Blvd. 19
Riga
UdSSR - 226100

Andreas Ludwig; Gunnar Berg

Ein Beitrag zum Mischoxideffekt nach Silber-Natrium-Ionenaustausch bei Alkalisilicatgläsern

1. Einleitung

Viele Eigenschaften auch kompliziert zusammengesetzter Gläser lassen sich mit guter Genauigkeit durch einfache Summenregeln aus denen der Einzelkomponenten berechnen, wobei die Summanden linear von der Konzentration der einzelnen Bestandteile abhängen. Im Gegensatz dazu ergeben sich für gewisse Eigenschaften beträchtliche Abweichungen bis zu einigen Größenordnungen von dieser Additivität, wenn das entsprechende Glas zwei verschiedene Alkalien enthält. Dieser Mischalkaliefekt ist unabhängig von den glasbildenden Oxiden - er wurde z.B. bei Silicat-, Borat-, Borosilicat-, Phosphat- und Germanatgläsern beobachtet -, er tritt sogar bei Salzschnmelzen und bei kristallinen Verbindungen auf (eine Zusammenfassung ist in /1/ gegeben). Da dieser Effekt aber auch auftritt, wenn statt einer zweiten Alkaliart andere Kationen (z.B. Kupfer oder Silber) dem Glas zugegeben werden /1,2/, soll er im folgenden besser als Mischoxideffekt bezeichnet werden.

Im Anschluß an DAY /1/ soll immer dann vom Mischoxideffekt gesprochen werden, wenn die Abweichung von der Additivität mäßig ($\approx \pm 50\%$) oder groß ($> \pm 100\%$) ist. Wie der Überblick über das experimentelle Material zeigt, wird der Mischoxideffekt bei solchen Eigenschaften beobachtet, die mit der Bewegung der Netzwerkwanderionen verbunden sind, z.B. bei der elektrischen Leitfähigkeit, beim dielektrischen Verlust und bei der Viskosität /1/.

Unklar ist bisher, ob der Mischoxideffekt nur bei solchen Gläsern auftritt, bei denen beide Kationen bereits der Glasschmelze zugesetzt wurden. Während FRISCHAT 1972 keine Unterschiede der Leitfähigkeit bei durch Ionenaustausch und bei in der Schmelze erzeugtem Mischalkaliglas feststellen konnte (zitiert in /3/),

beobachteten TOMANDL und SCHAEFFER /3/ keinen Mischalkaliefekt nach Na-K-Austausch, wobei bis zu 83% des Na im Glas gegen K der Schmelze ausgetauscht worden war. Allerdings wurde durch den Ionenaustausch nur ein K-Konzentrationsprofil im oberflächennahen Bereich erzeugt. Im folgenden soll deshalb die Wirkung des Ionenaustausches auf die Leitfähigkeit für solche Proben untersucht werden, bei denen der Austausch sich auf das gesamte Volumen erstreckt.

2. Zur Deutung des Mischoxideffektes

Bisher existieren sehr viele Vorschläge zur Deutung des Mischoxideffektes (für eine Zusammenfassung siehe /1/), ohne daß sich einer bisher durchgesetzt hätte. Es sollen deshalb hier nur drei Ansätze diskutiert werden, die insbesondere auch quantitative Schlußfolgerungen zulassen.

Nach DIETZEL /2/ ist der Unterschied der Feldstärken

$$F = z/a^2 \quad (1)$$

der beiden Kationen für den Mischoxideffekt maßgeblich. Dabei sind z die Wertigkeit des Ions und a der Kation-Anion-Abstand. Für Feldstärkedifferenzen

$$\Delta F < 0,06 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \quad (2)$$

sollte der Mischoxideffekt kaum noch auftreten, da die Wechselwirkung der beteiligten Ionen zu gering ist, um die Beweglichkeit gegenseitig zu beeinflussen.

In dem Modell von LENGYEL und BOKSAY /4/ wird davon ausgegangen, daß sich die beweglichen Kationen (die unterschiedlichen Typen werden durch die Indizes 1 und 2 bezeichnet) über statistisch verteilte Leerstellen bewegen. Wegen der unterschiedlichen Ionenradien besteht aber nur eine Wahrscheinlichkeit f_{ij} dafür, daß ein Ion des Typs i auf einen vorher von einem Ion des Typs j besetzten Platz übergehen kann, wobei gelten soll

$$f_{11} = f_{22} = 1; \quad f_{12} = 1; \quad f_{21} < 1 \quad \text{für } r_1 < r_2 \quad (3)$$

wobei r_i die Ionenradien bezeichnet. Durch eine statistische Behandlung aufeinanderfolgender Bewegungsschritte wird für die Leitfähigkeit folgender Ausdruck erhalten

$$\sigma = \left(\frac{1+D}{2}\right)^{s-2} (n_1 F_1 \sigma_1 + n_2 F_2 \sigma_2) \quad (4)$$

wobei zusätzlich angenommen wurde, daß sich nach s Bewegungsschritten ein stationärer Zustand eingestellt hat. Es wurden die Abkürzungen

$$D^2 = (n_1 - n_2)^2 + 4 \cdot f_{12} n_2 f_{21} n_1 \quad (4a)$$

und

$$2 DF_i = (n_i + D)(n_i + f_{ij} n_j) - n_j (n_i - f_{ij} n_j) + 2 f_{ij} n_j f_{ji} n_i \quad (4b)$$

mit $i=1; j=2$ bzw. $i=2; j=1$ verwendet. Dabei ist der relative Anteil der Ionensorte i am Gesamtgehalt der Sorten 1 und 2

$$n_i = N_i / (N_1 + N_2) \quad (5)$$

mit den Molenbrüchen N_i und die σ_i bezeichnen die Leitfähigkeit des Glases, das nur eine der Kationensorten i enthält, d.h.

$$\sigma(n_i = 1) = \sigma_i \quad (6)$$

Wird eine Meßreihe $\sigma = \sigma(n_2)$ gemessen, so bleiben als Anpaßparameter der Gleichung (4) an den experimentellen Verlauf nur s sowie wegen (3) der Übertrittsfaktor f_{21} übrig.

HENDRICKSON und BRAY /5/ nehmen an, daß wegen der Zufallsanordnung der Kationen im Netzwerk ein gewisser Anteil der Typen 1 und 2 so benachbart ist, daß eine elektrische Wechselwirkung auftritt, die eine gewisse Bindung bewirkt, so daß solch ein assoziiertes Kationenpaar einen anderen Anteil σ_A zur Leitfähigkeit beiträgt als die nichtassozierten Kationen. Diese Wechselwirkung, die auch quantenmechanisch begründet wird, tritt nur auf, wenn die benachbarten Ionen verschiedene Massen haben. Wird die Anzahl der assoziierten Paare statistisch abgeschätzt, so wird die Leitfähigkeit

$$\sigma = n_1 (1-2n_2 Y)^{s-1} (\sigma_1 - \sigma_2) + n_2 (1-2n_1 Y)^{s-2} (\sigma_2 - \sigma_A) + \sigma_A \quad (7)$$

wobei n_i und σ_i die Bedeutungen wie oben in (5) und (6) haben. Weiter ist

$$Y = (1 - y)/y \quad (7a)$$

wobei $(1-y)$ der Molenbruch der Kationen der Typen 1 und 2 bezogen auf die Glaszusammensetzung ist, d.h. wird nur der Anteil

der Kationensorten 1 und 2 zueinander geändert, so ist Y konstant. Die Größen S_i bedeuten die Zahl der SiO_2 -Tetraeder in der Wechselwirkungs-Nachbarschaft eines Kations des Typs i. Um Gleichung (7) an die Meßwerte anzupassen, stehen somit die drei Parameter σ_A , S_1 , S_2 zur Verfügung.

3. Experimentelles

Es wurden Mikroskopier-Deckgläschen ($20 \times 20 \times 0,16 \text{ mm}^3$) in einer Silbernitrat-/Natriumnitratschmelze 310 Stunden bei 330°C ionenausgetauscht. Die Hauptbestandteile der Glasproben sind:

SiO_2	73 Masse-%
Na_2O	14 -"-
K_2O	1 -"-
CaO	6 -"-
MgO	4 -"-

Die Zusammensetzung der Schmelze wurde so verändert, daß verschiedene Austauschgrade $n_2 (2 \cong \text{Ag})$ erreicht wurden (wegen Einzelheiten siehe /6/). Bei den gewählten Bedingungen ist die Silberkonzentration in der gesamten Glasprobe konstant (Nachweis durch Elektronenstrahlmikrosonde).

Es wurden die Leitfähigkeit der Proben bei einer Meßfrequenz von 100 Hz und bei 25°C mittels einer Wechselstrommeßbrücke (Fa. General Radio) gemessen. In der Abb. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Nach Abätzen der Proben bis zu einer Dicke von $50 \mu\text{m}$ wurde dieselbe spezifische Leitfähigkeit gemessen wie bei den Originalproben, womit gezeigt wurde, daß es sich bei der durch den Ionenaustausch veränderten Leitfähigkeit nicht um einen Oberflächeneffekt handelt.

4. Analyse

Abb. 1 läßt im Sinne von DAY /1/ eine "mäßige" Abweichung von der Additivität erkennen, damit einen Mischoxideffekt bei diesem ionenausgetauschtem Glas anzeigend. Die Meßwerte sollen deshalb anhand der im Kap. 2 angegebenen Deutungsvorschläge analysiert werden.

Die Feldstärkedifferenz nach (1) beträgt

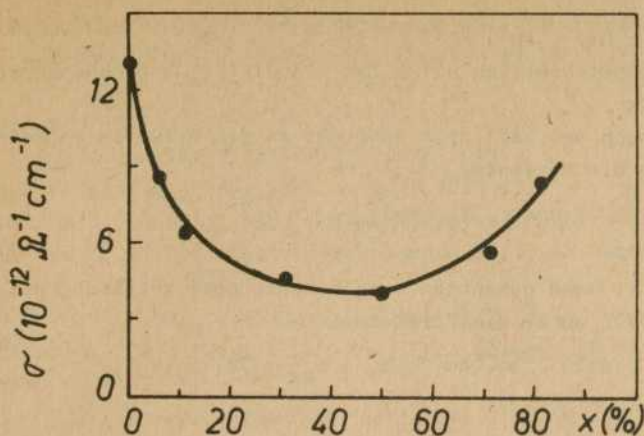


Abb. 1: Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Austauschrate $x \equiv n_2 = n_{\text{Ag}}$ nach Na-Ag-Austausch. Meßfrequenz 100 Hz, Meßtemperatur 25°C

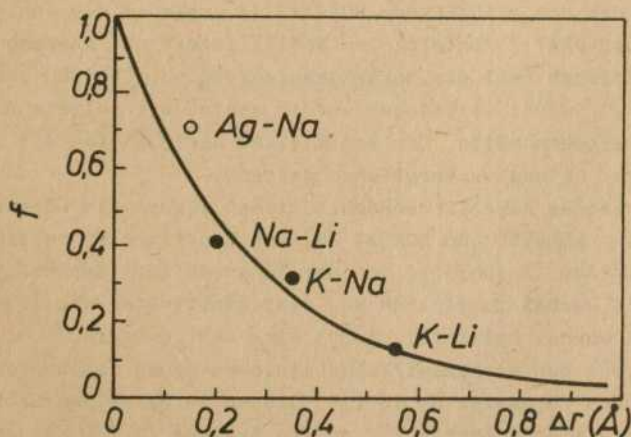


Abb. 2: Abhängigkeit des Übertrittsfaktors $f \equiv f_{21} = f_{\text{Ag-Na}}$ von der Ionenradiendifferenz $\Delta r = r_2 - r_1$. • Werte nach /4/, o Wert der Kurvenanpassung

$$\Delta F = F_{Na} - F_{Ag} = 0,01 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \quad (8)$$

liegt also beträchtlich unter dem von DIETZEL angegebenen Grenzwert (2).

Die Gleichung (4) läßt sich sehr gut an die Meßwerte anpassen, wobei sich die Parameter

$$s = 11 \quad \text{und} \quad f_{21} = f_{Ag-Na} = 0,7 \quad (9)$$

ergeben.

Eine mit der eben genannten vergleichbar gute Anpassung erlaubt auch Gl. (7), wobei die Parameter

$$\sigma_A = 3,6 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; \quad S_1 = S_{Na} = 28; \quad S_2 = S_{Ag} = 13 \quad (10)$$

sind.

5. Diskussion

Während der beobachtete Mischoxideffekt nur schwer mit den Vorstellungen DIETZELS /2/ vereinbar ist, lassen sich die Meßwerte sowohl an das von LENGYEL und BOKSAY /4/ sowie an das von HEN - DRICKSON und BRAY /5/ entwickelte Modell formal gut anpassen, wobei im letzteren Fall die Verallgemeinerung von TOMANDL und SCHAEFFER /7/ nicht einbezogen werden mußte, was weitere freie Parameter ergeben hätte. Die ermittelten Werte sollen mit solchen aus der Literatur verglichen werden.

Für verschiedene Alkaliionenkombinationen wurden die Übertrittsfaktoren von LENGYEL und BOKSAY /8/ aus Experimenten bestimmt. Sie sind in Abb. 2 abhängig von der Ionenradiendifferenz Δr dargestellt, wobei zusätzlich der hier ermittelte Wert (9) eingezeichnet wurde. Letzterer ordnet sich sehr gut ein.

Die die Größe des Wechselwirkungsbereiches eines Kations charakterisierenden Parameter S_i in (10) liegen in derselben Größenordnung wie Literaturwerte für andere Systeme /5,7/, können also im Sinne dieser Theorie als plausibel betrachtet werden, wenn auch eine physikalische Deutung so großer Werte schwerfällt, worauf bereits in /5/ hingewiesen ist.

Das vorgestellte Ergebnis zeigt also, daß auch bei ionenausgetauschten Gläsern der Mischoxideffekt beobachtbar ist. Allerdings ist mit dem vorliegenden Material keine Entscheidung zu

gunsten einer der Theorien von LENGYEL und BOKSAY einerseits sowie der von HENDRICKSON und BRAY andererseits möglich.

6. Literatur

1. Day, D.E.: J.Non-Cryst.Solids 21 (1976) 343
2. Dietzel, H.A.: Phys.Chem.Glasses 24 (1983) 172
3. Tomandl, G.; Schaeffer, H.A., The Physics of Non-Crystalline Solids (Ed. G.H. Frischat), Aedermannsdorf: Trans Tech Publications 1977, S. 480
4. Lengyel, B.; Boksay, Z.: Z.physik.Chem. 203 (1954) 93
5. Hendrickson, J.R.; Bray, P.J.: Phys.Chem.Glasses 13 (1972) 43; 197
6. Ludwig, A.: Diplomarb. Sektion Physik Univ. Halle (1986)
7. Tomandl, G.; Schaeffer, H.A.: J.Non-Cryst.Solids 73 (1985) 179
8. Lengyel, B.; Boksay, Z.: Z.physik.Chem. 204 (1955) 157

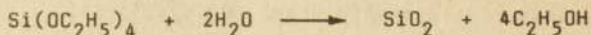
Verfasser:

Andreas Ludwig
Gunnar Berg
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Sektion Physik
Friedemann-Bach-Platz 6
Halle
DDR - 4020

Bernhard Himmel; Thomas Gerber; Herbert Bürger

Strukturbildung von Organokieselgelen in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften

Die Strukturbildung von Kieselgelen aus alkoholischen Lösungen als Resultat der katalytischen Hydrolyse und Polykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) wurde mit den Methoden der Röntgenklein- und Röntgengroßwinkelstreuung (RKWS bzw. RGWS) in Abhängigkeit vom r_w -Wert (Molverhältnis TEOS/H₂O) und vom Katalysator (HCl bzw. NH₄OH) untersucht. Entsprechend der Nettoreaktionsgleichung



werden 2 Mol H₂O benötigt, um einen vollständigen Formelumsatz zu erreichen. Die Prozesse der Hydrolyse und der Kondensation lassen sich jedoch nicht voneinander trennen und es sind in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern (z. B. r_w -Wert, Katalysator, Lösungsmittel) viele Zwischenreaktionen möglich. Bereits im Anfangsstadium ($t/t_g < 0,02$; t_g -Gelbildungszeit) entstehen unter sauren Bedingungen SiO₂-Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 1 nm, deren Größe sich bis zur Gelbildung sowie bei der Trocknung der Gele nicht ändert. Die Größe dieser Primärteilchen ist in weiten Grenzen von der chemischen Zusammensetzung der Lösung $2 \leq r_w \leq 50$ unabhängig. Bei fortschreitender Reaktion assoziieren die Primärteilchen zu sekundären Clustern, die größer werden als das Gesichtsfeld des RKWS-Experimentes (40 nm). Diese Cluster können als Fraktale beschrieben werden, deren Dimension d_f aus dem Linearitätsbereich der Kleinwinkelstreu Kurve in der Darstellung $\log(I)$ über $\log(s)$ bestimmt werden kann. In Abhängigkeit von der HCl-Konzentration stellen sich fraktale Dimensionen zwischen 1,8 und 2,1 ein, was auf Unterschiede im Bildungsmechanismus der Cluster hindeutet.

Bei schnell ablaufenden Aggregationsprozessen (z. B. große HCl-Konzentration) bildet sich eine gestörte Clusterstruktur heraus und d_p ist dementsprechend kleiner. Im Gegensatz dazu findet unter basischen Bedingungen ein kontinuierliches Partikelwachstum statt.

Mit der RGWS wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Position des ersten Maximums der Streukurve untersucht, die im wesentlichen durch Schwankungen der Elektronendichte im Bereich der Polyedergröße determiniert wird. Dazu wurden die Streukurven von H_2O und C_2H_5OH in verschiedenen Mischungsverhältnissen gemessen und es zeigt sich eine kontinuierliche Peakverschlebung mit steigendem H_2O -Gehalt in Richtung größerer s -Werte (s - Betrag des Streuvektors) bei einer Variationsbreite von $15 \text{ nm}^{-1} < s < 20 \text{ nm}^{-1}$. Die Lage des ersten Maximums in den Streukurven der mit unterschiedlichen Masseverhältnissen H_2O/C_2H_5OH hergestellten TEOS-Lösungen korreliert mit der Peakposition der Streukurven der entsprechenden reinen H_2O/C_2H_5OH -Lösungen. Das bedeutet, daß die entstehende Polyederstruktur der SiO_2 -Partikeln durch das umgebende Medium des Lösungsmittels beeinflußt wird. Da es sich stets um verdünnte Lösungen mit SiO_2 Konzentrationen zwischen 2 und 5 Mol% handelt, wurde der Streueffekt der SiO_2 -Partikeln vom Untergrund der Streuung des Lösungsmittels separiert. Die mit ansteigendem H_2O -Gehalt größer werdenden Abweichungen zwischen den ersten Maxima der Lösungsmittelstreukurven und den Maxima der Streukurven der in den TEOS-Lösungen enthaltenen SiO_2 -Partikeln deuten darauf hin, daß die aus jeweils vier Sechseringen aus $SiO_{4/2}$ -Tetraedern bestehende Polyeder nicht zwanglos in die H_2O -Struktur eingefügt werden können. Die nach abgeschlossener Hydrolyse einmal erreichte Peaklage bleibt bis zur Gelbildung erhalten, ändert sich aber bei der Trocknung als Folge der Beseitigung des Lösungsmittels.

Verfasser:

Dipl.-Phys. Bernhard Himmel
Dr. Thomas Gerber
Wilhelm-Pieck-Universität
Rostock, Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock, DDR-2500

Dr. Herbert Bürger

Friedrich-Schiller-Universität
Jena, Sektion Chemie
Fraunhoferstr. 6
Jena, DDR-6900

Holger Nörenberg; Hans-Georg Neumann

Auswertung von Streukurven mit der Maximum-Entropie-Methode (MEM)

1. Grundlagen

Gewöhnlich sind Meßdaten und Originalobjekt durch eine wohldefinierte Transformation verknüpft.

$$d = \Gamma(f) + \mathcal{E}$$

d: Meßdaten

\mathcal{E} : Rauschen

f: Objekt

Bei Γ handelt es sich oftmals um eine Fouriertransformation. Jedoch sind die Daten nicht im gesamten, für die Transformation erforderlichen Bereich $(0, \infty)$ verfügbar. Dadurch werden Abbruchschwingungen und eine Verbreiterung der Maxima in der radialen Verteilungsfunktion

$$\text{Diff}(r) = 4\pi r^2 (\varrho(r) - \varrho_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \cdot i(s) \sin(s \cdot r) ds \quad (1)$$

bedingt /1, S. 795/.

(s - Betrag des Streuvektors ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$); i(s) - reduzierte Intensität; $\varrho(r)$ - Atomdichte; ϱ_0 - mittlere Atomdichte)

Mit der Maximum-Entropie-Methode ist es möglich, diese Effekte zurückzudrängen /2/. Das Ziel der Methode besteht in der Ermittlung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung (z. B. Verteilung von Atomen, Elektronen, Strahlungsquanten) mit maximaler Konfigurationsentropie. Diese Verteilung, die keinesfalls Ergebnis eines tatsächlich stattgefundenen Versuches zu sein braucht, muß Normierungs- und Nebenbedingungen (Meßwerte) erfüllen. So ist es möglich, eine "bestmögliche" Information aus partiellen bzw. verrauschten Daten in dem Sinne zu gewinnen, daß die ermittelte radiale Verteilungsfunktion sämtlichen Nebenbedingungen entspricht und maximal zurückhaltend

bzgl. Strukturdetails ist, für die keine Nebenbedingungen vorgegeben sind /3/. Die Konfigurationsentropie als Maß für die Information ist gegeben durch /4, S. 440/:

$$H = - \int p \cdot \ln p \cdot dV \quad (2)$$

p: relative Häufigkeiten

Maximale Entropie entspricht einer minimalen Information. Gleichung (2) weist eine formale Ähnlichkeit zur thermodynamischen Entropie nach Boltzmann auf. Der Unterschied besteht darin, daß in der thermodynamischen Betrachtung alle Zustände gleichwahrscheinlich sind, während bei der MEM diese Annahme nicht zutrifft, da z. B. für die Atome ein Mindestabstand vorgegeben ist. Nach Einführung einer Atomdichte $\varrho = p \cdot N$ (N: Gesamtzahl der Atome) ergibt sich:

$$H' = N(H - \ln N) = - \int \varrho \cdot \ln \varrho \cdot dV \\ = - \int 4\pi r^2 \cdot \varrho(r) \cdot \ln \varrho(r) dr \quad (3)$$

(bei kugelsymmetrischen Problemen).

Die Normierungsbedingung lautet:

$$\int_0^{\infty} p dV = 1, \text{ d. h. } \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \varrho(r) dr = \varrho_0 \cdot \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

Die aus gemessenen Intensitäten bestimmten reduzierten Streuintensitäten als Nebenbedingungen lassen sich durch die Debyeformel ausdrücken:

$$i(s_l) \cdot s_l = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\varrho(r) - \varrho_0) \frac{\sin(s \cdot r)}{s \cdot r} dr \quad (5) \\ l = 1, 2, 3, \dots, L$$

Der geeignete mathematische Formalismus zur Maximierung von Integralen ist die Variationsrechnung. Die Nebenbedingungen und Normierung werden mittels Lagrangscher Multiplikatoren μ berücksichtigt. Als Lösung des Problems erhält man /2/:

$$\varrho(r) = \exp(-1 - \mu_0 - \frac{1}{r} \sum_{l=1}^L \mu_l \cdot \sin s_l r) \quad (6)$$

Gleichung (6) in (4) und (5) eingesetzt bildet bei Berücksichtigung von L Meßwerten ein L+1 dimensionales, nichtlineares Gleichungssystem, das mit Hilfe des Newton-Verfahrens gelöst werden kann.

2. Ergebnisse

Zur Berechnung einer radialen Modellverteilungsfunktion werden Werte aus einer vorhandenen Modellstreu­kurve $s \cdot i(s)$ entnommen. Die dieser Modellstreu­kurve zugrunde liegende Häufigkeitsverteilung der Atomabstände ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Abb. 1 zeigt die Fouriertransformierte von 3 s bzw. $s \cdot i(s)$ -Werten ($s=10(10)30 \text{ nm}^{-1}$ aus der $s \cdot i(s)$ Modellstreu­kurve (5). Für die gleichen Werte wurde in Abb. 2 die $\text{Diff}(r)$ (1) mit der MEM berechnet. Analog zeigen die Abb. 3 und 4 die Ergebnisse für 5 Werte aus der Modellstreu­kurve ($s=10(10)50 \text{ nm}^{-1}$). Es fallen 3 Unterschiede auf:

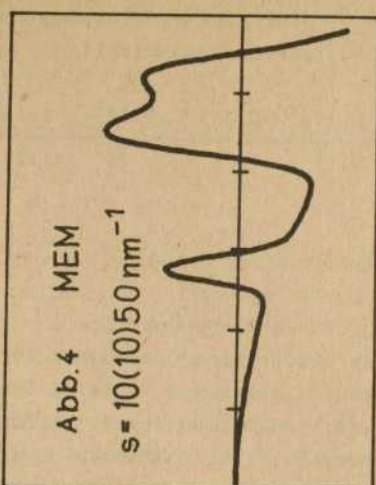
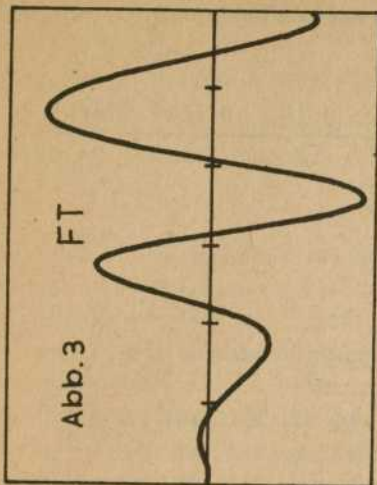
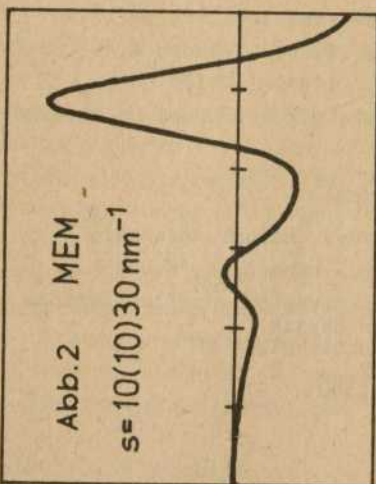
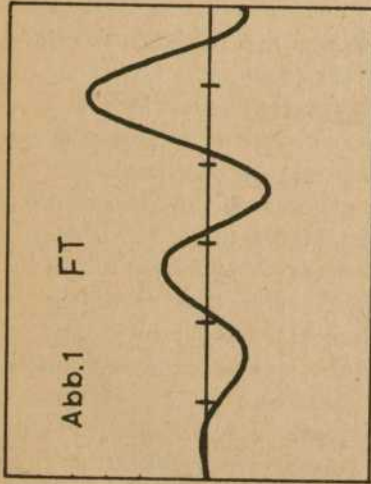
1. ein physikalisch unmotiviertes Überschwingen im Bereich kleiner r -Werte;
2. im Vergleich zur FT ist die Halbwertsbreite der Maxima bei der MEM geringer;
3. bei der MEM zeigt sich eine höhere Auflösung (Abb. 4), wie ein Vergleich mit der Häufigkeitsverteilung (Tabelle 1) zeigt.

Aus eigenen Berechnungen an Modellen sowie aus der Literatur /2/ ist ersichtlich, daß die MEM zur Streukurvenauswertung prinzipiell geeignet ist. Es muß betont werden, daß die gefundene Lösung keinesfalls wahrscheinlicher ist als andere, die Nebenbedingungen erfüllende. Sie ist jedoch mit minimal möglichen Struktur­details behaftet. Nachfolgend wird eine Übersicht über Vor- und Nachteile der Methode gegeben.

Vorteile: - Gewährleistung der Positivität von $g(r)$
- Berechnung im r -Raum
- Möglichkeiten zur Einbeziehung zusätzlicher Nebenbedingungen (z. B. Vorgabe von Atompositionen /5/)
- Zurückdrängen falscher Struktur­details
- Lage der Maxima gut bestimmbar
- Behandlung des Rauschens /6/

Nachteile: - hoher Rechenaufwand
- schwierige numerische Behandlung (Konvergenz nicht immer mit Newton-Verfahren erreichbar)
- schwierige Interpretation der Form der Maxima.

Diff(r)/arbit. units \uparrow



r/nm \rightarrow

Tabelle 1: Häufigkeitsverteilung der Atomabstände des verwendeten Modells

r(nm)	0.250	0.355	0.435	0.505	0.560	0.615	0.665
H(r)	12	6	24	12	12	8	24

Literatur

1. Klug, H.P.; Alexander, L.E.:
X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials Wiley & Sons, 1974
2. Wei, W.: Journ. Noncryst. Solids 81 (1, 2)(1986) 239-250
3. Jaynes, E.T.: IEEE Trans. SSC-4(3)(1968) 227-241
4. Renyi, A.: Wahrscheinlichkeitsberechnung, VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973
5. Gull, S.F.; Livesey, A.K.; Sivia, D.S.: Acta Cryst. A 43 (1987) 112-117
6. Bryan, R.K.: Journal de Physique 47 (1986) c5/43-53

Verfasser:

Dipl.-Phys. Holger Nörenberg
 Prof. Dr. Hans-Georg Neumann
 Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
 Sektion Physik
 Universitätsplatz 3
 Rostock
 DDR - 2500

Fritz Fabry; Ulrich Schnell

Zur Auswertung der eindimensionalen Korrelationsfunktion an teilkristallinen Polymeren

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist eine bekannte und bedeutende Methode zur Untersuchung der übermolekularen Struktur von Polymeren. Insbesondere bei teilkristallinen Polymeren liefert sie wertvolle Erkenntnisse über die Morphologie und deren Veränderung durch Kristallisationsprozesse. Hier sind die kristallinen bzw. amorphen Bereiche die Ursache für die Röntgenkleinwinkelstreuung. Ihre Größe, Form und Anordnung sowie ihr Dichteunterschied zur Umgebung bestimmen den Verlauf und die Intensität der Streukurve.

Zur Auswertung kann man sowohl von der Streukurve direkt als auch von deren Fouriertransformierten, einer Abstandsverteilung, ausgehen. Die Auswertung von Abstandsverteilungen hat den Vorteil, daß gemessene Strukturänderungen leichter und anschaulicher mit Änderungen am zugrunde gelegten Strukturmodell erklärt werden können. Die Berechnung solcher Abstandsverteilungen ist auch schon mit Kleincomputern möglich.

Bei teilkristallinen Polymeren kann in vielen Fällen die Struktur durch eine periodische Anordnung von kristallinen und amorphen Schichten dargestellt werden. Die Intensitätsverteilung für ein solches Schichtgitter besteht aus zwei Faktoren, einem Bausteinfaktor für die Lamellen und einem Gitterfaktor für die periodische Anordnung der Lamellen /1/.

Der Gitterfaktor einer idealen Lamelle ist proportional h^{-2} ($h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, Ortsvektor im Fourierraum). Sind die einzelnen Lamellenstapel in der Probe willkürlich orientiert, so kann durch Multiplikation der Streukurve mit h^2 der Gitterfaktor erhalten werden. Die Fouriertransformierte dieser Funktion ist die eindimensionale Korrelationsfunktion /2/. Sie gibt die Abstandsverteilung der kristallinen und amorphen Schichten in Stapelrichtung (senkrecht zu den Lamellenflächen) an. Die Berechnung

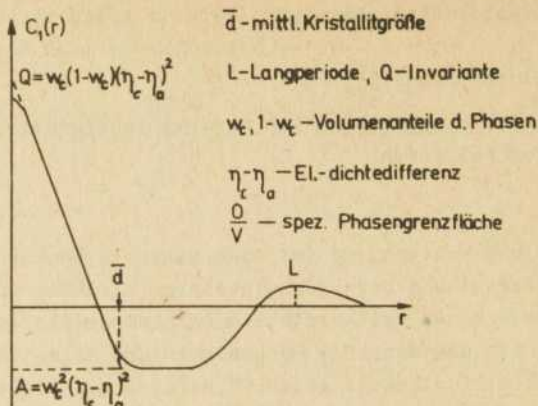


Abb. 1: Verlauf und Eigenschaften der eindimensionalen Korrelationsfunktion

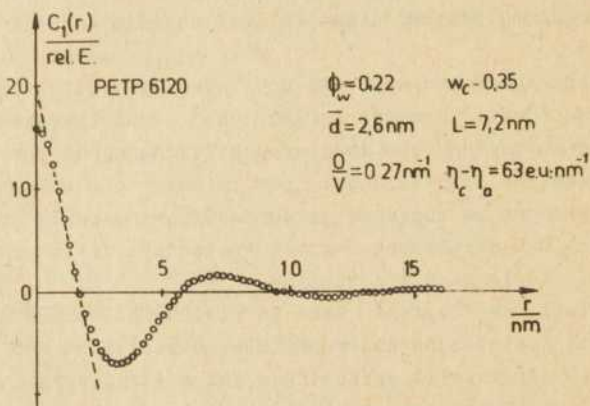


Abb. 2: Eindimensionale Korrelationsfunktion für eine auskristallisierte PETP-Probe

erfolgt durch /3/:

$$C_1(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} h^2 \cdot J(h) \cdot \cos(hr) \cdot dh$$

$C_1(r)$ kann auch aus verschmierten Streukurven $\tilde{J}(h)$ berechnet werden /4/:

$$C_1(r) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} h \cdot \tilde{J}(h) \cdot [J_0(hr) - hr \cdot J_1(hr)] \cdot dh$$

Dabei sind J_0 und J_1 Besselfunktion 1. Art. Im Ergebnis dieser Berechnung entsteht eine Funktion, die in Abb. 1 dargestellt ist und die Ermittlung von Strukturparametern erlaubt. Es muß berücksichtigt werden, daß die Werte für die Langperiode und die Kristallitgröße Zahlenmittelwerte sind. Für $w_c > 0,3$ ist keine Basislinie mehr erkennbar. Um dann alle angegebenen Parameter bestimmen zu können, sind zusätzliche Messungen nötig, damit die Basislinie festgelegt werden kann, z.B. Dichte, Röntgenweitwinkelstreuung.

Die Abb. 2 zeigt eine experimentell ermittelte Korrelationsfunktion einer PETP-Probe, die bei 120°C auskristallisiert wurde. Die Messung der zugehörigen Streukurve erfolgte mit einem Kratky-Goniometer im Winkelbereich $0,04 \text{ nm}^{-1} \leq h \leq 5 \text{ nm}^{-1}$. Eine Korrektur bezüglich Leerstreuung und Dichtefluktuationen wurde vorgenommen. Zur Fouriertransformation wurde ein Kleincomputer KC 85/2 benutzt. Der Kurvenverlauf in Abb. 2 ist ähnlich dem in Abb. 1, lediglich die Basislinie ist nicht zu erkennen. Für die Berechnung der Strukturkenngößen wurde daher der aus der Röntgenweitwinkelstreuung ermittelte Kristallinitätsgrad ϕ_w mit herangezogen. Die so bestimmten Strukturparameter sind in der Abb. 2 mit angegeben.

Literatur

1. Glatter, O.; Kratky, O.: Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, 1982, London, Toronto
2. Vonk, C.G.; Kortleve, G.: Kolloid-Z.u.Z.Polymere 220 (1967)19
3. Strobl, G.R.; Schneider, M.: J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 18 (1980) 1343
4. Ruland, W.: Colloid a.Polym.Sci. 255 (1977) 417

Verfasser:

Fritz Fabry
Ulrich Schnell
Pädagogische Hochschule "Liselotte Herrmann"
Sektion Mathematik/Physik
Goldberger Straße 12
Güstrow
DDR - 2600

Angebot

Rostocker Informatik-Berichte

Diese Schriftenreihe der Sektion Informatik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock erscheint seit 1985.

Bisher liegen folgende Hefte vor:

- Heft 1 (1985) 20 Jahre Rechenzentrum/Sektion Informationsverarbeitung
- Heft 2 (1985) DIGRA'84
(Internationale Tagung, November 1984, Ahrenshoop)
- Heft 3 (1986) Beiträge zur Digitalgraphik und ihren Anwendungen aus Institutionen und Kombinatens der DDR
- Heft 4 (1986) Arbeiten aus der Sektion Informatik
- Heft 5 (1987) Beiträge des Problemseminars "Graphisch-Interaktive Systeme"

Bezugsmöglichkeiten

- Bestellungen aus der DDR über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Abt. Wissenschaftspublizistik, Vogelsang 13/14, Rostock, DDR-2500.
- Bestellungen aus dem Ausland über die Firma Buchexport, Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstr. 16, Leipzig, DDR-7010.

Ferner sind die Hefte im Rahmen des Schriftentausches über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsbibliothek, Tauschstelle, Universitätsplatz 5, Rostock, DDR-2500, zu beziehen.

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: SiO_2 -Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil I 1979
- Heft 5: SiO_2 -Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil II 1979
- Heft 5: SiO_2 -Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil III 1979
- Heft 6: Die Rostocker Elektrolyt-Datenbank Safe 1983
- Heft 7: Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen 1985
- Heft 8: Selected lectures of the third international conference on "Irreversible Processes and Dissipative Structures" 1985
- Heft 9: Klassische und Quantenstatistik dichter Systeme im Gleichgewicht stochastischer Prozesse 1986
- Heft 10: Thermodynamics and Kinetics of First-Order Phase Transitions 1987

Bezugsmöglichkeiten

- Bestellungen aus der DDR über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Abt. Wissenschaftspublizistik, Vogelsang 13/14, Rostock, DDR - 2500.
- Bestellungen aus dem Ausland über die Firma Buchexport, Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstr. 16, Leipzig, DDR - 7010.

Ferner sind die Hefte im Rahmen des Schriftentausches über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsbibliothek, Tauschstelle, Universitätsplatz 5, Rostock, DDR - 2500, zu beziehen.

Schriftenreihen der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

- | | |
|--|----------------|
| - Archiv der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg | ISSN 0518-3189 |
| - Rostocker Agrarwissenschaftliche Beiträge | ISSN 0138-3299 |
| - Rostocker Betriebswirtschaftliche Manuskripte | ISSN 0232-3066 |
| - Rostocker Mathematisches Kolloquium | ISSN 0138-3248 |
| - Rostocker Philosophische Manuskripte | ISSN 0557-3599 |
| - Rostocker Physikalische Manuskripte | ISSN 0138-3140 |
| - Rostocker Wissenschaftshistorische Manuskripte | ISSN 0138-3191 |
| - Lateinamerika/Semesterberichte der Sektion Lateinamerikawissenschaften | ISSN 0458-7944 |
| - Erziehungswissenschaftliche Beiträge | ISSN 0138-2373 |
| - Fremdarbeiterpolitik des Imperialismus | ISSN 0138-3396 |
| - Beiträge zur Geschichte der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock | ISSN 0232-539X |
| - Beiträge zur Geschichte der FDJ | ISSN 0233-0830 |
| - Probleme der Agrargeschichte des Feudalismus und des Kapitalismus | ISSN 0233-0636 |
| - Rostocker Beiträge zur Hoch- und Fachschulpädagogik | ISSN 0233-0539 |
| - Rostocker Informatik-Berichte | ISSN 0233-0784 |
| - Studien zur Geschichte der deutsch-polnischen Beziehungen | ISSN 0233-0687 |
| - Rostocker Forschungen zur Sprach- und Literaturwissenschaft | ISSN 0233-0644 |
| - Rostocker Universitätsreden | |

Bezugsmöglichkeiten

- Bestellungen aus der DDR über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Abt. Wissenschaftspublizistik, Vogelsang 13/14, Rostock, DDR-2500.
- Bestellungen aus dem Ausland über die Firma Buchexport, Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstr. 18, Leipzig, DDR-7010.

Ferner sind die Hefte im Rahmen des Schriftentausches über die Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsbibliothek, Tauschstelle, Universitätsplatz 5, Rostock, DDR-2500, zu beziehen.



the scale towards document

den drei Typen von Strukturmodellen bei den amorphen Legierungen diskutiert, die auch z.T. bei anwie z.B. Flüssigkeitsstrukturen, amorphe Halbrpretation der atomaren Struktur verwendet werlle sind:

- odell /3/
- es Modell /4/
- ines Modell /5/.

wird die amorphe Struktur durch zufälliges von Kugeln erzeugt, wozu verschiedene Algorithwurden /6/. Anhand der PCF kann gezeigt werden, amorphe Metalle (z.B. Co, Fe, Ni) Mikrokristaluschließen sind, dagegen das DRPHS-Modell die n Werte reproduziert /7/. Das Versagen des Mikroalles für Einkomponentensysteme wurde unzulässig en metallischen Legierungen verallgemeinert und lchkeit der PCF's das DRPHS-Modell auf Mehrkompoübertragen /8/. Detaillierte Untersuchungen der uktur in binären Metall-Metalloid-Legierungen s DRPHS-Modell nicht die in amorphen Metall-Meungen vorhandene spezifische Nahordnung beinhal-

sche Strukturmodell geht davon aus, daß für eine eine bevorzugte lokale Konfiguration im amorphen en Zustand existiert. Auf der Basis von trigonaorde in /4/ durch sequentielles Verknüpfen der mittels Zufallsgenerator ausgewählter Kanten eine en Zustand abweichende Struktur erzeugt, die die n PCF's reproduziert.

stallitmodell wird davon ausgegangen, daß die entsprechenden kristallinen Phase erhalten bleibt, die Kleinheit der Kristallite und die Regellosig-tallorientierungen die Fernordnung zerstört wird. Reihe von experimentellen und theoretischen Arguie Existenz einer kristallinen Nahordnung in amorphen Legierungen pausibel erscheinen lassen: