

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, 03:29 Uhr.

Gerhard Herms

Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen : Materialien der XII. Arbeitstagung vom 11. bis 14. April 1989 in Neustadt am Rennsteig

Rostock: Universität Rostock, 1990

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870262166>

Druck Freier  Zugang



OCR-Volltext

**Strukturuntersuchungen
an nichtkristallinen
und partiellkristallinen
Stoffen**



UB
Rostock

ZA
4918^a

(14)

**ROSTOCKER
PHYSIKALISCHE
MANUSKRIPTE**

Heft 14

Rostocker Physikalische Manuskripte bisher erschienen:

- Heft 1: Physik und Gesellschaftswissenschaften 1977
Heft 2: Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversiblen Prozesse 1977
Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil I 1978
Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil II 1978
Heft 4: Theorie elektrolytischer Flüssigkeiten 1979
Heft 5: SiO₂-Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil I 1979
Heft 5: SiO₂-Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil II 1979
Heft 5: SiO₂-Herstellung, Struktur, Eigenschaften, Teil III 1979
Heft 6: Die Rostocker Elektrolyt-Datenbank Safe 1983
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
Heft 11: Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen 1987
Heft 12: PHASE TRANSITIONS IN BINARY SYSTEMS : THEORY AND EXPERIENIS 1988
Heft 13: NONLINEAR IRREVERSIBLE PROCESSES AND SELFORGANIZATION 1989

Bezugsmöglichkeiten

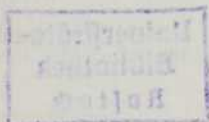
Bestellungen an die Universität Rostock, Abt. Wissenschafts-
publizistik, Vogelsang 13/14, Rostock, DDR-2500.

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

Rostocker Physikalische Manuskripte
Heft 14

Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und
partiellkristallinen Stoffen

Materialien der XII. Arbeitstagung
vom 11. bis 14. April 1989
in Neustadt am Rennsteig



Universität Rostock
Sektion Physik
1990



UB Rostock
28\$ 007 979 754



Herausgeber: Der Rektor der Universität Rostock

Wissenschaftliche Leitung: Doz. Dr. sc. Gerhard Herms
Herstellung der Satzvorlage: Ulrike Schröder

Redaktionsschluß: 01.06.1990



ZA 4918^a (14)

Zitat-Kurztitel: Rostock.Phys.Manusk. (1990)14

Universität Rostock
Abt. Wissenschaftspublizistik
Vogelsang 13/14, Telefon 369 577
Rostock, DDR - 2500
Druck: Ostsee-Druck Rostock, BT Ribnitz, II-15-14 • 0,33

01100

Inhalt

	Seite
ZOTOV, Nikolay: Structure of Natural Silicate Glasses Interferences from X-Ray Diffraction Studies	5
KISS, Sandor; JANOS, Ferenc; HARANGOZO, Istvan Zoltan: Internal Friction of Amorphous Materials - Examples for NiZr Metallic Glasses	16
HAJDU, Ferenc: Approximated Pair Distribution and Simulated Structure Functions of Glassy Systems	26
HÜBERT, Thomas; BANACH, Ulrich; MÜLLER, Dirk: Zur Struktur von Strontiumalumoboratgläsern	33
SCHULZE, Haike; VOGELSBERGER, Wolfram; RUDAKOFF, Georg: Untersuchungen zum Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Struktur von Kieselgelen	40
MÜLLER, Eberhard; FINK, Peter; HINZ, Rainer; HENNEBERG, Karl-Heinz: Amorphes SiO_2 aus Gasphasenreaktionen	44
STACHEL, Dörte; REISS, Helmut: Zur Struktur binärer Erdalkali-Ultraphosphatgläser	48
HOPPE, Uwe; ZICKERT, Kurt; WALTER, Günter; STACHEL, Dörte: Nahordnungsstrukturuntersuchung an binären Metaphosphat- gläsern mittels Röntgenbeugung	54

WALTER, Günter; KRANOLD, Rainer; STACHEL, Dörte: Strukturuntersuchungen von Phosphatgläsern mit der Methode der Röntgen-Kleinwinkelstreuung	58
WANGE, Peter; VOGEL, Jürgen; GÖTZ, Wolfgang: Primärkristallphasenbildung bei der Herstellung von Phosphatglaskeramiken	63
HOFMANN, Wiltrun; DUNG, Nguyen Anh; GÖTZ, Wolfgang: Li_2O -freie Glaskeramik mit minimaler thermischer Ausdehnung	64
ZEGGEL, Peter; NEUMANN, Hans-Georg: Elektronenbeugungsuntersuchung zur Nahordnung in Indium-Zinn-Oxidschichten	70
HOYER, Walter; NEUMANN, Hartmut; WOBST, Manfred: Zum Abbrucheffect bei der Fouriertransformation von Beugungsdaten	75
GANSTER, Johannes; FINK, Hans-Peter; ZENKE, Ingrid: RDFs von Polyakrylnitril-Modellrechnungen und experimentelle Ergebnisse	86
WEIGELT, Jörg; SCHRÖDER, Detlef; GERBER, Thomas: Interaktive Modellierung der Strukturen amorpher Festkörper	98
HERMS, Gerhard: Hochtemperaturdiffraktometrie von Glasschmelzen in Durchstrahlung	101

Nikolay Zotov

Structure of Natural Silicate Glasses Interferences from X-Ray Diffraction Studies

Introduction

The interest towards natural noncrystalline materials is determined by several reasons. The connection between structure, composition and properties of natural melts is of profound importance for the understanding of the evolution of the magma and its role in geodynamics. The discovery of new genetic types of natural noncrystalline materials and deposits necessitates their detailed characterization. At last, the rapid development of new contemporary methods for analysis enables the direct determination of glass structure and composition.

Natural Glasses - Genetic Classification, Petrochemical Characterization, Phase Composition and Microstructure

The term "natural noncrystalline materials" comprises along with the clear case of natural glasses also natural gels, microcrystalline precipitates, metamict minerals, etc. (Zemann, 1987). The definition of "glass" in the earth and planetary sciences, in itself, meets with many difficulties, but we would use the term "natural glasses" in the sense of "natural amorphous solids".

The natural silicate glasses ($\text{SiO}_2 \geq 20$ wt. %) are multicomponent oxide glasses containing SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . Most generally, natural silicate glasses can be divided, according to their origin, into three major groups:

1. Terrestrial volcanic glasses

They can be considered as solid frozen equivalent of endogenic silicate melts. On the basis of their SiO_2 contents natural volcanic glasses can be subdivided into: ultrabasic glasses ($\text{SiO}_2 = 30-44$ wt. %), basic glasses ($\text{SiO}_2 = 44-53$ wt. %), average igneous glasses ($\text{SiO}_2 = 53-64$ wt. %) and acid volcanic glasses ($\text{SiO}_2 = 64-78$ wt. %). An additional petrochemical indicator, used for classification, is the total amount of alkaline oxides ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), which can vary from 0 - 20 wt. %.

The natural volcanic glasses (obsidians) are usually anhydrous ($\text{H}_2\text{O} < 2$ wt. %). Different types of hydration processes can produce, however, volcanic glasses (perlites) with high water content ($\text{H}_2\text{O} = 2-8$ wt. %). More detailed petrological and petrochemical description of natural volcanic glasses can be found in the specialised literature /Magmatic rocks, 1983/.

2. Tektite, impactite and fulgurite glasses

These glasses have been formed as a result of the vitrification of high-temperature exogenic melts produced by shock melting due to impact of comets (tektites), meteorites (impactites) and lightnings (fulgurites) /Tektites, 1966; Impactites, 1981/.

3. Lunar glasses from the lunar regolite

Natural glasses, as all other glasses, are thermodynamically unstable phase. Specific peculiarity of the natural glasses is that their devitrification is enhanced by the simultaneous action of many different endogenic and exogenic geological processes. That is why, the natural glasses are usually unhomogeneous. They consist of glassy matrix and crystalline phase /phenocrysts/. The glassy matrix, in itself, also contains microcrystals of these minerals. In natural glasses formed by slow cooling immiscibility phenomena can occur /Yanev, 1987/. The investigation of the microcrystals and the heterogeneities in the glassy matrix by X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and SAXS can give valuable information about the genesis and the thermal history of natural glasses.

X-Ray Diffraction Investigations of Natural Silicate Glasses

Proceeding from the average composition of natural silicate glasses, the systems $\text{SiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}$ / $\text{Me} = \text{Na, K/}$; $\text{SiO}_2 - \text{MeO}$ / $\text{Me} = \text{Ca, Mg, Fe/}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{O}$ are most important for the understanding of their structure. Comprehensive survey of all investigated by X-ray and neutron diffraction multicomponent oxide glasses up to 1974 is given by Wright (1974).

The natural acid volcanic glasses normally crystallize in the quartz (Q), - albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - orthoclase (KAlSi_3O_8) - anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) system. That is why Taylor and Brown (1979a, 1979b) have published radial distribution function (RDFs) of albite (Ab), orthoclase (Or), anorthite (An) feldspar glasses and several glasses along the $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSiO}_4$ join. Hochella and Brown (1984) published a paper on the structure and viscosity of synthetic rhyolitic glass. The first paper, as far as we know, in which are reported RDFs of natural glasses is the paper of Dorfman et al. (1976). Their results are, however, not quite informative since these authors used $\text{Cu K}\alpha$ radiation and very large scanning step (1° in 2θ).

Recently we have undertaken a detailed study of several water-bearing acid volcanic glasses (Zotov et al., 1988).

1. Experimental and Computational Details

The methodology of WAXS experiments on glassy materials, data corrections, calculation of the RDFs for multicomponent glasses (Klug and Alexander, 1954; Pings and Waser, 1968, Wright and Leadbetter, 1976) and the limitations of the Fourier method (Leadbetter and Wright, 1972) are well known.

Several problems are characteristic for the investigation of natural silicate glasses. The presence of crystalline phase necessitates the use of special methods for phase separation. For that reason, they can be investigated only in powder form /remelting would cause dehydration and other structural changes/. The relatively low average density ($\rho \sim 2.20 \text{ g/cm}^3$) combined with the powder form of the samples creates some difficulties when

using Mo K α radiation and reflection geometry. The normalization of the experimental diffuse scattering curve depends on the correct determination of the molar composition. It is not clear enough how to take into account correctly the water contents of the samples in the case of water-bearing volcanic glasses /recalculation of the composition on anhydrous base upraises the percentage contents of all oxides/. It is well known, that the multiple scattering correction has significant contribution for low absorption materials (Warren and Mozzi, 1966), but it is very time consuming and the published regression coefficients of Warren and Mozzi (1966) and Dwiggins and Park (1971) are tabulated with very large step.

Therefore, the XRD investigations of multicomponent low density amorphous materials imposes special requirements on the computer programmes used. The programme package "RADIF" (Zotov, 1984), developed in the Institute of Applied Mineralogy, Sofia, is an interactive programme for calculation of RDFs of multicomponent amorphous materials /maximum 10 chemical elements/ with arbitrary composition. It is written in FORTRAN IV both for personal computers IBM PC and mini-machines PDP 11/44.

2. Interpretation of RDFs

There are no easy ways for direct pair correlation assignments of RDFs of polyatomic amorphous materials. Tentative interpretation of the interatomic distances on the basis of the ionic radii of the constituent atoms cannot give information beyond the first coordination sphere. The chemical additivity, substitution and difference methods (Wright, 1974) can give only average interatomic distances.

Taylor and Brown (1979a, 1979b) have used quasi-crystalline model intensity functions for the calculation of theoretical RDFs of Ab, Or and An feldspar glasses, assuming that the energy differences between crystal and glass are small. By comparison of the peak positions of the observed RDFs to those calculated for the model structures they have shown Ab and Or glasses in contrast to the An glass, are not consistent with the feldspar local struc-

ture and are better explained on the basis of stuffed trydimite /nepheline/ local structure.

Structural units in natural silicate glasses

1. Primary structural units - Si/Al tetrahedra

Si and Al form strong T-O /T = Si, Al/ bonds to oxygen. The X-ray study of Mozzi and Warren (1966) on vitreous (v)-SiO₂ and nonempirical MO calculations for small clusters (Geisinger et al., 1985) indicate that the tetrahedral angles OT₄ are expected to be very close to the ideal value = 109.5°. So the individual T₄ tetrahedra are almost undistorted and they determine the structure. The objective of this part is to give some information about the bond length and bond angle variations in aluminosilicate glassy systems and some of the factors in the local environment around T₄ tetrahedra that can cause these variations. Most generally, the bond length perturbation factors are (Brown et al., 1969; Ribbe et al., 1974): Coordination number of bridging oxygen; Type of adjacent tetrahedral atom; Type of nontetrahedral atoms and their distances to the bridging oxygens; Variations of the bridging TOT angles.

Summarizing the general types of observable factors we can say that the average Al contents has the most pronounced effect on the mean TO bond length both in framework silicates and glassy silicates (Geisinger et al., 1985; Navrotsky et al., 1985). For aluminium-free glass forming systems the average R(Si-O) distance is almost constant at 1.62 - 1.63 Å independent of composition and temperature (Navrotsky et al., 1985). As aluminium is substituted for Si according to the equation $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + 1/n M^{n+}$ the average R(T-O) bond length in glassy silicates increases linearly (Navrotsky et al., 1985; Zotov et al., 1988), analogously to the established linear relationship between R(T-O) and Al-contents in crystalline feldspar minerals (Smith and Baily, 1963; Jones 1968, Ribbe and Gibbs, 1969).

The bond angle TOT between two corner-sharing T₄ tetrahedra can be expressed by the corresponding TO bond length and the T-T

distance: $\alpha = 2 \cdot \arcsin (T-T1 / 2T-O1)$. Therefore, having a reliable average values for the T-O1 and the T-T1 distances from the corresponding RDFs we can calculate the average value $\langle \alpha \rangle$ of the TOT bond angle distribution. The average bond angle depends on several interrelated factors: mean R(T-O) distance; mean R(T-T) distance; type (form) of bond angle distribution; fictive temperature of the glass (Gerber and Himmel, 1986); local distortions of the Si/Al framework. Since the mean R(Si-O) distance in Al-free silicate glasses is almost constant, the variations in $\langle \alpha \rangle$ reflect the variations in the T-T1 distances (Gerber and Himmel, 1986). According to us, however, the most important factor affecting the bond angle distribution is the configurational entropy of the system.

Currently there are no such computational methods that can be used to study quantum mechanically as complex as the framework and glassy silicates. If we restrict our interest to local structural phenomena, however, non-empirical MO methods can be used (Tossel and Gibbs, 1967; Newton and Gibbs 1980; Gibbs et al., 1981; Gibbs, 1982). The potential energy curves for the TOT angles in $H_6Si_2O_7$, H_6SiAlO_7 and $H_6Al_2O_7^{2-}$ show a broad minimum with respect to the TOT angle and steep raise below 120° . Two main features of these curves are noteworthy: a) the minimum energy TOT angle $\langle \theta \rangle$ decreases with increase of the average TO distance (Newton and Gibbs, 1980); b) the TOT angle increases as T becomes less electronegative (Tossel, 1984) and the curves become more broad.

It is reasonable to assume that whenever a glass is formed it attempts to reduce its energy by relaxing its TOT bond angle distribution towards the lowest energy value $\langle \theta \rangle$. Therefore, the average bond angle $\langle \alpha \rangle$ will have in general the same behaviour as the minimum energy angle $\langle \theta \rangle$. The comparison of the average bond angles and bond lengths for $v\text{-SiO}_2$, several synthetic feldspar and natural water-bearing acid volcanic glasses show that the average bond angles values really decrease with increase of the T-O bond length (Zotov et al., 1968).

One of the most interesting and challenging problems in glassy silicate systems is the study of the ways in which the Si/Al tetrahedra combine into more complex structural units and thus form framework of corner-sharing tetrahedra.

2. Secondary structural units - rings

The idea of ring structures in glassy silicates was introduced as early as the first paper on the structure of glasses - the famous Zachariasen's paper "The Atomic Arrangement in Glass" (Zachariasen, 1932). It follows from the requirements to preserve the coordination polyhedra of oxygen about the cation and to ensure the three-dimensional extension of the model. It must be emphasized, however, that in order to ensure these requirements any connected covalently bonded solid /not only silicate glasses/ must contain completed rings of bonds. These may be catalogued according to their order n , where n is the number of T-O bonds in the ring.

The bond angle θ_n for a regular planar ring of order n is equal to $360(1 - 1/n) - \varphi_T$, where φ_T is the value of the tetrahedral angle OTO. Assuming definite T-O1 and O-O1 distances, we can compute the T-T1 and T-T2 distances across the corresponding planar rings (Bell and Dean, 1972). Therefore, in principle, we can estimate the contribution of different ring structures in the glassy matrix, having reliable interatomic distances for the T-T1 and T-T2 pair correlation peaks.

For example, the 4-membered ring would produce a maximum in the RDF between 4.4 - 4.7 Å, while the 6-membered ring would produce a maximum at about 5.1 Å. Namely for that reason Taylor and Brown (1979a) proposed that all glasses in the Ab-Or-Silica system are based on a six-membered framework structure. The comparison of the interatomic distances, bond angles and the general form of the RDF of several water-bearing acid volcanic glasses with those observed for the feldspar glasses shows that they are compatible with the stuffed trydimite /nepheline/ model, proposed by Taylor and Brown (1979), in which Na and K occupy interstitial sites. This simple approach meets two difficulties. The peaks on the

RDFs of silicate glasses above 4 Å are quite complex and are associated with more than just one type of pairing. Short range interactions and the competition for optimal coordination in the amorphous state cause puckering of the rings, i.e. folding along any O-O line while still keeping φ_T at the tetrahedral value. This results in non-planarity of the rings, decrease of the longer separations (Bell and Dean, 1972) and lowering of the minimum energy angle (Galeener, 1982).

An equally important change in environment due to the presence of charge-balancing metal cations /network modifiers/ is the breaking of the 6- and higher order rings and the creation of many rings with $n \leq 6$ (Soules, 1979). These considerations show that in fact the natural silicate glasses are not continuous random network glasses.

That is why higher-order topological concepts and first of all ring statistics represent special interest. The ring statistics for $v\text{-SiO}_2$ or any other silicate glass, as far as we know, have never been determined experimentally from X-ray or neutron diffraction. Data for various theoretical structural models of $v\text{-SiO}_2$ and simple metasilicate glasses can be found in the literature (Evans and King, 1966; Bell and Dean, 1972; Soules, 1979; He, 1987). These models typically have different ring statistics from crystalline silicates and aluminosilicates. The most important feature is the presence of considerable number of 4- and 5- membered rings. Now it is widely accepted that the presence of both even and odd rings in the structure is a necessary condition for glass formation (Wright and Erwin, 1978). The presence of different rings with different configurations /chair-like, boat-like, etc./ points out again the relevance of the configurational entropy of the glass. It would attempt to reduce its energy by relaxing the TOT angles by puckering and unpuckering of the rings.

3. Tertiary structural units - polyhedrons

The next question is how these secondary structural units - rings, are interrelated. These are questions of middle range order about which only little information exists in the literature.

Comparing the correlation function $C(r)$ of $v\text{-SiO}_2$ and different crystalline polymorphous of silica (quartz, cristobalite, trydimite) Gerber and Himmel (1986) concluded that the middle range order in $v\text{-SiO}_2$ resembles that of - cristobalite and the tertiary units represent distorted polyhedrons constructed from 6-membered rings.

Karlson and Froberg (1987) proposed a more realistic model in respect to the structure of natural silicate glasses. According to these authors, the main secondary units are 3-, 4- and 6-membered rings which combined together give several tertiary units: 4-6, 3-6 and 3-4 polyhedrons.

The idea of tertiary units (polyhedrons) in $v\text{-SiO}_2$ and silicate glasses can explain very well the experiments on solubility of gases, the presence of micropores and molecular water in natural volcanic glasses.

Conclusions

We may note, in conclusion, that the combination of X-ray diffraction radial distribution function analysis /with special emphasis to measuring accuracy/, computer generated model of silicate glasses and potential energy calculations on small clusters extracted from the glassy matrix can provide essential information on the local structure of natural silicate glasses.

Literature

- /1/ Bell, R.J.; Dean, P.: *Phil. Mag.* 25, No6 (1972), 1381-1398
- /2/ Brown, G.E.; Gibbs, G.V.; Ribbe, P.H.: *Am. Miner.* 54 (1969), 1044
- /3/ Dorfman, M.D.; Sokolov, A.I.; Podleskaya, A.V.: *Meteoritika* 35 (1976), 87-90 (in Russian)

- /4/ Dwiggin, C.W. Jr.; Park, D.A.: *Acta Cryst.*, A27 (1971), 264
- /5/ Evans, D.L.; King, S.V.: *Nature*, 212, No5068 (1966), 1353
- /6/ Galeener, F.L.: *J. Non-Cryst. Solids*, 49 (1982), 53-62
- /7/ Geisinger, K.L.; Gibbs, G.V.; Navrotsky, A.: *Phys. Chem. Miner.*, 11, No6 (1985), 266-283
- /8/ Gerber, Th.; Himmel, B.: *J. Non-Cryst. Solids*, 83, No3 (1986), 324
- /9/ Gibbs, G.V.: *Am. Miner.*, 67 (1982), 421-450
- /10/ Gibbs, G.V.; Meagher, E.P.; Newton, M.D.; Swanson, D.K.: (1981), In: *Structure and Bonding in Crystals I*, Eds. M. O'Keefe, A. Navrotsky, Acad. Press, New York, 1981
- /11/ He, H.-X.: *J. Non-Cryst. Solids*, 89, No3 (1987), 402-416
- /12/ Hochella, M.F.; Brown, G.E. Jr.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, No12 (1984), 2631-2640
- /13/ *Impactities*, Moscow State Univ., Moscow, 1981 (in Russian)
- /14/ Jones, J.B.: *Acta Cryst.*: B24 (1968), 355-358
- /15/ Karlson, K.H.; Froberg, K.: *Chem. Geol.*, 62, No1-2 (1987), 1-5
- /16/ Klug, H.P.; Alexander, L.A.: *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, 1954
- /17/ Leadbeater, A.J.; Wright, A.C.: *J. Non-Cryst. Solids*, 7, No2 (1972), 141-155
- /18/ *Magmatic rocks*, vv 1-2, Nauka, Moscow, 1983 (in Russian)
- /19/ Mozzi, R.L.; Warren, B.E.: *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969), 164-172
- /20/ Navrotsky, A.; Geisinger, K.L.; McMillan, P.; Gibbs, G.V.: *Phys. Chem. Miner.*, 11, No6 (1985), 284-298
- /21/ Newton, M.D.; Gibbs, G.V.: *Phys. Chem. Miner.*, 6 (1980), 221-246
- /22/ Pings, C.J.; Waser, J.: *J. Chem. Phys.*, 48, No7 (1968), 3061
- /23/ Ribbe, P.H.; Gibbs, G.V.: *Am. Miner.*, 54 (1969), 85-94
- /24/ Ribbe, P.H.; Phillips, M.W.; Gibbs, G.V. (1974), In: *The Feldspars*, Eds. W.S. Machenzie, J. Zussma, Manchester,

Univ. Pres. 1974

- /25/ Smith, J.V.; Bailey, S.W.: Acta Cryst., 16 (1963), 801-811
- /26/ Soules, T.F.: J. Chem. Phys., 71, Noll (1979), 4570-4578
- /27/ Taylor, M.; Brown, G.E. Jr.: Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 61-75
- /28/ Taylor, M.; Brown, G.E. Jr.: Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 1467-1473
- /29/ Tektites, Ed.; D'Keefe, J.A.: Chicago Univ. Press, Chicago, 1966
- /30/ Tossel, J.A.: Phys. Chem. Miner., 11, No2 (1984), 81-84
- /31/ Tossel, J.A.; Gibbs, G.V.: Acta Cryst., A34 (1978), 463-472
- /32/ Wright, A.C.: Adv. Struc. Develop. Diffraction Methods, 5 (1974), 1-84
- /33/ Wright, A.C., Erwin Desa, J.A.: Phys. Chem. Glasses, 19, No6 (1978), 140-141
- /34/ Wright, A.C.; Leadbetter, A.J.: Phys. Chem. Glasses, 17 (1976), 122
- /35/ Yanev, Y. (1987), In: Proc. Second Int. Conf. Natural Glasses, 21.-25 Sept., 1987, Prague, Czechoslovakia, Ed. J. Konta, Prague, Univ. Karlova, 1988
- /36/ Zachariassen, W.H.: J. Am. Chem. Soc., 54 (1932), 3841
- /37/ Zemann, J. (1987), In: Proc. Second Int. Conf. Natural Glasses, 21-25 Sept., 1987, Prague, Czechoslovakia, Ed. J. Konta, Prague, Univ. Karlova, 1988
- /38/ Zotov, N.S. (1984), In: Proc. Second National Conf. "X-ray Diffraction methods", 20-22 May, 1984, Primorsko, Sofis, Univ. Press, Sofia, 1985
- /39/ Zotov, N.S.; Dimitrov, V.; Yanev, Y.: Phys. Chem. Miner. (1988 submitted)

Verfasser:

Nikolay Zotov

Institute of Applied Mineralogy
Bulgarian Academy of Sciences

Rakovskistr. 92
1000 Sofia
Bulgaria

Sandor Kiss; Ferenc Janos; Istvan Zoltan Harangozo

Internal Friction of Amorphous Materials -

Examples for NiZr Metallic Glasses

1. Introduction

Since about 50 years the internal friction (i.f.) and modulus measurements are one of the indirect methods used more and more widely for the investigation of the structure and the dynamics of the solid body. These investigations using very low deformations can give special information about the stress induced motion of the atoms and structural defects. On the other hand both the way of the obtaining of the i.f. parameter and the way how the atomic motion can cause i.f. is rather complex. The aim of this paper is to give a short overview about this field and to show how this method can be used for investigation of metallic glasses and what type of results can be expected.

2. The stress-strain relation

The connection between the mechanical stress (σ) and strain (ϵ) is a good representation of the mechanical behaviour of a solid body where different relations or approach can be distinguished [1,2]. As a simplest case the behaviour of a body is elastic when the σ - ϵ relation is a linear function. The resulting strain, ϵ , is an adiabatic answer of the "elementary cell" for the applied stress. In a periodic case there is no phase shift between σ and ϵ ; so in this case there is no energy dissipation:

$$\Delta W = \oint \sigma d\epsilon = 0.$$

For low enough deformations ($\epsilon_{\max} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$) and at not too high temperatures (up to about $0.6 T_m$) the only measurable not elastic phenomenon is the anelastic one. For a σ_0 step-like stress the ϵ can be composed from the elastic, ϵ_1 and anelastic, ϵ_2 , parts; respectively, i.e. $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = \sigma/M + A\gamma$, where M is the elastic modulus, and $\dot{\epsilon}_2$ is proportional to the $\dot{\gamma}$ internal parameter where γ shows the appropriate level of the atomic

accommodation or reorientation or atomic transport caused by the stress. This y parameter is time dependent going to a $\bar{y} = B \sigma$ equilibrium value where B is a structure dependent constant. The time dependence can be characterised by the τ relaxation time: $dy/dt = -(y - \bar{y})/\tau$.

For a static step-like σ_0 stress it can be written

$$\epsilon = \sigma_0 \left\{ J_n + \delta J [1 - \exp(-t/\tau)] \right\},$$

where $\delta J = J_n - J_R$, i.e. the difference between the non-relaxed and relaxed compliance (being the reciprocal of the modulus /Fig.1.).

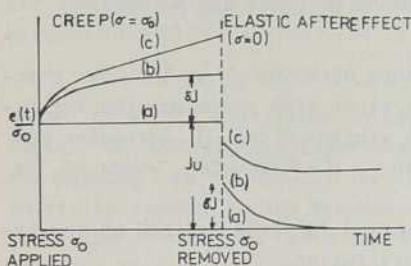


Fig.1. Creep elastic aftereffect for (a) ideal elastic solid, (b) anelastic solid, and (c) linear viscoelastic solid [1]

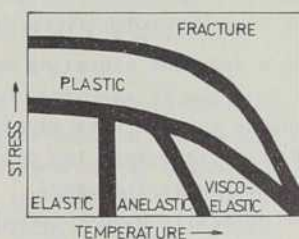


Fig.2. Schematic illustration of the regimes of stress-strain behaviour shown by metallic glasses [3]

For higher stresses or temperatures different other type deformations (viscous, plastic flow, etc.) also occur beside the elastic and anelastic one. In these time-dependent cases there are no stress-dependent equilibrium deformations. A schematic representation of the above behaviour can be seen on Fig.2. [3].

3. Internal friction - measurable parameters

Concerning the last cases for periodic stresses the deformation would not be in phase with it and the M or J values will be complex values:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp i \omega t, \\ \epsilon &= \epsilon_0 \exp [i (\omega t - \phi)], \\ J &= J_1(\omega) + i J_2(\omega). \end{aligned}$$

Also energy dissipation occurs due to the ϕ phase lag between the σ and ϵ .

Considering the physical parameters connected to the energy dissipation during the cyclic deformation the well known logarithmic decrement (δ) must be mentioned. From the free decay of the free vibration the δ can be calculated from the amplitudes:

$$\delta = \ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{n} \ln \frac{x_1}{x_{n+1}}$$

and $2\delta = \Delta W/W$,

where W is the whole mechanical energy of the vibration. The logarithmic decrement depends on the ϕ phase lag as well:

$$\delta = \pi \operatorname{tg} \phi.$$

For a constant vibrating amplitude both the ϕ or the ΔW energy loss can be measured. On the other side investigating the resonance curve of the mechanical vibration the δ parameter can be calculated from the half width: $\delta = \pi \sqrt{\Delta \omega} / \omega_0$, where ω_0 is the resonance frequency.

The generally used internal friction (Q^{-1}) is defined as the reciprocal of the so called quality factor,

$$Q^{-1} = \delta / \pi.$$

The above behaviour can be also measured from the α damping coefficient of an ultrasound having λ wavelength: $\delta = \alpha \lambda$.

4. Damping as a function of other parameters

For the anelastic behaviour the real and the imaginary part of the elastic compliance can be written in the following form:

$$J_1 = J_n + \delta J / (1 + \omega^2 \tau^2),$$

$$J_2 = \delta J \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2),$$

and

$$\operatorname{tg} \phi = J_2 / J_1 = \frac{\delta J}{\sqrt{J_n J_R}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

The change of these values as a function of the $\omega \tau$ parameter is represented in the Fig.3, where the damping has a maximum and the modulus has an inflexion, where $\omega \tau = 1$.

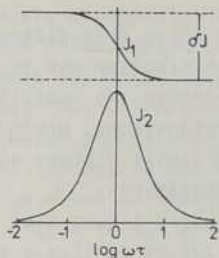


Fig. 3. Comparison of $J_1(\omega)$ and $J_2(\omega)$ as function of $\log \omega$ for the standard anelastic solid [1]

For thermally activated atomic relaxational processes (anelastic behaviour) the relaxation time is temperature dependent:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT),$$

where E is the activation energy and τ_0 the preexponential factor. Considering the above expressions we find that measuring the damping and the modulus the temperature of the peak and the inflexion depends on the frequency of the vibration. From representation of the $\ln \omega$ as a function of the $1/T_{\text{peak}}$ we obtain a straight line and a slope of it is proportional to the activation energy:

$$\Delta(\ln \omega \tau) = E/k \Delta(1/T_{\text{peak}}).$$

The E activation energy for a so called "single Debye peak" (where the τ is a definite single value and has no distribution - the $Q^{-1}(T)$ curve is not broadened) can be calculated from the half width of the $Q^{-1}(T)$ curve $[\Delta(1/T_{1/2})]$ as well:

$$\Delta\left(\frac{1}{T_{1/2}}\right) = 1,144 \ln 10 \frac{k}{E}.$$

Generally speaking the $Q^{-1}(T)$ spectrum can be divided for anelastic peaks and for the background. The background can be considered as a sum of a linear (low temperature) and an exponential (high temperature) component:

$$Q_{\text{backgr.}}^{-1} = Q_{\text{lin}}^{-1} + Q_0^{-1} \exp(-U/kT),$$

where U is the apparent activation energy of the atomic process responsible for high temperature processes. For crystalline materials one of these processes can be the non conservative motion

of dislocations, for example.

Generally speaking the i.f. background can arise from different sources: wide relaxation peak (wide τ distribution due to inhomogeneity of the atomic neighbourhoods); increasing mobility with increasing temperature (vacancies, dislocations, grain boundaries in crystalline solids); and microplastic viscous etc. deformations at higher deformations or temperatures.

In order to investigate the nature of processes taking part in the energy dissipation the measurement of the damping as a function of the amplitude of vibration can be very important too.

For crystalline materials the so called amplitude dependent increasing background can be attributed mainly to the Granato-Lücke pinning-mechanism of the vibrating dislocations.

For materials having phase transformations during the measurement, the investigation of the $Q^{-1}(t)$ and $M(t)$ kinetic function can be very useful as well. This can be very important for materials being not in equilibrium (amorphous materials for example). Also for amorphous materials where some ordering can take place due to external stresses the measurement of the damping as a function of such stresses can be very important. During the two last investigations the change in the relaxation parameters (peak high, peak temperature) and mainly the change in the background can be expected.

5. Metallic glasses and internal friction measurements

The metallic glasses are amorphous metallic alloys. The most important way for producing of them is the rapid cooling with very high (about 10^6 K/sec or higher) cooling rate. The different technologies are called splat cooling, melt-spinning, planar flow casting for example. The ribbons produced usually have a thickness of about 30-50 μm are inhomogeneous and anisotrop. Their properties can be different for the two the upper (atmosphere) and lower (substrate) flat surfaces [4]. The quenched sample bends to the atmosphere side but after annealing out the frozen in internal stresses it can band to the substrate side. For wide enough ribbons the parameters (Young modulus for example) is

also angle dependent but this anisotropy is only slightly observable after annihilation heat treatment [5]. The above and other such type of behaviours are connected to the fact that the metallic glasses are far from the thermal equilibrium conditions. Heating them up two main types of changes tending to the more stable state can be essentially distinguished. At higher temperatures (usually at about 300-500°C) these alloys become crystalline in one or more steps. During this process the volume decreases, the modulus increases [6,7]. Similar behaviour can be observed however far below the crystallization temperature (T_{Cr}) as well what is known as a structural relaxation. During this process topological ordering (the annealing out of the part of the frozen in free volume) and chemical ordering can occur.

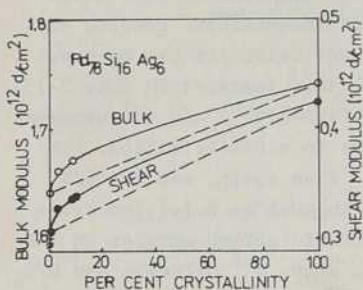


Fig.4. Effect of crystallization on elastic stiffness [6]

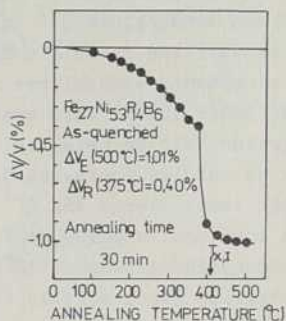


Fig.5. Volume changes during the structural relaxation and crystallization [7]

For the most widely used i.f. measurement technics suitable for the investigation of metallic glasses (torsional and lateral vibration) certain difficulties arising from the geometry, inhomogeneity and anisotropy of the sample must be taken into consideration. For example for a lateral vibration of a sample clamped at one end the bending of the sample during the heating up can frustrate the measurement. At lower frequencies these materials can not be measured using the wide spread inverted torsional pendulum because of the comparable sizes of the sample

and of the upper suspending wire. Considering all these and other such type of problems we decided to build a special low inertia pendulum shown in Fig.6. The measurement is done in a vacuum (10^2 Pa is enough) in order to exclude the external damping of air. For the same reason the method of the light spot following detection was chosen using a special recorder.

6. Some damping and modulus effects observed mainly on metallic glasses of NiZr type

In this part we give some typical i.f. and modulus effects characteristic to the amorphous alloys. In the Fig.7. an example for the usual spectra measured above room temperature (RT) is presented for $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{90}$ alloy. From R.T. up to about 400°C the i.f. background seems to increase nearby exponentially. Even the room temperature Q^{-1} is rather high compared to that usual for crystalline materials but the high temperature damping of the amorphous material has a really huge value (it can be about $2500-3000 \cdot 10^{-4}$). This means that at this temperature only 2-3 vibrations can be detected. At about $(420-425)^\circ\text{C}$ the Q^{-1} decreases and the modulus increases suddenly due to crystallization. For higher temperatures the Q^{-1} starts to rise again, and the G/G_0 (the torsional modulus at T compared to that at R.T.) increases continuously. At about 580°C a new transformation occurs in the crystalline state what is followed by a new Q^{-1} decrease and G/G_0 increase. It must be mentioned that in this material and in this temperature range no relaxational peaks can be observed. The above Q^{-1} peaks has no relaxational character they are the simple decrease of the background what can be seen from the modulus curve as well. Cooling down the crystalline material gives a much lower damping and higher monotonously increasing modulus. The R.T. modulus is about 1.7 times higher in the crystalline state than in the amorphous one. The inhomogeneity of the ribbon can be concluded comparing the spectra of Fig.7. and Fig.8. Both were measured on the same alloy but on different samples taken from the same ribbon. The T_{Cr} is nearby the same but the behaviour at lower temperatures is much different. In Fig.8. a high

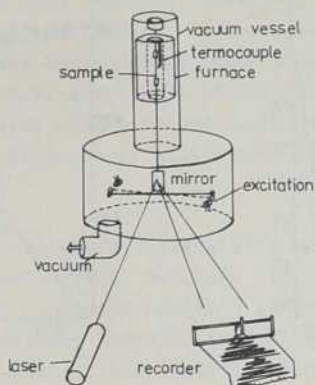


Fig.6. Schematic drawing of the torsional pendulum

modulus increase can be seen between 100 and 320°C what can be connected with structural relaxation in this sample. The increase of G/G_0 is rather high - nearby 50%. In this temperature range the Q^{-1} is also a bit higher. From other measurements we know, that the Q^{-1} background is generally heating rate dependent [8] but this structural relaxational range is even more sensitive to the heating rate.

Measuring a similar alloy but having a higher P content ($(Ni_{10}Zr_{90})_{10}$) similar spectra and behaviour was observed but the T_{Cr} value was about 500°C for the same 2 K/min heating rate. This is in agreement with other data in the literature for the T_{Cr} increasing effect of the P and other metalloid content in this alloy [9,10].

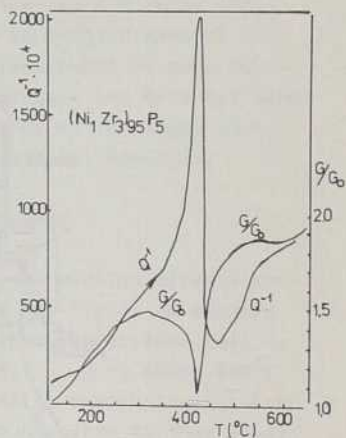
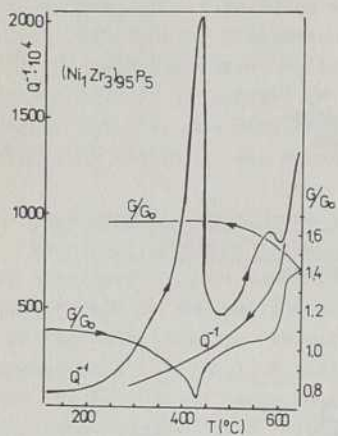


Fig.7. Typical i.f. and modulus spectra during heating and cooling

Fig.8. Modulus increase due to the structural relaxation

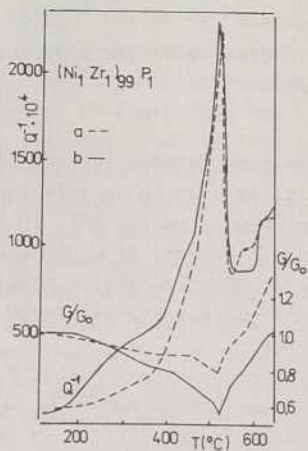


Fig.9.

The effect of hydrogen: H/M = 0 (a), H/M = 0.74 (b)

Another interesting result for this type of alloys ($(\text{Ni}_1\text{Zr}_1)_{99}\text{P}_1$) can be observed measuring the spectrum of the as quenched alloy and compared to that doped with hydrogen having about 0.74 H/metal ratio. It can be seen in Fig.9. that for the H containing alloy the Q^{-1} is higher and the G/G_0 is lower below T_{Cr} . This can be explained with the motion of hydrogen which can give an extra damping and the R.T. modulus is higher because the bounding forces in the material with hydrogen is higher. These disappear during the higher temperature measurement where the H evaporates.

References

- [1] Nowick, A.S., Berry, B.S., Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York (1972)
- [2] De Batist, R., Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids, North Holland, Amsterdam (1972)
- [3] Berry, B.S., Elastic and Anelastic Behaviour, p. 161-189 in Metallic Glasses, ASM Seminar, Metals Park, Ohio (1976)
- [4] Varret, F., Bourrous, M., Solid State Comm. 63, 683 (1987)
- [5] Kikuchi, M., Fukamichi, K., Kimura, H., Masumoto, T., Sci Reports of the Research Institutes. Tohoku Univ., A33, No.1 p. 102 (1986)
- [6] Gilman, J.J., J. Appl. Phys. 46, 1625 (1975)
- [7] Komatsu, T., Matusita, K., Yokota, R., J. Non-Crystalline Solids 69, 347 (1985)
- [8] Kiss, S., Schaller, R., Benoit, W., Phys. Stat. Sol. A92, K109 (1985)
- [9] Altounian, Z., Batalla, E., Strom-Olsen, J.D., J. Appl. Phys. 61, 149 (1986)
- [10] McKamey, C.G., Kroeger, D.M., Easton, D.S., Scarborough, J.D., J. Mat. Sci. 21, 3863 (1986)

Authors:

Dr. Sándor Kiss
 Dr. Ferenc János Kedves
 Dr. István Zoltán Harangozó

L. Kossuth University
 Department of Solid State Physics
 H-4010 Debrecen, P.O.Box 2.

Ferenc Hajdu

Approximated Pair Distribution and Simulated Structure Functions of Glassy Systems

A semi-empirical modelling procedure to characterize quantitatively the structure of amorphous bodies - especially of glassy metals - has been proposed by the author several years ago (1, 2). The pair correlation function (PCF) was found as the most suitable subject for a fitting algorithm, with usual notation $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ where $\rho(r)$ is the variable radial density of atoms and ρ_0 is the average (bulk) atomic density (expressed in number of atoms / \AA^3 or / nm^3). So, $g(r)$ is a dimensionless quantity over the range $0 \leq r < \infty$ which can be divided into three subranges: in the first of them, from zero to the sum of the radii of two neighbour atoms, $g(r)$ is expected to be ≈ 0 because of the incompressibility of atoms. Within the following zone up to a certain variable radial distance, the function consists of maxima and minima between zero and a few units owing to the short-range order of the amorphous structure. Finally, in the third zone from the limiting radius mentioned before and the infinity, $g(r)$ can be regarded as constantly = 1, i.e. the observable radial density is equal to the average density due to the absence of long-range order in these systems. Naturally, the medium zone is important for describing the structure to be studied, but the other ones must not be neglected either in explaining the diffraction pattern of an amorphous sample.

It is widely known that the measurement of diffraction, or coherent scattering yields the structure function $H(k)$ in the

reciprocal space ($k = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda \text{ nm}^{-1}$) and $g(r)$ can be obtained from the sine Fourier transform of $H(k)$ as follows

$$g(r) = 1 + (2\pi^2 \rho_0 r)^{-1} \cdot \int_0^{\infty} k \cdot H(k) \cdot \sin(rk) dk$$

which is a reversible relationship between the two functions. As mentioned before, the semi-empirical modelling starts from $g(r)$ which had been derived from a diffraction measurement. The approximating analytical expression for $g(r)$ is composed of three additive parts two of which refer to two of the above mentioned three zones of $g(r)$. The two zones are the medium one characterized by discrete peaks and minima and the upper one where $g(r)$ takes on the constant value 1. The lowest sub-range $0 < r < r_1$ where $g(r) = 0$ needs no approximating formula. However, a transition range is needed between the medium and the upper zones in order to produce a smooth transition between the last discrete peak and the horizontal line at the height 1 - corresponding to the behaviour of the experimental $g(r)$ curve. Thus, the model $g(r)$ is the sum of three terms: $g_m(r) = g_d(r) + g_t(r) + g_c(r)$ where the subscripts m, d, t, and c stand for the words "model", "discrete", "transition", and "continuous", respectively. In detailed form they are as follows,

$$g_d(r) = (\sqrt{32\pi^3} \rho_0)^{-1} \sum_1^P c_i (b_i r_i r)^{-1} \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{(r_i - r)^2}{2b_i^2} \right] - \exp \left[-\frac{(r_i + r)^2}{2b_i^2} \right] \right\}$$

$$g_t(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r > r_c \\ \frac{r_c}{r} \cdot \exp \left[-\frac{(r_c - r)^2}{2b_c^2} \right] & \text{for } r \leq r_c \end{cases}$$

$$g_c(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r < r_c \\ 1 & \text{for } r \geq r_c \end{cases}$$

with the following fitted parameters:

p : the number of distinguished peaks;

r_1, r_2, \dots, r_p : peak positions (= discrete pair distances)

C_1, C_2, \dots, C_p : co-ordination numbers;

b_1, b_2, \dots, b_p : deviations of the distances r_1 , etc.

r_c : the limiting radial distance between the zones of discrete pair distances and continuous distribution of pairs

b_c : deviation of r_c .

Obviously, $g_o(r)$ is a set of properly weighted and shifted Gaussian functions (with a correcting term which is numerically negligible), $g_t(r)$ is a Gaussian shifted to and cut off at $r = r_c$, $g_c(r)$ is a step function. In order to find the numerical values of the above parameters, a rather simple program on a small computer can be used written in an interactive mode. The first values obtained in such way can be refined afterwards if necessary.

As to the advantages of the semi-empirical analytical fit we may point to the following:

1) The analytical formula can replace the empirical numerical $g(r)$ function in theoretical calculations where $g(r)$ is figuring often as a weighting function of a physical quantity (e.g. energy).

2) The fitting procedure yields unambiguously a whole series of preferred radial distances and coordination numbers within the sphere of radius r_c (say, 0.8 - 1 nm), figures which can easily be compared with analog figures of some hypothetical structures (1, 2, 3).

3) In the present paper we will emphasise a third field where the advantage of the method is obvious, namely in the reciprocal space. The exact sine Fourier transforms of the above expressions exist in closed analytical form (without truncation effect) and so, a fitted model structure function $H_m(k)$ can be computed by simply replacing the fitted values of parameters into the following expressions and adding them together:

$$H_d(k) = \sum_1^P c_i \frac{\sin(r_i k)}{r_i k} \cdot \exp \left[-b_1^2 k^2 / 2 \right]$$

$$H_t(k) = 4\pi \rho_0 r_c b_c k^{-1} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sin(r_c k) - b_c k \cos(r_c k) \cdot \Phi(b_c, k) \right]$$

$$H_c(k) = 4\pi \rho_0 k^{-3} \cdot (r_c k) \cos(r_c k) - \sin(r_c k) \quad \text{where}$$

$$\Phi(b_c, k) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1) k!} \left(\frac{b_c^2 k^2}{2} \right)^k$$

One may ask the question, what is the use of a simulated $H(k)$ as against the experimental function directly obtained from diffraction measurement. The answer is that while the latter function is an envelopping curve of all interferences rising in the sample, the simulated function explicitly shows the contributions of all discrete pair distances and that of the continuously distributed pairs in addition. By this way the rise of all features of the diffraction pattern can be analysed as the common effect of interferences between the atom pairs. Especially in the case of some unusual features as pre-peaks, shoulders, splitting of peaks, one is able to supervise critically the often arbitrary ad hoc explanations for them encountered in the literature. On the basis of the present model all such features appear as the result of a certain combination of radial distances, coordination numbers and deviations. By varying these parameters computer experiments can be performed in order to produce or to remove such features thus offering a deeper insight into the correlations between structure and its diffraction image.

Amorphous bodies are almost never monatomic systems, they contain two or more atomic species. Diffraction methods, however, are not sensitive for chemical differences. A single diffraction

measurement on an amorphous sample results in a structure function which is a weighted average of contributions of the components. Naturally, the co-ordination numbers obtained as fitted parameters in the procedure described above, are also mean values. Separation of the contributions of chemical species can be enabled by other informations (e.g. EXAFS) or by "trial and error".

Many important glassy alloys are binary systems consisting of a transition metal and a metalloid or of two different transition metals. In such cases it is possible to carry out three independent diffraction measurements and from these to determine the partial structure functions and partial pair correlation functions. Three independent diffraction experiments are available by using neutron diffraction and preparing the sample in three versions changing its isotopic composition. The partial functions offer a better understanding of the structure and also the best opportunity to apply on them the semi-empirical fitting method without ambiguity. Recently, two binary metallic glasses were studied very successfully by this neutron diffraction method, the Ni_2B and the $Ni_{62}Nb_{38}$ systems, respectively. Detailed reports on the measurements and discussion of the structures are given in /4/ and /5/. Leader of the very complex team work was (Mrs) E. Svab who was very willing to take part in a modelling work too and to make the necessary data files available.

The partial $g(r)$ functions were Ni-Ni, Ni-B, B-B PCF's of the Ni_2B systems, and Ni-Ni, Ni-Nb, Nb-Nb PCF's for the $Ni_{62}Nb_{38}$ systems, respectively. After smoothing in the range $0 \leq r \leq r_{1-w}$ all the six $g(r)$ functions have been approximated with success yet, without making great efforts to refine the fitted parameters. Using the six sets of parameters, the corresponding structure functions $H(k)$ were computed straightforwardly. All characteristic features of the experimental partial $H(k)$'s /4, 5/ could be reproduced in this way. The composition of each maximum and minimum can be simply read out from the detailed computer lists of the computed functions. The case of the Ni-Nb systems is

especially interesting because its partial $H(k)$'s exhibit some features in the range between $k = 0$ and the first high peak (often called the "main" peak). Thus, Ni-Ni and Nb-Nb curves each exhibit a pre-peak of different height and position, whereas the Ni-Nb curve shows a deep pre-minimum. All these features are well reproduced in the simulated curves. The next task is to analyse the compositions of the features as the sums of contributions from all atom pair distances existing in the sample. The conclusions drawn from this analysis might either confirm or disaffirm the right of some known explanations found in literature and will contribute to a definite answer to the question of chemical short range order or random distribution in this particular case. Similar uses of the method may be expected in general when applying it in structural studies of non-crystalline materials.

References

- /1/ Hajdu, F.: phys. stat. sol. (a) 60, 365 (1980)
- /2/ Hajdu, F.: phys. stat. sol. (a) 61, 141 (1980)
- /3/ Cocco, G.; Enzo, S.; Sampoli, M.; Schiffini, L.: J. Non Cryst. S. 61-62, 577 (1984)
- /4/ Ishmaev, S.N.; Isakov, S.L.; Sadikov, I.P.; Svab, E.; Koszegi, L.; Lovas, A.; Meszaros, Gy.: J. Non-Cryst. S. 94, 11- (1987)
- /5/ Svab, E.; Meszaros, Gy.; Konczos, G.; Ishmaev, S.N.; Isakov, S.L.; Sadikov, I.P.; Chernyshov: J. Non-Cryst. S. 104, 291- (1988)

Author:

F. Hajdu
Central Research
Institute for Chemistry of the
Hungarian Academy of Sciences
Budapest

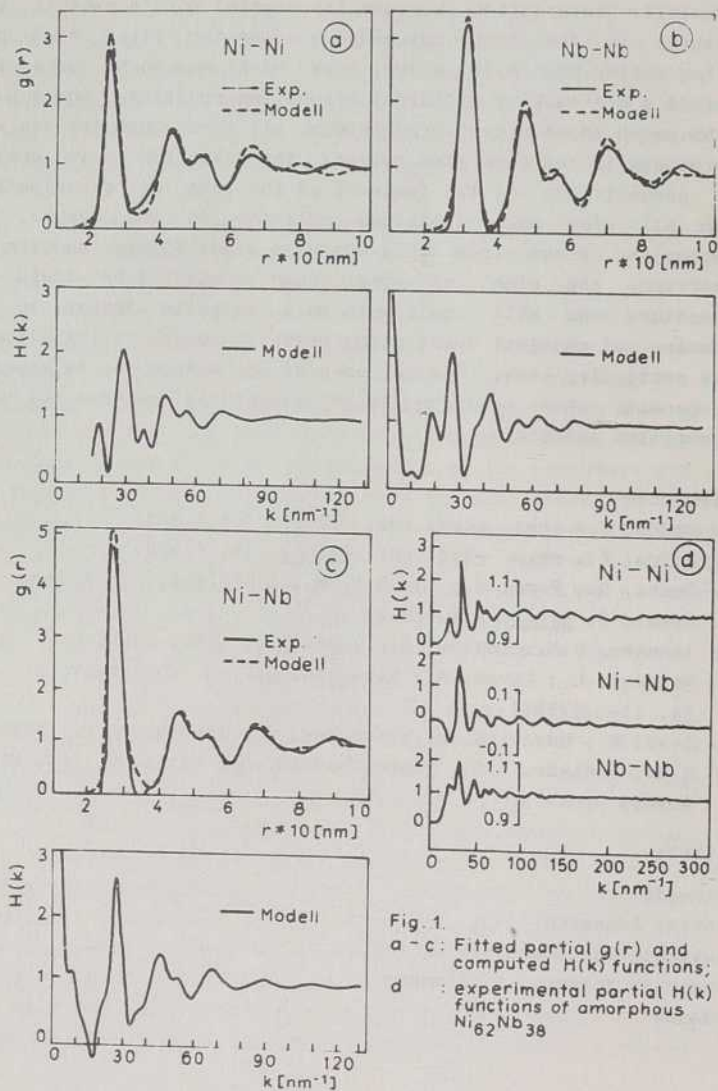


Fig. 1.
 a - c : Fitted partial $g(r)$ and
 computed $H(k)$ functions;
 d : experimental partial $H(k)$
 functions of amorphous
 $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$

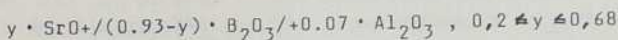
Thomas Hübert; Ulrich Banach; Dirk Müller

Zur Struktur von Strontiumalumoboratgläsern

1. Einleitung

Die steigenden Anforderungen an die Qualitätsparameter von Glas- und Keramikwerkstoffen machen es notwendig, klassische Stoffsysteme zu modifizieren und für neue Gläser und Glaskeramiken weitgehend unbekannte Zusammensetzungsvariationen systematisch zu untersuchen. Dabei sind für die Interpretation der Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung Kenntnisse über die Struktur der Gläser eine wichtige Voraussetzung.

Während auf dem Gebiet der Boratgläser bisher Strukturuntersuchungen vorwiegend an binären Alkaliboratgläsern ausgeführt wurden /1/, werden im folgenden Erdalkalialumoboratgläser der Zusammensetzung



betrachtet. Es werden Ergebnisse von ^{27}Al - und ^{11}B -NMR- sowie von infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Sauerstoffkoordination von Aluminium und Bor dargestellt. Der Anteil an BO_3 - und BO_4 -Gruppen sowie mögliche Zusammenlagerungen dieser Koordinationspolyeder zu Boratanionenkomplexen wird in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Gläser diskutiert. Dabei wird von der Hypothese von Krogh-Moe /2/ ausgegangen, daß "glasses of a system are in general constructed from the structural groupings present in the crystalline compounds of the system, but randomly oriented with respect to each other".

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Zur Sauerstoffkoordination von Aluminium und Bor

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen ergaben, daß im untersuchten Konzentrationsbereich der Gläser Aluminium vorwiegend tetraedrisch koordiniert ist. Die chemische Verschiebung des AlO_4 -Signals liegt zwischen 54 und 68 ppm und korreliert mit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Gläser /3/. Die

ermittelten Resultate liegen, wie Abb. 1 zeigt, innerhalb eines Bereiches, der nach oben hin begrenzt wird durch die chemische Verschiebung des AlO_4 -Signals im kristallinen SrAl_4O_7 mit etwa 80 ppm und nach unten hin - abhängig von der Sauerstoffkoordination des Bors - durch die chemische Verschiebung des AlO_4 -Signals in Umgebung von BO_4 -Gruppen mit 51 ppm bzw. von BO_3 -Gruppen mit 28 ppm /4/. Anhand der Abnahme der chemischen Verschiebung mit zunehmender B_2O_3 -Konzentration im Glas kann geschlossen werden, daß in zunehmendem Maße Aluminium in der zweiten Koordinationssphäre von Bor umgeben ist und in das Glasnetzwerk eingebaut wird.

Die Sauerstoffkoordination des Bors ist von der SrO - wie auch von der Al_2O_3 -Konzentration im Glas abhängig.

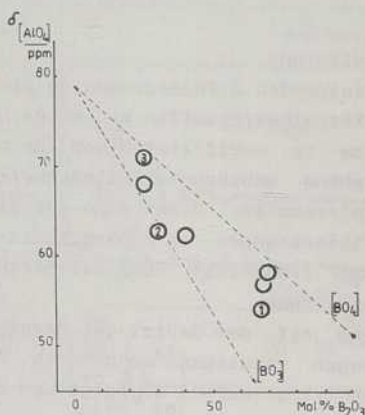


Abb.1: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des AlO_4 -Signals vom B_2O_3 -Gehalt der Gläser (in Mol%)

- 1: $30\text{SrO}-67\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Al}_2\text{O}_3$
- 2: $63\text{SrO}-30\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Al}_2\text{O}_3$
- 3: $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ kristallin

Die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse zeigen im Vergleich zum

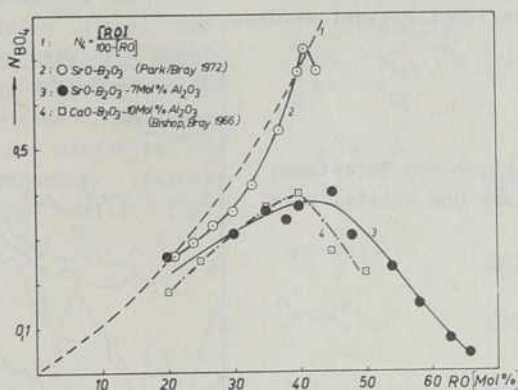
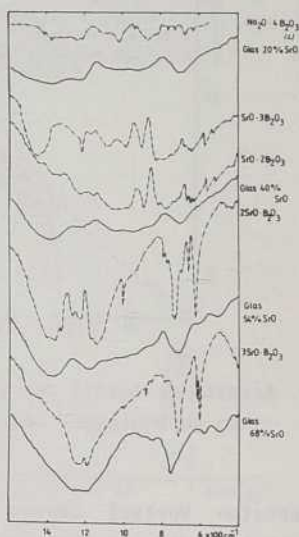


Abb. 2: Molarer Anteil des tetraedrisch koordinierten Bors N_{BO_4} in Abhängigkeit von der SrO-Konzentration im Glas

erwarteten Verlauf (Kurve 1), als auch zu experimentellen Resultaten /5/ an binären Strontiumboratgläsern (Kurve 2) in Erdalkalialumboratgläsern /6/ bedeutend geringere N_{BO_4} -Gehalte (Kurven 3 und 4). Das Maximum des relativen BO_4 -Anteils von nur 0,4 liegt zwischen 40 und 45 Mol% SrO. Betrag und Lage des N_{BO_4} -Maximums werden vor allem durch die Bildung von AlO_4 -Tetraedern und von Trennstellensauerstoffen bedingt. Auch die IR-Spektroskopie liefert Hinweise auf die Sauerstoffkoordination. Boratgläser mit BO_3 -Gruppen besitzen charakteristische Absorptionsbanden der B-O-Valenzschwingungen zwischen 1500 und 1100 cm^{-1} und mit BO_4 -Gruppen zwischen 1100 und 800 cm^{-1} /7/. Die Spektren der Gläser in Abb. 3 zeigen Korrelation zu den Ergebnissen der ^{11}B -NMR-Untersuchungen im Bereich von 1100 bis 800 cm^{-1} mit steigender SrO-Konzentration zunächst eine Zunahme

und oberhalb von 45 Mol% SrO eine Abnahme der Absorption. Aluminium kann aufgrund seiner geringen Konzentration im Glas und seines strukturellen Einbaus nicht anhand eigener Absorptionsbanden identifiziert werden.

Abb. 3: IR-Spektren von Strontiumalumoboratgläsern und kristallinen Boraten



2.2. Zu Boratanionenkomplexen

Von den Gläsern werden verglichen mit kristallinen Substanzen zwar nur breite und weniger intensive IR-Absorptionsbanden erhalten, dennoch zeigt der Vergleich von Spektren der untersuchten Gläser mit kristallinen Boraten in Abb. 3 eine gewisse Übereinstimmung in der Lage der B-O-Valenzschwingungsbanden. Werden von der Vielzahl der nachgewiesenen Boratanionen-Komplexe zur Vereinfachung im folgenden nur in Abb. 4 zusammengestellten typischen Vertreter betrachtet, dann ist im Rahmen der obengenannten Hypothese anzunehmen, daß in den Gläsern mehrere Boratanionenkomplexe nebeneinander vorliegen. Mit ansteigender SrO-Konzentration werden zunächst Tetra- und Diboratanionenkomplexe

mit BO_4 -Tetraedern gebildet und oberhalb von 45 Mol% SrO erfolgt ihr Abbau zugunsten von Meta-, Pyro- und Orthoboratkomplexen. Eine Abschätzung des molaren Anteils dieser verschiedenen polymeren Boratanionen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Gläser ist anhand folgender Bilanzgleichungen möglich (vgl. /8/):

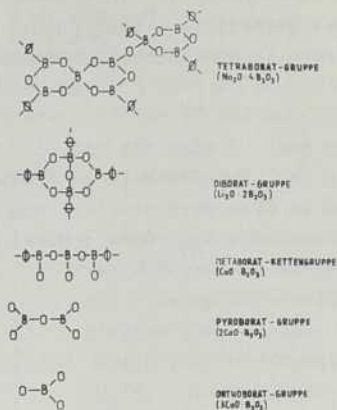


Abb. 4: Boratanionenkomplexe
(s. /1/, Nomenklatur nach Krogh-Moe)

$$I. \quad 1 = x_{\text{Tetra}} + x_{\text{Di}} + x_{\text{Meta}} + x_{\text{Pyro}} + x_{\text{Ortho}} + x_{\text{AlO}_4}$$

(Summe der molaren Anteile verschiedener Anionenkomplexe. 1))

$$II. \quad N_{RO} = \frac{[B_2O_3] \cdot N_{BO_4} + [Al_2O_3] \cdot N_{AlO_4}}{[B_2O_3] + [Al_2O_3]} = 1/4 \cdot x_{\text{Tetra}} + 1/2 \cdot x_{\text{Di}} + 1 \cdot x_{\text{AlO}_4}$$

(Der Anteil an BO_4 - bzw. AlO_4 -Gruppen im Glas resultiert aus den Anteilen in den Anionenkomplexen.

N_{BO_4} -experimentelle Werte, s. Abb. 2; $N_{AlO_4} = 1$)

$$\text{III. } \frac{[\text{SrO}]}{[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]} = \frac{1}{4} \cdot x_{\text{Tetra}} + \frac{1}{2} \cdot x_{\text{Di}} + 1 \cdot x_{\text{Meta}} + 1 \cdot x_{\text{AlO}_4} + 2 \cdot x_{\text{Pyro}} + 3 \cdot x_{\text{Ortho}}$$

(Das Verhältnis $[\text{SrO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ ergibt sich aus den Verhältnissen in den verschiedenen Anionenkomplexen.)

In der Abb. 5 sind die mit Gl. I bis III berechneten molaren Anteile an Boratanionen in Abhängigkeit von der SrO-Konzentration im Glas dargestellt. Mit ansteigender SrO-Konzentration und zunehmendem N_{BO_4} -Gehalt sinkt der Anteil an Tetra- zugunsten von Diborat- und z. T. Metaboratanionen, wobei die Gläser jedoch immer mehrere Anionenkomplexe enthalten. Durch die Zugabe von Al_2O_3 wird im Vergleich zu den Modellvorstellungen von Krogh-Moe /2/ das Maximum an Diboratanionen um ca. 10 Mol% zu höheren SrO-Gehalten verschoben. Nach dieser Abschätzung der molaren Anteile an Boratanionen bleibt der Gehalt an Metaboratanionen im gesamten Konzentrationsbereich relativ gering. In Korrelation zu den Resultaten der IR-spektroskopischen Untersuchungen enthalten die Gläser mit mehr als 45 Mol% SrO vor allem Pyroborat- und ab 63 Mol% SrO in zunehmendem Maße auch Orthoboratanionen.

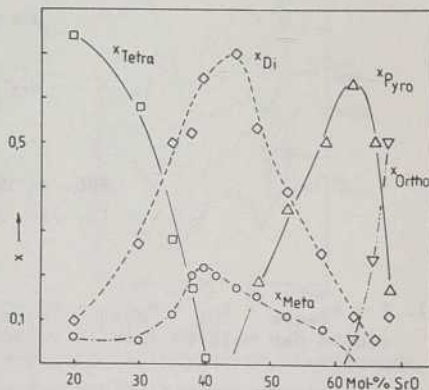


Abb. 5: Relativer Anteil an Boratanionen in Abhängigkeit von der SrO-Konzentration nach Gl. I bis III

3. Literatur

- /1/ Ed.: Pye, L.D. et. al.: Mat. Sci. Res., Vol. 12:
Borate glass structure, properties, applications; Plenum
Press 1978
- /2/ Krogh-Moe, J.: Phys. Chem. Glasses 1(1960) 26-31
- /3/ Hüberr, Th.; Banach, U.; Kleinke, H.; Müller, D.: Arbeits-
tagung "Festkörperchemie und Keramik" der CG Holzhau 1988,
in Druck
- /4/ Hallas, E.; Gerth, K.; Hähnert, M.: Z. Chem. 27 (1987)
270-272
- /5/ Park, M.J.; Bray, P.J.: Phys. Chem. Glasses 13 (1972) 50-62
- /6/ Bishop, S.G.; Bray, P.J.: Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 73-81
- /7/ Tschechowskii, W.G. et. al.: Fiz. i. Khim. Stekla 14 (1988)
150-153
- /8/ Konijnendijk, W.L.: Philips. Res. Rep. 1 (1975) 1-142

Anmerkung

- 1) $x_{AlO_4} = [AlO_4]/[B_2O_3] + [Al_2O_3]$; $[Al_2O_3]$ -Konzentration in Mol%
Da für Aluminium keine polymeren Anionenkomplexe nachgewiesen
werden konnten, werden nur AlO_4 -Gruppen berücksichtigt.

Verfasser:

Dr. Thomas Hüberr

DC Ulrich Banach

Dr. Dirk Müller

Zentralinstitut für anorg. Chemie der AdW der DDR

Rudower Chaussee 5

Berlin-Adlershof

IDR - 1199

Haike Schulze; Wolfram Vogelsberger; Georg Rudakoff

Untersuchungen zum Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Struktur von Kieselgelen

Ausgangspunkt für die Herstellung von Kieselgelen bilden wäßrige Kieselsäurelösungen, die unter anderen durch Zugabe von Wasserglaslösungen zu Mineralsäuren erhalten werden. Der sich anschließende Gelbildungsprozeß verläuft über 3 Stufen: Polykondensation der Kieselsäure, Partikelwachstum, Netzwerkbildung. Das Resultat ist ein klares Hydrogel, aus dem durch Trocknung ein Xerogel entsteht, dessen Struktur im Vergleich zu der des Hydrogels dichter gepackt ist und ein geringeres Gesamtporenvolumen aufweist. Aufgrund des komplexen Bildungsmechanismus ergeben sich durch gezielte Variationen der Herstellungsbedingungen viele Möglichkeiten, die Produkteigenschaften zu beeinflussen /1, 2/. Zu diesen Bedingungen gehören neben pH-Wert und Konzentration auch die Trocknungstemperatur, der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase des Trockenraumes und der beim Trocknungsvorgang herrschende Gesamtdruck. Kieselgele enthalten als poröse Stoffe sowohl chemisorbiertes als auch physisorbiertes Wasser in Form von Kapillarkondensat. Die zur Entfernung des Kapillarkondensates notwendigen Bedingungen folgen erstens aus der Kelvingleichung.

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2 V \sigma}{R T} \cdot \frac{1}{r_p} \quad (1)$$

p_s : Sättigungsdampfdruck über einer freien OF

p : Dampfdruck über einer Kapillare

- σ : Oberflächenspannung
 V : Molvolumen des wassers
 R : Gaskonstante
 T : absolute Temperatur
 r_p : Porenradius

Entsprechend dieser Gleichung verringert sich mit dem Kapillarradius auch der Wasserdampfpartialdruck über der kapillare. Zur Entfernung des Wassers muß daher Dampfdruck in der Gasphase über dem Gel kleiner als der berechnete Wert sein.

Eine zweite Möglichkeit zur Wasserentfernung besteht in der Erhöhung der Trocknungstemperatur. Der Zusammenhang zwischen Trocknungstemperatur und Porenradius bei konstantem Wasserdampfpartialdruck ergibt sich aus der Kombination von Kelvin-Gleichung und der Beziehung nach Clausius und Clapeyron.

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{2 \sigma V}{\Delta v H} \cdot \frac{1}{r_p}$$

- T_0 : Anfangstemperatur
 $\Delta v H$: molare Verdampfungsenthalpie

Das chemisorbierte Wasser liegt in Form von vinalen und isolierten Hydroxylgruppen vor und ist über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberflächensilanolgruppen gebunden. Die vollständige Entfernung des chemisorbierten Wassers gelingt erst bei Temperaturen um 900 K /3/. Eigene Trocknungsversuche zeigten, daß die spezifische Oberfläche (BET-Methode), das Gesamtporenvolumen (Methanoladsorption) und der Porenradius der Xerogele stark von der Trocknungstemperatur und dem Gesamtdruck während der Trocknung abhängen.

Beim Trocknen unter Normaldruck ($p = 101,3$ kPa) bewirkt eine Temperatursteigerung von 100 °C auf 200 °C und gleichzeitig anwachsende Trockengeschwindigkeit einen Anstieg der spezifischen Oberfläche, Porenvolumen und -radius verringern sich

jedoch. Unter Vakuumbedingungen ($p = 2,4 \text{ kPa}$) nimmt mit steigender Trocknungstemperatur, jedoch nahezu konstanter Trocknungsgeschwindigkeit die spezifische Oberfläche ab, Porenvolumen und -radius vergrößern sich. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf der Eigenschaften unter Normalbedingungen besteht darin, daß die Vorgänge, die zur Verringerung der spezifischen Oberfläche führen, dazu gehören der Zusammenbruch des Netzwerkes und die Umlagerung von Bruchstücken, im Vergleich zur Wasserverdampfung verzögert sind. Diese Vorgänge kommen erst bei langsamer Trocknung, also niedriger Trocknungstemperatur zum Tragen und verursachen eine geringere Oberfläche. Für das Verhalten unter Vakuum können die niedrigen Temperaturen zur Wasserentfernung und eine daraus resultierende instabile, stark temperaturempfindliche Gelstruktur die Ursache sein.

Die Versuche zeigten weiterhin, daß unter Normaldruck die Trocknung über 2 Abschnitte verläuft. Während des 1. Trocknungsabschnittes verdampft das in großen Hohlräumen enthaltene Wasser. Proben temperatur und Trocknungsgeschwindigkeit sind in diesem Bereich konstant. Im sich anschließenden 2. Trocknungsabschnitt steigt die Proben temperatur bis zur Übereinstimmung mit der angelegten Ofentemperatur. Der Temperaturanstieg im 2. Trocknungsabschnitt ergibt sich aus der Überlagerung von Proben aufheizung und Mesoporenentleerung, wobei letztere den Aufheizevorgang verzögert. Unter der Annahme, daß der Wasserdampfpartialdruck im 2. Trocknungsabschnitt konstant ist, können mit Gleichung (2) die Mesoporenradien aus der jeweiligen Temperatur berechnet werden. Falls sich weiterhin die Temperatur nicht zu stark ändert, kann die Verdampfungsgeschwindigkeit als nahezu konstant angesehen werden und durch Integration die verdampfende Stoffmenge, n_v , erhalten werden.

$$n_v = k \cdot (t - t_0) \quad (3)$$

t_0 : Zeit zu Beginn des 2. Trocknungsabschnittes

Die Häufigkeit, Q , der Poren in einem bestimmten Porenradienintervall, Δr , ergibt sich dann aus

$$Q = \frac{1}{t_e - t_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (4)$$

t_e : Zeit am Ende des 2. Trocknungsabschnittes

Der Vergleich der Porenradien, die nach dieser Methode berechnet werden mit denen, die aus Oberfläche und Porenvolumen abgeschätzt werden, zeigt eine relativ gute Übereinstimmung.

Literatur

- /1/ Iler, R.K.: The Chemistry of Silica, New York 1979
- /2/ Winyall, M.E.: Appl. Ind. Catal. 3 (1984) 43
- /3/ Unger, K.K.: Porous Silica, Amsterdam, Oxford, New York 1979, S. 86

Verfasser:

DC Haike Schulze

Dr.sc. Wolfram Vogelberger

Prof.Dr. Georg Rudakoff

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sektion Chemie

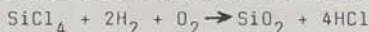
Jena

DDR - 6900

Eberhard Müller; Peter Fink; Rainer Hinz; Karl-Heinz Henneberg

Amorphes SiO_2 aus Gasphasenreaktionen

Pyrogene Kieselsäure, d.h. hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid, das in der Gasphase gemäß der Bruttogleichung



hergestellt wird und vor allem unter dem Handelsnamen "Aerosil" (Degussa) bekannt ist, wurde von uns hinsichtlich Herstellungsbedingungen und Strukturbildung untersucht. Obwohl solche Produkte seit mehr als 40 Jahren im großtechnischen Maßstab produziert werden, gehen die Angaben beispielsweise über die Flammentemperatur in den einzelnen Patenten und Firmenschriften weit auseinander und liegen zwischen 800°C und 1800°C für ein Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von etwa $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Andererseits ist aus der Literatur /1/ bekannt, daß im Falle einer Ausgangstemperatur von 1700°C eine Temperaturänderung von nur 2% eine Änderung in der spezifischen Oberfläche um 25% bewirken kann.

Diese scheinbaren Widersprüche sind offensichtlich sowohl durch den Umstand bedingt, daß exakte Temperaturmessungen in Flammen problematisch sind /2/, vor allem aber auch dadurch, daß nicht die Maximaltemperatur allein, sondern gleichermaßen die Temperaturgradienten in der Flamme für Teilchengröße und spezifische Oberfläche entscheidend sind, d.h. solche Temperaturen sind nur in Zusammenhang mit einer konkreten Brennform und zugehörigen Strömungsangaben aussagekräftig.

Eigene Untersuchungen, die mit Hilfe eines Vierdüsenbrenners aus Quarzglas durchgeführt wurden, ermöglichten die Herstellung von Produkten mit spezifischen Oberflächen zwischen 25 und $250\text{ m}^2\text{g}^{-1}$

wobei sich in Abhängigkeit von den Teilströmungen relative Maxima für die spezifische Oberfläche ergeben, die durch die Gegenläufigkeit der Einflüsse von Keimbildungs- und Wachstumsrate erklärbar sind. So wächst beispielsweise durch die Verstärkung des Wasserstoffstromes nicht nur die Wasser- und damit pyrolysebedingt die SiO_2 -Konzentration in der Flamme, was aufgrund der damit anwachsenden Übersättigung zu einer Vergrößerung der Keimbildung und damit der Anzahl der gebildeten Primärteilchen führen muß, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche sein sollte, sondern es steigt auch die Temperatur und mit ihr aufgrund der sinkenden Viskosität die Möglichkeit der Koaleszenz der quasiflüssigen Keime zu vergrößerten Primärteilchen, was wiederum ein Abfallen der spezifischen Oberfläche zur Folge hat. Die Erzeugung großer Oberflächen erfordert folglich eine Flamme, die die Kombination von hoher Keimbildungsrate mit anschließender möglichst kurzer Koaleszenzphase ermöglicht. Durch diese sich innerhalb einer Zeit von etwa 10 ms [1] abspielende Bildung der Primärteilchen mit Durchmessern von 10 bis 100 nm ist die spezifische Oberfläche weitgehend festgelegt, soweit man zu deren Bestimmung die Absorption kleiner Gasmoleküle (hier wurde N_2 verwendet) ausnutzt. Während des weiteren Fluges dieser Teilchen im Gasstrom der Reaktionsprodukte kommt es zu Kollisionen, die bei zunächst noch hoher Temperatur in Brennernähe ($T > 400^\circ\text{C}$) zur Ausbildung von Siloxanbrücken, bei niedrigen Temperaturen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den mit Silanolgruppen besetzten Oberflächen der Primärteilchen führen. D.h., die in Brennernähe gebildeten, stark verzweigten Aggregate agglomerieren auf ihrem Weg bis zur (hier: elektrostatischen) Abscheidung zu den für pyrogene Kieselsäuren typischen lockeren Haufwerken. Dabei ist die Verknüpfung innerhalb der Agglomerate aber noch so stabil, daß sie der für elektronenmikroskopische Untersuchungen üblichen Ultraschallpräparation in Ether standhalten.

Im Gegensatz zur eindeutigen Korrelation zwischen Primärteilchengröße und spezifischer Oberfläche bestehen solche Beziehungen zu

den für die technische Anwendung wesentlichen Auswirkungen der Kieselsäuren auf das rheologische Verhalten ihrer Suspensionen in organischen Lösungsmitteln nur sehr eingeschränkt, wie eigene Untersuchungen durch Einrühren in Dibutylphthalat und Viskositätsmessungen in Abhängigkeit vom Schergefälle zeigten. Für die Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen sind offensichtlich außer der Größe der Oberfläche auch deren Silanolgruppendichte und die durch die Agglomeratstruktur bedingte Zugänglichkeit für das organische Partnermolekül wesentlich.

Der Versuch, auch diese Zusammenhänge quantifizierbar zu machen, erfordert Möglichkeiten, die Geschlossenheit bzw. den Verzweigungsgrad solcher Agglomeratstrukturen zu messen. Einen Parameter zur Quantifizierbarkeit irregulärer Strukturen stellt die fraktale Dimension D_m der Massenverteilung dar /3/

$$m(r) \sim r^{D_m} \quad \text{mit} \quad D_m \leq 3.$$

Die fraktale Dimension D_m von Agglomeratstrukturen kann sowohl aus Beugungsexperimenten /4-6/ als auch aus der Analyse elektronenmikroskopischer Aufnahmen /7, 8/ ermittelt werden.

In unserem Fall wurde die Elektronenmikroskopie angewandt; Einzelheiten des methodischen Vorgehens wurden bereits an anderer Stelle /9/ beschrieben. Der auf diese Art bestimmte Wert

$$D_m = 1,83 \pm 0,11$$

erlaubt zwar die Zuordnung zum Modell der Cluster-Cluster-Aggregation /10/ als wahrscheinlichsten Bildungsmechanismus, jedoch ist die Fehlerbreite noch zu groß, um Feinheiten des Mechanismus und damit Möglichkeiten zur experimentellen Beeinflussung zu diskutieren.

Literatur

- /1/ Ulrich, G.O.; Riehl, J.W.: J. Colloid Interf. Sci. 87 (1982) 252
- /2/ Lieneweg, F.: Handbuch der technischen Temperaturmessung, Kap. 10, Braunschweig 1976

- /3/ Mandelbrot, B.B.: The Fractal Geometry of Nature,
San Francisco 1982
- /4/ Schaefer, D.W.; Martin, J.E.; Wiltzius, P.; Cannell, D.S.:
Phys. Rev. Lett. 52 (1987) 2371
- /5/ Martin, J.E.; Schaefer, D.W.; Hurd, A.J.: Phys. Rev A33
(1986) 3540
- /6/ Freltoft, T.; Kjems, J.K.; Sinha, S.K.: Phys. Rev B33
(1986) 269
- /7/ Tence, M.; Chevallier, J.P.; Jullien, R.: J. Physique
47 (1986) 1989
- /8/ Chevallier, J.P.; Colliex, C.; Tence, M.: J. Microsc.
Spectrosc. Electron. 10 (1985) 417
- /9/ Müller, E.; Hinz, R.; Fiedler, E.: Wiss. Beiträge FSU Jena
1989 (4. Tagung Oberflächenchemie fester Körper) im Druck
- /10/ Sander, L.M.: Kinetics of Aggregation and Gelation
(Eds.: F. Family, D.P. Landau) Amsterdam 1984, p. 13

Verfasser:

Dr. sc. Eberhard Müller

Dr. Peter Fink

DC Rainer Hinz

Ing. Karl-Heinz Henneberg

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sektion Chemie

Jena

DDR - 6900

Dörte Stachel; Helmut Reiss

Zur Struktur binärer Erdalkali-Ultraphosphatgläser

1. Einleitung

Im Konzentrationsgebiet von 0...50 mol% RO ist die Struktur von Gläsern der Systeme RO- P_2O_5 (R = Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ...) bis heute noch nicht eindeutig bestimmt.

Erste Ansätze bei Van WAZER /1/, welche die gleichzeitige Anwesenheit von Vernetzungs- $\{PO_4\}$ -Tetraedern (" Q^3 "-Gruppen) und Brücken- $\{PO_4\}$ -Tetraedern (" Q^2 "-Gruppen) diskutieren, sind weiterhin aktuell. Dieses Modell geht davon aus, daß das Verhältnis von Q^3 : Q^2 -Gruppen nur vom P_2O_5 -Gehalt abhängt und sich kontinuierlich linear ändert. Je höher die Konzentration an P_2O_5 ist, desto größer wird die Anzahl der Vernetzungen in der Struktur. Ringe und Kettenelemente liegen statistisch nebeneinander vor. Echte Strukturkriterien fehlen jedoch.

Bisherige Interpretationen zur Struktur der Ultraphosphatgläser als mehr oder weniger definierte Struktur motive und -verknüpfungen resultieren insbesondere aus papierchromatographischen Verfahren zur Charakterisierung und Trennung von Mono- und Polyphosphatgruppen nach Überführung der Gläser in homogene Lösungen. Sekundärreaktionen im Verlauf des Löseprozesses, die den Bestand an relevanten Strukturgruppierungen (vor allem im Bereich hoher P_2O_5 -Konzentrationen) verändern, sind dabei nie völlig auszuschließen.

2. Experimentelles

Ein Zugang zur "echten" Struktur der Ultraphosphatgläser ist mit röntgenographischen und spektroskopischen Methoden, z. B. der

Infrarot-Schwingungsspektroskopie und ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie mit nachfolgender computergestützter Auswertung möglich geworden. Während die Schwingungsspektren typisch für die Bindungen zwischen den einzelnen Strukturelementen sind, kann man mit Hilfe der Kernresonanz (^{31}P -NMR) die Anzahl der Eckenverknüpfungen der $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraeder bestimmen.

Nach dem Modell von Van WAZER /1/ wäre im Bereich von 0...50 mol% RO ($\text{R} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) ein kontinuierlicher Übergang von reiner Q^3 -Vernetzung im $(\text{P}_2\text{O}_5)_\infty$ -Glas zu reiner Q^2 -Verknüpfung der Gläser vom Typ RO P_2O_5 zu beobachten, d.h., daß der mittlere Verknüpfungsgrad Q^1 aller Ecken der $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraeder von 75 % auf 50 % abnimmt. Folglich sind keine strukturellen Besonderheiten bei speziellen Konzentrationen zu erwarten und damit auch keine Diskontinuitäten bzw. ausgezeichneten Punkte in den konzentrationsabhängigen Spektren.

Eigene spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß dieses Modell nicht zutrifft. Die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse der ^{31}P -NMR /2/ sind dadurch gekennzeichnet, daß die relativen Mengen an Q^3 - und Q^2 - $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraedern Extrema bzw. Knickpunkte bei Konzentrationen zwischen ca. 35...45 mol% RO aufweisen.

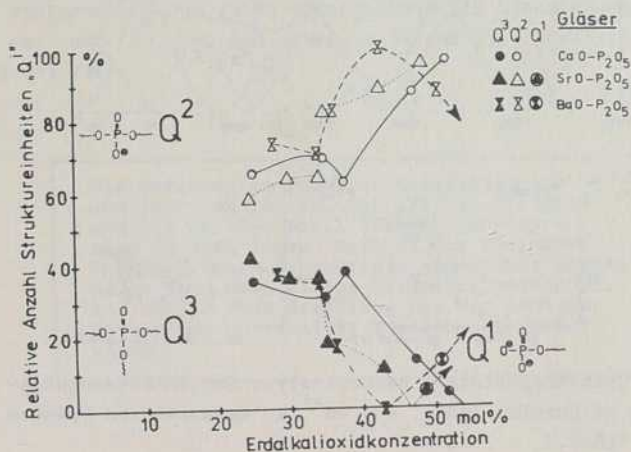


Abb. 1: Ergebnisse der Bestimmung der Relativanteile von Q^3 - und Q^2 -Gruppen in Erdalkali-Ultraphosphatgläsern mittels ^{31}P -NMR

Der bereits in /3/ beschriebene konzentrationsabhängige Übergang der Schwingungsspektren von Typ eines "2-Banden-Spektrums" des reinen $(P_2O_5)_\infty$ -Glasses zum Typ eines "3-Banden-Spektrums" der Gläser $RO - P_2O_5$ im Bereich von $1300 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$ ist nur scheinbar kontinuierlich. Im Bereich der asymmetrischen O-P-O-Valenzschwingungen ($1400 \dots 1150 \text{ cm}^{-1}$), (Schwingungsübergänge innerhalb eines $\{PO_4\}$ -Tetraeders /10/) gelingt mit Hilfe der computergestützten Bandenanalyse die Separierung von (mindestens!) 5 Einzelbanden. Sie sind für Schwingungsmoden definierter Q^3-Q^3 -, Q^3Q_2 - und Q_2-Q_2 -Verknüpfungen typisch. Entsprechende Banden werden mit steigender Menge an RO auf- bzw. abgebaut. Abb. 2 zeigt dies am Beispiel von Gläsern des Systems $SrO - P_2O_5$ für den Konzentrationsbereich von 25...50 mol% SrO.

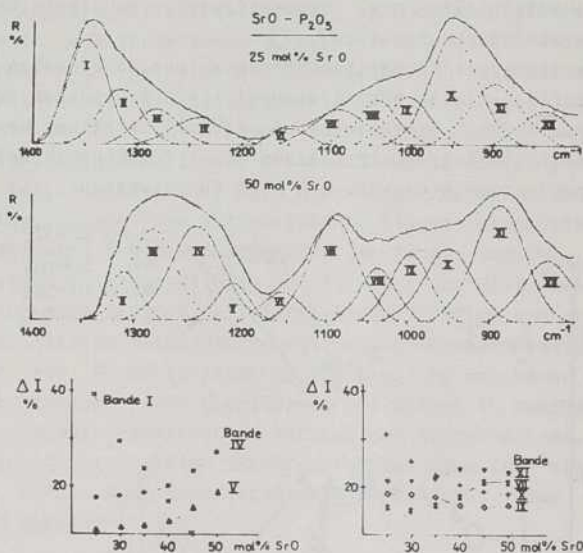


Abb. 2: Computergestützte Bandenanalyse der IR-Schwingungsspektren im Bereich $1400 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$ am Beispiel von Gläsern des Systems $SrO - P_2O_5$

Während die kurzweiligste Bande I bis ca. 45 mol% SrO völlig verschwindet (Abb. 2), nehmen die Intensitäten der längerweiligen Banden IV und V zu. Damit verschiebt sich gleichzeitig die summarische Lage dieses Bandensystems in Richtung niedrigerer Energien. Auch diese "Verschiebung" erfolgt nicht stetig mit der Konzentration.

Analoges Verhalten ist für die Schwingungsspektren der Glassysteme $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ und $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ zu verzeichnen /4/. Hier wird die für das reine P_2O_5 -Glas typische kurzweiligste Bande bei ca. 1475 cm^{-1} bei Konzentrationserhöhung bis ca. 20 mol% PbO bzw. ZnO vollständig abgebaut.

Zur Erklärung dieser nichtlinearen Veränderungen wurde ein Modell erarbeitet, welches die unterschiedlichen $\text{Q}_3\text{-Q}_3$ -, $\text{Q}_3\text{-Q}_2$ - und $\text{Q}_2\text{-Q}_2$ -Verknüpfungen berücksichtigt, die aus den röntgenographisch gesicherten Strukturen der kristallinen Ultraphosphate $\text{RO } 2\text{P}_2\text{O}_5$ bzw. $2\text{RO } 3\text{P}_2\text{O}_5$ /5-9/ abgeleitet wurden. Die erforderlichen Grundmotive bestehen aus jeweils 4 Q_1 -Tetraedern gemäß Abb. 3 und sind durch einen kontinuierlich abnehmenden Verknüpfungsgrad gekennzeichnet. Unter der Voraussetzung einer binären Verteilung dieser Gruppierungen innerhalb eines Konzentrationsgebietes sind mit steigender Menge an RO nacheinander die Gruppierungen a) und b), b) und c), c) und d) sowie d) und e) strukturbestimmend (Abb. 3).

Die Materialien früherer Arbeitstagungen – und zwar vom 18.-20. Mai 1983 in Vietgest und vom 21.-24. April 1987 in Güstrow – sind in Heft 7 bzw. Heft 11 der Rostocker Physikalischen Manuskripte abgedruckt worden. Davon sind noch einige Exemplare vorhanden. Sie können ohne Bezahlung bei der Sektion Physik der Universität Rostock abgefordert werden.

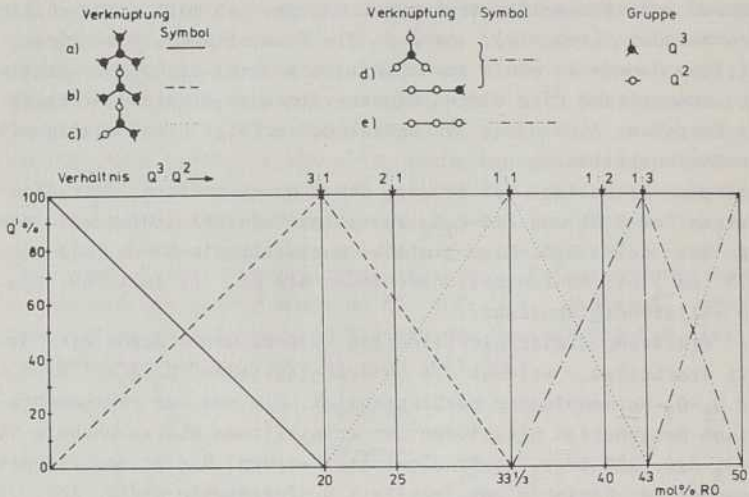


Abb. 3: Modell der konzentrationsabhängigen Verknüpfungsänderung der PO_4 -Tetraeder in binären Phosphatgläsern

Bei Konzentrationen von mehr als 20 mol% RO müssen die allseitig verknüpften Q_3 -Gruppen (Motiv a) und damit die für diese typischen Valenzschwingungen $\nu_{as} O \equiv P-O$ (energiereichste Bande des $(P_2O_5)_\infty$ -Glases) verschwunden sein. Das wird experimentell bestätigt. Das in Abb. 2 dargestellte Verhalten der "Bande I" im System $SrO-P_2O_5$ ist nach den Schema der Abb. 3 einer Schwingung der Spezies c) zuzurechnen.

3. Schlußfolgerungen

Die sowohl in den NMR- als auch IR-Spektren gefundenen nicht-linearen Änderungen von Bandenintensitäten in bestimmten engen Konzentrationsbereichen an Netzwerkwandlern lassen den Schluß

zu, daß dort entsprechende Strukturmodifikationen vorliegen müssen. Dies wurde ebenfalls durch die aus der Literatur bekannten Röntgenstrukturdaten und aus dem aufgestellten Strukturmodell (Abb. 3) postuliert.

Für die Struktur der betreffenden Gläser heißt das, daß in molekularen Dimensionen derartige diskrete Motive vorliegen und die Unterschiede in ihrer Verknüpfung die eigentliche Differenz zu den kristallinen Systemen ausmacht.

Zur endgültigen Bestätigung dieses Sachverhaltes sollten weitere gezielte Strukturexperimente auch an anderen binären Phosphatgläsern durchgeführt werden.

4. Literatur

- /1/ Van Wazer, J.R.: Phosphorus and Its Compounds, Bd. 1 u. 2
- /2/ Losso, P.: Diplomarbeit, Jena 1988
- /3/ Stachel, D.; Barz, A.; Erdmann, K.; Götz, W.: Rostocker Physikalische Manuskripte 11 (1987) 51-56
- /4/ Barz, A.: Diplomarbeit, Jena 1986
- /5/ Hill, W.L. et. al.: Amer. J. Sci 242 (1944) 457-477 u. 542-562
- /6/ Anzyschkina, A.S., et. al.: Koord. Khim 4 (1978) 448-454
- /7/ Anzyschkina, A.S., et. al.: Koord. Khim 1 (1975) 421-428
- /8/ Anzyschkina, A.S., et. al.: Koord. Khim 5 (1979) 268-275
- /9/ Tordjman, J., et. al.: Z. Kristallogr. 140 (1973) 145-153
- /10/ Exarhos, G.J.; Miller, P.J.; Risen, W.M.: Sonderdruck Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island

Verfasser:

Dr. Dörte Stachel

Dr. Helmut Reiss

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena

Sektion Chemie

DDR - 6900

W8 Glaschemie

Uwe Hoppe; Kurt Zickert; Günter Walter; Dörte Stachel

Nahordnungsstrukturuntersuchung an binären Metaphosphatgläsern mittels Röntgenbeugung

Für die Strukturermittlung von Gläsern sind Beugungsmethoden eine bewährte Methode, um Kenntnis über die Nahordnung zu erhalten. Auch wenn nur ein gemitteltetes totales Bild der Struktur sichtbar wird, kann man aber an wenigkomponentigen Gläsern atomare Abstände und Koordinationszahlen eindeutig zuordnen. Der Röntgenbeugung ist dabei neben den Parametern der PO_4 -Tetraeder insbesondere der Metallatom-Sauerstoffabstand zugänglich.

Untersucht wurden mit AgK_{α} -Strahlung eine Serie von Metaphosphatgläsern der Metalloxide MO mit $M = Zn, Mg, Ca, Sr, Ba$. Bei der Interpretation wurde von den Analysenangaben der Zusammensetzung $(MO)_y P_2O_5$ ausgegangen. Die Modellierung erfolgte an der Abstandskorrelationsfunktion $I(r)$ mit

$$I(r) = 4\pi r \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} M(Q) \frac{I_{\text{kor}} - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} Q \sin(Qr) dQ$$

mit der Modifizierung $M(Q) = \sin(\pi Q/Q_{\max})/(\pi Q/Q_{\max})$. ρ_0 ist die mittlere Atomdichte, I_{kor} die entsprechend normierte Streuintensität und f die Streuamplituden. Die partiellen Nahordnungsabstände wurden als Gaußkurven modelliert und vor der Superposition mit den Peakformfunktionen /1/ gefaltet. Im Rechnerdialog erfolgte eine Optimierung der Parameter. Andere Autoren /2, 3/ untersuchten vergleichbare Proben, interpretierten aber nach Synthesezusammensetzungen, benutzten Näherungen zur Faltungsprozedur. Gerade aber bei den Atomen Ca, Sr und Ba liegt der Abstand r_{MO} unmittelbar neben r_{OO} innerhalb des PO_4 -

Tetraeders und ein sorgfältiger Modell-Experiment-Vergleich ist nötig. Die Koordinationszahl N_{00} läßt sich aus der Zusammensetzung (Vernetzungsgrad) ermitteln und bei $\gamma = 1$ ist N_{00} gleich vier. r_{00} muß bei ca. 0.25 nm liegen. Zur Erleichterung der Anpassung wurde noch r_{PP} mit 0.29 nm einbezogen.

In Abb. 1 sind die experimentellen $T(r)$ neben denen aus der Modellanpassung dargestellt. Deutlich liegt bei 0.155 nm der Peak r_{PO} . Die Verschiebung des zweiten Peaks hängt mit der Zunahme von r_{MO} zusammen. Der Phosphor-Phosphor-Abstand innerhalb der Phosphatketten ist als Peak nur beim Kalziummetaphosphatglas erkennbar.

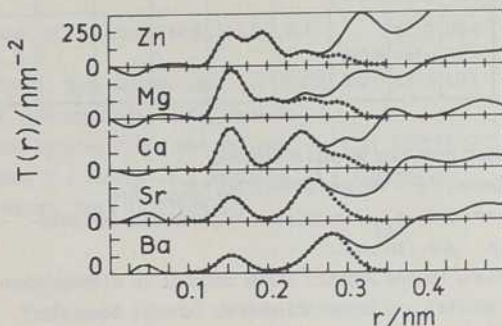


Abb. 1: Korrelationsfunktion der Atomabstände - Vergleich der experimentellen Resultate (volle Linie) mit der Modellfunktion (punktiert)

In Tab. 1 sind die Koordinationszahlen N_{ij} , die Abstände r_{ij} mit den dazugehörigen Halbwertsbreiten der Gaußkurven gegeben.

M	y	N_{PO}	r_{PO}	Δr	N_{MO}	r_{MO}	Δr	N_{OO}	r_{OO}	Δr
Zn	1.070	4.00	0.154		4.1	0.196	0.021	3.95	0.248	0.020
		2.10	0.149	0.007						
		1.90	0.161	0.017						
Mg	1.054	4.00	0.156		4.6	0.202	0.024	3.96	0.249	0.022
		2.05	0.150	0.010						
		1.95	0.161	0.015						
Ca	1.045	3.90	0.155		6.8	0.240	0.039	4.00	0.251	0.027
		2.00	0.150	0.010						
		1.90	0.160	0.015						
Sr	1.034	4.01	0.156		7.0	0.259	0.035	3.98	0.251	0.029
		2.04	0.150	0.008						
		1.97	0.162	0.011						
Ba	0.970	4.00	0.156		7.8	0.281	0.041	4.02	0.253	0.040
		1.97	0.149	0.010						
		2.03	0.163	0.015						

Tab. 1: Peakparameter nach der Modellanpassung

M - Metallatom, y - Molverhältnis MO/P_2O_5 , N_{ij} - Koordinationszahl, r_{ij} - mittlerer Abstand mit der Halbwertsbreite Δr (in nm).

Der PO-Abstand (obere Angabe) wurde zerlegt in nichtbrückenbindenden (mitte) und brückenbindenden (unten) Sauerstoff.

Für N_{PO} wurde eine Aufteilung in brückenbindenden und nichtbrückenbindenden Sauerstoff vorgenommen. Näherungsweise wurden als Ausgangsparameter dieser Abstände die Metaphosphatkristalldaten gewählt. So gelang eine bessere Modellierung der Form des ersten Peaks.

Die PO_4 -Tetraederstruktur ändert sich in Abhängigkeit vom Kation sehr wenig, Tendenzen lassen sich nicht herauslesen. Die Abstände r_{MO} sind

geringfügig kleiner als in den entsprechenden Kristallstrukturen, insbesondere beim Zinkmetaphosphatglas. Das deutet neben der geringen Koordination von vier auf einen kovalenten Bindungsanteil Zink-Sauerstoff hin. Die Koordinationszahl um Magnesium ist größer als vier, aber deutlich unter sechs (Tetrametaphosphat). Bei den anderen drei Metallionen liegt N_{MO} nur geringfügig unter denen der Kristallstrukturen. Die Zuordnung weiterer Abstandspeaks über 3 nm ist ohne komplizierte Zerlegung nicht mehr möglich.

Literatur

1. Wright, A.C.:
Adv. Struct. Res. Diffr. Meth. 5(1974)1
2. Matz, W.; Goremychkin, E.A.; Stachel, D.:
Rostocker Physikalische Manuskripte, Heft 11 (1987) 57
3. Matsubara, E.; Waseda, Y.; Ashizuka, M.; Ishida, E.:
J. Non-cryst. Sol. 103(1988)117

Verfasser:

Dr. Uwe Hoppe
Dr. Kurt Zickert
Dr. Günter Walter

Dr. Dörte Stachel

Universität Rostock

Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

Friedrich-Schiller-Universität Jena

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

Günter Walter; Rainer Kranold; Dörte Stachel

Strukturuntersuchungen von Phosphatgläsern mit der Methode der Röntgen-Kleinwinkelstreuung

1. Einleitung

Die Röntgenbeugung von Phosphatgläsern ist im Bereich kleiner und mittlerer s -Werte bisher nicht diskutiert worden. (s ist der Betrag des Beugungsvektors, $s = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, wobei θ der Streuwinkel ist und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.)

Es wurden eine Reihe von Metaphosphatgläsern der Erdalkalimetalle sowie ein Zinkmetaphosphatglas untersucht (siehe Tabelle 1). Die Herstellung der Proben ist in /1/ beschrieben.

Tab. 1: Zusammensetzung und makroskopische Dichte der untersuchten Metaphosphatgläser

Nominal composition	Mg(PO ₃) ₂	Ca(PO ₃) ₂	Zn(PO ₃) ₂	Sr(PO ₃) ₂	Ba(PO ₃) ₂
Chemical analysis	48,7	48,9	48,3	49,2	50,8
P ₂ O ₅ (mol %)					
Density (g/cm ³)	2,44	2,67	2,85	3,23	3,55

Die Röntgenbeugung der Metaphosphatgläser wurde mit einem Rigaku Denki-Kleinwinkelgoniometer Nr. 2202 gemessen. Einzelheiten zum Beugungsexperiment finden sich in /1/.

Zur Interpretation des Streuverhaltens der Metaphosphatgläser wurden die totalen Strukturformfaktoren nach Bhatia und Thornton /2/ herangezogen. Die in Abb. 1 dargestellten Strukturformfaktoren wurden aus den, nach einem in /3/ angegebenen Verfahren, von Kollimationseinflüssen befreiten Streukurven berechnet.

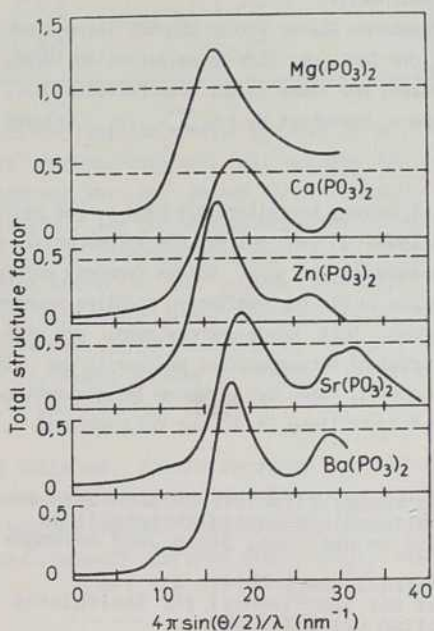


Abb. 1: Totale Strukturformfaktoren nach Bhatia und Thornton für die untersuchten Metaphosphatgläser

2. Submikrostruktur

Die Röntgenstreuung im Bereich kleiner s -Werte zeigt an (Abb. 1), daß in den Gläsern $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ keine Phasentrennung auftritt; die Streuung wird nur von thermodynamischen Fluktuationen der Dichte und Konzentration hervorgerufen. Im Gegensatz dazu weist das Streuverhalten des $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ -Glasses eindeutig auf die Existenz von Inhomogenitäten der Elektronendichte hin, deren Größe zu ungefähr 1 nm ermittelt wurde /1/. Die Inhomogenitäten sind nicht auf eine flüssig-flüssig Phasentrennung zurückzuführen, sie liegen bereits in der Schmelze vor /1/.

3. Ordnung mittlerer Reichweite

Für die in Tab. 1 angegebenen Gläser wurden die mittleren Atomanzahldichten $\rho_0 = N_s \cdot N_a$, wobei N_s die Zahl der Glas-Formeleinheiten ($\text{M}(\text{PO}_3)_2$) pro cm^3 ist und N_a die Gesamtzahl der Atome in der Glas-Formeleinheit, sowie der Volumenanteil der Atome w berechnet ($w = N_s \sum v_i$, v_i = Volumen eines Atoms der Sorte i).

Wie die Werte in Tab. 2 zeigen, korreliert die Lage s_1 des Hauptmaximums in den Strukturfaktoren (Abb. 1) sehr gut mit dem Volumenanteil w der Atome und nicht mit deren Anzahldicke ρ_0 . Dieses Ergebnis entspricht vollkommen den Resultaten von in /4/ durchgeführten Modellrechnungen zur interpartikulären Interferenz. Dort wurde nachgewiesen, daß sich das durch interpartikuläre Interferenz hervorgerufene Maximum in der Streukurve zu größeren s -Werten verschiebt, wenn bei gleicher Teilchenzahl das Teilchenvolumen und damit die Raumerfüllung, d. h. der Volumenanteil w , anwächst.

Die Arbeitstagung "Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen" wird in der Regel jedes Jahr durchgeführt.

Nähere Informationen erhalten Sie vom Sekretariat der Gesellschaft für Geologische Wissenschaften der DDR (GGW)

Invalidenstraße 43

Berlin

1040

Telefon: 2826490 oder 2826460

Tab. 2: Beziehungen zwischen ausgewählten Strukturparametern und der Position des Hauptmaximums (s_1) und der des 2. Maximums (s_2) in den Strukturparametern

Glass	Density of the number of atoms (10^{22} cm^{-3})	Volume fraction of the atoms, w (%)	w/s_1 (nm)	s_2/s_1
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	7,3	48,4	0,030	2
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	7,3	51,1	0,028	1,6
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	6,9	46,0	0,028	1,6
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	7,1	52,5	0,028	1,6
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	6,6	51,3	0,028	1,6

Das Verhältnis der Position des 2. Maximums zu der des Hauptmaximums (s_1) nimmt für die Metaphosphatgläser, mit Ausnahme des Glases $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, einen charakteristischen Wert an. Waseda /5/ hat gezeigt, daß sich dieses Verhältnis vorteilhaft zur Charakterisierung der Nahordnung amorpher Stoffe verwenden läßt. Bei flüssigen Metallen wird $s_2/s_1 \approx 1,86$ gefunden, was in guter Übereinstimmung zu der auf der Grundlage von Hartkugelmodellen durchgeführten Berechnungen steht. Dagegen ist der Parameter s_2/s_1 für die meisten metallischen Gläser etwas kleiner als 1,86. Bei oxidischen Gläsern werden für s_2/s_1 sowohl größere (z. B. B_2O_3) als auch kleinere (z. B. GeO_2) Werte als 1,86 beobachtet.

In Tabelle 2 fällt auf, daß der Parameter s_2/s_1 für das zu den "anormalen" Phosphatgläsern /6/ zählende Glas $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ einen deutlich höheren Wert besitzt als bei den anderen untersuchten Metaphosphatgläsern, während das ebenfalls als "anomal" geltende Glas $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ keinerlei Besonderheiten aufweist.

Die Raumerfüllung w besitzt bei den Phosphatgläsern, verglichen mit anderen oxidischen Gläsern, relativ hohe Werte. Bei Kieselglas ist $w = 43\%$, für glasiges P_2O_5 beträgt $w = 46\%$, und für ein phasenetrenntes Silicatglas

(13 Na₂O-11 CaO-76 SiO₂) ergibt sich ebenfalls w = 46 %. Das läßt die Annahme einer "weitlumigen Struktur" der Phosphatgläser //7/ zweifelhaft erscheinen.

Literatur

1. Walter, G.; Kranold, R.; Stachel, D.:
Tagungsbericht, Sektion 4, Glas, 10. Int. Baustoff- und Silikattagung, 9.-13. Mai 1988, Weimar, S. 239
2. Bhatia, A.B.; Thornton, D.E.:
Phys. Rev. B2 (1970) 3004
3. Gerber, Th.:
Dissertation A, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock 1983
4. Fink, H.-P.:
Dissertation A, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock 1977
5. Waseda, Y.; Masumoto, T.:
Z. Phys. B22 (1975) 121
6. Kordes, E.; Vogel, W.; Feterowsky, R.:
Z. Elektrochem. 57 (1953) 282
7. Vogel, W.:
Glaschemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979, S. 176

Verfasser:

Dr. Günter Walter
Dr. Rainer Kranold

Universität Rostock

Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

Dr. Dörte Stachel

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

Peter Wange; Jürgen Vogel; Wolfgang Götz

"Primärkristallphasenbildung bei der Herstellung von Phosphatglaskeramiken"

Die Entwicklung von Phosphatglaskeramiken wird seit kurzem besonders unter dem Gesichtspunkt der Schaffung bioaktiver Implantatwerkstoffe für die Medizin betrieben. Die Kristallisationsvorgänge in den Ausgangsgläsern folgen teilweise anderen Wirkprinzipien als bei der gesteuerten Kristallisation von Silikatgläsern. Dies gilt besonders für die Anfangsphasen des Kristallisationsprozesses, wobei durch die Zugabe von Keimbildnern wie Eisenoxiden, MnO , CoO , NiO oder ZrO_2 schwerlösliche Phosphate als Primärkristallite gebildet werden. Es kann gezeigt werden, daß z. B. aus Gläsern des Systems $P_2O_5-Al_2O_3-CaO-Na_2O-FeO/Fe_2O_3-F^-$ Primärkristallphasen von Varulith-ähnlicher Struktur und Zusammensetzung ausgeschieden werden, die auf epitaxialem Wege die nachfolgende Kristallisation von Apatit sowie in der Folge noch anderen Phosphatphasen initiieren.

Verfasser:

Dr. Peter Wange

Dr. Jürgen Vogel

Doz.Dr.sc. Wolfgang Götz

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sektion Chemie

Otto-Schott-Institut

Jena

DDR - 6900

Wiltrun Hofmann; Nguyen Anh Dung; Wolfgang Götz

Li₂O-freie Glaskeramik mit minimaler thermischer Ausdehnung

Die Entwicklung industriell verwertbarer Glaskeramiken wurde durch die Arbeiten von STODKEY im Jahre 1953 eingeleitet /1-3/. Ihm gelang zum ersten Mal durch kontrollierte Wärmebehandlung photosensitiver Gläser aus den Systemen Li₂O-SiO₂ bzw. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ eine regelmäßige Ausscheidung von Lithiumsilikat- bzw. Lithiumalumosilikatkristallen, wobei die kristallisierten Produkte im Vergleich zum Ausgangsglas wesentlich bessere mechanische und thermische Eigenschaften aufwiesen. In späteren Arbeiten von ihm und anderen Autoren /4-12/ wurden Glaskeramiken mit minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf der Grundlage von h-Eukryptit LiAl(Si₄), (linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

$\alpha_{20 - 1000} \text{ } ^\circ\text{C} = -64 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), h-Spodumen LiAl(Si₂O₆),
($\alpha_{20 - 1000} \text{ } ^\circ\text{C} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), Petalite LiAl(Si₄O₁₀),
($\alpha_{20 - 300} \text{ } ^\circ\text{C} = -4,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) und Hochquarzmischkristallen SiO₂ unter Einbau von Al₂O₃, MgO, ZnO und Li₂O ($\alpha_{20 - 300} \text{ } ^\circ\text{C} = -70$ bis $42 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) dargelegt.

Im Zuge der Weiterentwicklung von α -min-Glaskeramiken und unter Berücksichtigung der Patentsituation wurden weitere Kristallphasen mit geringer oder negativer thermischer Dehnung gesucht, die frei von Li-Anteilen sind. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde davon ausgegangen, daß Li⁺ durch Mg²⁺ bzw. Zn²⁺ in der Hochquarzmischkristall- bzw. Petalitphase isomorph ersetzt werden kann.

1. Allgemeine Prinzipien der Glaskeramikentwicklung

Glaskeramiken werden hergestellt, in dem geeignete Ausgangsgläser einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

Hierbei kommt es zur Ausscheidung von Kristallen, deren Art, Menge, Größe und Verteilung die Eigenschaften der so erhaltenen Glaskeramik bewirken. Grundlage für eine gute Volumenkristallisation ist die Mikrophasentrennung der Ausgangsgläser. Dabei reichern sich bestimmte Komponenten des Glases in der Tröpfchen- bzw. Matrixphase an, wodurch die Kristallisation erleichtert wird /13/. Weiterhin kann eine einheitliche Kristallausscheidung durch spezielle Keimbildner erreicht werden. Diese wirken als Zentren der Kristallisation und machen eine Steuerung des Kristallisationsprozesses möglich /13/. Überträgt man nun dieses allgemeine Vorgehen auf die Entwicklung einer GK mit minimaler thermischer Ausdehnung und berücksichtigt die in der Einleitung genannten Forderungen, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Suche nach Li-freien Kristallphasen mit negativem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der die in jedem Falle positive thermische Dehnung der Glasphase kompensiert.
- Auswahl eines entsprechenden Ausgangsglases, welches auch international eine neue Möglichkeit darstellt und dessen Schmelz- und Verarbeitungsbedingungen unter Einbeziehung eines geeigneten Keimbildners gut realisiert werden können.
- Erarbeitung eines Temperprogrammes, das die Ausscheidung der gewünschten Kristallphase in der Art gewährleistet, daß thermische, physikalische und chemische Parameter der erhaltenen Glaskeramik den Anforderungen entsprechen.

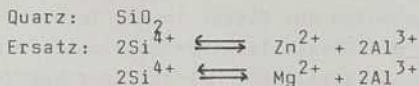
Der konkrete Ansatz entsprechend diesen Schlußfolgerungen soll nachfolgend dargelegt werden.

2. Experimentelle Untersuchungen zur Entwicklung einer α -min-Glaskeramik

Als Kristallphase mit negativer thermischer Ausdehnung kommen für die zu lösende Aufgabe nur Li-freie silikatische Kristall-

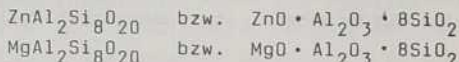
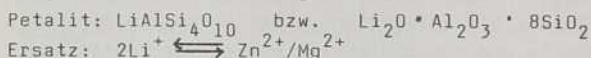
phasen in Frage:

- Hochquarzmischkristalle, (α je nach Zusammensetzung -70 bis $42 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), sie werden als gestopfte Derivate der Hochquarzmodyfikation von SiO_2 verstanden. Hierbei werden in das Hochquarzgitter unter formalem Ersatz von Si^{4+} andere Ionen eingebaut, wie nachfolgend erläutert werden soll /15, 16/.



- Petalittypkristalle

Ausgehend von Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, ($\alpha = -4,9 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), bestehen folgende Substitutionsmöglichkeiten:



Unerwünscht sind Kristallphasen wie t-Quarz SiO_2 , $\alpha = 132 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und Gahnit $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha = 56 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, wegen ihrer hohen Wärme-dehnung.

Die Komponenten des Ausgangsglases sind für die Ausscheidung der Kristallphasen mit negativer Ausdehnungscharakteristik durch deren Zusammensetzung vorgegeben. Somit wird vom System $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ausgegangen. Es wurde folgender Zusammensetzungsbereich gewählt /17/:

ZnO	14 - 27 Ma%
MgO	0,7 - 8 Ma%
Al_2O_3	13 - 17 Ma%
SiO_2	52 - 62 Ma%

Als Keimbildner hat sich ZrO_2 (5 - 9 Ma%) als günstig erwiesen /18/.

Die Ausgangsgläser wurden bei $1550\text{-}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeschmolzen. Zur Verbesserung der Homogenität wurde das Glas gefrittet und nochmals geschmolzen.

Entsprechend den Ergebnissen der thermischen Analyse erwiesen sich einstufige Wärmebehandlungen bei $830\text{-}880 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. zwei-

stufige Temperungen, wobei die erste Wärmebehandlungstemperatur bei 750-800 °C und die zweite bei 830-880 °C lag, als möglich. Temperzeiten zwischen 3 und 20 Stunden ergaben Glaskeramiken mit den günstigsten Eigenschaften. Bei den beschriebenen Vorgehen wurden Glaskeramiken mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20-500\text{ }^{\circ}\text{C}} = -3 \dots 20 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ erhalten, die ausgezeichnete chemische Eigenschaften (hydrolytische Klasse 1) und gute mechanische Stabilität (Biegebruchfestigkeiten um 100 MPa) aufwiesen. Diese genannten Parameter wurden durch eine gleichmäßige und feinkristalline Ausscheidung von Hochquarzmischkristallen und Petalittypkristallen in einer homogenen Glasmatrix hervorgerufen /19/.

3. Betrachtungen zu den Kristallphasen

Die Hochquarzmischkristallphase ist im Zusammenhang von Zusammensetzung, Struktur und thermischen Eigenschaften bereits eingehend beschrieben worden /14, 15, 20/. Untersuchungen zur Petalittypphase sind weniger /22, 23/ und zu deren Mischkristallbildung bisher nicht bekannt.

Die Möglichkeit des isomorphen Ersatzes von Li^+ durch Zn^{2+} und Mg^{2+} wurde bereits erwähnt. Diese zunächst rein theoretische Substitution wurde bereits für den Fall von Zn^{2+} nachgewiesen ($\alpha_{\text{Zn-Petalit}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) und zur Herstellung von α -min-Glaskeramiken genutzt /20/. Da die Ionenradien von Zn^{2+} (0,78 Å) und Mg^{2+} (0,83 Å) nach GOLDSCHMIDT /24/) nicht sehr unterschiedlich sind, konnte angenommen werden, daß sich Mg^{2+} im Petalit ähnlich verhält wie Zn^{2+} und daß die aus diesem Einbau resultierenden Eigenschaften des Mg-Petalits auch von denen des Zn-Petalits nicht sehr verschieden sind. Damit ist auch eine Mischkristallbildung von Zn- und Mg-Petalit sehr wahrscheinlich. Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Mg-Petalit erfolgte durch Hochtemperaturröntgendiffraktometrie mit Hilfe einer GUINIER-LENNE-Heizkamera. Der Mg-Petalit war durch Tempern geeigneter Grundgläser erhalten worden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient lag bei $44 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Diese verhältnis-

mäßig große thermische Dehnung läßt die Herstellung einer α -min-Glaskeramik mit Mg-Petalit allein nicht zu. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die angenommene Mischkristallbildung von Zn-Petalit und Mg-Petalit eintritt. Die thermische Dehnung der Mischkristalle liegt zwischen der der reinen Phasen, so daß die Ausdehnungswerte der Glaskeramik durch begrenzten MgO-Einsatz von negativ über Null zu leicht positiven Werten eingestellt werden kann /17-19/.

4. Schlußfolgerungen

In Erfüllung der eingangs formulierten Anforderungen an Glaskeramiken mit minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergeben sich folgende Eigenschaften des entwickelten Materials:

- . lithiumfreie Rohstoffe
- . Schmelztemperaturen von 1550-1600 °C
- . Ausscheidung von Hochquarzmischkristallen und Petalittypkristallen
- . thermische Dehnung $\alpha_{20-500\text{ °C}} = -3 \dots 20 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$
- . hydrolytische Klasse 1
- . Biegebruchfestigkeiten um 100 MPa.

Literatur

- /1/ Stookey, S.D.: US-PS 2.628.160
- /2/ Stookey, S.D.: GB-PS 752.243
- /3/ Stookey, S.D.: BRD-PS 1.045.056
- /4/ Sack, W. u.a.: BRD-AS 1.596.858
- /5/ Sack, W.; Scheidler, H.; Petzold, J.: BRD-AS 1.596.855
- /6/ Sack, W.; Scheidler, H.: GB-PS 1.479.868
- /7/ Busdiecker, R.A.; Rapp, J.E.: BRD-AS 1.596.945
- /8/ Duke, D.A.; Reade, R.F.: BRD-OS 1.950.539
- /9/ Hammel, J.J.: US-PS 3.834.911
- /10/ Rittler, H.L.: US-PS 4.057.434
- /11/ Müller, G.: BRD-OS 2.132.788
- /12/ Smith, G.P.: BRD-OS 1.496.469

- /13/ Vogel, W.: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Glaschemie:Leipzig 1979
- /14/ Buerger, M.J.: The stuffed derivatives of the silica
structures, Amer. Miner. 39 (1954)
- /15/ Petzold, J.: Untersuchungen an transparenten, meta-
stabilen Quarzmischkristalle enthaltende
Glaskeramiken, Glastechn. Ber. 434, 1970
- /16/ Petzold, J.: Metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur
im Oxidsystem $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,
Glastechn. Bericht 385, 1967
- /17/ Hofmann, W.; Dung, N.A.; Götz, W.: DD-PS 262 851 A 1
- /18/ Dung, N.A.: Promotion B, Sektion Chemie, Friedrich-
Schiller-Universität Jena 1987
- /19/ Nauck, W.: Diplomarbeit, Sektion Chemie, Friedrich-
Schiller-Universität Jena 1986
- /20/ Beall, G.H.: US-PS 3.681.097
- /21/ Varschal, B.T.; Solonowa, A.D.; Rawitsch, A.M.: Likwazija
i Kristallisazija stekol sistemy $\text{SiO}_2\text{-ZnO-}$
 Al_2O_3 , Neorg. Mat. 11 (1975)
- /22/ Liebau, F.: Kristallstruktur von Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
- /23/ Zemann-Hedlik, A.; Zemann, J.: Kristallstruktur von
Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, Acta Crystallogr. 8 (1955)
- /24/ Strunz, H.: Mineralog. Tabellen, Akademische Verlags-
gesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1978

Verfasser:

Wiltrun Hofmann

Nguyen Anh Dung

Wolfgang Götz

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sektion Chemie

Sellierstr.

Jena

DDR - 6900

Peter Zeggel; Hans-Georg Neumann

Elektronenbeugungsuntersuchung zur Nahordnung in Indium-Zinn-Oxidschichten

1. Einleitung

Optisch transparente und elektrisch leitende dünne Schichten werden durch nichtstöchiometrische bzw. schwach dotierte Oxide realisiert. Hauptsächlich kommt Indiumoxid mit Beimengungen von ca. 5-10 % Zinnoxid (Indium-Tin-Oxid, ITO) zum Einsatz /1/.

Die Struktur und damit auch die Eigenschaften der ITO-Schichten sind in hohem Maße von ihren Herstellungs- bzw. späteren Einsatzbedingungen abhängig.

Phasenanalysen zeigten, daß die kristallinen ITO-Schichten durch die Struktur des In_2O_3 bestimmt wird. In einigen Fällen konnten auch Oxide des Zinns ($\alpha\text{-SnO}$, Sn_3O_4 , SnO_2) bzw. metallisches Zinn nachgewiesen werden /2-5/.

In_2O_3 kristallisiert in einer kubisch raumzentrierten Struktur der Raumgruppe Ia $\bar{3}$.

Die Gitterkonstante beträgt $a = 1,0117 \pm 0,0001$ nm /6/.

Die Nahordnungsstruktur ist durch zwei kristallographisch nichtäquivalente Indiumplätze (8b- und 24d-Plätze) gekennzeichnet. Die jedes Indiumatom umgebenden Sauerstoffoktaeder sind verzerrt. Die Sauerstoffatome befinden sich nahe den Ecken eines Würfels, der ein im Innern gelegenes Indiumatom umschließt. Für 8b-Indiumplätze sind zwei sich raumdiagonal gegenüberliegende Würfecken unbesetzt. Im Falle der 24d-Indiumplätze sind zwei sich flächendiagonal gegenüberliegende Würfecken vakant /6,7/.

Folgende interatomare Abstände wurden ermittelt /6/:

<u>(8b)-Indiumposition</u>	<u>(24d)-Indiumposition</u>
6 (In-O) = 0,218 nm	2 (In-O) = 0,213 nm
	2 (In-O) = 0,219 nm
	2 (In-O) = 0,225 nm

Die (In-In)-Abstände betragen 0,336 nm und 0,383 nm.

Der Zinneinbau in ITO-Schichten erfolgt substituierend auf Indiumplätzen. Dabei werden die Zinnionen bevorzugt auf den symmetrischeren 8b-Indiumpositionen mit äquidistanten (In-O)-Abständen platziert /8/.

Die für die geforderten physikalischen wie chemischen Eigenschaften verantwortliche Nahordnungsstruktur dünner ITO-Schichten ist bisher nur wenig erforscht.

Eine aus EXAFS-Messungen an ITO-Schichten erhaltene radiale Verteilungsfunktion weist eine Strukturstörung der (In-In)-Abstände im Bereich der ersten Koordinationssphäre aus /9/. Der substituierende Zinneinbau auf Indiumplätzen wurde dafür verantwortlich gemacht. Genaue Angaben der interatomaren Abstände konnten nicht gegeben werden, da eine notwendige Korrektur der Phasenverschiebung nicht durchgeführt wurde.

2. Ergebnisse

Durch Plasmatronspütern eines (92gw.%In-8gw.%Sn) Targets auf kohlenstoffüberzogene Cu-Netzobjektträger abgeschiedene dünne ITO-Schichten wurden einer Temperbehandlung unterzogen und mit Elektronenbeugung in Transmission untersucht.

2.1. unbehandelte Schicht

Die bei Raumtemperatur abgeschiedene ITO-Schicht war amorph. Der Bereich noch erkennbarer Strukturierung erstreckte sich bis etwa 2 nm. Die Nahordnungsstruktur der amorphen ITO-Schicht wird durch einen regulären

Indiumtetraeder gebildet, der im Innern ein Sauerstoffatom enthält. Der (In-In)-Kantenabstand des Tetraeders ist 0,360 nm und der (In-O)-Abstand 0,224 nm. Der Vergleich mit der Nahordnungsstruktur einer durch thermisches reaktives Verdampfen von Indium bei einem Restgasdruck von ca. 1 Pa abgeschiedenen amorphen InO_x -Schicht ergab eine ähnliche Nahordnung; (In-O) = 0,226 nm, (In-In) = 0,362 nm.

Der Vergleich zeigt, daß die Zinnsubstitution keine Störung in der Nahordnung hervorruft. Vielmehr ist der gestörte Aufbau der amorphen Nahordnungsstruktur in der ITO-Schicht eine Eigenschaft des Indiumoxides selbst.

2.2. Hochvakuumtemperung

Während einer Hochvakuumtemperung ($\ll 4 \cdot 10^{-2}$ Pa) wurde bei 300 °C eine Kristallisation des kubischen In_2O_3 beobachtet. Die in der teilkristallinen Schicht gebildeten sphärischen In_2O_3 -Kristalle mit einem mittleren Durchmesser von ca. 300 nm waren in einer amorphen Matrix eingebettet. Bei höheren Temperaturen kristallisierte der verbliebene amorphe Schichtanteil. Der mittlere Kristallitdurchmesser variierte von 0,5 μm bis 3 μm . Es gab keine Hinweise auf die Existenz anderer Phasen. Die ermittelten Netzebenenabstände waren in guter Übereinstimmung mit den Werten für massives In_2O_3 . Wie schon bei OVADYAHU u.a. /10/ bzw. HAMBERG und GRANQVIST /11/ wurden jedoch zusätzliche Reflexe der kubischen In_2O_3 Phase ((110), (200), (220), (310)) registriert, die in der ASTM-Kartei nicht enthalten sind. Die Reflexe (200) und (220) sind erlaubt, aber die Reflexe (110) und (310) laut Strukturfaktorbedingung verboten.

Die Ursachen für das Auftreten der verbotenen Beugungsringe sind nicht bekannt. Möglicherweise kann die Nichtstöchiometrie der Schicht oder auch eine Umverteilung der kristallographisch nicht äquivalenten Indiumplätze verantwortlich sein. OVADYAHU u.a. /10/ stellten außerdem fest, daß die zusätzlichen Beugungsringe nicht mit der Zinndotierung korrelieren, da sie ebenfalls in undotierten Indiumoxidschichten nachgewiesen wurden.

Die infolge der Temperung einsetzende Kristallisation veränderte die Nahordnungsstruktur. Ein verzerrter Indiumtetraeder als Gleichgewichtsstruktur des In_2O_3 wird angestrebt. Dabei entstehen zwei unterschiedliche (In-In)-Abstände, die in der teilkristallinen ITO-Schicht 0,338 nm und 0,372 nm und

in der polykristallinen ITO-Schicht 0,335 nm und 0,384 nm betragen. Bemerkenswert war, daß bevorzugt die kürzeren oder die längeren (In-O)-Abstände der 24d-Indiumplätze eingenommen wurden. So wurde bei 300 °C ein (In-O) Abstand von 0,215 nm und bei höheren Temperaturen ein (In-O)-Abstand von 0,223 nm registriert. Desweiteren konnte für die Nahordnung der polykristallinen Schicht ein (O-O)-Abstand von 0,276 nm ermittelt werden.

2.3. Lufttemperung

Nach einer Temperung der unbehandelten amorphen ITO-Schicht bis 300 °C an Luft blieb die amorphe Struktur noch bestehen. Die Korrelationslänge betrug ca. 3 nm. Der beginnende Oxydationsprozeß dokumentierte sich aber bereits in der atomaren Nahordnung. Die gestörte Sauerstoffumgebung des Indiums relaxierte zu 0,218 nm. Gleichzeitig begann die Verzerrung des regulären Indiumtetraeders und zwei voneinander verschiedene (In-In)-Abstände traten bei 0,340 nm und 0,374 nm auf. Die Nahordnungsstrukturen der teilkristallinen, bis 300 °C im Hochvakuum und die der amorphen, bis 300 °C an Luft getemperten ITO-Schicht sind in guter Näherung identisch.

Nach einer Temperung bis 400 °C an Luft wurde eine polykristalline In_2O_3 -Struktur festgestellt. Es traten ebenfalls die vier zusätzlichen Beugungsringe (110), (200), (220) und (310) auf. Die ermittelten Netzebenenabstände stimmten wieder gut mit den Werten für massives In_2O_3 überein.

3. Zusammenfassung

Die Temperung einer amorphen ITO-Schicht führte sowohl im Hochvakuum als auch an Luft zu ähnlichen Nahordnungsstrukturen. Unter beiden Temperbedingungen vollzog sich die Transformation eines regulären in einen verzerrten Indiumtetraeder, der durch zwei verschiedene (In-In)-Abstände charakterisiert wird.

Während für die Hochvakuumtemperung die kürzeren oder die längeren (In-O)-Abstände der 24d-Indiumplätze angestrebt wurden, ergab eine Temperung an Luft den mittleren (In-O)-Abstand des massiven In_2O_3 .

Kubisches In_2O_3 war in beiden Temperungen die einzige kristalline Phase.

4. Literatur

1. Frey, H.; Kienel G.:
Dünnschichttechnologie, VDI Verlag-GmbH, Düsseldorf, 1987
2. Bosnell, J.R.; Waghorn R.:
Thin Solid Films 15 (1973) 141-148
3. Fan, J.C.C.; Bachner F.J.:
J.Electrochem.Soc. 122 (1975) 1719-1725
4. Fan, J.C.C.; Goodenough J.B.:
J.Appl.Phys. 48 (1977) 3524-3531
5. Yuanri, C.; Xinghao, X.; u.a.:
Thin Solid Films 115 (1984) 195-201
6. Marezio, M.:
Acta Cryst. 20 (1966) 723-728
7. Hase, W.; Kleinstück, K.; Schulze, G.E.R.:
Z. Kristallogr. 124 (1967) 428-451
8. Nomura, K.; Ujihira, Y.; u.a.:
Hyperfine Interactions 42 (1988) 1207-1210
9. Bets, V.; Zamozdiks T.; u.a.:
Nucl.Instr. and Meth.in Phys.Res. A 261 (1987) 173-174
10. Ovadyahu, Z.; Ovrjn, B.; Kraner, H.W.:
J.Electrochem.Soc. 130 (1983) 917-921
11. Hamberg, I.; Granqvist, C.G.:
J.Appl.Phys. 60 (1986) R123-R159

Verfasser:

Dipl.-Phys. Peter Zeggel
Prof. Dr. Hans-Georg Neumann
Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

Walter Hoyer; Hartmut Neumann; Manfred Wobst

Zum Abbrucheffekt bei der Fouriertransformation von Beugungsdaten

1. Einleitung

Aus den Weitwinkelbeugungsdaten von Streuexperimenten mit Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstrahlen erhält man durch Fouriertransformation radiale Ortsraumverteilungskurven. Nach der Theorie ergibt sich z.B. die sogenannte Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ nach:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q [S(Q)-1] \sin QrdQ \quad (1)$$

Hierbei sind ρ_0 die mittlere Anzahldichte und $\rho(r)$ die mittlere lokale Anzahldichte. Q ist der Betrag des Streuvektors

$$4\pi$$

$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ (λ -Wellenlänge der Nutzungsstrahlung, θ - halber Streuwinkel). $S(Q)$ ist der Strukturfaktor, der unterschiedlich definiert wird und sich z.B. nach FABER und ZIMAN /1/ mit der Beziehung

$$S(Q) = \frac{I_{\text{Koh}}^A(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2} \quad (2)$$

aus der kohärenten Streuintensität pro Atom $I_{\text{Koh}}^A(Q)$ bestimmen läßt. f ist der Atomformfaktor (bzw. die Neutronenstreuungslänge) und die eckige Klammer bedeutet das Konzentrationsmittel über die untersuchte Probe.

Entsprechend Gleichung (1) müßte die Fouriertransformation von

$S(Q)$ in den Grenzen von Null bis Unendlich ausgeführt werden. Experimentell ist $S(Q)$ bei allen Beugungsexperimenten jedoch prinzipiell nur in einem beschränkten Intervall $Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max}$ bestimmbar.

Die untere Grenze liegt bei Reflexionsverfahren mit Röntgenstrahlen bei etwa $0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Beim Transmissionsverfahren lassen sich kleinere Streuwinkel sowohl mit Röntgen- als auch mit Neutronenstrahlen erreichen. Ein typischer Wert für dieses Verfahren ist $Q_{\min} \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Mit speziellen Meßmethoden (Kleinwinkelstreuereinrichtungen) kann man die Streuintensität noch weiter an Null heran messen, aber es taucht dann, zumindest für mehrkomponentige Proben, das Problem der Trennung der kohärent gestreuten Intensität, die von den interatomaren Abständen herührt, von der echten Kleinwinkelstreuintensität auf.

Die obere Grenze ist gegeben durch $Q_{\max} = \frac{4\pi}{\lambda}$. Für die bei der Untersuchung nichtkristalliner Proben häufig verwendete Mo-K α Strahlung ergibt sich $Q_{\max} \approx 17,7 \text{ \AA}^{-1}$. In der Praxis liegt Q_{\max} niedriger, da der Streuwinkel 180° aus gerätetechnischen Gründen nicht erreicht wird. Im konventionellen Neutronenbeugungsexperiment, das die Strahlung eines thermischen Reaktors benutzt, liegt Q_{\max} infolge der typischen Wellenlänge von 1 \AA bei etwa 9 bis 11 \AA^{-1} .

Eine deutliche Erhöhung der oberen Grenze kann mit Neutronenflugzeitexperimenten erreicht werden.

Aus dem Streuexperiment läßt sich prinzipiell nur eine verfälschte Paarkorrelationsfunktion gemäß

$$\eta'(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin QrdQ \quad (3)$$

bestimmen.

Die Einflüsse des oberen Abbrucheffekts wurden detailliert in einer Reihe von Arbeiten untersucht /2-5/.

Wie allgemein bekannt, zeigte sich, daß zwei Haupteffekte auftreten. Erstens kommt es zu einer Verbreiterung, Verschiebung und Verschmierung der Maxima und damit zu einer scheinbaren

Vergrößerung der Koordinationszahlen und zur Verfälschung der Koordinationsradien. Zweitens treten Nebenmaxima, sogenannte Geisterpeaks auf. Diese Geisterpeaks besitzen keine physikalische Bedeutung, sie können nicht vorhandene Abstände vortäuschen.

Durch Benutzung sogenannter Modifikationsfunktionen /6, 7/ im Fourierintegral, die den Integranden mit wachsendem Q zunehmend dämpfen, läßt sich das Auftreten von Geisterpeaks unterdrücken. Diese Unterdrückung geht allerdings zu Lasten der Auflösung der Paarkorrelationsfunktion, ihre Maxima werden zusätzlich verbreitert.

Von NEUMANN et. al. /8/ ist der Abbruch der Fouriertransformation bei Q_{\min} untersucht worden.

Im folgenden soll an ausgewählten Beispielen gezeigt werden, wie sich unterer und oberer Abbrucheffect bemerkbar machen und wie ihr Einfluß abgeschätzt bzw. teilweise eliminiert werden kann.

2. Untere Grenze

Von EVANS und SLUCKIN /9/ wurde unter Benutzung des Pseudopotentialkonzepts gezeigt, daß für metallische und nichtmetallische monoatomare Flüssigkeiten der Verlauf des Strukturfaktors für $Q \rightarrow 0$ \AA^{-1} näherungsweise als Funktion von Q^2 dargestellt werden kann. Für nicht zu großes Q_{\min} sollte $S(Q)$ damit in der Form

$$S(Q) = A Q^2 + S(0) \text{ für } 0 \leq Q \leq Q_{\min} \quad (4)$$

dargestellt werden können. Bei Kenntnis der isothermen Kompressibilität χ_T läßt sich für einkomponentige Stoffe $S(0)$ mit der bekannten Beziehung (vgl. z.B. MARCH /10/)

$$S(0) = \rho_0 k_B T \chi_T \quad (5)$$

berechnen (k_B - Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur). Von BLAIRS und JOASOO /11/ wurden die Strukturfaktoren $S(0)$ für eine Reihe von Elementen angegeben. Vernachlässigt man Beiträge

der Konzentrationskorrelationsfunktion, läßt sich die Gleichung auch für mehrkomponentige Stoffe verwenden. Für eine zweikomponentige Legierung ergibt sich für $S(0)$ der Ausdruck

$$S(0) = \frac{1}{\langle f \rangle^2} \left[c_1^2 f_1^2 S_1(0) + 2c_1 c_2 f_1 f_2 (c_1 S_1(0) + c_2 S_2(0)) + c_2^2 f_2^2 S_2(0) \right] \quad (6)$$

In Gleichung (6) ist vorausgesetzt, daß die Atome statistisch umeinander verteilt sind. Mit den auf diese Weise gewonnenen $S(0)$ -Werten kann der Koeffizient A durch Anpassung an den experimentellen Strukturfaktor bei Q_{\min} ermittelt werden und nach Gl. (4) die Extrapolation im Intervall $0 \leq Q \leq Q_{\min}$ erfolgen.

Bei der Betrachtung der Fouriertransformation des extrapolierten Teils

$$\begin{aligned} \Delta g(r) &= \frac{1}{2\pi^2 Q_0 r} \int_0^{Q_{\min}} Q \left[(AQ^2 + S(0)) - 1 \right] \sin QrdQ \\ &= \frac{1}{4\pi^2 Q_0} \left\{ \left[\frac{S(0) - 1 + 3AQ_{\min}^2}{r^3} - \frac{6A}{r^5} \right] \sin Q_{\min} r \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{AQ_{\min}^3 - (S(0) - 1)Q_{\min}}{r^2} - \frac{6Q_{\min}}{r^4} \right] \cos Q_{\min} r \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

erkennt man, daß durch Integration mit einer unteren Grenze $Q_{\min} > 0$ die Paarkorrelationsfunktionen von langwelligen Oszillationen (Periode: $\frac{2\pi}{Q_{\min}}$) überlagert sind, die zu einem Anheben von $g(r)$ im vorderen Bereich und damit zum scheinbaren Anwachsen der Koordinationszahl führen /8/. Bei relativ kleinen Koordinationszahlen erreicht diese Verfälschung beträchtliche Werte. Im Fall des geschmolzenen Tellurs vergrößert sich die Koordinationszahl um 22%, wenn anstatt von $Q_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ der experimentell erreichte Wert $Q_{\min} = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ bei der Fourierumkehr benutzt wird.

Es erhebt sich die Frage, wie stark die Paarkorrelationsfunktion durch den Verlauf von $S(Q)$ unterhalb von Q_{\min} beeinflusst wird. In /8/ wurden die Änderungen in $g(r)$ durch Wahl verschiedener Kombinationen variiertter Werte von A und $S(Q)$ untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß der konkrete Verlauf des extrapolierten Kurventeils das Ergebnis der Fouriertransformation nur unwesentlich beeinflusst, während die Ergänzung des nichtmeßbaren Anfangsbereiches an sich wesentlich ist.

3. Obere Grenze

Um den Einfluß der oberen Integrationsgrenze zu untersuchen, ist ein Hartkugel-Strukturfaktor, der nach dem von ASHCROFT und LEKNER /12/ angegebenen Formalismus berechnet wurde, als Modell benutzt worden. Das hat erstens den Vorteil, von in experimentellen Kurven vorhandenen Unsicherheiten, wie z.B. Normierungsfehlern, frei zu sein und bei Änderung der Integrationsgrenze tatsächlich nur deren Einfluß auf den Verlauf von $g(r)$ zu erfassen. Zum zweiten lassen sich Hartkugel-Strukturfaktoren für große Q -Werte gut mit dem Ausdruck

$$S(Q) = 1 + c_1 \cos(c_2 Q - c_3) \exp(-c_4 Q) / Q \quad (8)$$

approximieren, dessen Fouriertransformation analytisch relativ einfach anzugeben ist. Auf diese Weise kann die Integration bis Unendlich angenähert ausgeführt werden.

Die Anpassung des approximierten Anteils erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate über Variation der Konstanten c_1 bis c_4 . Das nichtlineare Normalgleichungssystem wurde nach einem in /13/ dargestellten Näherungsverfahren gelöst /14/.

Nach dem Ashcroft-Lekner-Formalismus wurde der Hartkugelstrukturfaktor bis $14,75 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet, für größere Q -Werte ist der Näherungsausdruck nach Gl. (8) verwendet worden. Der Grund hierfür ist die benutzte Rechentechnik und das für die numerische Fouriertransformation vorhandene Rechenprogramm.

In Abb. 1 ist der im weiteren benutzte Hartkugelstrukturfaktor

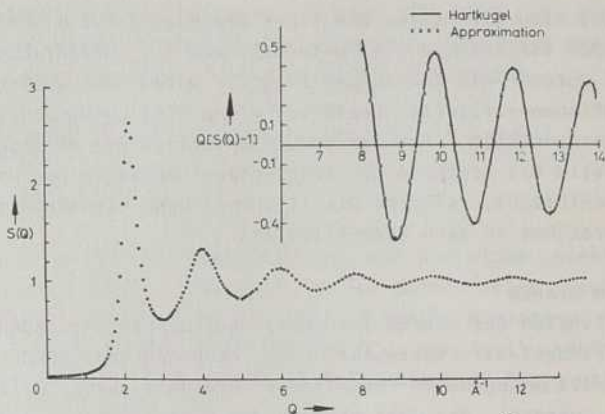


Abb. 1: Hartkugel-Strukturfaktor ($\sigma = 3.2 \text{ \AA}$, $\eta = 0.46$) und bei größeren Q -Werten angepaßter Näherungsausdruck

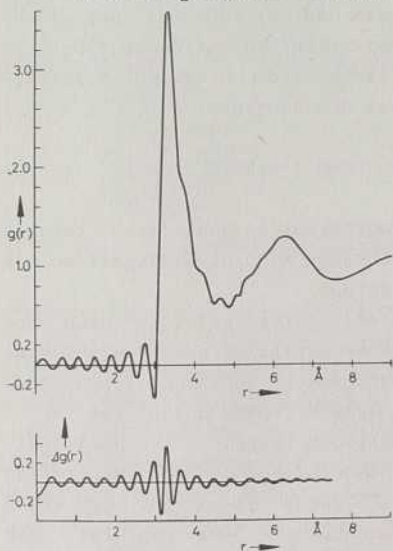


Abb. 2: Paarkorrelationsfunktion, berechnet in den Grenzen $Q_{\min} = 0$ und $Q_{\max} = 14.75 \text{ \AA}^{-1}$ sowie Beitrag $\Delta g(r)$ des nach ∞ extrapolierten Strukturformfaktors

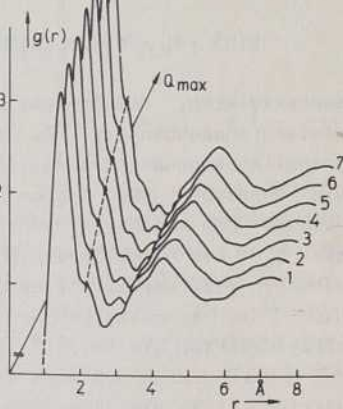


Abb. 3: Variation der oberen Integrationsgrenze von 8.75 \AA^{-1} (Kurve 1) bis 14.75 \AA^{-1} (Kurve 7) in 1.0 \AA^{-1} Abstand

dargestellt. Das obere Teilbild zeigt den an $Q[S(Q)-1]$ angepaßten Näherungsausdruck entsprechend Gl. (8). Die den Hartkugel Strukturfaktor bestimmenden Parameter sind der Hartkugel-Durchmesser $\sigma = 3,2 \text{ \AA}$ und die Packungsdichte $\eta = 0,46$.

Dies entspricht einer mittleren Anzahldichte $\rho_0 = 0,0268 \text{ \AA}^{-3}$. Abbildung 2 zeigt die Paarkorrelationsfunktion für die Integrationsgrenzen $Q_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q_{\max} = 14,75 \text{ \AA}^{-1}$. Sehr deutlich zeichnen sich die Geisterpeaks unterhalb der ersten Koordinationssphäre und, was für Koordinationszahlbestimmungen besonders nachteilig ist, an der rechten Flanke des ersten Maximums ab. Die Periode dieser unphysikalischen Oszillationen beträgt, wie bekannt, $\Delta r = \frac{2\pi}{Q_{\max}}$.

Die Anzahl der Oszillationen in $g(r)$ vor dem ersten Koordinationsmaximum ist gleich der Anzahl der Oszillationen des für die Fouriertransformation verwendeten Strukturfaktors.

In Abbildung 3 ist die Veränderung des Aussehens der Paarkorrelationsfunktion in Abhängigkeit von Q_{\max} dargestellt. Die starken Veränderungen im Bereich zwischen erster und zweiter Koordinationssphäre sind deutlich zu erkennen. Die eingezeichnete Linie verbindet die nach $\Delta r = \frac{2\pi}{Q_{\max}}$ berechneten Lagen des ersten Nebenmaximums für die verschiedenen Integrationslängen.

In Tabelle 1 ist verdeutlicht, in welchem Maße der Abbrucheffect zu einer scheinbaren Vergrößerung des Koordinationsradius führt. Zwischen der kleinsten und größten untersuchten Integrationslänge ergibt sich ein Unterschied von fast $0,1 \text{ \AA}$ bei der Lage der ersten Koordinationssphäre.

Tabelle 1

Lage des ersten Koordinationsmaximums r^I in Abhängigkeit von der oberen Integrationsgrenze Q_{\max}

$Q_{\max} / \text{\AA}^{-1}$	0.75	9.75	10.75	11.75	12.75	13.75	14.75
$r^I / \text{\AA}$	3.45	3.43	3.41	3.38	3.36	3.34	3.32

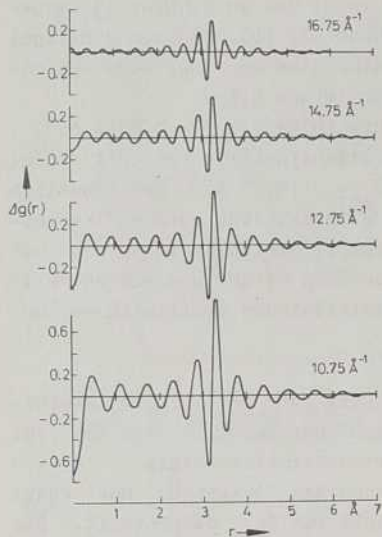


Abb. 4: Beitrag des extrapolierten Anteils ($Q_{\max} \leq Q \leq \infty$) zu $g(r)$ in $\langle 0 \text{ \AA}; 3 \text{ \AA} \rangle$ für verschiedene Q_{\max}

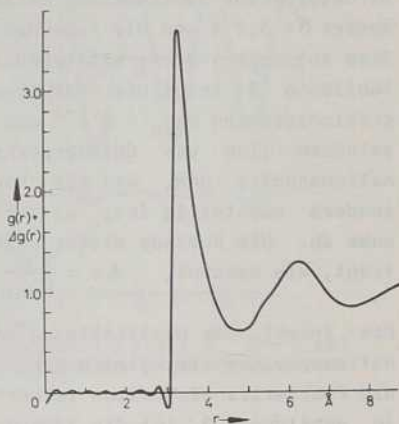


Abb. 5: Summe der in Abb. 2 gezeigten Anteile

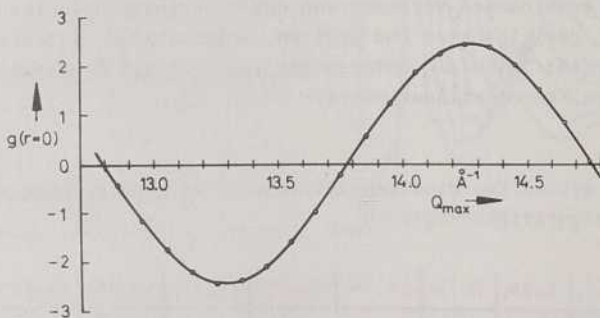


Abb. 7: $g(r = 0)$ als Funktion von Q_{\max}

Mit Fouriertransformation des nach Gl. (8) approximierten Struktur factors läßt sich direkt angeben, welchen Einfluß der Bereich oberhalb von Q_{\max} auf die Paarkorrelationsfunktion hat. Der Beitrag von Q_{\max} bis Unendlich, der gemäß

$$\Delta g(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_{Q_{\max}}^{\infty} Q [S_{\text{approx.}} - 1] \sin QrdQ \quad (9)$$

berechnet wurde, ist in Abbildung 2 für $Q_{\max} = 14,75 \text{ \AA}^{-1}$ sowie in Abbildung 4 für vier unterschiedliche Q_{\max} angegeben. Die Oszillationen liegen gegenphasig zu den Geisterpeaks. Ihre Höhe wächst ebenso wie der beeinflusste Bereich links und rechts des ersten Koordinationsmaximums mit sinkender Abbruchgrenze deutlich an.

In Abbildung 5 ist die Summe der beiden Abbildung 2 dargestellten Anteile gezeigt. Daß die Geisterpeaks nicht vollständig kompensiert werden, hat seine Ursache in der approximierten Darstellung des Hartkugel-Struktur factors oberhalb von Q_{\max} . Abbildung 5 zeigt jedoch, daß es möglich ist, Geisterpeaks durch die Transformation eines approximierten und bis Unendlich verlängerten Struktur factors zu erkennen.

Für die experimentelle Praxis ist interessant zu wissen, an welchen Stellen des Struktur factors die Integration abgebrochen werden sollte, um den Abbrucheffect möglichst klein zu halten.

In Abbildung 6 ist der Einfluß kleiner Änderungen von Q_{\max} auf die Oszillationen in $g(r)$ im Bereich zwischen $r = 0$ und erstem Koordinationsmaximum gezeigt. Von $14,75 \text{ \AA}^{-1}$ ausgehend steigt mit sinkendem Q_{\max} die Höhe der Oszillationen bis etwa $14,25 \text{ \AA}^{-1}$ an, sinkt dann bis $13,75 \text{ \AA}^{-1}$ wieder ab. Ein erneutes stärkstes Oszillieren tritt bei etwa $13,25 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Dieses Verhalten zeigt an, daß bei Abbruch an Extrema von $S(Q)$ die kleinsten und bei Abbruch an den Nulldurchgängen von $S(Q)-1$ die größten Oszillationen auftreten und entspricht dem von EDER et al. /15/ aus der Untersuchung eines verdünnten Hartkugelsystems angegebenen Abbruchkriterium $Q_{\max} \cdot \sigma = n \cdot \pi$.

(Abb. 6 ist auf der folgenden Seite wiedergegeben)

Abbildung 7 zeigt die Abhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion an der Stelle $r = 0$ als Funktion der oberen Integrationsgrenze. Das Fourierintegral oszilliert um seinen wahren Endwert. Durch Mittelung über eine Periode läßt sich dieser Endwert bestimmen und auf diese Weise der Abbrucheffect eliminieren. Für den Fall, daß die Paarkorrelationsfunktion durch ein bei r^I liegendes Maximum dominiert wird, ist die Periode dieser Oszillationen nach BERNHARDT /16/ gegeben durch

$$\Delta Q \approx \frac{2\pi}{r - r^I} \quad (10)$$

In der Nähe von r^I wird die Oszillationsperiode sehr groß und die Korrektur nicht mehr ausführbar.

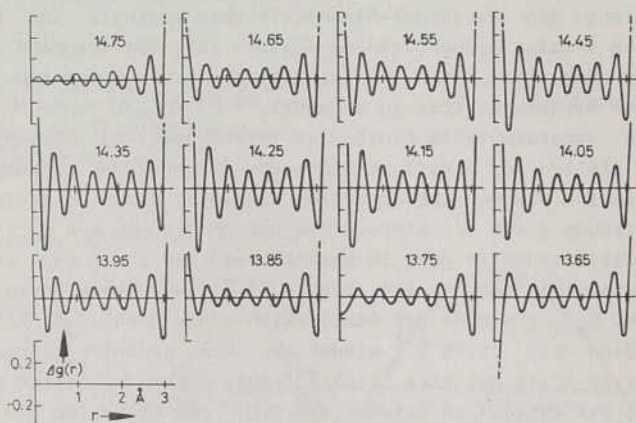


Abb. 6: Beitrag des Bereiches $Q_{\max} \leq Q \leq \infty$ zu $g(r)$ bei kleinen Änderungen von Q_{\max}

Literatur

- /1/ Faber, T.E.; Ziman, J.M.: Phil. Mag. 11 (1965) 153
- /2/ Hosemann, R.; Lemm, K.; Krebs, H.: Z. phys. Chem., Neue Folge 41 (1963) 121
- /3/ Kaplow, R.; Strong, S.L.; Averbach, B.L.: Phys. Rev. A138 (1965) 1336
- /4/ Leadbetter, A.J.; Wright, A.C.: J. Non-Cryst. Solids 7 (1972) 141
- /5/ Lovell, R.; Mitchell, G.R.; Windle, A.H.: Acta Cryst. A35 (1979) 598
- /6/ Wasser, J.; Schomaker, V.: Rev. mod. Phys. 25 (1953) 671
- /7/ Wright, A.C.; Leadbetter, A.J.: Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 122
- /8/ Neumann, H.; Matz, W.; Hoyer, W.: Exp. Technik d. Physik 36 (1988) 105
- /9/ Evans, R.; Sluckin, T.J.: J. Phys. C 14 (1981) 2569 u. 3137
- /10/ March, N.G.: Shidkije Metali, Verlag Metallurgie, Moskau 1972
- /11/ Blairs, S.; Joasoo, U.: Z. inorg. nucl. Chem. 42 (1988) 1555
- /12/ Ashcroft, N.S.; Lekner, J.: Phys. Rev. 145 (1966) 83
- /13/ Schwetlick, H.: Numerische Lösung nichtlinearer Gleichungen VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979
- /14/ Halm, Th.: Belegarbeit TU K.-M.-Stadt 1988, unveröffentlicht
- /15/ Eder, O.J.; Kunsch, B.; Suđa, M.: Nucl. Instr. Meth. 154 (1978) 165
- /16/ Bernhardt, H.: Dissertation TH Stuttgart, 1967

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

DDR - 9010

Johannes Ganster; Hans-Peter Fink; Ingrid Zenke

RDFs von Polyakrylnitril-Modellrechnungen und experimentelle Ergebnisse

Einleitung

Polyakrylnitril (PAN) ist ein Polymer mit der chemischen Summenformel $(-\text{CH}_2-\text{CHCN}-)_n$, gewöhnlich mit $n > 1000$, auf dessen Basis insbesondere Fasern für die Bekleidungsindustrie (z.B. Wolpryla als DDR-Produkt) hergestellt werden, das aber auch als Precursor-Material für Kohlenstoff-Fasern von großer Bedeutung ist. Bei konventionellem PAN wechselt die Stellung der an die C-C-Rückgratkette gebundenen C-N-Gruppen in statistischer Weise /1/. Diese sogenannte Ataktizität verhindert die Ausbildung hinreichend großer kristalliner Bereiche im Festkörper und erschwert die Röntgen-Kristallstrukturanalyse. Soweit uns bekannt ist, reichen die bis jetzt erhaltenen kristallographischen Daten nicht aus /2/, in befriedigender Weise Raumgruppen oder sogar Atomkoordinaten zu bestimmen und damit Aussagen über bevorzugte Kettenkonformationen zu erhalten.

Hier soll nun versucht werden, die RDF-Methode /3/ als Mittel zur Konformationsaufklärung zu benutzen, indem RDFs und reduzierte Intensitäten von Modellmolekülen unterschiedlicher Konformation mit experimentellen Daten verglichen werden.

Experimentelles und Datenbehandlung

Die experimentellen RöntgenstreuKurven wurden an einer kommerziellen, mechanisch isotropierten PAN-Copolymerfaser (>93% PAN) in Transmissionstechnik (θ - 2θ -scan) mit MoK α -Strahlung

unter Verwendung eines ebenen, mit Polyesterfolie bespannten Probenhalters, eines LiF-Monochromatorkristalls im Primärstrahl und eines Szintillationszählers zur Erfassung der in Zeitvorwahl (5 Minuten) gemessenen Streuintensität ermittelt. Der Meßpunkt- abstand betrug konstant $\Delta\theta = 0,3^\circ$, beginnend mit $\theta_{\min} = 1^\circ$. Mit 200 Punkten ergibt sich für $s = (4\pi\sin\theta)/\lambda$ ein s_{\max} von 154/nm und ein maximales Δs von $(\Delta s)_{\max} = 1/\text{nm}$, d.h. eine Auflösung im reellen Raum von 0,03 nm und periodische Bilder ab 3 nm.

Die Primärdaten wurden auf parasitäre Streuung (einschließlich Folienstreuung), Absorption, streuendes Volumen und Polarisation korrigiert. Die Normierung erfolgte nach der Methode von Krogh-Moe und Norman /4/, /5/. Als reduzierte Intensität $i(s)$ wurde die Größe

$$i(s) = \frac{\alpha I^{\text{exp}} - \sum x_i (f_i^2 + I_i^{\text{inc}})}{(\sum x_i f_i)^2}$$

verwendet, wobei α den Normierungsfaktor, I^{exp} die korrigierte experimentelle Intensität, f_i die Atomformamplituden /6/, I_i^{inc} die inkohärente Streuintensität /7/ und x_i die stöchiometrischen Konzentrationen der i-Atome (Wasserstoff, Sauerstoff,...) ($\sum x_i = 1$) darstellen.

Die mit s multiplizierte reduzierte Intensität der Probe ist in Abb. 1 als oberste Kurve dargestellt. Durch Abschneiden dieser Funktion bei ca. 140/nm, Fourier-Sinustransformation und Multiplikation mit $2r/\pi$ ergibt sich die darauffolgende Funktion, die sogenannte DIF

$$\text{DIF}(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin(sr) ds.$$

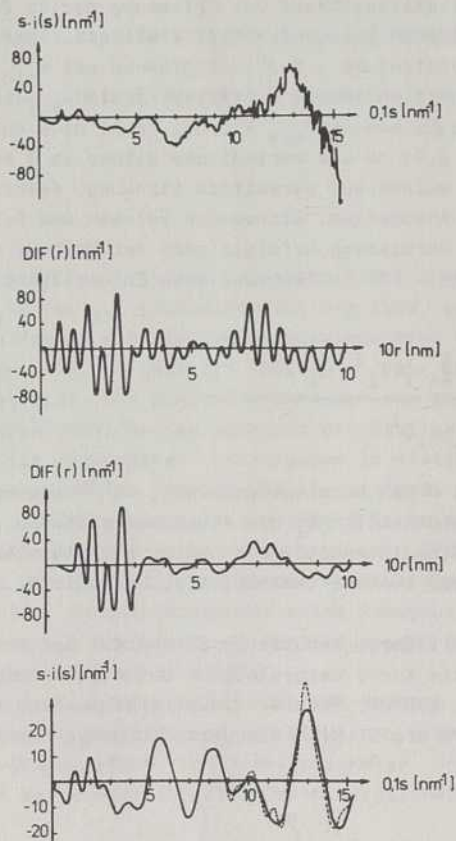


Abb. 1: experimentelle $s_i(s)$
daraus berechnete $\text{DIF}(r)$,
korrigierte $\text{DIF}(r)$ und
korrigierte $s_i(s)$ der untersuchten
PAN-Copolymerfaser

Eine auf noch vorhandene systematische Fehler hindeutende langwellige Oszillation in $si(s)$ äußert sich hier durch den unphysikalischen Peak unter 0,1 nm. Ersetzt man in diesem Bereich die Kurve durch deren theoretischen Verlauf $-4\pi\rho_0 r^2$ (ρ_0 - mittlere Atomdichte) /8/ und glättet ab 0,3 nm, so ergibt sich die darauffolgende Kurve in Abb. 1. Eine erneute Fouriertransformation schließlich liefert die untere, Frequenzfilter-geglättete $si(s)$, wobei der gestrichelte Verlauf der ungeglätteten DIF entspricht.

Modellmoleküle und Modellfunktionen

Zur theoretischen Bestimmung energetisch begünstigter lokaler Kettenkonformationen wurden quantenchemische Rechnungen an Akrylnitrildyaden (Dicyanopentan) /9/ mit Hilfe des PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals)-Verfahrens /10/ durchgeführt. Dabei müssen zwei Dyaden, die meso- und die racemische Dyade, betrachtet werden (s. Abb. 2), da beide nicht durch Drehung um die Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 , die die Freiheitsgrade der Optimierung ($E = E(\Phi_1, \Phi_2)$) darstellen, ineinander überführbar sind. Für die in Abb. 2 gezeichnete trans-Konformation gilt $\Phi_1 = \Phi_2 = 0^\circ$. Die gefundenen lokalen Minima sind mit den dazugehörigen Boltzmannfaktoren für Zimmertemperatur in Tab. 1 angegeben.*)

Mit Hilfe dieser Minima wurden unter vorheriger Berücksichtigung der Ataktizität (Zufallsstatistik) längere Kettensequenzen nach folgenden Regeln aufgebaut: auf m_1 darf nur m_2 oder r_1 , auf m_2 nur m_1 oder r_1 und auf r_1 nur m_1 oder r_1 folgen. Zur Aufstellung dieser Regeln wurde die Undurchdringlichkeit der Atome von übernächsten und weiteren Monomeren über Van-der-Waals-Radien ($r_H = 0,09$ nm, $r_C = 0,16$ nm, $r_N = 0,15$ nm) berücksichtigt und ansonsten die energetisch günstigsten Minima verwendet. Die sterische Behinderung schließt hier das Auftreten von r_2 , einem tiefen Minimum, aus und macht die Verwendung der energetisch ungünstigen Konformation m_2 notwendig.

Eine so generierte, 12 Monomere lange Kette der Konformation $m_1 m_2 m_1 m_2 r_1 m_1 m_2 r_1 r_1 m_1 r_1 r_1$ ist in Abb. 3 in Kavalierperspektive,

*) siehe S. 97

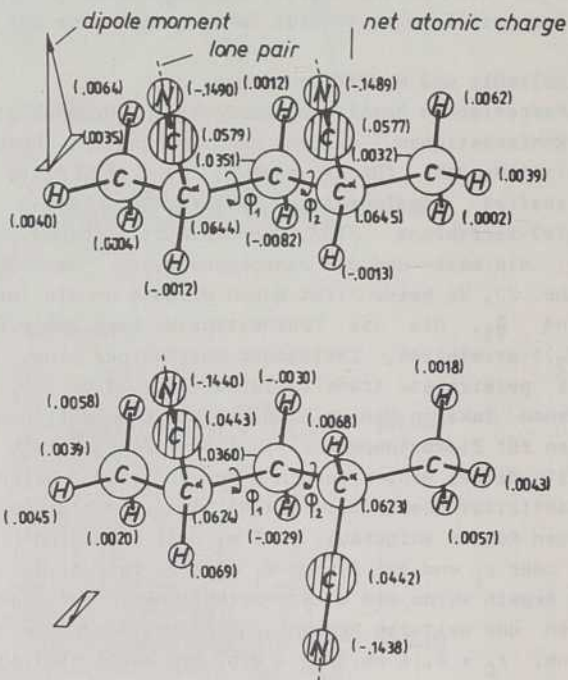


Abb. 2: Meso- (oben) und racemisches (unten) 2,4-Dicyanopentan in trans-Konformation (aus /9/)

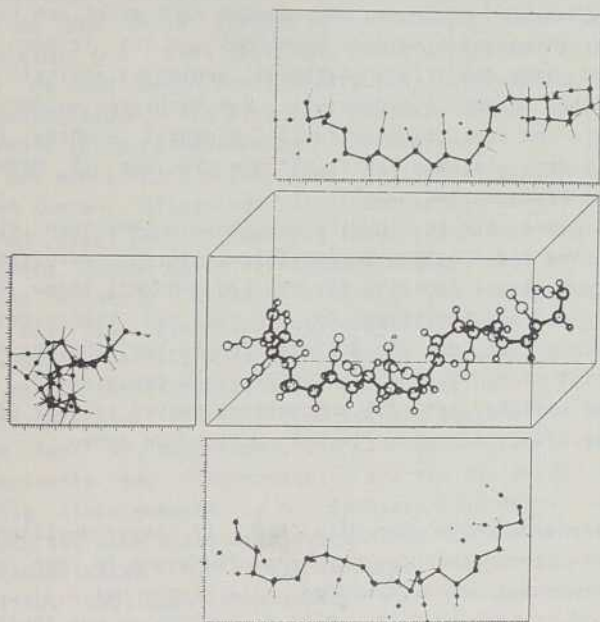


Abb. 3: PAN-Modellkette (12 Monomere)

Vorder-(oben), Drauf-(unten) und Seitenansicht dargestellt (1 Skalenteil = 0,01 nm). Um die statistischen Schwankungen in den Modellfunktionen etwas zu verringern, wurde weiterhin eine Kette von 100 Monomeren nach den obigen Regeln aufgebaut. Eine dritte Variante bestand darin, die Triadenstatistik einer 1000 Monomere langen Kette zu ermitteln und die vorkommenden 12 verschiedenen Triadenmoleküle aufzubauen.

Die zu den Modellen gehörigen DIFs wurden nach einer von Waring et al. /11/ angegebenen Methode berechnet und die Triaden-DIFs anschließend nach der Triadenhäufigkeit gewichtet addiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Zum Vergleich wurden noch das Monomer und eine trans-Kette (C-C-Rückgrat - ebene Zick-Zack-Kette) der gleichen Taktizität wie die der 12 Monomere langen Kette herangezogen.

In Abb. 5 sind die zu den DIFs aus Abb. 4 gehörigen mit s multiplizierten reduzierten Intensitäten, $si(s)$, dargestellt. Das Schwingen dieser Funktion für die 100 Monomere lange Kette ist auf die Art der Ermittlung der DIF nach der Waring-Methode zurückzuführen, bei der die Gestaltstreuung nur näherungsweise berücksichtigt wird, der Bereich unter einem gewissen s , hier 40/nm, somit unsicher ist. Bei den anderen Kurven ist der Effekt aufgrund der Stützstellenwahl im s -Raum nicht zu sehen.

Diskussion

Die experimentell gewonnenen DIFs (Abb. 1) lassen deutlich die auf konformationsunabhängige kovalente Bindungen in der Kette zurückzuführenden Abstände erkennen. Die Maxima bei 0,11...0,12 nm, 0,15...0,16 nm und 0,25...0,26 nm gehören zu den Abständen C-H (0,109 nm), C-N (0,116 nm), C-C nächste Nachbarn (0,154 nm) und C-C übernächste Nachbarn (0,252 nm). Der Peak kurz oberhalb von 0,2 nm kann Abständen zwischen C- und H-Atomen an unmittelbar benachbarten C-Atomen (0,216 nm) zugeordnet werden, die durch deren häufiges Auftreten trotz des schwachen Streuers H einen merklichen Beitrag liefern könnten. Allerdings muß man mit Abbrucheffekten rechnen, wie der Vergleich mit den abbruch-

freien, höher aufgelösten Modell-DIFs (Abb. 4) zeigt. Ebenfalls konformationsunabhängig ist das N-Atom 0,353 nm von den beiden drittnächsten C-Atomen entfernt, was sich im Peak bei 0,35 nm äußert.

Die Stärke des Abbrucheffekts über 0,35 nm in der ungeglätteten DIF (siehe Abb. 1) deutet darauf hin, daß auch größere Abstände gut definiert sind, d.h. relativ geringen statistischen Schwankungen unterliegen, was durch die kovalenten Bindungen entlang der Kette erklärt werden könnte. Nach der Glättung verbleiben u.a. zwei deutliche Peaks um 0,7 nm. Im Bereich über 0,35 nm sind jedoch immer zusätzlich inter-Ketten-Abstände zu berücksichtigen, die eine Interpretation durch aus den Modellen bekannte intra-Ketten-Abstände erschweren.

In den Modell-DIFs selbst (Abb. 4) kehren die Monomerpeaks in allen Kurven, allerdings in unterschiedlicher Wichtung, wieder. Ebenso zeigt die 100 Monomere lange Kette alle schon in der 12 Monomere langen Kette vorhandenen Peaks, aber in unterschiedlicher Wichtung. Abstände innerhalb von Triaden bleiben unter 0,8 nm. Die reine trans-Kette unterscheidet sich von der Zufallskette vor allem durch das deutlichere Maximum bei 0,5 nm und die fehlende Peakaufspaltung bei 0,25 nm.

Übersichtlicher als im r-Raum ist die Gestalt der Kurven im s-Raum (Abb. 5). Dazu kommt, daß ein Abbrucheffekt von Seiten des Experiments gar nicht auftritt und von Seiten des Modells beliebig klein gemacht, d.h. faktisch eliminiert werden kann. Jedoch ist eine direkte Interpretation der Kurven über Strukturcharakteristika wie Abstände oder dergleichen nicht mehr möglich. Deutliche Unterschiede sind zwischen der trans-Kette und der statistischen Kette zu sehen. Der Peak bei 50/nm hat eine andere Form und der Bereich zwischen 60/nm und 110/nm unterscheidet sich in Peakanzahl und -lagen. Vergleicht man diese Kurven mit der vollkorrigierten experimentellen $s_i(s)$ aus Abb. 1, so kann mit ziemlicher Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß ein häufiges Auftreten längerer trans-Sequenzen im untersuchten PAN-Copolymerfaden unwahrscheinlich ist. Längere

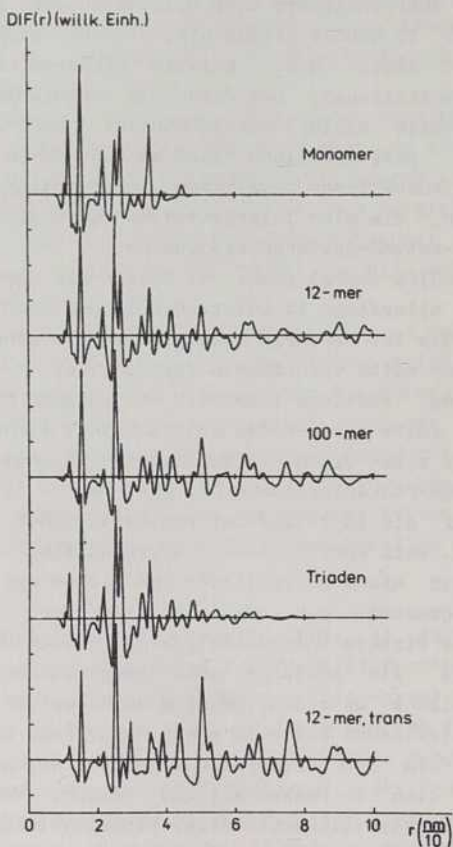


Abb. 4: DIFs für verschiedene PAN-Modellketten (siehe Text)

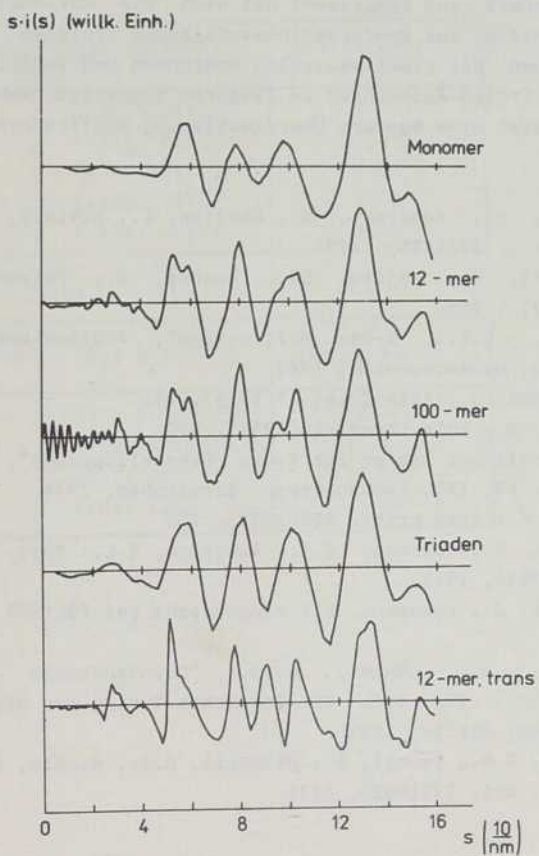


Abb. 5: $s \cdot i(s)$ für DIFs aus Abb. 4

trans-Sequenzen erscheinen auch bereits durch einen Vergleich der Konformationsenergien der Modellrechnungen unwahrscheinlich. Trotz der vorläufig nur grob-qualitativen Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment hat sich die RDF-Analyse als geeignetes Mittel zur Konformationsaufklärung erwiesen. Weitere Verbesserungen der experimentellen Anordnung und Verfeinerungen des Modells (PCILO-Rechnungen zu längeren Sequenzen, Mehrkettenmodelle) lassen eine bessere Übereinstimmung möglich erscheinen.

Literatur

- /1/ Kamide, K., Yamazaki, H., Okajima, K., Hikichi, K.: Polymer J. 17(1985), 1291
- /2/ Yamazaki, H., Kajita, Sh., Kamide, K.: Polymer J. 19(1987), 955
- /3/ Warren, B.E.: "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969
- /4/ Krogh-Moe, J.: Acta Cryst. 9(1956), 951
- /5/ Norman, N.: Acta Cryst. 10(1957), 370
- /6/ "International Tables for X-Ray Crystallography", Bd. IV, SS. 99, 149, Kynogh-Press, Birmingham, 1974
- /7/ Hajdu, F.: Acta Cryst. A28(1972), 250
- /8/ Kaplow, R., Strong, S.I., Averbach, B.L.: Phys. Rev. A138(1965), 1336
- /9/ Ganster, J., Lochmann, R.: eingereicht bei POLYMER
- /10/ Scholz, M., Köhler, H.-J.: "Quantenchemie - Ein Lehrgang", Bd. III, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981
- /11/ Waring, G.R., Lovell, R., Mitchell, G.R., Windle, A.H.: J. Mat. Sci. 17(1982), 1171

Verfasser:

Dipl.-Phys. Johannes Ganster
 Dr.rer.nat. Hans-Peter Fink
 Dipl.-Phys. Ingrid Zenke

Institut für Polymerenchemie
 Kantstraße 55
 Teltow-Seehof

Tab. 1 PCILO-ermittelte lokale Minima für meso- und racemisches 2,4-Dicyanopentan nach /9/

meso-Dyade

Bezeichnung	$(\Phi_1; \Phi_2)^{(0)}$	$\exp(-\Delta E/kT)$
m_1	(-82,5; 27,5)	1
m_2	(-111; -17)	$8 \cdot 10^{-4}$
m_3	(-8; -107)	$1 \cdot 10^{-4}$
m_4	(-102; -87)	$2 \cdot 10^{-5}$
m_5	(-133; -119)	$5 \cdot 10^{-6}$

racemische Dyade

Bezeichnung	$(\Phi_1; \Phi_2)^{(0)}$	$\exp(-\Delta E/kT)$
r_1	(-32,5; -32,5)	1
r_2	(-87,5; -87,5)	0,2
r_3	(117; 20)	$9 \cdot 10^{-5}$
r_4	(106; 106)	$1 \cdot 10^{-5}$

Jörg Weigelt; Detlef Schröder; Thomas Gerber

Interaktive Modellierung der Strukturen amorpher Festkörper

An der Sektion Physik der Universität Rostock wurde ein Programmpaket zur Modellierung der Strukturen amorpher Festkörper geschaffen, das es erlaubt, interaktiv und grafikunterstützt Strukturmodelle zu generieren und zu verändern, energetisch zu relaxieren, numerisch auszuwerten und graphisch darzustellen. Das Programmpaket gestattet zur Zeit die Modellierung von Strukturen bis zu 500 Atomen mit maximal fünf verschiedenen Atomsorten, wobei jedes Atom bis zu sechs nächste Nachbarn besitzen darf.

Die einzelnen Teilprogramme gestatten folgende Möglichkeiten:

1. Innerhalb des Bauprogrammes kann interaktiv am graphisch dargestellten Modell der Anbau von Atomen (auch von kleineren Atomgruppen) an die Oberfläche bestehender Strukturen oder die Wegnahme von Atomen erfolgen.
2. Mit dem Relaxationsprogramm wird im erzeugten Strukturmodell das Gleichgewicht zwischen den elastischen Kräften der Atomordnung angenähert. Im Falle kovalent-ionischer Bindung kommt ein Keating Potential zur Anwendung, das sowohl die erste als auch die zweite Nachbarwechselwirkung berücksichtigt. Für andere Betrachtungen können Coulomb- sowie Van-der-Waals Kräfte durch zusätzliche Coulomb- oder Lenard-Jones-Potentiale einbezogen werden.
3. Mit dem Graphikprogramm erfolgt die Darstellung der Modelle auf dem Bildschirm, wobei jede Atomsorte ein spezifisches Muster für die als Kreise dargestellten Atome erhält. Es wird die Darstellung verjüngender Bindungen und das Eintauchen der Bindungen in die Kreise realisiert. Bei der Darstellung kann

zwischen Parallel- und Stereoprojekten entschieden werden.

4. Das Auswerteprogramm der Atomkoordinaten liefert Informationen über die Dichte der Struktur, die Bindungswinkelverteilung, die Bindungslängenverteilung, die Bindungspartnerstatistik, die Ringstatistik, die elastische Energie, die Paarverteilungen, die radiale Dichteverteilung, die Streukurve und den Strukturfaktor.

Die Programmierung erfolgte am Atari 1040 ST in der Sprache Fortran 77, die hier einen Zugriff auf das implementierte graphikorientierte System GEM (Graphics Environment Manager) gestattet, und ist somit sofort auf allen Rechnern lauffähig, die dieses System nutzen. Für andere Systeme müssen die grafikspezifischen Routinen ausgetauscht werden.

Als relevantes Beispiel wird das relaxierte Netzwerk des SiO_2 -Glases in Abb. 2 vorgestellt, das ausschließlich aus den in Abb. 1 dargestellten Polyedern besteht. Die durch das Bauen entstandene zufällige Orientierung der SiO_4 -Tetraeder zueinander verspannt das Netzwerk, so daß keine "Fernordnung" auftritt.

Verfasser:

Dipl.-Phsy. Jörg Weigelt
Dipl.-Phys. Detlef Schröder
Dr. sc. nat. Thomas Gerber
Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

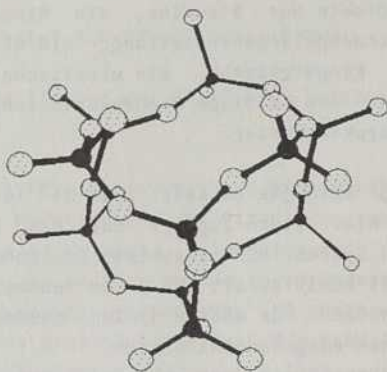


Abb. 1: Die zum Aufbau des SiO_2 -Netzwerks benutzten Polyeder

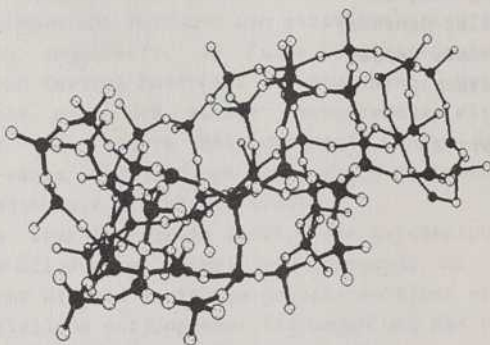


Abb. 2: Relaxiertes Netzwerk des SiO_2 -Glases

Gerhard Herms

Hochtemperaturdiffraktometrie von Glasschmelzen in Durchstrahlung

Für die röntgenographische Untersuchung von Metallschmelzen hat sich die Reflexionsmethode in Form des gravitationssymmetrischen Diffraktometers bestens bewährt /1/. Leider ist diese Methode für die meisten oxidischen Glasschmelzen nicht anwendbar, einerseits wegen ihrer geringen Absorption, zum anderen wegen ihrer benetzenden Eigenschaften. Da die Röntgenstrahlen tief in die Schmelze eindringen, ist die Fokussierungsbedingung nicht erfüllt; die Abschattung durch die Tiegelwand und der Streubeitrag des Tiegels führen zu nicht korrigierbaren Verfälschungen. Die Benetzung hat eine konkave Oberfläche zur Folge, was zusätzliche Schwierigkeiten verursacht.

Generelle Abhilfe könnte nur das Durchstrahlverfahren bringen. Seine Vorteile für wenig absorbierende Präparate - besonders in Form dünner Plättchen - sind bekannt (siehe z.B. /2/). Die wesentlichsten Schwierigkeiten, die bei der Untersuchung von Schmelzen in Durchstrahlung zu überwinden sind, lassen sich wie folgt beschreiben: "Viele Schmelzen sind chemisch aggressiv; ein über viele Stunden beständiges Küvettenmaterial zu finden, das zudem möglichst geringe Absorption aufweisen sollte, ist ein schwer zu lösendes, wenn nicht unlösbares Problem. Zur Erfassung der Streubeiträge der Küvette ist eine zusätzliche Messung über den gesamten Winkelbereich nötig. Auftretende starke Braggreflexe erschweren die Korrektur" /1/.

Die eben genannten Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn die Glasschmelze mit Hilfe der Oberflächenspannung in Form eines Tropfens auf einem Stab des gleichen Glases /3/ oder in Form einer Lamelle im horizontalen Schlitz eines Edelmetallbleches

/4/ gehalten wird. Im ersteren Falle ist nachteilig, daß das streuende Volumen klein und von schwer erfaßbarer Gestalt ist und große Temperaturgradienten auftreten.

Das mit einem horizontalen Schlitz versehene Blech wurde bisher nur für Röntgenkleinwinkeluntersuchungen angewendet /4/. Messungen im Großwinkelgebiet (mit Hilfe eines Vertikalgoniometers) verbieten sich wegen der starken θ -Abhängigkeit des wirksamen streuenden Volumens und der Absorption im sanduhrförmigen Querschnitt der Schmelzlamelle. Hierbei würde auch eine θ - 2θ -Kopplung zwischen Präparat und Detektorarm keine Abhilfe, sondern nur eine zusätzliche Komplikation bringen, weil sich dann die Form der Schmelzlamelle durch die Gravitation fortlaufend verändert.

Abb. 1 zeigt eine neue Anordnung, mit der sich das Durchstrahlungsverfahren für benetzende Glasschmelzen realisieren läßt, ohne die weiter oben erwähnten Nachteile in Kauf nehmen zu müssen /5/. Auf dem Probentisch des Horizontalzählrohrgoniometers wird eine strahlenundurchlässige Platte mit horizontalen Schlitzen aufgestellt, die mit der Schmelze gefüllt sind. Röntgenfokus und Detektor liegen genau so wie beim Durchstrahlungs-Plättchenpräparat auf verschiedenen Seiten der Platte. Das symmetrische Durchstrahlungsverfahren, bei dem die Plattenebene den Winkel $180^\circ - 2\theta$ ständig halbiert, kann angewendet werden.

Es finden sich genügend Materialien, die ausreichend stark absorbieren und von den betreffenden Schmelzen nicht angegriffen werden, z.B. Ag, Pt, Hochtemperaturkeramiken.

Die Edelmetalle bieten den Vorteil, daß sie mittels Hochstromtransformator direkt beheizt werden können.

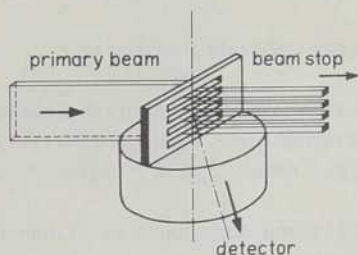


Abb. 1: Anordnung für die Durchstrahl-Diffraktometrie benetzender Schmelzen

Der Streubeitrag der geschlitzten Platte ist vernachlässigbar. Bei der bisher verwendeten Platinplatte von 2 mm Dicke mit 4 Schlitzen von je 1,6 mm Weite sind die Bragg-Reflexe des Pt in den Meßkurven der Schmelzen nicht nachweisbar. Eine zusätzliche Messung des Streubeitrages der Schlitzplatte ist nicht notwendig. Trotz des sanduhrförmigen Querschnittes der Schmelze kann die Absorption wie die einer planparallelen Platte behandelt werden, wenn man den Mittelwert der Dicke benutzt.

Literatur

- /1/ Hoyer, W.; Müller, A.; Wobst, M.: Rostocker Physikalische Manuskripte, Heft 7, Rostock 1885, S. 22
- /2/ Herms, G.; Hajdu, F.: J. Appl. Cryst. 17 (1989) 140
- /3/ Nukui, A.; Tagai, H.; Morikawa, H.; Iwai, S.I.: J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 534
- /4/ Döpkens, J.: Dissertation, TU Clausthal 1982
- /5/ Herms, G.: Wirtschaftspatent GO1N/3274242

Verfasser:

Doz. Dr. sc. Gerhard Herms
Universität Rostock

Sektion Physik
Universitätsplatz 3
Rostock, DDR - 2500

Gerhard Herms

Hochtemperaturaufsatz für Zählrohrgoniometer

Der Hochtemperaturaufsatz wurde vornehmlich konzipiert für die Untersuchung von Glasschmelzen auf Horizontal-Zählrohrgoniometern und besitzt daher eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften:

1. Heizelement und Halterung der Schmelze bilden eine Einheit, die durch Stromdurchgang direkt beheizt wird (vergleiche den Beitrag auf S. 101).
2. Die Probe wird in Durchstrahlung untersucht, wobei θ - 2θ -Beugung erfolgt (symmetrische Durchstrahlungsmethode).
3. Hohe Aufheiz- und Abkühlraten sind erzielbar (wesentlich, um den Keimbildungsbereich schnell durchlaufen zu können und so Kristallisation zu vermeiden).
4. Eine Schutzgasatmosphäre wird verwendet.
5. Temperaturmessung erfolgt mittels Thermoelement an der Halterung der Schmelze, bei höheren Temperaturen mittels Teilstrahlungs-pyrometer durch das große Hostaphan-Röntgenstrahlungsfenster der Schutzgasglocke.

Die unter 1.) genannte Einheit muß - um Stabilität und Einhaltung der geometrischen Forderungen auch bei höheren Temperaturen zu gewährleisten - eine ausreichende Dicke besitzen. Daher sind große Ströme (bis 1000 A) erforderlich, die dem sich in θ - 2θ -Kopplung drehenden Probenhalter von oben her mittels hochflexibler Kupferkabel zugeführt werden. Um eine besonders leichte Verdrehbarkeit zu gewährleisten, sind die Stromkabel am oberen Ende in Drehgelenken befestigt, die mit einer flüssigen Gallium-Indium-Legierung gefüllt sind.

Verfasser:

Doz. Dr. sc. Gerhard Herms
Universität Rostock
Sektion Physik

Universitätsplatz 3
Rostock
DDR - 2500

Schriftenreihen der 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/Semesterbericht der Sektion Lateinamerikawissenschaften ISSN 0458-7944
- Erziehungswissenschaftliche Beiträge ISSN 0138-2373
- Beiträge zur Geschichte der Universität Rostock ISSN 0232-539X
- 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
- Migrationsforschung ISSN 0863-1735
- Manuskripte zur Rostocker Universitätsgeschichte ISSN 0863-1727
- Agrargeschichte ISSN 0863-2170
- Jugendgeschichte ISSN 0863-2391
- Leitungswissenschaftliche Manuskripte ISSN 0863-2405
- Rostocker Universitätsreden

Bezugsmöglichkeiten

- Bestellungen an die Universität Rostock, Abt. Wissenschaftspublizistik, Vogelsang 13/14, Rostock, DDR-2500.
- Ferner sind die Hefte im Rahmen des Schriftentausches über die Universität Rostock, Universitätsbibliothek, Tauschstelle, Universitätsplatz 5, Rostock, DDR-2500, zu beziehen.



the scale towards document

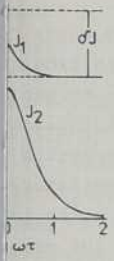


Fig. 3. Comparison of $J_1(\omega)$ and $J_2(\omega)$ as function of $\log \omega$ for the standard anelastic solid [1]

activated atomic relaxational processes (anelastic relaxation time is temperature dependent:

$$= \tau_0 \exp (E/kT),$$

the activation energy and τ_0 the preexponential. Considering the above expressions we find that measuring the modulus the temperature of the peak and the dependence on the frequency of the vibration. From representing $\ln \omega$ as a function of the $1/T_{\text{peak}}$ we obtain a straight line and a slope of it is proportional to the activation

$$\ln \omega \tau = E/k \Delta(1/T_{\text{peak}}).$$

activation energy for a so called "single Debye peak" (which is a definite single value and has no distribution curve is not broadened) can be calculated from the $Q^{-1}(T)$ curve $[\Delta(1/T_{1/2})]$ as well:

$$\Delta(1/T_{1/2}) = 1,144 \ln 10 \frac{k}{E}.$$

Separating the $Q^{-1}(T)$ spectrum can be divided for anelastic and for the background. The background can be composed of a linear (low temperature) and an exponential (high temperature) component:

$$Q^{-1} = Q_{\text{lin}}^{-1} + Q_0^{-1} \exp (-U/kT),$$

the apparent activation energy of the atomic process for high temperature processes. For crystalline materials these processes can be the non conservative motion