

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie

Arbeitskreis Nichtkristalline und
Partiellkristalline Strukturen

KURZFASSUNGEN DER VORTRÄGE

XXXI. (18.) Arbeitstagung

Strukturen und Strukturbildungen von
nichtkristallinen zu nanokristallinen
Materialien

11. bis 13. Oktober 2010

im

Hotel Am Kellerberg

Wolfersdorf

Vorwort

Strukturen und Strukturbildungen von nichtkristallinen zu nanokristallinen Materialien

B. Müller, Sprecher des Arbeitskreises

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Nunmehr kommt der Arbeitskreis Nichtkristalline und Partiellkristalline Strukturen in der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie zu seiner einunddreißigsten Arbeitskreistagung zusammen, um in gewohnter und bewährter Art und Weise Wissenschaftlern und Technologen, die sich mit Strukturen nichtkristalliner Materialien beschäftigen, Gelegenheit zu geben, zu diesem Gegenstand vorzutragen, sich auszutauschen und Kontakte zu knüpfen. Besonders erfreulich ist die Teilnahme junger Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, die die Kontinuität des Arbeitskreises gewährleisten können.

Die Mitgliederversammlung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie hat auf Vorschlag des Vorstandes eine Arbeitskreisordnung beschlossen, welche den Arbeitskreisen ermöglichen soll, ihre Aufgaben umfassend und vielseitig entsprechend dem Zweck der Gesellschaft wahrnehmen zu können. Auch in diesem Jahr erhält der Arbeitskreis wieder eine finanzielle Unterstützung durch den Vorstand, für welche dem Vorstand gedankt sei. Die Arbeitskreisordnung ist in diesem Heftchen zur Kenntnisnahme ab Seite 25 abgedruckt.

Das Schwerpunktthema der diesjährigen Arbeitskreistagung *Strukturen und Strukturbildungen von nichtkristallinen zu nanokristallinen Materialien* erweitert den Umfang der Aufgaben und Ziele des Arbeitskreises auch auf die nanokristallinen Materialien, welche sich hinsichtlich ihrer Bildung und ihren Eigenschaften mit denen der nichtkristallinen Materialien vielschichtig überlagern. Deshalb ergibt sich wohl die Notwendigkeit, diesen Umstand der interdisziplinären und innovativen Erweiterung des wissenschaftlichen Inhaltes auch in der Bezeichnung des Arbeitskreises zu fixieren. Es wird deshalb vorgeschlagen, den Arbeitskreis zukünftig folgendermaßen zu bezeichnen:

Arbeitskreis Nichtkristalline, Partiellkristalline und Nanokristalline Strukturen

In der Mitgliederversammlung des Arbeitskreises soll darüber abgestimmt werden, ob der Arbeitskreis zukünftig diesen erweiterten Namen tragen soll.

Mit dieser neuen Bezeichnung und den damit verbundenen Anspruch auf ein vergrößertes Wissenschaftsgebiet könnte der Arbeitskreis weiterhin seiner interdisziplinären Verpflichtung für die Strukturen nicht idealer Kristalle besser gerecht werden, so daß auch weitere Interessenten gewonnen werden sollten.

Das diesjährige Vortragsprogramm weist wiederum in seinen fünfzehn Beiträgen das Grundlagen des Arbeitskreises zur Auf- und Erklärung nichtkristalliner und nanokristalliner Strukturen und Strukturbildungsprozesse aus – aus meiner Sicht ein gelungenes Tagungsprogramm dank des interdisziplinären Kreises der Teilnehmer.

Effektive Eigenschaften von BMG-Nanokompositen

H. Hermann, V. Kokotin

IFW Dresden

Explizite Ausdrücke für die effektiven elastischen Konstanten und die thermische Leitfähigkeit von Nanokompositmaterialien werden abgeleitet. Das untersuchte System ist makroskopisch isotrop. Es wird als isotrope Matrix mit eingebetteten Nanoteilchen beschrieben. Die Nanoteilchen selbst sind ebenfalls isotrop. Die Besonderheit der Nanometer-Skala wird berücksichtigt, indem eine Zwischenphase definiert wird, welche ein Nanoteilchen an die umgebende Matrix an koppelt. Die lokalen Eigenschaften der Zwischenphase unterscheiden sich sowohl von denjenigen der Matrix als auch von denen der Nanoteilchen. Die Anzahl von Atomen in den Nanoteilchen und in der Zwischenphase sind von der gleichen Größenordnung. Daraus ergibt sich, dass die Zwischenphase für die effektiven Eigenschaften eine Rolle spielt, wenn die eingebetteten Nanoteilchen Auswirkungen auf das makroskopische Verhalten des System haben. Letzteres ist aus vielen experimentellen Untersuchungen bekannt. Die theoretische Behandlung der Fragestellung beruht auf dem klassischen *composite sphere assemblage model* (CSA), welches für zweiphasige Systeme bekannt ist. Dieses Modell wird hier auf das dreiphasige isotrope System aus Matrix, eingebetteten Teilchen und Zwischenphase für die genannten Eigenschaften erweitert. Die resultierenden Formeln sind kompatibel mit den Ergebnissen eines kürzlich vorgeschlagenen sequentiellen CSA-Modells zur Beschreibung dreiphasiger Systeme.

Die Methode wird auf eine hypothetische Nanokompositstruktur angewendet, die aus einem bekannten massiven metallischen Glas (BMG) als Matrix, nanokristallinen Einschlüssen und einer Zwischenphase besteht. Für die Eigenschaften der Nanokristallite werden Daten des kristallisierten metallischen Glases verwendet. Die Eigenschaften der Zwischenphasen werden anhand von Computersimulationen abgeschätzt. In diesen Simulationen wird ein System untersucht, das aus einer amorphen Matrix und einem eingebetteten Kristallit besteht. Die Atome werden als harte Kugeln approximiert. Die lokalen Packungsdichten von Matrix, Kristallit und Zwischenphase werden durch Konstruktion und Analyse der zugeordneten Voronoi-Mosaike ermittelt. Aus den gewonnenen Daten und anhand experimenteller Befunde werden die elastischen und thermischen Eigenschaften der Zwischenphase abgeschätzt. Die effektiven Eigenschaften des Systems werden dann aus den lokalen Eigenschaften der Komponenten und aus den geometrischen Verhältnissen der Verteilung der Nanokristallite berechnet. Anhand von Relationen zwischen Scher- und Kompressionsmodul auf der einen Seite und der thermischen Leitfähigkeit auf der anderen Seite wird gezeigt, dass die wichtige Frage der plastischen Deformation von BMG-Nanokompositen auf der Basis des vorgeschlagenen Modells diskutiert werden kann.

Characterization of Nanoparticles via Pair Distribution Function

R. B. Neder

Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik, Universität Erlangen-Nürnberg

Diffraction pattern of small nanoparticles with diameters less than 4 nm are characterized by broad maxima that start to overlap at comparatively small values of $\sin(\Theta)/\lambda$. This is due to the very small size and in addition caused by an extensive diffuse background due to internal defects and the presence of organic ligand molecules used to stabilize the nanoparticle. Standard characterization techniques use the Scherrer equation to estimate particle diameters, yet this extracts too little information from the diffraction pattern. Rietveld refinement techniques do not work well any longer. Both methods inherently rely on the assumption of a perfectly periodically ordered crystal. These assumptions do not hold, however, for small nanoparticles. The finite particle size and its shape need to be taken into account. Additionally, relaxations due to the large fraction of atoms on the particle surface are important. Finally, nanoparticles often contain large amounts of defects like stacking faults, and twin boundaries. The combination of these substantial deviations from the long range order requires an adequate analysis of the diffraction data. The analysis of the local structure via the PDF on the other hand allows not only a structure determination but also a detailed refinement of the nanoparticle structure, shape and size and the distribution of these parameters.

Due to the very small size, however, an individual simulated nanoparticle is just one of many possible defect conformations. Accordingly the PDF has to be calculated via an ensemble modeling that is based on the incoherent average of the PDF's of several nanoparticles. This ensemble modeling allows to refine defect probabilities as well as properties that underly a distribution such as shape and size.

Prior to the modeling process, all available data on the nanoparticle such as powder diffraction data, the pair distribution function, chemical information, spectroscopic and TEM data etc. should be analyzed to develop a reasonable initial guess of the structure, size and defect structure of the nanoparticle. Based on this information, an atomistic model of the nanoparticle is simulated. Despite the fact that all atom positions within the nanoparticle are generated, only few parameters are required for this process. These typically include the lattice constants, atom coordinates within the unit cell, shape parameters and parameters that describe the defect structure. As many different defect types exist, they cannot be generalized. Nanoparticles often show large stacking fault probabilities, and may exhibit a surface relaxation. The latter is observed, for example, if the bond angle to the organic ligand deviates from the bond angle in the core of the nanoparticle. This results in a local distortion of the surface. Nanoparticles that consist of just one compound can be simulated as a finite segment of a periodic superstructure, and this may allow for fast refinement processes. Under these circumstances one has to omit, however, the simulation of the organic shell. If this is required, or if the nanoparticle is a complex core shell nanoparticle the superstructure approach fails. Under these circumstances, the nanoparticle has to be simulated as a stand alone model. Tools will be presented that allow this modeling process, especially for disordered nanoparticles.

If the modeling process involves disorder, several nanoparticles have to be simulated and the PDF be calculated from this ensemble average. As a consequence, the refinement of the structural parameters has to be carried out via an evolutionary optimization process, rather than a direct least squares refinement.

Results will be presented for nanoparticles of semiconductor materials like ZnSe and CdSe/ZnS core shell particles. Further results concern iron oxide materials, where the main focus of the application is a distinction between the magnetite and maghemite structures. A particularly challenging application is the determination of the location and relative orientation of organic ligands on the surface of the nanoparticles. These examples will be used to illustrate the superior possibilities offered by the PDF compared to reciprocal space methods.

R.B. Neder, T. Proffen, Diffuse Scattering and Defect Structure Simulation, Oxford University Press, Oxford, 2008.

T. Egami, S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of complex Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 2003.

V.I. Korsounski, R.B. Neder, K. Hradil, Ch. Barglik-Chory, G. Müller, J. Neufelnd, J. Appl.Cryst., 2003, 36,1389-1396.

R.B. Neder, V.I. Korsunskiy, Ch. Chory, G. Müller, A. Hofmann, S. Dembski, Ch. Graf, E. Rühl, phys.stat.sol., (c), 2007, 4, 3221-3233.

F. Niederdraenk, K. Seufert, P. Luczak, S.K. Kulkarni, Ch. Chory, R.B. Neder, Ch. Kumpf, phys. stat. sol., (c), 2007, 4, 3234-3243.

Metastable formation of decagonal quasicrystals in undercooled Al-Ni melts: *in situ* observations by synchrotron radiation

O. Shuleshova¹, D. Holland-Moritz², W. Löser¹, G. Reinhart³

¹IFW Dresden, ²DLR Köln, ³Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Marseille

One of the most common skeletal catalyst used in the chemical industry is the nickel catalyst, obtained from aluminium alloys that contain up to 50 wt.% Ni. Compared to conventional cast-and-crush method, an increase of the catalytic activity is achieved when produced by gas atomization route, which yields micrometer size spherical powders with considerably refined microstructures. However, strong non-equilibrium solidification conditions imply deep undercooling and high cooling rates rising the possibility of the metastable phase formation. Consequently, a detailed analysis of the phase selection process during solidification from deeply undercooled Al-Ni melt has been performed by time-resolved *in situ* measurements using a combination of electromagnetic levitation technique and energy dispersive diffraction of synchrotron radiation. For the investigated alloys in the composition range of (18–31.5) at.% Ni the *in situ* structural measurements exhibited the equilibrium primary phase solidification which was not altered within the achieved interval of undercoolings. The formation of the metastable decagonal quasicrystalline phase at sufficient undercooling (150–200) K of the L+Al₃Ni₂ semi-solid sample below the equilibrium peritectic temperature of Al₃Ni phase formation has been observed for all alloy compositions studied. The presence of this phase was confirmed for atomized powders, while under given cooling conditions of levitation experiment, the metastable phase was fully transformed into the equilibrium Al₃Ni phase. The applied method allowed to prove the critical role of the undercooling and to disclose the formation mechanism of the metastable quasicrystalline phase in Al-Ni system.

Financial support from the European Commission EU within the IMPRESS Integrated Project under contract FP6-500635-2 and the provision of beamtime by ESRF are gratefully acknowledged.

Gezielte Strukturmodifizierung von MOFs zur Optimierung von Sorptionseigenschaften

O. Khvostikova, L. Giebeler, B. Assfour, G. Seifert, H. Hermann, H. Ehrenberg

IFW Dresden

MOFs sind eine neue Verbindungsklasse in der Festkörperchemie, welche sowohl von großem akademischem als auch industriellem Interesse ist. Die Abkürzung MOF steht für Metal - Organic Framework, also metallorganische Netzwerkstruktur. Für die porösen, kristallinen Verbindungen sind vielfältige Anwendungen denkbar: Gasspeicherung, -trennung, -reinigung, Katalyse, Verwendung als Nanoreaktoren oder bei der langsamen Freisetzung von Wirkstoffen. MOFs zeichnen sich durch ihren modularen Aufbau aus: Anorganische Bauelemente (isolierte Metallatome, Metall-Sauerstoff-Cluster, -Ketten oder -Schichten) werden über chemisch modifizierbare organische Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Diese Materialien weisen zum Teil Eigenschaften auf, die bisher nicht beobachtet wurden.

Der modulare Aufbau der Netzwerke aus Knoten und Linkern ermöglicht in faszinierend einfacher Weise die gezielte Einstellung der Porengröße und der Porenfunktionalität. Die Porengröße lässt sich über die Länge des Linkers steuern und die Funktionalität über zusätzliche funktionelle Gruppen (z.B. Alkyl-, Amino-, Alkohol- oder Säuregruppen) an den Linkern. MOFs, die auf dem gleichen Netz basieren, heißen isoretikulär und die entsprechenden Koordinationsverbindungen werden IRMOFs genannt.

Wasserstoffspeicherung an diesen hochporösen Materialien wird als eine vielversprechende Strategie für die Entwicklung der *on-board*-Systeme betrachtet. Die Herstellung der Materialien mit kleinen Poren, die eine ebenso entscheidende Rolle wie die spezifische Oberfläche bei der Wasserstoffspeicherung spielen, das Dotieren mit wasserstoffanziehenden Metallen oder Entstehen von Brückenliganden sind die mögliche Wege zum Optimieren der Materialien und zur Herstellung von effektiven Wasserstoffspeichern.

Im Rahmen der zukünftigen Forschungsarbeit werden MOF-Materialien gezielt zum Bestimmen der Einflüsse von unterschiedlichen Parametern der Struktur und Präparationsverfahren auf die Wasserstoffspeicherkapazität hergestellt. Die Untersuchung der Sorptionseigenschaften erfolgt durch wesentlich verbesserte Messmethoden an einer neu entwickelten volumetrischen Apparatur, die einige wichtige Vorteile im Vergleich zu traditionellen Isothermen-Messverfahren bieten.

Structure of Binary Phosphate Glasses

U. Hoppe

Institut für Physik, Universität Rostock

Glassy phosphate materials cover a great range on the scale of their properties which makes them interesting for a wide variety of special applications. Early structural research was made on binary glasses with dominating components of phosphate chains that are cross-linked by modifier ions. Other network-forming oxides or conditional glass formers are added to obtain phosphate networks of greater stability. Structures of such multi-component glasses have to be investigated in the perspective which requires combinations of results of different experimental methods. Neutron and X ray diffraction studies of binary $\text{MO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, mixtures of P_2O_5 with a further network-forming oxide MO_x , are presented as a step ahead in this field. Due to spatial restrictions, P atoms with five valence electrons are bonded with only four oxygen neighbours and corner-connected PO_2 tetrahedra form the glassy network. The fifth valence electron is involved in π -bond fractions of terminal $\text{P} = \text{O}$ bonds or bonds in bridges with second M neighbours [1,2]. The $\text{P} = \text{O}$ double bond in the PO_4 unit known of vitreous P_2O_5 changes if other oxidic components are added. Definite effects of glass structure and properties have been related to these changes [2,3]. The tendency of the uniform distribution of the π -bond character to all four $\text{P} - \text{O}$ bonds causes a maximum rupture of $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ bridges and the preference of isolated sites of PO_4 units in low- P_2O_5 glasses [4]. The corresponding $\text{P} - \text{O}$ bond lengths show narrow distributions [5,6]. Accordingly, $\text{P} - \text{O} - \text{M}$ bridges possess asymmetric distributions of bond valencies with underbonded $\text{M} - \text{O}$ links. The difference is compensated by either an increase of the $\text{M} - \text{O}$ coordination number ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Te}$) [4-6] or the formation of $\text{M} = \text{O}$ double bonds. The latter behaviour is detected for binary $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses [7]. Vitreous V_2O_5 does not show a significant fraction of the short $\text{V} = \text{O}$ bonds [8]. The discussion includes examples of the behaviour of the corresponding oxygen coordination polyhedra in ternary phosphate glasses.

- [1] J. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds. vols. 1 and 2, Interscience, New York, 1951.
- [2] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264, 1 (2000).
- [3] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, and D. Stachel, Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264, 29 (2000).
- [4] J.W. Zwanziger, J.L. Shaw, U. Werner-Zwanziger, and B.G. Aitken, A neutron scattering and nuclear magnetic resonance study of the structure of $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Phys. Chem. B*, 110, 20123 (2006).
- [5] U. Hoppe, I. Gugov, H. Buerger, P. Jovari, and A.C. Hannon, Structure of tellurite glasses - effects of K_2O or P_2O_5 additions studied by diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 2365 (2005).
- [6] U. Hoppe, R.K. Brow, B.C. Tischendorf, P. Jovari, and A.C. Hannon, Structure of $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses studied by x-ray and neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 1847 (2006).
- [7] U. Hoppe, R.K. Brow, N.P. Wyckoff, M.L. Schmitt, A. Schoeps, and A.C. Hannon, Structure of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by X-ray and neutron diffraction, in preparation (2010).
- [8] U. Hoppe, R. Kranold, E. Gattef, An X-ray diffraction study of the structure of vitreous V_2O_5 , *Solid State Commun.* 108 (1998) 71.

Lokale Strukturbeschreibungen kondensierter Materie – Punktsymmetrien, Verbundvektoren, Eigen- und Verbundpolyeder, FSDP und Eigenpeaks sowie Korrelationslängen

B. Müller

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Das Konzept, Wirkungsbereiche – ebenfalls als Voronoi-Polyeder, Dirichlet-Domänen, Wigner-Seitz-Zellen bekannt – von Punkt- bzw. Kugelmengen, die mit Raumgruppen überlagert sind – also von Orbits bzw. Gitterkomplexen – zu erstellen, wurde weitestgehend von Elke Koch [1,2] entwickelt, um eine eindeutige Klassifizierung dieser Gitterkomplexe anhand der strukturellen Parameter ihrer Wirkungsbereiche vornehmen zu können. Sie wies jedoch auch auf die Probleme und Schwierigkeiten hin, die sich bei Anwendung dieser Methode der Wirkungsbereichsteilungen auf konkrete kristalline Strukturen chemischer Verbindungen ergeben [3,4]. Finney benutzte als erster Wirkungsbereichsteilungen zur strukturellen Charakterisierung von Punktmodellen nichtkristalliner Strukturen [5], wobei er auf die zukunftssträchtige Anwendung der Charakterisierung nichtkristalliner Strukturen anhand ihrer Voronoi-Polyederteilungen sowie auch derjenigen ihrer Lücken aufmerksam machte.

Tatsächlich erlangt gegenwärtig die Methode der Voronoi-Polyederteilungen in Punkt- bzw. Kugelmodellen nichtkristalliner Strukturen zunehmend an Bedeutung, um Aussagen über die Nahordnungsstrukturen z. B. metallener Gläser (wie von $\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.54}$) zu erhalten, insbesondere durch die Bestimmung der Verteilungen der (i, j, k, l) -Parameter der entsprechenden Voronoi-Polyeder [6,7].

Der Vorteil der Strukturanalyse von Punkt- und Kugelmodellen mittels raumfüllender Polyederteilungen wie der Wirkungsbereichsteilungen sollte darin bestehen, daß dadurch *objektive* bzw. *objektivierbare* Größen für *Koordinationszahlen*, Verteilungen von *Polyedertypen* sowie strukturellen *Umgebungen*, aber auch von lokalen *Punktsymmetrien* sowie geometrischen *Restriktionen* eines Atomes in seiner jeweiligen atomaren Umgebung und im Vergleich mit denen anderer Atome erhalten werden können, also Größen, die *lax* als *topologische Ordnung* – im Unterschied zur *chemischen Ordnung* – zusammengefaßt werden. Um für diesen modernen Zugang zur Strukturbeschreibung und -analyse nichtkristalliner Materialien zu werben und ein Verständnis dafür zu entwickeln, aber auch die Grenzen derselben auszutesten, soll ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit sein, die geometrischen Grundlagen solcher Polyederteilungen aufzuzeigen. Insbesondere soll die im Vergleich mit der alternative Methode der raumfüllenden Polyederteilungen, die auf der Unterteilung des Punktraumes in Hohlräume (voids) bzw. Lücken maximalen Volumens basiert, wobei die auf deren Oberflächen liegenden Punkte – Atome – die Ecken von Polyedern – Verbundpolyedern – präsentieren. Die dazu dualen Polyeder – Eigenpolyeder – werden von den baryzentrischen Punkten dieser Hohlräume gebildet, usw., wie sie von uns in zurückliegenden Arbeiten vorgestellt wurden [8,9].

Dies soll dabei an Gemeinsamkeiten und Unterschieden der strukturellen Parameter der konventionellen Wirkungsbereichsteilungen (Voronoi-Polyeder) einerseits und der Eigenpolyeder sowie deren dualen Polyedern, den Verbundpolyeder, andererseits an Beispielen wie kubisch sowie hexagonal dichten Strukturtypen (Cu sowie Mg), den Strukturtypen des NaCl (Besetzung Oktaederlücke), CaF_2 (Besetzung Tetraederlücke), BiF_3 (Besetzung Oktaeder- und Tetraederlücke) sowie des $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$ (Besetzung kleinerer Lücken) anhand derer Strukturdaten – außer Strukturtyp Mg alle in der Raumgruppe $F_m^{\frac{4}{3}}\bar{3}\frac{2}{m}$ – demonstriert werden. Um diese Verfahren

nachvollziehbar werden zu lassen, wurden kristalline Strukturbeispiele gewählt.

Als wesentliche Unterschiede zwischen beiden Methoden von Polyederteilungen – Wirkungsbereichspolyedern und Eigenpolyedern – wurden anhand der durchgeführten aufwendigen Untersuchungen festgestellt:

- Wirkungsbereiche und Eigenpolyeder sind nur dann identisch, wenn die Unterteilung in die dualen Verbundpolyeder – die Lücken – maximal ist, d. h. , wenn die Anzahl N^3 der jeweiligen Lücken minimal und somit deren Volumina v_3 maximal ist wegen der Relation $\frac{N^3}{N^0} = \frac{v_0}{v_3}$ mit Anzahl der Punkte N^0 mit Eigenvolumen v_0 .
- Wirkungsbereichspolyeder zeichnen sich im allgemeinen durch mehr Ecken (Charakteristische Punkte) aus als Eigenpolyeder, da durch die Konstruktion der Wirkungsbereichspolyeder die zugehörigen dualen Verbundpolyeder weiter unterteilt sind – Jeder Ecke des Wirkungsbereichspolyeder entspricht ein Verbundpolyeder (Lücke). Das führt meist zu einer höheren Anzahl der Punkte der Polyederflächen der Voronoi-Polyeder gegenüber den Eigenpolyedern.
- Liegen die Ecken der Wirkungsbereichspolyeder außerhalb der zugehörigen Verbundpolyeder, so geht die Verbundlinie zwischen jeweiligen Atomen nicht durch die entsprechende Fläche des Wirkungsbereichspolyeders. Im Falle der Eigenpolyeder befinden sich deren Eckpunkte baryzentrisch in den Lücken (Verbundpolyedern).
- Die charakteristischen Punkte der nichtmaximalen Verbundpolyeder befinden sich auf einer Geraden, so daß Volumen, Flächen und Kanten des Wirkungsbereichspolyeders sich parametrisch mit diesen ändern.

Die Punkte der Verbundpolyeder sowie ihrer dualen Polyeder besitzen Punktsymmetrien, die für Punkte im Polyeder, für die Eckpunkte, die Punkte der Kanten, die Punkte der Flächen usw. sehr unterschiedlich sein können. Die Zähligkeit der Punktsymmetrien der einzelnen Strukturelemente (Ecken, Kanten, Flächen usw.) der Polyeder sind zu einander determiniert und voneinander abhängig infolge der jeweiligen Raumgruppe. Dieser Umstand ist insbesondere auch bei der Betrachtung von Punktsymmetrien nichtkristalliner Strukturen zu berücksichtigen. Durch ihre Eigenpunktsymmetrien können sich die Ecken, Kanten, Flächen usw. der Polyeder und entsprechend ihrer dualen unterscheiden, so daß sie auf diese Weise typisiert werden können. Anhand der genannten Strukturbeispiele werden diese Charakterisierung durchgeführt und die Resultate im Vortrag diskutiert. Diese lokalen Punktsymmetrien der Strukturelemente der Verbund- bzw. Eigenpolyeder sind kongruent mit deren geometrischen und konnektiven Eigenschaften wie Kantenlängen, Anzahl der Kanten von Flächen, Anzahl der Flächen je Kante u. v. a.

Auf diese Weise ist es möglich, Kanten der maximalen Verbundpolyeder zu klassifizieren und zu charakterisieren. Die Klassen der Kanten repräsentieren die Generatoren der Wegegruppe der jeweiligen Abstandsvektorenmenge (Sohnckeesterne) einer solchen Struktur, sie sind somit irreduzibel. Die Anzahl der Eigenabstandsvektoren ist somit gleich der Anzahl der Typenklassen. Die Menge aller mithilfe der Addition der Eigenabstandsvektoren erzeugten zyklischen Wege stellt die Menge der Abstandsvektoren einer gegebenen Punktmenge dar. Die Korrelationslänge nichtkristalliner Strukturen ist somit durch Reichweite ihrer Wegegruppe bedingt, d. h. , durch den mittleren Durchmesser des Bereiches, in dem im Mittel die Abstandsvektoren durch die nichtzyklischen Wege der Eigenabstandsvektoren der maximalen Verbundpolyeder bestimmt sind. Die Flächen der Verbundpolyeder stellen somit die irreduziblen Zyklen der Wegegruppe dar. So ist der kubisch dichte Strukturtyp (Cu) nur durch einen Eigenabstandsvektor eindeutig charakterisiert, dagegen der hexagonal dichte Strukturtyp (Mg) durch drei unabhängige Eigenabstandsvektoren.

Das Ziel einer lokalen Strukturanalyse – sowohl für periodisch und aperiodisch kristalline als auch für nichtkristalline Strukturen – zur vollständigen Strukturbeschrei-

bung sollte also auch darin bestehen, diese Eigenabstandsvektoren anhand der Kanten der maximalen Verbundpolyeder (Lücken) zu finden und darzustellen.

Die Struktur, welche die Atome, Moleküle usw. der kondensierten Materie bilden, kann somit eindeutig innerhalb eines Korrelationsbereichs L durch die Angabe der Mittelwertparameter der Konnexionen N^{kl} , deren jeweiligen Verteilungen g^{kl} sowie der Menge der Eigenabstandsvektoren beschrieben werden. Dual kann diese Beschreibung durch die zugehörigen Größen der Eigenpolyeder erreicht werden.

Dieses Konzept wird anhand der Parameter der genannten Strukturbeispiele demonstriert. Insbesondere wird die Methode dabei am kubisch (Cu) und am hexagonal (Mg) dichten Strukturtyp vorgeführt, da beide gleiche konnektive Werte N^{kl} besitzen, sich aber durch die Eigenabstandsvektoren unterscheiden.

Für Strukturen mit mehreren Atomtypen kann diese Analyse und Beschreibung partiell für jeden Atomtyp sowie für Kombinationen desselben (entsprechend den partiellen Struktur Faktoren) durchgeführt werden. Die Resultate geben Einblick in die strukturellen Relationen zwischen diesen Atomtypen, somit in die inhärenten Strukturzusammenhänge wie sie von Strukturchemikern gefordert werden. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß Atomradien, Ionenradien usw. mittels dieser Polyederteilungen nicht ermittelt werden können, da sie keine Strukturvarianten wie die Abstandsvektorenmenge \vec{r}_{kl} darstellen.

Ein weiterer Aspekt dieses Vortrages ist dem Zusammenhang zwischen der mittleren Breite b^{31} der typischen Eigenpolyeder, sowohl der gesamten Struktur b^{31} als auch der partiellen Strukturen b_{ij}^{31} , und einem charakteristischen Streuvektorbetrag $d = \frac{2}{3} b^{31}$ bzw. $d_{ij} = \frac{2}{3} b_{ij}^{31}$ der Intensitätsfunktion $I(d)$. Je nach den strukturellen und experimentellen Bedingungen kann die entsprechende Intensität $I(d)$ stark oder schwach sein, von der anderer Peaks überlagert usw. sein, so daß dieser Peak $I(d)$ bzw. $I(d_{ij})$ Eigenpeak bzw. partieller Eigenpeak genannt werden soll. Die Lage der Eigenpeaks kann deshalb mit der des *First sharp diffraction peak* übereinstimmen, muß aber nicht. Diese Eigenpeaks der genannten Strukturtypen werden berechnet und in der Intensitätsfunktion des jeweiligen Strukturtyps aufgezeigt und diskutiert.

- [1] Koch E.: Wirkungspolyeder und Wirkungsbereichsteilungen zu kubischen Gitterkomplexen mit weniger als drei Freiheitsgraden. Z. Krist. 138 (1973) 196-215
- [2] Koch E.: A geometrical classification of cubic point configurations. Z. Krist. 166 (1984) 23-52
- [3] Fischer W., Koch E., Hellner E.: Zur Berechnung von Wirkungsbereichen in Strukturen anorganischer Verbindungen. N. Jb. Min. Mh. (1971) 227-237
- [4] Koch E., Fischer W.: Über den Einfluß der Kugelradien auf heterogene Wirkungsbereichsteilungen. N. Jb. Min. Mh. (1973) 361-380
- [5] Finney J.L.: Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing. Proc. R. Soc. Lond. A319 (1970) 479-493
- [6] Arman B., Sheng-Nian Luo, Germann T. C., Çagin T.: Dynamic response of Cu₄₆Zr₅₄ metallic glass to high-strain-rate shock loading: Plasticity, spall, and atomic-level structures. Phys. Rev. B81 (2010) 144201
- [7] Park K.-W., Wakeda M., Shibutani Y., Fleury, E., J.-Ch.: Effect of the Atomic Packing Density on the Structural Change Rate of Amorphous Alloys under Elastostatic Stress. METALS AND MATERIALS International, 14 (2008) 159-163
- [8] Müller, B.: Duale Wirkungsbereichspolyeder - Beschreibung und Eigenschaften. Z. Krist. Suppl. 22 (2005) 122
- [9] Müller, B.: Duale Wirkungsbereichspolyeder und Dirichlet-Konstruktionen. Z. Krist. Suppl. 24 (2006) 108

Atomistic Modeling of xenon crystal synthesis via low-temperature atom beam deposition (LT-ABD)

N. Toto, J. C. Schön, M. Jansen

Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart

We have used a multi-step approach to study the deposition of Xe-atoms on a sapphire substrate and the subsequent growth of ordered Xe-phases via the LT-ABD method, which is a new way to synthesize metastable solids. We employed molecular dynamics with empirical potentials to model the interatomic interactions. First, we established that at the experimental conditions, no Xe-clusters formed in the gas phase. Thus the deposition could be described by the adsorption of single Xe-atoms on the equilibrated substrate. Next, we simulated the Xe-deposition process and studied the growth mode depending on various synthesis parameters (deposition rate, substrate temperature). Simulated deposition at high rates resulted in hot, amorphous samples, whereas deposition at a lower rate produced samples displaying crystalline regions of fcc- or hcp-type. The substrate temperature determined the growth mode, with lower temperatures favouring 3D growth, and higher temperatures layer-by-layer growth. 3D growth was observed for temperatures less than 50 K, and layer-by-layer epitaxy for higher temperatures. Finally, upon simulation of tempering the deposited samples at several temperatures less than 100 K, we found that crystalline order was always established, regardless of whether the structure was initially crystalline or amorphous. In all simulations the deposited Xe displayed a slight preference for fcc- over hcp-packing, although extended defects were likely to form. The occurrence of different growth modes and the formation of defects were explained by studying relevant atomistic processes (diffusion and absorption processes on the surface of both the substrate and the depositing phase) as well as the system energetics.

Growth processes of solid materials are of great interest from both the fundamental and the technological point of view. Of particular relevance is the relationship between the synthesis route followed and the resulting modification of the material and its morphology. Recently, a new solid state synthesis technique, called the low-temperature atom beam deposition method, has been developed and used to produce stable and metastable phases of ceramic and oxide compounds [1]. The goal of this study is to model such a synthesis method [2]. As an example system, growth of xenon on a sapphire (Al_2O_3) substrate was studied throughout all its stages: the dynamics of the Xe atoms in the gas phase prior to adsorption, the impact of the gas-phase atoms on the substrate surface as well as their adsorption and diffusion, and, finally, the effect of tempering and annealing the system obtained as a result of the deposition.

All calculations were performed by using classical MD. Simulations of deposition and tempering were carried out within a rectangular prismatic simulation unit cell periodically repeated in the horizontal xy-plane (sidelength about 50 Å). The system was comprised of the Al_2O_3 substrate and the depositing Xe species. We used empirical two-body potentials for describing atomic interactions in Al_2O_3 and in Xe, and the interactions between Xe atoms and the Al and O atoms. (For details, see ref. [2]). The substrate was an Al_2O_3 slab, in the corundum crystal structure, with the O-terminated (0001) surface exposed. Before the actual deposition, the slab was equilibrated by performing MD for 1 ps at the deposition temperature. The bottom part of the substrate was kept fixed and a simple thermostat based on velocity rescaling was applied to the lowest third of the slab.

The dynamics of Xe in the gas phase was modelled over a wide range of pressures (10^{-7} - 10^3 bar) by performing classical MD in the (NVT) ensemble. For temperatures ranging from

50 to 500 K, no stable cluster could form for all pressures less than about 10 bar. Since in the experiment the pressure during deposition was about 10^{-5} mbar, we modeled the growth process as the sequential deposition of single Xe particles at a given frequency with a predefined initial kinetic energy in the range of 0.01 to 0.03 eV, corresponding to thermal deposition from a height of about 10 Å above the substrate surface.

We first simulated deposition at a rate of 2×10^{11} atoms s^{-1} , corresponding to a growth rate of about 10^9 monolayer s^{-1} . The structures deposited at this rate were all completely amorphous and did not display any degree of order. After tempering, we observed that at all temperatures in the range of 10 to 100 K the structures underwent a phase transition towards a more ordered configuration. In order to identify regions with crystalline structure, we studied the distribution of bond angles of all 12-fold coordinated Xe atoms, comparing their bond angle distributions with those of an atom in an ideal fcc and hcp crystal. The crystallization started initially in proximity to the substrate surface, and subsequently spread over the whole Xe sample resulting in a close-packed crystal structure displaying large regions with fcc- or hcp-packing. An alternation of fcc and hcp stacking sequence was often observed and, consequently, a large presence of stacking faults. In order to speed up the equilibration process, we increased by a factor of 10 the strength of the interaction between the deposited Xe and the substrate. Although this increase did not affect the final crystalline structure of the deposited Xe, the direction of the stacking faults was always found parallel to the substrate surface, unlike the case with the weaker interaction, where the stacking faults preferentially ran along close-packed directions diagonal to the plane of the interface with the substrate, indicating that depending on the strength of the surface interaction stacking faults would originate directly at the surface or within the bulk Xenon. Simulations were also performed where the deposition rate was decreased to 10^{10} atoms s^{-1} . Throughout the range of 10 to 100 K of investigated temperatures, the grown Xe assumed a close-packed crystal structure from the early stage of the deposition process. As the deposition continued, some surface roughness developed thus giving rise to three-dimensional islands, with decreasing roughness for increasing substrate temperature. Again fcc- and hcp-ordered regions coexisted, separated by stacking faults.

The roughness of the surface of the deposited species could be tuned by selecting an appropriate substrate temperature: the lower the deposition temperature, the rougher the surface. In general, a nearly perfect layer-by-layer growth was obtained in the approximate temperature range 60 to 70 K. In order to investigate the reason for different growth modes, calculations of activation barriers to diffusion for a single Xe adatom on a Xe(111) surface were undertaken, focusing on diffusion processes which resulted in the adatom hopping down a step edge on the Xe(111) surface. We found that step descent was seriously frustrated at temperatures below about 50 K, this being the most likely reason for the three-dimensional growth for temperatures below 50 K. Regarding the presence of the stacking faults, we studied the energetics of an atom in bulk Xe in both the fcc- and hcp-crystal structure. The fcc-packing was found to lie lower in energy than the hcp-packing, although the difference was of only about 1.5 meV/atom. Furthermore, the adsorption energy in a three-fold hollow site of fcc- and hcp-type was calculated to be of around 1.6 meV in favour of the former adsorption site. Whereas for the investigated system fcc-packing is slightly favoured with respect to hcp-packing, the difference in stability is extremely tiny, and thus the observed competition between fcc-like and hcp-like stacking is to be expected.

[1] D. Fischer and M.Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3488, 2002.

[2] N. Toto, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **in press** 2010.

Computersimulation atomarer Prozesse für Herstellung metallischer CuZrAl-Gläser

V. Kokotin

IFW Dresden

Aus der Metallurgie ist bekannt, dass die Abkühlgeschwindigkeit sowohl die am Ende entstehende Struktur, als auch die während der Abkühlung stattfindenden strukturellen Veränderungen beeinflusst. In Abhängigkeit von der Abkühlrate hat das System unterschiedlich lange Zeit für atomare Umordnungen. Dem entsprechend zeigen mit unterschiedlichen Abkühlraten hergestellte metallische Gläser (MG) auch unterschiedliche atomare Strukturen. Dennoch gibt es bisher keine eingehenden Untersuchungen zur Korrelation von Abkühlrate und strukturellen Veränderungen während der Herstellung metallischer Gläser.

Das Problem lässt sich für kristalline bzw. für partiell kristalline Materialien, für die die Mikrostruktur durch experimentelle Methoden (z.B. Optische Mikroskopie, XRD usw.) gut bestimmbar ist, lösen. Hohe Abkühlraten, die nicht präzise kontrollierbar sind, und der Mangel an Methoden, die die atomare Struktur der Gläser bestimmen könnten, machen die Untersuchung der strukturellen Unterschiede bzw. Veränderungen experimentell nahezu unmöglich.

Für amorphe Materialien lässt sich das Problem zurzeit nur durch Simulationen lösen, wobei auf Grund des hohen Rechenaufwands nur Abkühlrate > 108 K/s zugänglich sind. Niedrigere Abkühlrate können nur auf Kosten der physikalischen Zuverlässigkeit (kleine Systeme, große Zeitschritte, einfache Potenziale) erreicht werden.

Der zweite Aspekt, der die Endstruktur der MGs stark beeinflusst und noch nicht vollständig untersucht wurde, ist die Ausgangstemperatur der Schmelze. Thermalisieren der Schmelze während der Herstellung von MGs findet für fast alle Legierungen bei einer empirisch bestimmten Temperatur statt, die gewöhnlich 150-200 K über dem Schmelzpunkt liegt. Es ist jedoch bekannt, dass die Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Strukturen besitzt. Es stellt sich daher die Frage, wie die Ausgangstemperatur der Schmelze die Struktur beeinflusst, und inwieweit die MGs die Struktur der Schmelze beibehalten? Diese Frage ist sehr eng mit der Abkühlrate verknüpft.

Klare Einsicht in die atomare Struktur ist von großer Bedeutung für die Auslegung makroskopischer Eigenschaften von MGs, wobei die atomare Struktur eines metallischen Glases einen statistischen Charakter hat, und nicht genau bestimmt werden kann.

Im Vortrag werden die letzten Ergebnisse für $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ Legierung präsentiert. Es wurde das experimentelle Verfahren für die Herstellung der $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ Legierung im amorphen Zustand mittels Molekulardynamik simuliert, wobei die während der Simulation stattfindenden strukturellen Veränderungen durch verschiedene Methoden (Laguerre/Voronoi Mosaik, Common Neighbor Analysis (CNA), Radial Distribution Function (RDF) usw.) untersucht wurden.

Sowohl die Polyederverteilung, als auch die gesamte Nichtkristallinität der atomaren Struktur sind mit der Temperatur der Schmelze deutlich verknüpft, wobei andere Parameter (z. B. RDF) nur geringfügige Unterschiede nachweisen.

Schmelzen, Glastransformation und Relaxation anorganischer Gläser

H. J. Hoffmann

Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Technische Universität Berlin

Festkörper, deren Bausteine durch chemische Bindung miteinander verbunden sind, schmelzen infolge des Übergangs von Elektronen in angeregte Zustände. Dies kann aus einer Analyse der Enthalpie-Funktionen und der spezifischen Wärmekapazitäten in der Nähe der Schmelztemperatur T_m kristalliner Festkörper geschlossen werden. Oberhalb von T_m wechseln die angeregten Elektronen zwischen Zuständen in einer zufälligen zeitlichen Abfolge und relaxieren dabei. Kühlt die Schmelze unter T_m ab, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für Übergänge in angeregte Zustände ab. Die Elektronen frieren in den tiefer liegenden Zuständen ihrer Zustandsverteilung ein. Wenn bei der zufälligen Elektronenverteilung die Kräfte nicht ausreichen, die Rumpf-Ionen auf regulären Gitterplätzen anzuordnen, bildet sich aus der unterkühlten Schmelze ein Glas. Die Änderung der Elektronenverteilung zugunsten der stärkeren Besetzung von Zuständen mit niedriger Energie hängt von der Temperatur aber auch von der Kühlgeschwindigkeit in der Nähe der Glastransformationstemperatur T_g ab. In diesem Bereich wird die Elektronenverteilung auf unterschiedliche Plätze und damit die zufälligen unregelmässig angeordneten Bindungen eingefroren. Solch eine unregelmässige Anordnung von Rumpf-Ionen und elektronischen Wellenfunktionen entspricht einer Mischung.

Mit weiter abnehmender Temperatur ändert sich die Verteilung der Elektronen und die Anordnung der Rumpf-Ionen in den Wellenfunktionen nur noch unwesentlich. Deshalb bleibt die betreffende Mischungsentropie unabhängig von der Temperatur bis hin zum absoluten Nullpunkt im Glas gespeichert. Es wird gezeigt, dass im Bereich der Glastransformationstemperatur T_g vielfältige Relaxationsvorgänge zu beobachten sind. Dies rührt von den dort in geringem Masse möglichen Positionsänderungen der Glasbausteine her, da Umordnung auf Grund der Wechselwirkung und Kopplung der elektronischen Wellenfunktionen mit den Rumpf-Ionen nicht schlagartig, sondern über ein Temperaturintervall unwahrscheinlich wird (*einfriert*).

Umgekehrt erwartet man beim Erhitzen eines Glases in der Nähe von T_g eine Zunahme elektronischer Übergänge. Dies kann an Hand vieler physikalischer Grössen nachgewiesen werden. Hierzu wurde die thermische Längenänderung genauer untersucht, die bei T_g deutlich zunimmt. Da die elektronischen Übergänge thermisch aktiviert sind, sollte diese Längenänderung oberhalb T_g mit einer Aktivierungsenergie verbunden sein. Dies trifft tatsächlich zu. Allerdings ist diese Aktivierungsenergie $E(\text{dil})$ so gross, dass damit alleine die grosse Längenzunahme nicht erklärt werden kann, da im thermodynamischen Gleichgewicht viel zu wenige Elektronen sich auf solch hohen Energiezuständen befinden. Hier muss man aber zwischen den Aktivierungsenergien für den kinetischen Übergang und der energetischen Differenz der Elektronenzustände im relaxierten Zustand der unterkühlten Schmelze im Vergleich zum kristallinen Zustand, ΔE , unterscheiden. ΔE kann aus der Schmelzenthalpie abgeschätzt werden. Beide Energien unterscheiden sich bei Gläsern um mehr als eine Grössenordnung. Bei oxidische Gläsern liegen die Energien $E(\text{dil})$ im Bereich einiger eV, während ΔE höchstens bei wenigen zehntel eines eV liegt. Es ist plausibel, dass Glasbildung begünstigt ist, wenn die Relaxationsenergie, als Differenz $E(\text{dil}) - \Delta E$, im Vergleich zu ΔE gross ist: Eine grosse Barrierenhöhe erschwert den Ordnungsprozess der Kristallisation (Keimbildung und Kristallwachstum). Dieser Zusammenhang kann aus der Analyse der Dilatometerkurven geschlossen werden. Ein weiterer Hinweis ergibt sich aus den vergleichsweise grossen Aktivierungsenergien der Viskosität von Gläsern. Bei

Schmelzen, die bei Kühlung Gläser bilden, ist die Energiedifferenz zwischen den relaxierten Zuständen des Kristalls und der Schmelze bzw. des Glases sehr viel kleiner als die Barrierenhöhe, welche die Viskosität und eine Reihe kinetischer Prozesse in Gläsern bestimmt.

Structural changes in GeSe₄ chalcogenide glass upon addition of indium and boron

I. Kaban¹, P. Jóvári², W. Hoyer³

¹ IFW Dresden, ² Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest,

³ Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, Chemnitz

Physical properties of chalcogenide glasses such as electroconductivity, photoconductivity, thermal diffusivity and optical band gap can be widely varied due to the changes in alloy composition [1]. For, example, addition of boron to the GeSe₄ causes an increase of the optical band gap [2], while the optical band gap decreases if indium is added [3]. In the present work we study an effect of boron and indium additions to the GeSe₄ on the glass structure.

GeSe₄ binary and (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅B₁₅ and Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅In₁₅ ternary chalcogenide glasses have been investigated with X-ray diffraction (XRD), neutron diffraction (ND) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements. X-ray diffraction was carried out at the experimental station BW5 and EXAFS measurements were performed at the experimental station X at HASYLAB (DESY, Hamburg, Germany). Neutron diffraction measurements were performed at the 7C2 diffractometer (LLB, CEA-Saclay, France). The experimental data have been modelled simultaneously with the reverse Monte Carlo simulation technique.

According to our model, Ge is bonded to four Se nearest neighbours forming GeSe_{4/2} tetrahedral structural units in the binary and ternary glasses investigated. Consequently, each Se atom has one Ge nearest neighbour. The excess Se atoms make Se-Se homonuclear bonds. Addition of either In or B atoms results in decrease of the Se-Se coordination number and formation of Se-In (respectively Se-B) bonds. It is suggested that in the ternary (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅B₁₅ glass homonuclear B-B bonds are formed along with B-Se bonds.

[1] Z.U. Borisova, Glassy Semiconductors, Plenum, New York, 1981.

[2] P. Petkov in Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, eds. J. P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch C. Popov, Dordrecht, Springer Netherlands, 2009, p. 315.

[3] P. Petkov, A. Stoilova, Y. Nedeva, E. Petkov, Surf. Interf. Analysis 42 (2010) 1235.

Liquid-liquid interfacial tension and wetting in Al-In and Al-Pb immiscible alloys

I. Kaban¹, W. Hoyer², N. Mattern¹, J. Eckert^{1,3}

¹IFW Dresden, ² TU Chemnitz, Institute of Physics, Chemnitz,

³ TU Dresden, Institute of Materials Science, Dresden

Al-In and Al-Pb monotectic alloys are characterized by large miscibility gap in the liquid state. The liquid-liquid decomposition of an initially homogeneous monotectic melt starts with the nucleation of liquid minority phase droplets (e.g. indium or lead rich) which then grow and coagulate. In conventional casting, the minor phase distribution is very inhomogeneous, which is the main shortcoming in a view of practical applications. The structure of cast monotectic alloys is a result of complex interplay of nucleation, growth, coagulation, Stokes and Marangoni motions. A crucial role in the demixing process is played by the wetting, liquid-liquid interfacial energy and density difference of the coexistent liquid phases. Therefore, knowledge of these properties is indispensable for theoretical description and modelling of the structure development in monotectic alloys.

Recent studies suggest that the microstructure of monotectic alloys can be improved by enhancing the nucleation of a minor phase upon addition of inoculants as it is widely practiced in the foundry industry where small ceramic particles are used for the grain refinement. The main problem is to find an appropriate material to be used as a nucleation agent in the monotectic alloys as there are practically no data on the wetting of solids at the liquid-liquid interface.

In this contribution we present the results of experimental investigations of the density and interfacial tension in liquid Al-In and Al-Pb alloys. Also, the wetting of ZrO₂ and TiB₂ ceramics at the liquid-liquid interface has been studied. The measurements have been performed with a high temperature tensiometer in an atmosphere of Ar-10H₂ after preliminary evacuation of the experimental chamber up to about 10⁻⁶ mbar. It is established that both ZrO₂ and TiB₂ ceramics are well wetted by the In-rich (respectively, Pb-rich) liquids at presence of the Al-rich liquid phase in Al-In and Al-Pb monotectic alloys. This finding suggests that either ZrO₂ or TiB₂ powders could be used as nucleation agents to stimulate the heterogeneous nucleation in Al-In and Al-Pb alloys.

Photoluminescence of Glasses and Glass Ceramics

D. Ehrdt

Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Luminescence of solid state materials is an optical property which is known since long and used for many classical and new applications. Photoluminescence in the UV-VIS region is also a very sensitive analytical method which depends strongly on active centers, surrounding hosts and their interactions. Various glasses, based on fluorides, phosphates, zinc silicates, and zinc borates, doped with $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$, $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$, $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$, $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$, $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$, and $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$, were prepared and investigated with different methods, DTA, absorption and luminescence spectroscopy, XRD, REM, TEM, etc. The changes of optical properties by crystallization of glasses forming glass ceramics were investigated. An overview is given. The following main crystal phases were detected: CaF_2 , Zn_2SiO_4 (willemite), ZnAl_2O_4 (gahnite), $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ZnB_2O_4 , $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, SE-borates. The distribution of the active ions on glassy and crystalline phases was studied. The large RE-ions could be accumulated in CaF_2 and $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ crystals but not in Zn_2SiO_4 and ZnAl_2O_4 . Mn^{2+} can substitute Zn^{2+} in both glassy and crystalline phases. A change of coordination and color of luminescence was detected. Strong red, green and blue luminescences with various lifetimes, about 50 ns to 25 ms, were registered. The luminescence can be increased or decreased by transformation of glasses in glass ceramics.

Untersuchungen von amin-funktionalisierten Goldnanopartikeln mit Röntgenabsorptions- und UV-Vis-Spektroskopie

B. Marchetti, H. Bertagnolli

Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln, speziell im Bereich von (1-10) nm, unterscheiden sich stark von denen des Festkörpers. So zeigen Goldnanopartikel außergewöhnliche optische, katalytische oder sensorische Eigenschaften. Um die Partikel vor Agglomeration oder Oxidation zu schützen und ihre Eigenschaften wie Größe oder Löslichkeit in organischen Lösemitteln zu beeinflussen, werden die Partikel durch koordinierende Liganden wie Thiole, Amine oder Phosphine funktionalisiert. Die Partikel wurden nach der Leff-Methode synthetisiert. Diese Zweiphasenmethode liefert kleine Partikel mit einem Durchmesser ≤ 5 nm. Die Kontrolle der Partikelgröße ist essentiell, da die Eigenschaften der Partikel mit der Größe korreliert sind.

Für die Bestimmung der Teilchengröße gibt es konventionell mehrere Möglichkeiten. Die Lösung der Partikel zeigt eine tiefe Färbung, die durch eine Plasmonenabsorption erzeugt wird, welche im UV-Vis-Spektrum als Bande bei 520 nm sichtbar ist. Die Lage und Halbwertsbreite dieser Bande sind von der Größe der Partikel abhängig. Als weitere Methoden werden Röntgenbeugung (XRD) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) eingesetzt. In der XRD-Analyse werden die Scherrer- oder Rietveld-Methode eingesetzt, die jedoch für sehr kleine Teilchen keine verlässlichen Ergebnisse liefern. Ebenso ist die Größenbestimmung von sehr kleinen Teilchen mit TEM-Messungen problematisch, da sie aufgrund des schlechten Kontrastverhältnisses schwer zu erkennen sind. Des Weiteren sind weder die konventionell angewendete Röntgenbeugung noch die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie in-situ Methoden.

Eine alternative Methode zur Charakterisierung der Partikel ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der lokalen Umgebung (Art, Anzahl und Abstand der Nachbaratome), der Oxidationsstufe und der Koordinationsgeometrie um ein bestimmtes Atom und ist unabhängig vom Aggregatzustand der Probe. XAS ist elementspezifisch, sodass die Nahordnung von verschiedenen Elementen in einer Probe getrennt voneinander bestimmt werden kann.

Bei Nanopartikeln ist die Koordinationszahl der ersten Schale abhängig von der Teilchengröße. Dies lässt sich mit dem größeren Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen erklären. Somit ergibt sich für die Atome an der Oberfläche eine verminderte Koordinationszahl. Wenn für die Partikel ein Kuboktaeder als geometrischer Körper angenommen wird, kann aus der Koordinationszahl die Zahl der Schalen und damit die Größe der Partikel bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit den Partikeldurchmesser der Teilchen relativ zueinander vergleichen zu können ist der Abstand der ersten Schale. Nanopartikel zeigen aufgrund des erhöhten Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen eine Kontraktion des Abstandes der ersten Koordinationsschale. Dieser Sachverhalt lässt sich auf Basis eines Flüssigkeitstropfenmodells mit der erhöhten Oberflächenspannung erklären. Die Kontraktion ist invers proportional zum Teilchendurchmesser und somit ein weiterer Anhaltspunkt für die Größe.

Es wurden amin-funktionalisierte Nanopartikel nach der Leff-Methode hergestellt und die Länge der Alkylamin Kette systematisch verlängert, um den Einfluss einer erhöhten Raumerfüllung des Liganden auf die resultierende Teilchengröße und die vor der Reduktion entstehenden Koordinationskomplexe mittels XAS zu untersuchen. Um jegliche Alterungseffekte ausschließen zu können, wurden alle Messungen in Lösung durchgeführt.

Bei Verwendung eines Gold(III) Salzes bildet sich nach Aminzugabe ein linear koordinierter Gold(I)-Komplex, der bei allen Alkylamin-Kettenlängen die gleiche Struktur besitzt. Nach der Reduktion mit Natriumborhydrid bilden sich Partikel, die mit wachsender Raumerfüllung des Liganden kleiner werden. Der mit Röntgenabsorption gefundene Trend konnte mit UV-Vis-Spektroskopie bestätigt werden, da sich die Plasmonenbande der Partikel mit wachsender Alkylamin-Kettenlänge zu kleineren Wellenlängen verschiebt, was ein Indikator für eine Abnahme des Teilchendurchmessers ist.

Imprägnierung von Holz mit SiO₂- und/oder TiO₂-Solen: Fixierung der anorganischen Komponente

B. Unger, M. Shabir, M. Sabel, D. Pfeifer, T. Hübert

BAM Berlin

Holz ist seit jeher ein beliebtes Material im Bau und der Konsumgüterproduktion. Heimische Hölzer machen aber in der Regel wegen ihrer Feuchteempfindlichkeit und ihres geringen Widerstandes gegen biologischen Abgriff eine Reihe von konservierenden Behandlungen erforderlich, die oft periodisch wiederholt werden müssen und meist umweltbelastende Nebenwirkungen infolge Wiederfreisetzung der toxischen Wirkstoffe haben. Seit etwa 15 Jahren versucht man alternativ, Holz mit Kieselolen oder Solen auf der Basis von Metalloxiden wie TiO₂ und Al₂O₃ als Schutzmittel zu imprägnieren. Der Vorteil der Methode besteht in einem Verbund aus Holz und anorganischer Phase, der bei Lagerung und Entsorgung kein Gefährdungspotenzial für die Umwelt darstellt. Die modifizierten Hölzer zeigen verbesserte Eigenschaften, wie z. B. erhöhte Dimensionsstabilität, reduzierte Entflammbarkeit und bessere Resistenz gegenüber biologischem Angriff. Dies wird zurückgeführt auf eine stabile Einbindung der anorganischen Komponente in das Holzgerüst in der Weise, dass die reaktiven Hydroxylgruppen der Holzbestandteile - überwiegend Zellulose, Lignin und Hemizellulosen - durch die anorganische Verbundkomponente blockiert werden und somit Adsorption/Desorption von Wasser, die letztendlich das wechselnde Quellen und Schwinden des Holzes bewirken, unterbunden bzw. reduziert werden. Das erfordert aber, dass die anorganischen Partikel klein genug sind, um durch die i. A. etwa 2 nm großen Poren in die Zellwände diffundieren zu können.

Die meisten der in der Literatur vorgestellten Sol-Gel-Precursoren zur Holzmineralisierung erfüllen diese Bedingung nicht. Das hat zur Folge, dass sich die anorganische Komponente nur in den Lumen befindet und dort ein separates Gelnetzwerk bildet, das keine oder nur wenige Kontaktstellen zum Holzgerüst hat. Dadurch ist der Schutz vor Feuchtigkeit gering. Obwohl die komplexen Reaktionen und Alterungsphänomene in der Sol-Gel-Chemie gut untersucht sind, wird diesem Gegenstand in Studien zur Holzmodifizierung wenig Beachtung beigemessen. Informationen über verbleibende nichtreagierte Alkoxyreste, die infolge von Gleichgewichtsreaktionen in Abhängigkeit von den Synthese- und Curingbedingungen mehr oder weniger vorliegen müssen, fehlen z.B. komplett. Kovalente Me-O-C-Bindungen des Gelnetzwerkes zum Holzgerüst werden angenommen, ohne dass bisher ein analytischer Beweis erbracht wurde. Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Schließung dieser Lücken liefern. Anhand von ESEM/EDX-Untersuchungen, thermischen Analysen und ²⁹Si NMR-Untersuchungen werden unterschiedlich imprägnierte Kiefernholzer sowie ihre zugrunde liegenden Sol-Gel-Precursoren analysiert. Für das System Si(OC₂H₅)₂-C₂H₅OH-H₂O-HCl kann gezeigt werden, dass optimierte Precursorsynthesen zu relativ stabilen nanoskaligen SiO₂-Species führen, die in die Zellwände des Holzes eindringen. Sind die SiO₂-Species bereits im Precursor unter sich vernetzt, lagert sich das entstehende Gel zum Großteil nur in den Lumen ab und bildet dort separate säulenähnliche Gelmonolithe. In Abhängigkeit von der Precursorzusammensetzung und den Synthesebedingungen gibt es vielschichtige Übergänge. Das thermische Verhalten und die Beständigkeit gegen Feuchtigkeit korrelieren mit diesen unterschiedlichen Fixierungen der SiO₂-Komponente in den verschiedenen Holzkompositen. Ist das SiO₂ hauptsächlich in den Zellwänden eingelagert, werden auffallend gute Dimensionsstabilitäten beobachtet. Das lässt trotz der relativ hohen Elektronegativitätsunterschiede ($\Delta EN_{C-O} = 0,89$; $\Delta EN_{Si-O} = 1,54$) den Schluss auf polare kovalente Bindungen zwischen SiO₂-Species und Holzkomponenten zu. Eine Stabilisierung

dieser Si-O-C-Bindungen kann sowohl durch das Holzgerüst als auch die oligomere anorganische Struktureinheit erwartet werden, ähnlich der steigenden Unempfindlichkeit der Si-Alkoxide gegen Hydrolyse mit zunehmendem Molgewicht der Alkoxygruppen.

Zum Zeitpunkt der Imprägnierung des Holzes noch vorhandene unreaktierte Alkoxyreste beeinträchtigen die Diffusion der oligomeren SiO₂-Species in die Zellwände nicht grundsätzlich. Bei Feuchtigkeitseinwirkung nach der Endtrocknung stellen sich allerdings die Reaktionsgleichgewichte unter Abspaltung von Ethanol neu ein, und zwar so lange, bis alle Alkoxygruppen hydrolysiert sind. Derartige Emissionen aus einem Fertigprodukt sind qualitätsmindernd. Sie lassen sich jedoch durch gezielte Feuchtelagerung vor der Endtrocknung vermeiden.

Die Resistenz gegenüber Pilzbefall lässt sich durch eine Modifizierung des Holzes mit Kieselsolen deutlich verbessern. Der Masseabbau im DIN-Versuch (DIN EN 113) ist um mindestens 60 % gegenüber unbehandeltem Kiefernholz reduziert. Der nach der Norm geforderte Grenzwert des Masseabbaues von 3 % konnte allerdings nicht erreicht werden. Die Unterschreitung des Grenzwertes soll durch Kombination mit TiO₂-Solen - ebenfalls hergestellt nach dem Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren - realisiert werden. Erste Ergebnisse zeigen, dass diese Richtung erfolgversprechend ist. Darüber hinaus soll durch die möglichen mannigfaltigen Kombinationen von Precursoren beider Systeme versucht werden, die über die Imprägnierung mit Kieselsolen allein erzielten Verbesserungen der Holzeigenschaften insgesamt noch zu steigern.

Fortschritte bei der Herstellung von Wasserglas durch hydrothermalen Aufschluss von amorphen und kristallinen SiO₂-Quellen in Natronlauge

Th. Pfeiffer, S. Müller, H. Roggendorf

Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Natriumsilicatgläser (Wasserglas) und deren Lösungen (Sole) sind großtechnische Erzeugnisse, die bereits seit über 200 Jahren zum Einsatz kommen. Sie finden tagtäglich Anwendung als Rohstoffe oder Zusatzstoffe, für zahlreiche Synthesen z. B. in der Waschmittelindustrie. Die chemische Zusammensetzung von Wasserglas ist formal gesehen $x \text{SiO}_2 y \text{M}_2\text{O} z \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$ oder einwertige organische Base z. B. quarternäre Ammoniumsilicate oder $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, bei $z = 0$ liegt ein wasserfreies Wasserglas vor). Das Verhältnis der Metalloxide und der Wassergehalt der Sole sind charakteristische Merkmale, anhand der sich die Natriumsilicatgläser in ihre verschiedenen Anwendungsgruppen unterteilen lassen. Ihre Herstellung erfolgt entweder durch energetisch sehr aufwändige Hochtemperaturschmelzverfahren mit anschließender Drucklösung oder durch Direktaufschluss von SiO₂ mit Alkalilauge durch hydrothermale Verfahren. Im Zuge der Verfahrensoptimierung bereits vorhandener chemischer Prozesse bezüglich Energieeffizienz, Nachhaltigkeit und Umweltbelastung durch CO₂ und SO₂, muss auch die derzeitige Rohstoffsituation überdacht werden. Alternativ zu thermodynamisch hochstabilem Quarzsand sollen u. a. Opal, Kieselglas, Hüttensand, Hochofenschlacke sowie Kraftwerksflugasche hinsichtlich des Auflösungsverhaltens sowie die Lösekinetik weiter analysiert werden, um gegebenenfalls neue Anwendungen für diese Primär- und Sekundärrohstoffe zu erschließen. Dafür werden die Edukte jeweils bei unterschiedlichen Temperatur-/Zeitprofilen (30 - 220 °C, 2 - 72 h) z. B. mit Natronlauge 1 - 18 N oder anderen, chemisch aggressiven Lösungen hydrothermal im Autoklav gelöst und die chemische Zusammensetzung analysiert. Weiterhin wird versucht das Auflösungsverhalten kinetisch zu modellieren um Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschaftbeziehungen zu erhalten.

Ordnung zur Tätigkeit der Arbeitskreise der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie

1. Die Organisatorische Tätigkeit der Arbeitskreise der DGK ist durch § 14 der Satzung geregelt.
2. Die Arbeitskreise erfüllen auf ihrem Gebiete der Kristallographie im weitesten Sinne die Zwecke der DGK gemäß § 2 der Satzung und dienen somit insbesondere
 - dem wissenschaftlichen Erfahrungs- und Gedankenaustausch
 - der Weiter- und Fortbildung auf ihren Gebieten der Kristallographie
 - der Förderung von Forschung und Lehre der Kristallographie.
3. Die Sprecherinnen und Sprecher der Arbeitskreise werden von den DGK-Mitgliedern eines Arbeitskreises in geheimer Wahl für eine Amtszeit von maximal drei Jahren gewählt. Wiederwahl ist möglich.
4. Die Arbeitskreise können ihre Veranstaltungen durchführen
 - als Kurse und Workshops zur Weiter- und Fortbildung insbesondere von jungen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern auf ihrem jeweiligen Gebiet
 - als wissenschaftliche Foren und Tagungen zum Erfahrungs- und Gedankenaustausch
 - in Form nationaler und internationaler Colloquien bzw. Workshops unter Beteiligung von Mitgliedern der DGK
5. Die Sprecherinnen und Sprecher der Arbeitskreise haben das Recht,
 - den Inhalt und die Form sowie die Themen und Schwerpunkte ihrer Veranstaltungen festzulegen, unter Berücksichtigung der Vorschläge und Meinungen der Arbeitskreismitglieder
 - Tagesordnungspunkte in die Beiratssitzungen einzubringen
 - Vorschläge für Schwerpunktthemen der Jahrestagungen zu unterbreiten
 - Mikrosymposien auf den Jahrestagungen durchzuführen
 - dem Vorstand Hinweise und Kritik zu seiner Tätigkeit zu übermitteln
6. Die Sprecherinnen und Sprecher der Arbeitskreise haben die Pflicht,
 - den Arbeitskreis in der Regel mindestens einmal jährlich einzuberufen
 - die Termine der Veranstaltungen rechtzeitig dem Vorstand, den Mitgliedern der DGK sowie denen benachbarter und assoziierter Gesellschaften und der Öffentlichkeit bekanntzugeben
 - dem Vorstand Rechenschaft bezüglich der Durchführung der Arbeitskreisveranstaltungen sowie hinsichtlich der Verwendung der erhaltenen finanziellen Unterstützungsmittel zu leisten
 - die Berichte über die Arbeit der Arbeitskreise in den Mitteilungen der DGK zu veröffentlichen.
7. Die Sprecherinnen und Sprecher der Arbeitskreise können finanzielle Mittel beim Vorstand beantragen zur

- Unterstützung der Reise- und Unterkunftskosten von Studenten und Doktoranden sowie eingeladener Vortragender
 - Herstellung, Gestaltung und Anschaffung von Tagungs- und Weiterbildungsmaterialien
 - Begleichung anfallender, notwendiger Kosten bei der Realisierung der Zwecke der Arbeitskreise und ihrer Veranstaltungen.
8. Die Teilnahme an den Arbeitskreisveranstaltungen ist offen für alle Interessierte.
 9. Die Arbeitskreise werben auf ihren Veranstaltungen Mitglieder für die DGK.
 10. Anhand der Anträge der Arbeitskreise vergibt der Vorstand die Unterstützungsmittel im Rahmen der finanziellen Möglichkeiten der DGK unter Berücksichtigung der jeweiligen Bedingungen und Zwecke der Arbeitskreisveranstaltungen.

Beschluss der Mitgliederversammlung vom 31. August 2010 in Darmstadt

Inhaltsverzeichnis

- 3 *H. Hermann, V. Kokotin*: Effektive Eigenschaften von BMG-Nanokompositen
- 4 *R. B. Neder*: Characterization of Nanoparticles via Pair Distribution Function
- 6 *O. Shuleshova, D. Holland-Moritz, W. Löser, G. Reinhart*: Metastable formation of decagonal quasicrystals in undercooled Al-Ni melts: *in situ* observations by synchrotron radiation
- 7 *O. Khvostikova, L. Giebeler, B. Assfour, G. Seifert, H. Hermann, H. Ehrenberg*: Gezielte Strukturmodifizierung von MOFs zur Optimierung von Sorptionseigenschaften
- 8 *U. Hoppe*: Structure of Binary Phosphate Glasses
- 9 *B. Müller*: Lokale Strukturbeschreibungen kondensierter Materie – Punktsymmetrien, Verbundvektoren, Eigen- und Verbundpolyeder, FSDP und Eigenpeaks sowie Korrelationslängen
- 12 *N. Toto, J. C. Schön, M. Jansen*: Atomistic Modeling of xenon crystal synthesis via low-temperature atom beam deposition (LT-ABD)
- 14 *V. Kokotin*: Computersimulation atomarer Prozesse für Herstellung metallischer CuZrAl-Gläser
- 15 *H. J. Hoffmann*: Schmelzen, Glastransformation und Relaxation anorganischer Gläser
- 17 *I. Kaban, P. Jónvári, W. Hoyer*: Structural changes in GeSe₄ chalcogenide glass upon addition of indium and boron
- 18 *I. Kaban, W. Hoyer, N. Mattern, J. Eckert*: Liquid-liquid interfacial tension and wetting in Al-In and Al-Pb immiscible alloys
- 19 *D. Ehrt* : Photolumineszenz in Gläsern und Glaskeramiken
- 20 *B. Marchetti, H. Bertagnolli*: Untersuchungen von amin-funktionalisierten Goldnanopartikeln mit Röntgenabsorptions- und UV-Vis-Spektroskopie
- 22 *B. Unger, M. Shabir, M. Sabel, D. Pfeifer, T. Hübert* :Imprägnierung von Holz mit SiO₂- und/oder TiO₂-Solen: Fixierung der anorganischen Komponente
- 24 *Th. Pfeiffer, S. Müller, H. Roggendorf*: Fortschritte bei der Herstellung von Wasserglas durch hydrothermalen Aufschluss von amorphen und kristallinen SiO₂-Quellen in Natronlauge
- 25 Ordnung zur Tätigkeit der Arbeitskreise der DGK