

Quasikristalle und verwandte Phasen im System Zn-Mg-SE

(SE = Y, Er, Ho, Dy)

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe – Universität
in Frankfurt am Main

von

Roland Sterzel

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main (2002)

(D F 1)

„Kein Ding entsteht planlos,
sondern alles aus Sinn
und unter Notwendigkeit.“

Leukippos, Lehrer des Demokritos, ca. 500 v.C.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	1
1 EINLEITUNG.....	3
2 QUASIKRISTALLE.....	6
2.1 STRUKTUR.....	6
2.1.1 <i>Eindimensionale Quasikristalle</i>	6
2.1.2 <i>Zweidimensionale dekadonale Quasikristalle</i>	9
2.1.3 <i>Dreidimensionale ikosaedrische Quasikristalle</i>	13
2.2 DIE ALUMINIUM-ÜBERGANGSMETALL- UND DIE FRANK-KASPER-QUASIKRISTALLE.....	15
2.3 ENTSTEHUNG VON BEUGUNGSMUSTERN.....	17
2.3.1 <i>Beugungsreflexe einer Fibonacci-Reihe</i>	17
2.3.2 <i>Indizierung ikosaedrischer Quasikristalle nach der Elser-Methode</i>	18
2.4 VERWANDTE PHASEN UND APPROXIMANTEN.....	19
2.5 STABILISIERUNG QUASIKRISTALLINER STRUKTUREN.....	20
3 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	22
3.1 ZN-MG-SE-QUASIKRISTALLE.....	23
3.2 MATERIALIEN.....	26
3.3 PHASENDIAGRAMME.....	26
4 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	30
4.1 RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE UND RÖNTGEN-LAUE-VERFAHREN.....	30
4.2 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE / WELLENLÄNGENDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE.....	32
4.3 ELEKTRONENBEUGUNG.....	33
4.4 DIFFERENZTHERMOANALYSE.....	35
5 METHODEN ZUR HERSTELLUNG VON ZN-MG-SE-LEGIERUNGEN.....	36
5.1 EINKRISTALLZÜCHTUNG MIT DER „TOP SEEDED SOLUTION GROWTH“-METHODE.....	36
5.2 LANGSAME ERSTARRUNG ZUR ZÜCHTUNG VON EINKRISTALLEN.....	37
5.3 SCHNELLE ERSTARRUNG ZUR HERSTELLUNG VON EINPHASIGEM MATERIAL.....	38
5.4 ABSCHRECKEN.....	38
5.4.1 <i>Wasserabschrecken</i>	38
5.4.2 <i>Schmelzspinnen</i>	40
5.4.3 <i>Splat-Kühlen</i>	40
6 HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG.....	43
6.1 HEXAGONALE $MgZn_2$ EIN- UND POLYKRISTALLE.....	43
6.2 GROBE FLÄCHENZENTRIERT IKOSAEDRISCHE $ZnMgY$ - UND $ZnMgHo$ -EINKRISTALLE.....	44
6.2.1 <i>Untersuchung der Erstarrungsgeschichte</i>	46
6.2.2 <i>Ultraschalluntersuchungen</i>	49
6.2.3 <i>Untersuchung von Oberflächen</i>	52
6.2.4 <i>Diffusionsmessungen</i>	55
6.3 EINKRISTALLE DER HEXAGONALEN $Zn_{70}Mg_{14}Y_{16}$ A-PHASE.....	57
6.4 POLYKRISTALLINES FLÄCHENZENTRIERT IKOSAEDRISCHES $Zn_{60}Mg_{30}Se_{10}$	60
6.5 POLYKRISTALLINES DEKAGONALES $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$	64
6.6 POLYKRISTALLINES HEXAGONALES $Z-Zn_{62}Mg_{31}Y_7$	70
6.7 POLYKRISTALLINES $Zn_{62}Mg_{24}Er_{14}$	73
6.7.1 <i>Die kubische R-Phase</i>	73
6.7.2 <i>Untersuchung des Zn-Mg-Er-Phasendiagramms</i>	81
6.7.3 <i>Die rhomboedrische M-Phase</i>	85
6.8 POLYKRISTALLINES PRIMITIV IKOSAEDRISCHES $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$	87
7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....	97
8 ZUSAMMENFASSUNG.....	103

9 WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE	104
9.1 PUBLIKATIONSLISTE	104
9.2 KONFERENZBEITRÄGE	105
10 VERZEICHNISSE.....	108
10.1 LITERATURVERZEICHNIS.....	108
10.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	119
10.3 STRUKTURVERZEICHNIS	120
10.4 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	120
11 DANKSAGUNG.....	124
12 LEBENS LAUF	125

1 EINLEITUNG

Die Entdeckung der Quasikristalle durch Shechtman, Blech, Gratias und Cahn im Jahr 1984 (Shechtman84) ist auf großes Interesse in der Festkörperphysik gestoßen. Quasikristalline Strukturen besitzen eine langreichweitige, aber nicht periodische Ordnung, und genau hierin zeigt sich, warum die Quasikristalle eine neue Materialklasse darstellen. Vor 1984 kannte man in Festkörpern ausschließlich langreichweitige periodische Ordnungen oder kurzreichweitige amorphe Ordnungen der Atome. Mit den Quasikristallen kommt nun die aperiodische Ordnung der Atome mit langer Reichweite als Möglichkeit, einen Festkörper aufzubauen, hinzu. Da die Beschreibung vieler physikalischer Eigenschaften auf Periodizität beruht, sind die Untersuchungen der spezifischen Eigenschaften von Quasikristallen von großem Interesse für die Festkörperphysik.

Beugungsbilder einer abgeschreckten Aluminium-Mangan-Schmelze zeigten scharfe Beugungsreflexe und ikosaedrische Symmetrie. Die ikosaedrische Symmetrie enthält fünfzehn 2-zählige, zehn 3-zählige und sechs 5-zählige Drehsymmetrieachsen, die auf Beugungsbildern von Quasikristallen zu erkennen sind. Da solche Symmetrien nicht mit einer periodischen Translationssymmetrie im Einklang stehen, hielt man Kristalle mit solchen Symmetrien bis dahin für unmöglich (z.B. Kittel83). Mathematiker hatten jedoch schon Anfang des Jahrhunderts gezeigt, dass die Fourier-Transformierte (das mathematische Pendant eines Beugungsbilds) einer inkommensurablen oder quasiperiodischen Funktion aus dichten Folgen scharfer Dirac-Funktionen besteht (Escladon02), also dass Strukturen ohne periodische Fernordnung sehr wohl ein diskretes Fourier-Spektrum (entspricht scharfen Beugungsreflexen) zeigen können. Solche quasiperiodischen Strukturen lassen sich mit Hilfe der Schnitt-Projektions-Methode aus einem höher dimensional Raum generieren. Dabei werden die Gitterpunkte eines höher dimensional Gitters auf einen Raum mit niedrigerer Dimension projiziert. Im Fall einer ikosaedrischen Symmetrie ist dies die Projektion eines sechsdimensionalen kubischen Gitters auf einen dreidimensionalen Schnitt. Dabei fällt der irrationalen Zahl $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, die der goldene Schnitt erzeugt, eine besondere Bedeutung zu. Diese Zahl scheint untrennbar mit den Quasikristallen und ihrer Struktur verknüpft zu sein und wird dem Leser in dieser Dissertation noch überraschend oft begegnen.

Die Schwierigkeit, die zunächst viele Wissenschaftler damit hatten, an die Quasiperiodizität in Festkörpern zu glauben, liegt darin begründet, dass die Quasiperiodizität bis zu diesem Zeitpunkt der Definition eines Kristalls als periodische Atomanordnung widersprach. So erklären sich auch verschiedene Versuche, die von Shechtman *et al.* gefundenen Beugungsbilder durch lokal ikosaedrisch geordnete Strukturen in einer glasartigen Matrix, kompliziert verzwilligte Strukturen oder durch periodische Kristalle mit großer Elementarzelle zu erklären. Solche Ansätze waren 1984 zunächst nicht leicht zu widerlegen. Die gefundene ikosaedrische Aluminium-Mangan-Legierung ist

thermodynamisch nicht stabil, ihre Beugungsreflexe entsprechen nicht der typischen Bragg-Form, und es lassen sich von diesem Quasikristall auch keine großen Einkristalle züchten, die genauere Untersuchungen mit Röntgenstreuung oder Neutronenstreuung erlauben würden.

Im Jahr 1986 entdeckten Dubost und Mitarbeiter (Dubost86) eine ikosaedrische Aluminium-Lithium-Kupfer-Legierung. Es gelang ihnen, diese thermodynamisch stabilen Quasikristalle als triakontaedrisch facettierte Einkristalle von einem knappen Millimeter Durchmesser zu züchten. Es folgte die Entdeckung der Quasikristalle im System Aluminium-Kupfer-Eisen 1988 (Tsai88), Aluminium-Palladium-Mangan 1990 (Tsai90) und Zink-Magnesium-Yttrium (Luo93). Die AlPdMn-Quasikristalle erreichen in dodekaedrischer Facettierung eine Größe von mehreren Zentimetern. Die Schärfe ihrer Beugungsreflexe entspricht der von hochgeordneten periodischen Kristallen. Die Beugungsbilder und die Facettierung lassen sich hervorragend mit dem Quasikristall-Modell und der Schnitt-Projektions-Methode beschreiben. Das Modell „Ikosaedrische Mikrostrukturen in Glasmatrix“ hätte dagegen unrealistisch modifiziert werden müssen, um eine Verbreiterung der Beugungsreflexe durch die intrinsische Unordnung der Glasmatrix zu verhindern. Eine Verzwillingung müsste so komplex sein, dass de facto die quasiperiodische Struktur wieder hergestellt würde, und nur eine physikalisch nicht begründbar große Fernwechselwirkung könnte die Periodizität von riesigen Elementarzellen einer periodischen Struktur aufrechterhalten. Es müsste also in jedem Fall eine Stabilisierung geben, die auf kurze Reichweite eine ikosaedrische Ordnung erzwingt. Die Frage nach der Art der Stabilisierung ist jedoch bis heute offen geblieben und beschäftigt Wissenschaftler weltweit. Verschiedene Modelle zur elektronischen und entropischen Stabilisierung werden diskutiert.

In Ermangelung der Periodizität scheitern alle gängigen Methoden zur Strukturbestimmung bei Quasikristallen. Auch heute noch beschäftigt die zweite wichtige Frage: „Ikosaedrische Kristalle: Wo sind die Atome?“ (Bak86), die Per Bak bereits 1986 formulierte, die Forscher auf dem Gebiet der Quasikristalle. Auch hier werden verschiedene Modelle diskutiert.

Die dritte Frage ist, welche neuen physikalischen Eigenschaften diese neue Materialklasse hat. Fast alle Vorstellungen über die elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften kristalliner Festkörper beruhen auf der Periodizität. Wie unterscheiden sich die Quasikristalle von periodischen Kristallen, und welche Erklärungsmodelle müssen erdacht werden, um diese Eigenschaften zu beschreiben? Diese Fragen sind jedoch nicht zu lösen, wenn es nicht gelingt, Quasikristalle mit hoher struktureller Qualität herzustellen.

Neben den bereits erwähnten ikosaedrischen Quasikristallen gibt es auch oktagonale (Wang87), dekagonale (Bendersky85) und dodekagonale Quasikristalle (Krumeich94). Diese sind in einer Ebene mit 8-, 10- oder 12-zähliger Rotationssymmetrie quasiperiodisch und senkrecht dazu periodisch geordnet. Desweiteren gibt es auch periodische Kristalle, die eine lokale Ähnlichkeit mit den Quasikristallen aufweisen. Dabei fällt den sogenannten Approximanten eine besondere Rolle zu. Wegen ihrer Periodizität greifen die normalen Methoden der Strukturuntersuchung, und so lässt sich mit ihrer Hilfe die lokale Ordnung von

Quasikristallen bestimmen. Dies macht solche Strukturen wertvoll für die Entwicklung eines Strukturmodells für die Quasikristalle, aber auch bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften sind sie von Bedeutung.

Inzwischen wird die Existenz der Quasikristalle kaum noch angezweifelt, und sie haben ihren Weg in die Lehrbücher gefunden und werden in internationale Definitionen berücksichtigt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Quasikristallen im System Zink-Magnesium-Yttrium, wobei sich das Yttrium durch die Seltenen Erden Holmium, Erbium, Dysprosium, Gadolinium und Terbium ersetzen lässt. Die Quasikristalle dieses Systems unterscheiden sich von den auf Aluminium basierenden Quasikristallen anderer Systeme. Die Möglichkeit Seltene Erden in ein quasiperiodisches Gitter einzubringen, sichert ihnen mit den lokalisierten magnetischen Momenten der 4f-Elektronen eine Sonderstellung in der Familie der Quasikristalle.

Zentrale Aufgabe dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Quasikristallen und verwandter Legierungen. Mit diesen Proben sollen neue Erkenntnisse zu den drei wichtigen Fragen nach der Struktur, der Stabilisierung und den physikalischen Eigenschaften gewonnen werden.

2 QUASIKRISTALLE

In diesem Kapitel wird zunächst ganz allgemein auf die Struktur der Quasikristalle eingegangen. Anschließend werden die zwei Typen von Quasikristallen vorgestellt, die bisher gefunden wurden.

2.1 Struktur

Wie bereits erwähnt, nehmen die Quasikristalle unter den Festkörpern eine Sonderstellung ein. Die ungewöhnlichen Symmetrien, die sich nur mit Hilfe zweier verschiedener oder sich gegenseitig überlappender Pseudo-Elementarzellen oder mit Hilfe der Schnitt-Projektions-Methode aus einem höher dimensional Raum generieren lassen, sind mit periodischer Translationssymmetrie unvereinbar (Abbildung 2.1).

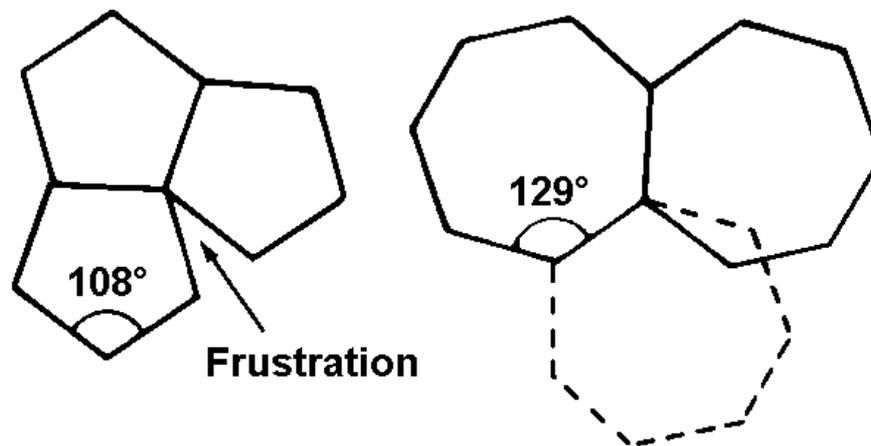


Abbildung 2.1: Eine Fläche lässt sich nicht mit Fünf- oder Siebenecken ausfüllen, ohne dass Frustration oder Überlappung entsteht. Daher kann ein Kristall mit periodischer Translationssymmetrie keine 5-, 7- oder höher zählige Symmetrie aufweisen.

Es sollen zunächst Modelle eindimensionaler, dann zwei- und dreidimensionaler Quasikristalle betrachtet werden.

2.1.1 EINDIMENSIONALE QUASIKRISTALLE

Ein Modell für einen eindimensionalen Quasikristall ist die Fibonacci-Reihe. Diese besteht aus zwei Einheiten, einem kurzen Abstand K und einem langen Abstand L . Der lange Abstand ist genau ein τ -faches $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ des kurzen Abstands. Die Fibonacci-Folge ist eine rekursiv definierte Folge $F_{n+1} = F_n + F_{n-1}$ mit $F_0 = 0$ und $F_1 = 1$, die eine Fibonacci-Reihe erzeugt. Für einen Kristall, zusammengesetzt aus einem langen $F_0 = L$ und einem kurzen $F_1 = K$ Atomabstand, gilt: $F_{n+1} = F_n F_{n-1}$. Man beginnt also mit einer Sequenz LK . Die Transformation $L \rightarrow LK$ und $K \rightarrow L$ erzeugt wieder eine Fibonacci-Sequenz: LKL . Diese Transformation kann beliebig oft wiederholt und so eine beliebig lange Fibonacci-Reihe

erzeugt werden. Das Verhältnis der Anzahl langer und kurzer Abstände in einer unendlich langen Fibonacci-Reihe ist genau τ . Die Definition der Positionen der langen und kurzen Abstände der Fibonacci-Reihe durch die Fibonacci-Folge, hat eine Ordnung langer Reichweite zur Folge.

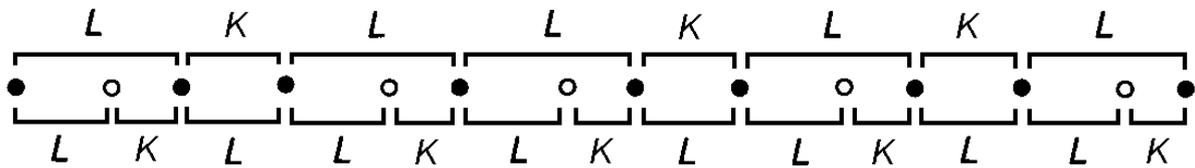


Abbildung 2.2: Eine Fibonacci-Reihe besteht aus einem kurzem Abstand K und einem langen Abstand L. Durch die Transformation $L \rightarrow LK$ und $K \rightarrow L$ entsteht eine neue Fibonacci-Reihe.

Wie man in Abbildung 2.2 sieht, dürfen die kurzen und langen Abstände nicht einfach wahllos und zufällig aneinander gereiht werden. Sie folgen bestimmten Anlegeregeln, die durch die Transformation erzwungen werden. Es dürfen und können beispielsweise niemals zwei kurze Segmente K aufeinander folgen. Schwieriger einzusehen ist das Fehlen der Periodizität, die aber Abbildung 2.2 bereits suggeriert. Auffällig ist ebenfalls die durch die Transformation erzeugte Selbstähnlichkeit, die eine solche Reihe aufweist. Der erste Teil einer Reihe nach einer Transformation ist identisch mit der Reihe, aus der sie erzeugt wurde, aber die gesamte Reihe ist nach der Transformation genau um den Faktor τ länger, wenn man für L und K feste Längen annimmt. Die irrationale Zahl τ ist nämlich gerade so beschaffen, dass sie die Gleichungen $\tau^2 = \tau + 1 \Rightarrow \tau^{-1} = \tau - 1$ erfüllt. Will man die irrationale Zahl τ durch eine geometrische Reihe ausdrücken, so wählt man genau die Fibonacci-Reihe. Auch mathematisch verhält sich die Zahl τ auffällig, da die geometrische Reihe nur außerordentlich langsam gegen τ konvergiert.

Ein eindimensionaler Quasikristall, wie eine Fibonacci-Reihe, lässt sich auch durch die Schnitt-Projektion erzeugen. Man teilt ein zweidimensionales periodisches primitiv kubisches Punktgitter mit der Gitterkonstante a – das sogenannte Hypergitter – mit einer eindimensionalen Linie der Steigung s . Dann projiziert man alle Gitterpunkte innerhalb einer Breite Δ auf diesen Schnitt.

$$\Delta = \sqrt{2} \cdot a \cdot \cos[\arctan(s)] \quad (2.1)$$

Δ ist gerade so groß, wie die Ausdehnung der zweidimensionalen primitiven Zelle senkrecht zum Schnitt. Diese Ebene wird Projektionsebene genannt. Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn man jedem Gitterpunkt die Breite Δ zuordnet. Mit dieser Methode wird ein eindimensionales Punktgitter erzeugt. Wählt man einen Schnitt mit einer rationalen Steigung im zweidimensionalen Hypergitter, so erhält man ein periodisches Gitter, da der Schnitt immer wieder in regelmäßigen Abständen gemäß dem rationalen Verhältnis einen Gitterpunkt des zweidimensionalen Hypergitters schneidet. Wählt man eine irrationale Steigung, so wird

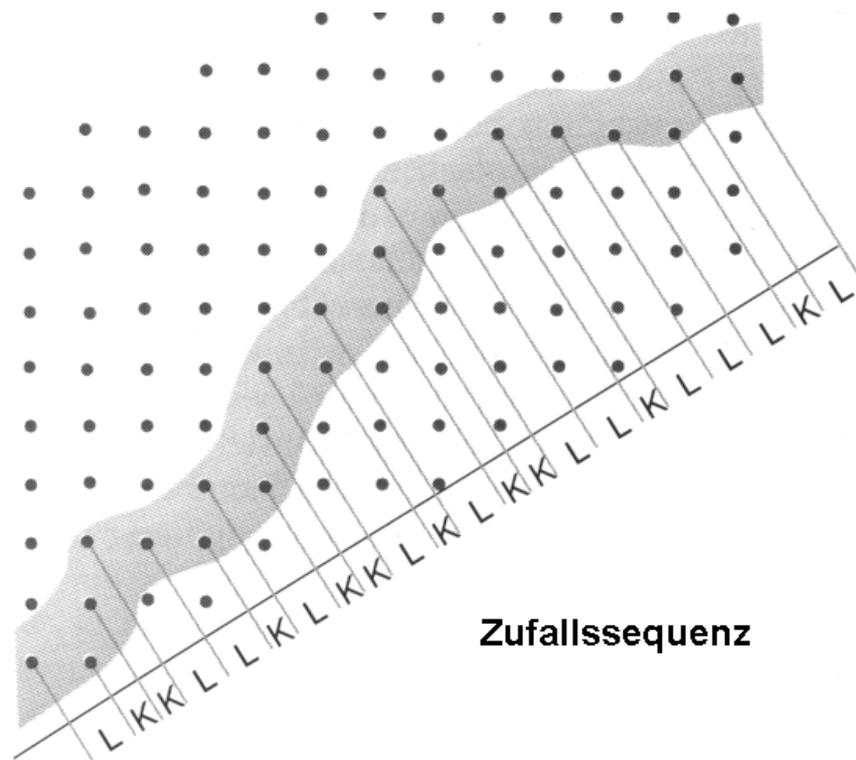


Abbildung 2.4: Ein zufällig schwankender Pfad durch das zweidimensionale Hypergitter erzeugt eine Zufallssequenz von langen und kurzen Abständen (Stephens91).

Tatsächlich wurden eindimensionale Quasikristalle gefunden (He88). Diese Quasikristalle sind in zwei Raumrichtungen periodisch geordnet und in der dritten Richtung quasiperiodisch. Es sind eigentlich Approximanten (siehe Kapitel 2.3) zweidimensionaler dekadonaler Quasikristalle (siehe Kapitel 2.1.2), die in einer Raumrichtung periodisch geordnet sind. In der quasiperiodischen Ebene sind sie in einer Richtung ein periodischer Approximant des dekadonalen Quasikristalls und in der anderen Richtung quasiperiodisch geblieben.

2.1.2 ZWEIDIMENSIONALE DEKAGONALE QUASIKRISTALLE

Wie eindimensionale Quasikristalle können auch zweidimensionale Quasikristalle durch die Schnitt-Projektion erzeugt werden. Hierbei muss ein zweidimensionaler Schnitt mit irrationaler Steigung gewählt werden, der ein höher dimensionales Gitter schneidet (Abbildung 2.5).

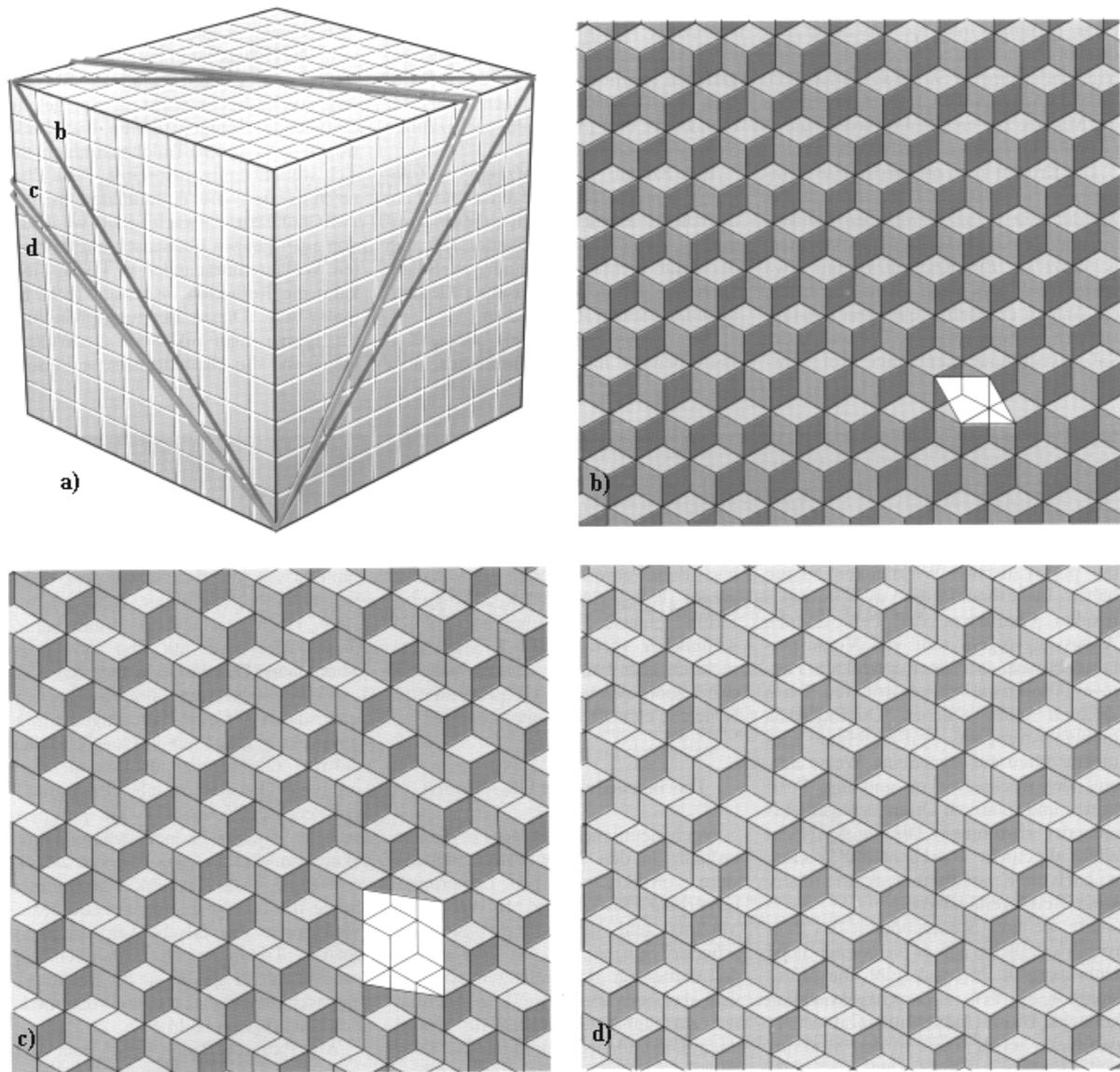


Abbildung 2.5: a) Zweidimensionale Schnitte mit Projektion durch dreidimensionalen primitiv kubischen Würfelstapel. b), c) Wird ein rationales Verhältnis der kristallographischen Schnittebene im Gitter gewählt, d.h. ein rationaler Schnittwinkel, so entsteht eine periodische Struktur. Die Elementarzellen sind als weiße Parallelogramme eingezeichnet. d) Ein irrationales Verhältnis oder Schnittwinkel führt zu einer quasiperiodischen Struktur (Stephens91).

Ein solches zweidimensionales quasiperiodisches Gitter (Abbildung 2.5 d) weist allerdings noch keine dekadonale, das heißt 10-zählige, Symmetrie auf.

Eine 10-zählige Symmetrie erzeugt dagegen die sogenannte Penrose-Parkettierung, die der englische theoretische Physiker Sir Roger Penrose zur mathematischen Unterhaltung ersann. Dabei werden zwei oder mehr verschiedene Pseudo-Elementarzellen nach bestimmten Anlegeregeln aneinander gesetzt. Ein gutes Beispiel liefern eine flache und eine dicke Raute mit einem spitzen Winkel von $\pi/10 = 36^\circ$, bzw. $\pi/5 = 72^\circ$. Dies sind die beiden Pseudo-Elementarzellen eines zweidimensionalen Quasikristalls. Das Verhältnis der

Flächendiagonalen der beiden Rauten entspricht genau τ . Die 10-zählige Symmetrie und die Penrose-Parkettierung sind eng mit der Zahl τ verknüpft. So ist auch das Verhältnis der Flächendiagonalen zu den Kantenlängen im Fünfeck genau τ und der Kosinus von 36° ist genau $\tau/2$.

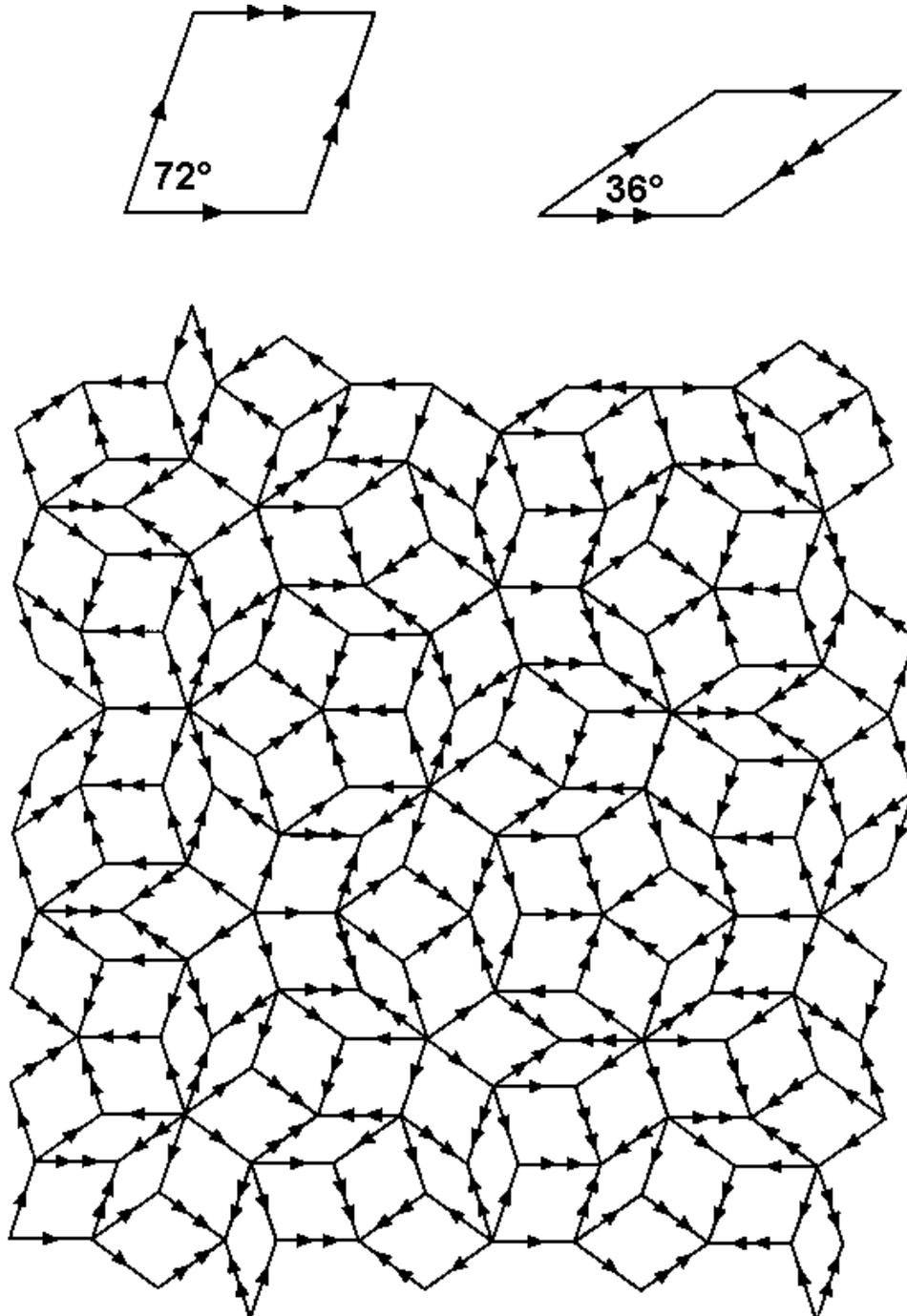


Abbildung 2.6: Die Penrose-Parkettierung wird mit Hilfe der Anlegeregeln aus einer flachen und einer dicken Raute zusammengesetzt (Janot94, Seite 31).

Deutlich sind in Abbildung 2.6 mehrere Zehnecke und fünfzackige Sterne zu erkennen. Die Zehnecke durchdringen sich häufig gegenseitig. Tatsächlich weist das Beugungsbild bzw.

die Fourier-Transformierte einer Penrose-Parkettierung 10-zählige Symmetrie auf, siehe dazu Kapitel 2.2 (Entstehung von Beugungsmustern). Dekagonale Quasikristalle kann man sich als periodisch gestapelte mit Atomen dekorierte Penrose-Parkettierungen vorstellen. Diese Quasikristalle sind in zwei Raumrichtungen quasiperiodisch und in einer Raumrichtung periodisch geordnet, stellen also sozusagen eine Mischung aus periodischen Kristallen und Quasikristallen dar.

Die Struktur eines dekagonalen Quasikristalls lässt sich auch mit der Schnitt-Projektion erzeugen. Dazu muss ein fünfdimensionales primitiv kubisches Gitter auf einen dreidimensionalen Schnitt, von dem zwei Raumrichtungen mit der irrationalen Neigung τ in dem Hypergitter liegen (diese ergeben die quasiperiodische Ebene) und eine Raumrichtung mit einer rationalen Neigung (diese ergibt die periodische Ebene), projiziert werden. Zur Beschreibung der dekagonalen Quasikristalle sind also fünf Dimensionen notwendig. Ein zweidimensionales quasiperiodisches Gitter aus Fünfecken lässt sich nur durch mindestens vier rational linear unabhängige Einheitsvektoren beschreiben, die von der Mitte eines Fünfecks auf dessen Ecken zeigen. Der fünfte Vektor ergibt sich aus der negativen Summe der anderen vier. Rational lineare Unabhängigkeit ist typisch für Quasikristalle, wie sich auch noch einmal in Kapitel 2.1.3 über dreidimensionale ikosaedrische Quasikristalle zeigen wird. Vektoren sind rational linear unabhängig voneinander, wenn sich kein Vektor durch Addition von rationalen Vielfachen der anderen Vektoren darstellen lässt. Zusätzlich zu den vier Vektoren, die benötigt werden, um das Fünf- oder Zehneck zu beschreiben, wird ein weiterer Vektor zur Beschreibung der periodischen Richtung benötigt. In den fünf Einheitsvektoren der dekagonalen Quasikristalle spiegelt sich also ihr fünfdimensionaler Charakter wider. Für den reziproken Raum gilt das Gleiche, und so werden die Kristallebenen der dekagonalen Quasikristalle mit fünf Millerschen Indizes notiert.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich eine Penrose-Parkettierung auch durch die Multigriddmethode erzeugen lässt. Dabei wird eine Schar periodischer Linien, die sich mit einem Winkel von 36° schneiden, überlagert (Yamamoto96).

Wie bei den eindimensionalen Quasikristallen tritt bei zweidimensionalen zusätzlich zum physikalischen Raum ein senkrechter Raum auf. Bei dekagonalen Quasikristallen hat dieser Raum zwei Dimensionen und steht senkrecht zur zweidimensionalen quasiperiodischen Ebene.

Die Kantenlänge der beiden Rauten der Penrose-Parkettierung kann als Quasigitterkonstante a der dekagonalen Quasikristalle definiert werden. Leider gibt es auch andere durch das fünfdimensionale Gitter begründete Definitionen der Quasigitterkonstante, und so ist die Literatur in diesem Punkt uneinheitlich.

Die Phasonenunordnung, die bei eindimensionalen quasiperiodischen Strukturen auftritt, gibt es auch bei der Penrose-Parkettierung. Unter Verletzung der Anlegeregeln tauschen zwei schmale Rauten und eine breite Raute ihre Positionen (Abbildung 2.7). Die restliche Parkettierung bleibt bei einem solchen Phasonensprung unverändert.

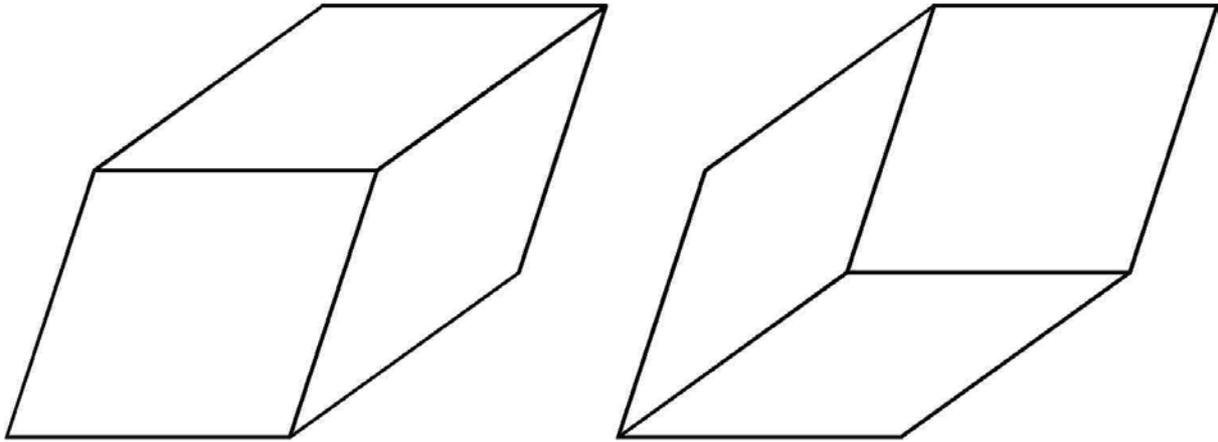


Abbildung 2.7: Phasonensprung in einer Penrose-Parkettierung. Eine dicke und zwei dünne Rauten tauschen ihre Positionen. Das restliche Gitter bleibt unverändert.

Auch bei den zweidimensionalen Quasikristallen lässt sich ein solcher Phasonensprung durch eine lokale Abweichung des Schnitts von seiner idealen Position erzeugen. Man kann sich dies als eine Art Delle in der Ebene des Schnitts vorstellen. Durch mehrfache Phasonensprünge wird auch in zweidimensionalen Quasikristallen das Gitter erheblich gestört. Der Schnitt wird dabei völlig verbeult, behält aber im Mittel seine ideale Steigung bei, so dass die langreichweitige Ordnung der quasiperiodischen Struktur erhalten bleibt. Alternativ kann natürlich auch das fünfdimensionale Hypergitter verschoben werden, während der Schnitt unverändert bleibt. Dies entspricht dann einer Versetzung im Hypergitter. Tatsächlich können Phasonensprünge als Versetzungen im senkrechten Raum aufgefasst werden.

Es gibt eine ganze Reihe thermodynamisch stabiler dekadogaler Quasikristalle, bei denen die zweidimensionalen quasiperiodischen Ebenen periodisch gestapelt sind: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ (He90), $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10+x}\text{Co}_{20-x}$ ($x = 0 - 10$) (Tsai89), $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{13}\text{Mn}_{17}$ (Tsai90, Beeli91), $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}(\text{Fe}, \text{Os}, \text{Ru})_{10}$ (Tsai87) und $\text{Zn}_{58}\text{Mg}_{40}(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Gd})_2$ (Sato97).

Neben den dekadogalen Quasikristallen wurden auch oktagonale (Wang87) und dodekadogale (Krumeich94) Quasikristalle mit 8-, bzw. 12-zähligen Symmetrien gefunden.

2.1.3 DREIDIMENSIONALE IKOSAEDRISCHE QUASIKRISTALLE

Gemäß dem Euler-Theorem für Polyeder ist der Ikosaeder der Polyeder mit der höchsten Symmetrie. Er hat zwanzig dreieckige Grundflächen, dreißig Kanten und zwölf 5-zählige Ecken, d.h. fünfzehn 2-zählige, zehn 3-zählige und sechs 5-zählige Drehsymmetrieachsen. Die ikosaedrische Punktgruppe $m\bar{3}5$ übertrifft mit 120 Symmetrie-Operationen die Anzahl der Symmetrie-Operationen der kubischen Symmetrie $m3m$ mit 48 Symmetrie-Operationen bei weitem. Da die kubische die höchste Symmetrie ist, die sich mit periodischer Translationssymmetrie vereinbaren lässt, erscheint es um so erstaunlicher, dass die dreidimensionalen Quasikristalle durchgängig an jedem Gitterpunkt ikosaedrische Symmetrie aufweisen. Neben dem Ikosaeder gibt es noch eine ganze Reihe anderer Körper mit

ikosaedrischer Symmetrie: Dodekaeder, Triakontaeder, Rhombendodekaeder etc., die als Strukturelemente in Quasikristallen verwirklicht werden.

Analog der Penrose-Parkettierung für dekadonale Quasikristalle gibt es eine dreidimensionale Penrose-Parkettierung, die sogenannte Ammann-Parkettierung (Levine86). Diese Parkettierung ist aus einem oblaten und einem prolater Rhomboeder aufgebaut (Abbildung 2.8). Bei realen ikosaedrischen Quasikristallen könnten diese mit Atomen dekoriert sein.

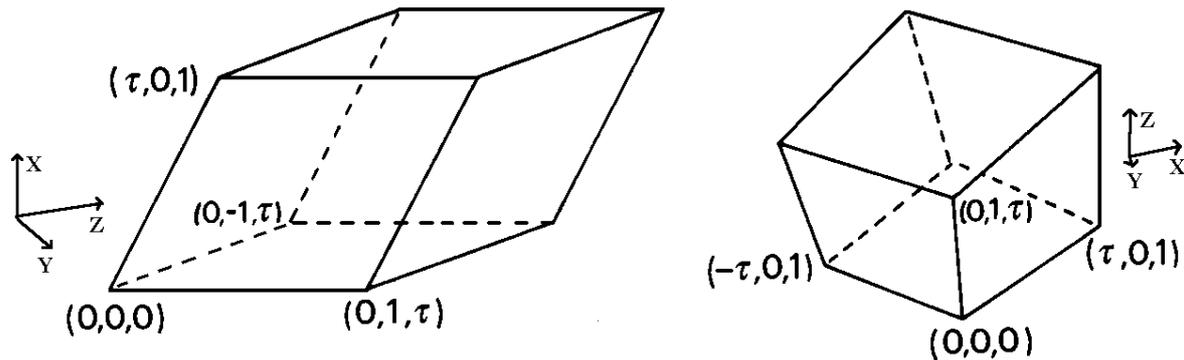


Abbildung 2.8: Ein oblater und ein prolater Rhomboeder stellen die zwei Einheitszellen eines ikosaedrischen Quasikristalls dar (Janot94, Seite 33).

Aus diesen Rhomboedern lässt sich ein Triakontaeder zusammensetzen. Ein ikosaedrischer Quasikristall wird auch durch die Projektion eines sechsdimensionalen kubischen Hypergitters auf einen dreidimensionalen goldenen Schnitt (physikalischer Raum) der Steigung $1/\tau$ erzeugt. Die Projektion einer sechsdimensionalen Einheitszelle auf den physikalischen oder den senkrechten Raum ergibt einen Triakontaeder. Deshalb entspricht die Kantenlänge der Rhomboeder gerade der Komponente der sechsdimensionalen Basisvektoren im senkrechten oder realen Raum. Die Quasigitterkonstante a der ikosaedrischen Quasikristalle entspricht daher der Kantenlänge der Rhomboeder. Da diese Definition dem höher dimensional Gitter entspringt, aber auch im physikalischen Raum begründet ist, ist diese Definition in der Literatur einheitlich. Der senkrechte Raum hat mit der Steigung τ immer die gleiche Symmetrie wie der physikalische Raum.

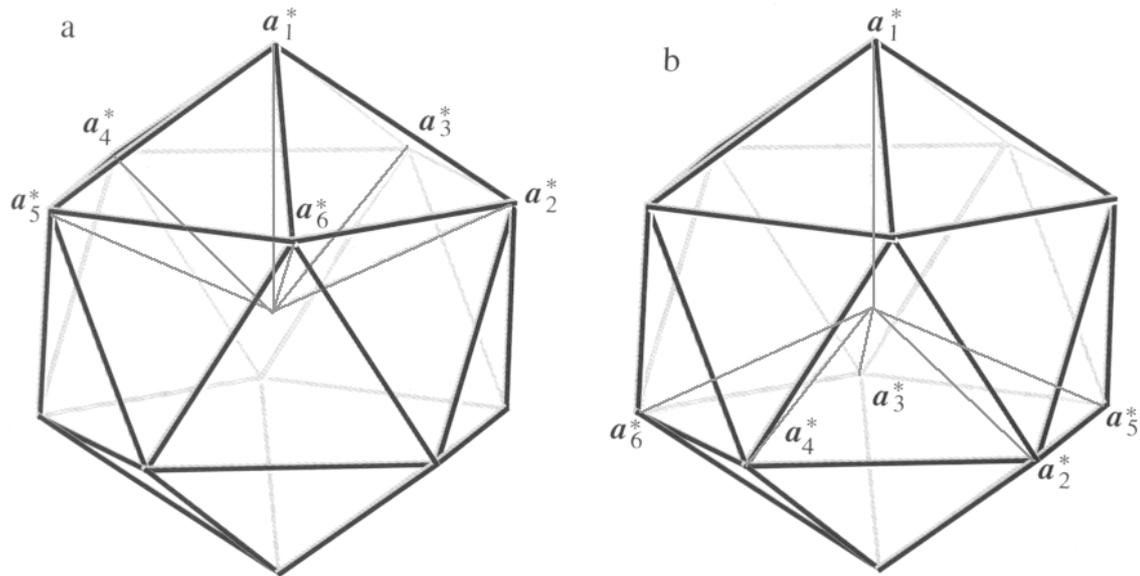


Abbildung 2.9: Die Einheitsvektoren des ikosaedrischen Gitters a_1^* bis a_6^* weisen auf die Ecken eines Icosaeders. a) Indizierung im physikalischen Raum, b) Indizierung im senkrechten Raum (Stadnik99, Seite 77).

Die sechs Einheitsvektoren des ikosaedrischen Gitters weisen von der Mitte eines Icosaeders auf dessen Ecken (Abbildung 2.9) und sind rational linear unabhängig voneinander. Dies spiegelt die sechsdimensionale Struktur der ikosaedrischen Quasikristalle wider. Es ist auch möglich, zwei kartesische Koordinatensysteme entlang der 2-zähligen Achsen zu definieren, die rational linear unabhängig voneinander sind. Dementsprechend benötigt man sechs Indizes zur vollständigen Indizierung solcher Strukturen. Diese Methode der Indizierung wurde von Veit Elser 1985 (Elser85b) entwickelt und wird daher Elser-Methode genannt, auf die in Kapitel 2.3 noch näher eingegangen wird.

Neben der primitiv ikosaedrischen (si) Symmetrie, die durch den Schnitt eines primitiv kubischen sechsdimensionalen Hypergitters erzeugt wird, kann auch eine raumzentrierte ikosaedrische (bci) Struktur mit einem kubisch raumzentrierten sechsdimensionalen Hypergitter und eine flächenzentrierte ikosaedrische (fci) mit einem kubisch allseitig flächenzentrierten sechsdimensionalen Hypergitter erzeugt werden.

Analog zu den ein- und zweidimensionalen Quasikristallen gibt es Phasonensprünge und Phasonenunordnung auch in ikosaedrischen Quasikristallen.

Es wurden bisher nur primitive und flächenzentrierte ikosaedrische Quasikristalle gefunden.

2.2 Die Aluminium-Übergangsmetall- und die Frank-Kasper-Quasikristalle

Ein großer Fortschritt im Verständnis der Struktur der ikosaedrischen Quasikristalle war die Erkenntnis, dass zwei seit langem bekannte komplexe Strukturen, nämlich $\alpha\text{-Mn}_{12}(\text{Al}, \text{Si})_{57}$ (Cooper66) und $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ (Bergman57), Approximanten (vergleiche Kapitel 2.4) der ikosaedrischen Quasikristalle darstellen und die Quasikristalle in zwei Struktur-Klassen

unterteilt werden können (Elser85a, Henley86). Diese beiden Strukturen enthalten nämlich zwei unterschiedliche dreischalige konzentrische ikosaedrische Cluster auf einem kubisch raumzentrierten Gitter. Die Mackay-Cluster der AIM-Klasse ($M = \text{Übergangsmetalle}$) bestehen aus 54 Atomen, während die Bergman-Cluster der Mg-Al-Zn-Klasse aus 44 Atomen aufgebaut sind.

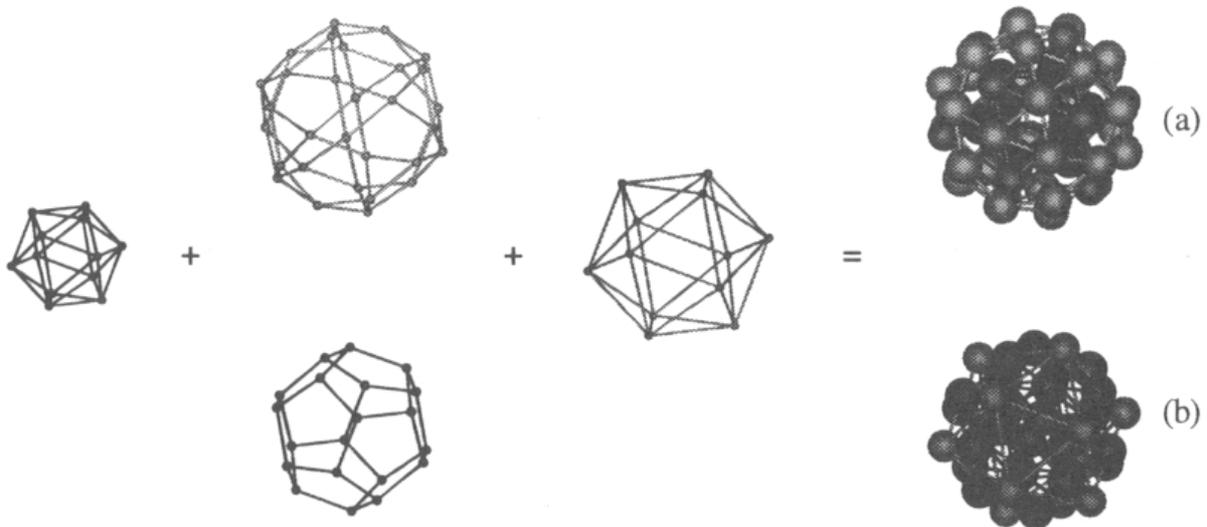


Abbildung 2.10: Dreischalige Mackay- (a) und Bergman-Cluster (b). Der äußere Ikosaeder ist um den Faktor τ größer, als der innere (Quiquandon99).

Frank und Kasper (Frank58) untersuchten komplexe Zn-Legierungen, in denen sie auch ikosadrisch koordinierte Atome fanden und entwickelten ein Modell, um diese Strukturen zu beschreiben. Bei diesem Modell werden leicht verzerrte Tetraeder möglichst dicht gepackt. Zu den so aufgebauten Frank-Kasper-Phasen gehören auch die Quasikristalle der Mg-Al-Zn-Klasse, die deshalb auch Frank-Kasper-Quasikristalle genannt werden.

Das Kriterium, mit dem Elser und Henley die ikosaedrischen Quasikristalle in diese zwei Klassen unterteilen, ist das Verhältnis der Quasigitterkonstante a zum durchschnittlichen Atomdurchmesser d_A . a/d_A ist 1,65 für die AIM-Quasikristalle und 1,75 für die Frank-Kasper-Quasikristalle. Diese Differenz ergibt sich durch die unterschiedliche Packung der beiden ikosaedrischen Cluster. Dieses Kriterium greift bei fast allen ikosaedrischen Quasikristallen.

$$\text{Ikosaedrische Quasikristalle} \left\{ \begin{array}{l} \text{Mackay Cluster, Al-Übergangsmetall-Klasse, } \frac{a}{d_A} = 1,65 \\ \text{Bergman Cluster, Frank-Kasper-Klasse, } \frac{a}{d_A} = 1,75 \end{array} \right.$$

Zu den AIM-Quasikristallen gehören die thermodynamisch stabilen Legierungen $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (Tsai88) und $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}(\text{Mn, Re})_{10}$ (Tsai90). Zu den Frank-Kasper-Quasikristallen gehören neben $\text{Al}_{56}\text{Li}_{33}\text{Cu}_{11}$ (Dubost86), $\text{Ga}_{20}\text{Mg}_{37}\text{Zn}_{43}$ (Ohashi87) und $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{41}\text{Ni}_{17}$ (Kelton97) auch die $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{SE}_{10}$ ($\text{SE} = \text{Y, Ho, Er, Dy, Gd, Tb}$) (Luo93) Quasikristalle.

2.3 Entstehung von Beugungsmustern

Da Quasikristalle im realen Raum nicht periodisch sind, greift man bei der Beschreibung und Indizierung von Beugungsmustern auf den periodischen höher dimensional Raum zurück (Duneau85). Dieser Trick wurde schon vor der Entdeckung der Quasikristalle zur Indizierung inkommensurabel modulierter Strukturen verwendet (Wolff74).

2.3.1 BEUGUNGSREFLEXE EINER FIBONACCI-REIHE

Um das Zustandekommen von diskreten Beugungsreflexen zu verstehen, betrachtet man am besten zunächst den einfachen Fall eines eindimensionalen Quasikristalls. Jeder reziproke Gitterpunkt des zweidimensionalen Hypergitters wird mit einer Linie der Breite Δ (Gleichung 2.1) senkrecht zum Schnitt dekoriert. Diese Betrachtung ist der Schnitt-Projektions-Methode äquivalent. Die Fourier-Transformation einer Linie der Breite Δ ergibt die Spaltbeugungsfunktion G (Gleichung 2.2), mit der das reziproke Gitter dekoriert wird (Abbildung 2.11).

$$G = \frac{\Delta \sin(\frac{1}{2} Q_S \Delta)}{\frac{1}{2} Q_S \Delta} \quad (2.2)$$

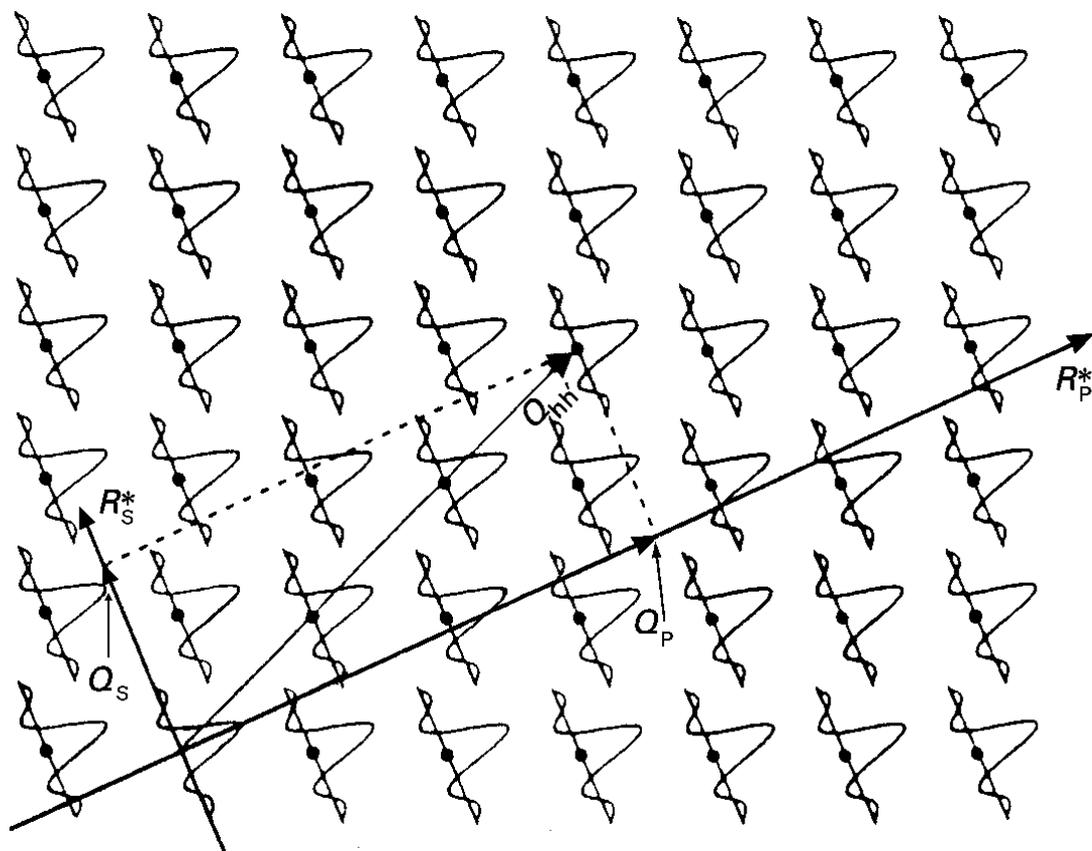


Abbildung 2.11: Reziproker zweidimensionaler Hyperraum eines eindimensionalen Quasikristalls. Die Steigung des Schnitts ist $1/\tau$, somit ergibt sich eine Fibonacci-Reihe (Janot94, Seite 40).

Aus dem Schnitt dieses reziproken Gitters erhält man sowohl die Reflexpositionen (Länge der Komponente des reziproken Gittervektors Q_{hh} im parallelen physikalischen Raum Q_P), als auch die Intensität der Reflexe, die durch die Intensität (Betragsquadrat) von G bestimmt ist.

Die Position eines Beugungsreflexes, die ja einen Abstand im reziproken oder realen Raum angibt, ist durch den Schnittpunkt des realen Raums mit dem Hypergitter, also durch Q_P bestimmt. Die Intensität des Reflexes wird aber durch den Abstand der Gitterpunkte vom realen Raum, also durch die Komponente des reziproken Gittervektors im senkrechten Raum Q_S bestimmt. Zur vollständigen Identifizierung der Reflexe sind daher zwei Millersche Indizes notwendig. Im Prinzip liegen die Gittervektoren im Beugungsbild dicht, da sich wegen der irrationalen Steigung des Schnitts zu jeder Position ein Hypergitterpunkt mit passendem Q_P finden lässt. Da die Intensität unendlich vieler Reflexe beliebig gering ist, bleiben nur endlich viele Reflexe mit einer erkennbaren Mindestintensität übrig. Es ergibt sich also ein quasidiskretes Spektrum von Beugungsreflexen.

Die gleichen Überlegungen treffen auch für zwei- und dreidimensionale Quasikristalle zu. Zu ihrer vollständigen Indizierung werden jedoch vier, bzw. sechs Millersche Indizes benötigt. Bei zweidimensionalen Quasikristalle kommt noch einer für die periodische Raumrichtung hinzu.

Simulationen haben gezeigt, dass selbst starke Phasonenunordnung nur zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe führt (Stephens91).

2.3.2 INDIZIERUNG IKOSAEDRISCHER QUASIKRISTALLE NACH DER ELSENER-METHODE

Eine fertige Anleitung zur Indizierung von Röntgenpulverdiffraktogrammen (XRD) und Elektronenbeugungsbildern wurde bereits 1985 von Veit Elser entwickelt (Elser85b). Die Elser-Methode bezieht sich auf die Einheitsvektoren eines ikosaedrischen Gitters (Abbildung 2.9). Dabei wird ein primitives kubisches sechsdimensionales Hypergitter geschnitten, wobei auf jedem Gitterpunkt ein punktförmiges Atom gesetzt wird. Dadurch wird eine primitiv ikosaedrische Ammann-Parkettierung im realen Raum erzeugt, bei dem sich auf jeder Ecke der Rhomboeder ein punktförmiges Atom befindet. Durch die Projektion aus dem sechsdimensionalen Hyperraum entstehen sechs Einheitsvektoren im parallelen Raum a_i^P (Abbildung 2.9 a) und sechs Einheitsvektoren im senkrechten Raum a_i^S (Abbildung 2.9 b). Ein Braggvektor kann dann geschrieben werden als:

$$g_P = \frac{\pi}{a} \sum_{i=1}^6 n_i a_i^P; \quad g_S = \frac{\pi}{a} \sum_{i=1}^6 n_i a_i^S \quad (2.3)$$

Die ganzen Zahlen n_i sind die Millerschen Indizes, und a ist die Quasigitterkonstante. Analog zu Gleichung 2.3 existiert zu jedem parallelen Braggvektor g_P auch ein senkrechter Braggvektor g_S für die senkrechten Einheitsvektoren a_i^S (Gleichung 2.3). Die Position der Reflexe ist durch den Betrag von g_P bestimmt, während die Intensität durch g_S bestimmt wird. Die Fourier-Transformation des Hypergitters ergibt nach der Projektion eine Funktion mit

triakontaedrischer Symmetrie, die außerhalb des Triakontaeders sehr stark abfällt (Duneau85). Der Einfachheit halber wird sie außerhalb des Triakontaeders gleich Null gesetzt (Elser85b). Innerhalb gilt für die Intensität eines Reflexes.

$$I(g_S) \propto \left| \int e^{-i g_S \cdot a x_S} d^3 x_S \right| \quad (2.4)$$

x_S durchläuft die drei Dimensionen des senkrechten Raums. Bei Elser finden sich bereits fertig berechnete und indizierte Beugungsbilder, der 2-, 3- und 5-zähligen Achse, mit denen sich Beugungsbilder von Quasikristallen identifizieren lassen. Der einzige Parameter, der die Beugungsbilder skaliert, ist die Quasigitterkonstante a .

Bei fci- oder bci-Quasikristallen kommen noch die Reflexe der Überstruktur hinzu. Das flächenzentriert hyperkubische Gitter hat die doppelte Gitterkonstante des primitiv hyperkubischen Gitters, da es ein sechsdimensionales NaCl-Übergitter des sechsdimensionalen primitiv hyperkubischen Gitters ist. Deswegen entspricht ein $n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6$ -Reflex im si-Gitter eigentlich einem $2n_1 2n_2 2n_3 2n_4 2n_5 2n_6$ -Reflex im fci-Gitter. Um eine bessere Übersicht zu wahren, wird jedoch auch im fci-Gitter die Indizierung $n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6$ beibehalten und stattdessen die zusätzlich auftretenden Reflexe mit $\frac{1}{2}$ indiziert, d.h. $\frac{1}{2} 311111$, $\frac{1}{2} 333111$, usw. Da in einem flächenzentrierten Gitter nur Reflexe auftreten, deren Indizes alle gerade oder alle ungerade sind, haben die mit $\frac{1}{2}$ gekennzeichneten Reflexe immer nur ungerade Indizes.

2.4 Verwandte Phasen und Approximanten

In vielen Legierungssystemen, in denen quasikristalline Phasen existieren, gibt es auch periodische Strukturen, die lokale Ähnlichkeiten mit dem Quasikristall aufweisen. Solche verwandten Phasen stellen eine Möglichkeit dar, etwas über die Struktur der Quasikristalle zu erfahren. Wenn der Quasikristall sich aus einer kristallinen Phase bildet, ist solch eine Verwandtschaft gegeben. Häufig ist deren Stöchiometrie nahe der des Quasikristalls, und auch die physikalischen Eigenschaften dieser Phasen ähneln häufig denen der Quasikristalle.

In Beugungsbildern von Approximanten sind die für quasikristalline Phasen typischen Symmetrien bereits als Pseudosymmetrien zu erkennen. Eine Möglichkeit Approximanten zu definieren liegt deshalb darin, quantitativ zu bestimmen, wie gut zum Beispiel die Pseudosymmetrie einer 10-zähligen Symmetrieachse angenähert wird oder wie genau eine τ -Skalierung in den Beugungsbildern approximiert wird.

Ein rationaler Approximant ist eine Struktur, die sich mit der Schnitt-Projektion erzeugen lässt. Dabei wird der Schnitt nicht mit der Steigung τ , sondern mit einer rationalen Steigung p/q die τ approximiert in das Hypergitter gelegt, wobei p und q Fibonacci-Zahlen $\{0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; \dots\}$ sind ($p/q = F_{n+1}/F_n$). Dadurch entsteht in jedem Fall eine periodische Struktur. Diese Methode erzeugt nur bestimmte kubische Strukturen (Krajci92, Gratias95), deren Symmetriegruppe eine Untergruppe der ikosadrischen Punktgruppe $m\bar{3}5$ ist.

Die Struktur von kristallinen Approximanten lässt sich mit herkömmlichen Methoden bestimmen. Dies ist häufig nicht ganz einfach, da die Elementarzellen solcher Approximanten oft sehr groß sind. Ihre Struktur lässt Rückschlüsse auf die Struktur der Quasikristalle zu, da man davon ausgeht, dass lokale Strukturelemente von Approximanten auch in Quasikristallen verwirklicht werden. Bergman- oder Mackay-Cluster sind in Approximanten häufig zu findende Strukturelemente.

2.5 Stabilisierung quasikristalliner Strukturen

Der Frage nach der Stabilisierung der Quasikristalle gehen Forscher seit deren Entdeckung 1984 nach. Ist eine Phase stabil, hat die Gibbs'sche freie Enthalpie $G = H - TS$ ein Minimum (Enthalpie H , Temperatur T und Entropie S).

Eine mögliche energetische Stabilisierung erklärt der Hume-Rothery-Mechanismus, bei dem die Elektronen einer intermetallischen Legierung bei der Ausbildung bestimmter Strukturen einen energetischen Beitrag zur Stabilisierung der Struktur liefern (Hume62). So bestimmt die Valenzelektronenkonzentration (Elektronen pro Atom), die durch die Zusammensetzung der Phase gegeben ist, bei einer ganzen Reihe von Legierungen, wie z.B. Messing, deren Struktur. An Stellen, an denen die Brillouinzone die Fermikugel berührt, wird die Energie der Elektronen von besetzten Zuständen abgesenkt und die Energie von unbesetzten Zuständen angehoben. Dabei bestimmt die Struktur die Form der Brillouinzone und die Valenzelektronenkonzentration die Fermikugel. Es wird immer genau die Struktur stabilisiert deren Brillouinzone möglichst viele Kontaktpunkte mit der Fermikugel erlaubt. Über deren Beugungsbilder lässt sich für Quasikristalle eine Pseudo-Brillouinzone definieren (Poon92). Diese hat natürlich auch ikosaedrische Symmetrie und ist somit fast sphärisch. Der Hume-Rothery-Mechanismus müsste sich bei Quasikristallen also besonders stark auswirken. Die dadurch auftretenden Energielücken am Zonenrand wurden auch in einigen Quasikristallen und deren Approximanten experimentell nachgewiesen (Stadnik95). Da die Zustandsdichte der Elektronen in den meisten Systemen häufig nicht ganz zurückgeht und die Energielücken nicht ganz die erwartete Form haben, gibt es jedoch nur Hinweise auf eine solche Stabilisierung (Stadnik99, Seite 268). Der für intermetallische Legierungen extrem hohe spezifische Widerstand, der z.B. für i-AlPdRe bei tiefen Temperaturen im Bereich einiger $\Omega \cdot \text{cm}$ liegt (Poon95), wird neben der Energielücke bei der Fermikante auch auf eine erniedrigte Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt. Auch die Wärmeleitfähigkeit ist in Quasikristallen außerordentlich gering (Poon95).

Einen auf der Entropie basierenden Stabilisierungsmechanismus liefern die Phasonen. Ein Quasikristall kann aus zwei Pseudo-Elementarzellen zusammengesetzt werden. Bei einer Zufallsparkettierung wird eine Verletzung der Anlegeregeln erlaubt. Dadurch entsteht ein gewisses Maß von Phasonenunordnung im Kristall. Es gibt also viele verschiedene Möglichkeiten, einen quasiperiodischen Einkristall aufzubauen. In diesem Fall trägt die Entropie zur Stabilisierung insbesondere bei hohen Temperaturen bei.

Einen weiteren Beitrag liefert die hohe Packungsdichte der Quasikristalle. Ikosaedrische Strukturen aus nur einer Atomsorte hätten eine Raumauffüllung von 72% (Weißmantel79), die nur von der hexagonal und kubisch dichtesten Kugelpackung mit 74% übertroffen wird.

Alle diese Mechanismen könnten zur Stabilisierung beitragen. Modelle, die das Wachstum von Quasikristallen beschreiben, konzentrieren sich meist auf die energetische (Dmitrienko95) oder die entropische (Joseph97) Stabilisierung der Quasikristalle.

3 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Man kann erwarten, dass Quasikristalle aufgrund ihrer besonderen Struktur auch über ungewöhnliche Eigenschaften verfügen. Hier soll zunächst ein Überblick über die physikalischen Eigenschaften der Aluminium-Übergangsmetall-Quasikristalle gegeben werden, da diese als erste entdeckt und daher auch schon weitergehend untersucht wurden.

Besonders charakteristisch für Quasikristalle ist ihr hoher elektrischer Widerstand, mit $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ für $i\text{-AlCuFe}$ bei 4 K (Klein91) und $200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ für $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ bei 4 K (Akiyama93). Im Vergleich dazu ist der elektrische Widerstand der metallischen Einzelkomponenten viel kleiner (Al $2,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, Cu $1,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, Fe $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). Im allgemeinen hat eine Legierung einen spezifischen Widerstand der maximal um den Faktor 10 über dem der Einzelkomponenten liegt. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Quasikristallen entspricht der von Halbleitern. Der Widerstand von $i\text{-AlCuFe}$ bei 4 K ist doppelt so groß, wie der Widerstand bei 295 K (Klein91), bei $i\text{-Al}_{70,5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8,5}$ ist er bei 4 K sogar hundert mal größer als der bei 295 K (Pierce94). Auch die Wärmeleitfähigkeit quasikristalliner Legierungen ist außerordentlich gering (Chernikov97). Dieser hohe elektrische und thermische Widerstand ist erstaunlich, da alle bisher bekannten Quasikristalle intermetallische Legierungen sind.

Messungen der optischen Leitfähigkeit zeigen eine sehr niedrige elektronische Zustandsdichte an der Fermikante (Bianchi97). Dies ist ein klarer Hinweis auf eine Energielücke an der Fermikante, die durch den Hume-Rothery-Mechanismus verursacht werden kann. Andere Messungen bekräftigen diese Vermutung, und man erhält für die Breite der Lücke Energien von 50 bis 200 meV (Stadnik97). Allerdings verschwindet die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante bei den bisher untersuchten Quasikristallen nicht vollständig. Detaillierte Untersuchungen der Bandstruktur zeigen komplizierte schmale, sogenannte Spaghettibänder (Poon92).

Dank der geringen Wärmeleitfähigkeit findet ein Approximant des AlCoFe -Quasikristalls Anwendung beim Flugzeugturbinenbau. Eine Approximanten-Legierung $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, die dem Quasikristall ähnliche physikalische Eigenschaften aufweist, wird als Wärmedämmung auf die Bauteile im Inneren der Turbine aufgebracht, da die heißen Gase aus dem Triebwerk abgeführt werden und die Wärme nicht in die Bauteile der Turbine gelangen soll. Diese Legierung hat bei etwa gleicher Isolationswirkung von $2,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ den Vorteil gegenüber kubisch stabilisierten Zirkonoxid-Beschichtungen, dass sie besser auf dem metallischen Substrat haftet, und somit das Triebwerk etwa doppelt so lange wartungsfrei läuft (Sanchez99). Der gute Kontakt zu metallischen Substraten, die große Härte und die Tatsache, dass ikosaedrisches Al-Cu-Fe aufgrund der elektronischen Struktur eine fast so geringe polare Oberflächenenergie wie Teflon[®] aufweist (Dubois88), führte zu einer neuen kratzfesten Antihaftbeschichtung für Bratpfannen (Dubois89).

Auch mechanisch verhalten sich Quasikristalle ungewöhnlich. Aufgrund ihrer höheren Symmetrie weisen ikosaedrische Quasikristalle im Gegensatz zu periodischen Kristallen einen isotropen elastischen Tensor auf (Spoon95). Ihr mechanisches Verhalten ist also von der Orientierung des Kristalls unabhängig. Bei niedrigen Temperaturen zeigen Quasikristalle eine sehr große Härte und sind ausgesprochen spröde. Die Vickers-Härte von d-AlCoCuSi beträgt 9,5 GPa (Wittmann91). Bei einer Temperatur zwischen 70 und 90 % der Schmelztemperatur bei Quasikristallen ein im Experiment beobachteter Übergang zu superplastischem Verformungsverhalten auf, gleichzeitig wird die Härte des Quasikristalls drastisch reduziert. Bei Verformungen wird der Quasikristall immer duktiler und weicher (Shibuya90). Normalerweise führen Verformungen immer zur Festigung eines Materials, da Versetzungen in das Material eingebracht werden, die weiteren Verformungen entgegenwirken. Bei Quasikristallen folgen den Versetzungen jedoch Phasonenwolken, also ein Ensemble von Phasonensprüngen, die als Versetzungen im senkrechten Raum aufgefasst werden können (Feuerbacher97, Yang00). Die Phasonenunordnung macht es nachfolgenden Versetzungen leichter, sich durch das Material zu bewegen. Die Phasonen zerstören ikosaedrischen Cluster, die Versetzungsbewegungen entgegenwirken (Wollgarten95).

Eine gute Übersicht über weitere ungewöhnliche physikalische Eigenschaften, wie z.B. thermoelektrische, findet sich im Buch von Z.M. Stadnik „Physical Properties of Quasicrystals“ (Stadnik99).

3.1 Zn-Mg-SE-Quasikristalle

In diesem Kapitel soll ein Überblick über den Kenntnisstand von Quasikristallen des Zn-Mg-SE-Systems zu Beginn dieser Arbeit (1997) gegeben werden.

Primitiv ikosaedrische $\text{si-Zn}_{60}\text{Mg}_{35}\text{SE}_5$ -Quasikristalle wurden von Luo *et al.* 1993 (Luo93) in abgeschreckten Zn-Mg-SE-Schmelzen entdeckt. Ihre Struktur wird ein Jahr später von Niikura *et al.* genauer verifiziert (Niikura94a). Im selben Jahr wird von stabilen flächenzentriert ikosaedrischen $\text{fci-Zn}_{50}\text{Mg}_{42}\text{SE}_8$ Quasikristallen mit einer Quasigitterkonstante von $a_q = 0,519$ nm in langsam abgekühlten Legierungen des Systems Zn-Mg-SE (SE = Y, Tb, Dy, Ho, Er) berichtet (Niikura94b). Anhand der Intensitätsverteilung von Beugungsbildern und der Valenzelektronenkonzentration wird erkannt, dass die Zn-Mg-SE-Quasikristalle zu den Frank-Kasper-Quasikristallen gehören (Tsai94). Aus Messungen der Reflexbreite von Röntgenpulverdiffraktogrammen, die eine Korrelationslänge von über 100 nm anzeigen, und der hohen Anzahl von über 500 auswertbaren Reflexen kann man schließen, dass es sich bei fci-ZnMgSE um eine hoch geordnete quasikristalline Struktur handelt (Yamamoto96b). Durch eine sorgfältige Untersuchung des Phasendiagramms gelingt es Langsdorf *et al.* 1997, das primäre Kristallisationsfeld der fci-Phase im System Zn-Mg-Y und die ideale Startzusammensetzung $\text{Zn}_{46}\text{Mg}_{51}\text{Y}_3$ für die Einkristallzüchtung zu bestimmen (Langsdorf97a). Darauf aufbauend gelingt es in der Folge mehreren Gruppen, große fci-ZnMgSE -Einkristalle mit der „Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth“

Methode (Langsdorf98a), per Flux-Züchtung ohne Keimvorgabe (Fisher98) und mit der Bridgman-Methode (Sato98a) zu züchten. Diese haben ungefähr eine Zusammensetzung von $Zn_{60}Mg_{30}SE_{10}$. Dabei wurde gezeigt, dass sich die ideale Startzusammensetzung $Zn_{46}Mg_{51}Y_3$ auch auf die Seltenen Erden Er, Ho, Dy und mit Einschränkungen auch auf Tb übertragen lässt (Fisher98). Bei Strukturuntersuchungen kann ein struktureller Phasenübergang von fci nach si in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, insbesondere der Yttrium-, bzw. Seltenen Erd-Konzentration, nachgewiesen werden (Rodewald97, Langsdorf97b, Shimizu98). Die si-Phase bildet sich bei Y- oder SE-Gehalten kleiner als 6 at% und weist im Vergleich zur fci-Phase ein hohes Maß an Unordnung auf, die in der verstärkten diffusen Streuung in Beugungsbildern der si-Phase zu erkennen ist. Häufig sind diffuse Intensitäten an Reflexpositionen zu erkennen, die normalerweise durch das fci-Übergitter verursacht würden. Da erst zu Beginn der Arbeit die Züchtung großer Einkristalle der fci-Phase möglich wurde, gab es zu diesem Zeitpunkt noch fast keine experimentellen Daten, die an solchen Einkristallen gewonnen wurden.

Im Jahr 1997 konnte erstmals ein dekadogaler $Zn_{58}Mg_{40}Dy_2$ Quasikristall synthetisiert werden (Sato97, Abe98). Die dekadogale Phase ist stabil für die Elemente Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Y (Sato98b). Die Stabilität der dekadogalen Phase ist wahrscheinlich mit dem Atomdurchmesser der Seltenen Erden verknüpft. Diese Seltenen Erden haben alle einen Goldschmidtschen Atomdurchmesser, der kleiner oder gleich dem von Yttrium (0,355 nm) ist.

Unter den binären kristallinen Mg-Zn-Legierungen nimmt hexagonales Zn_2Mg mit der Raumgruppe $P6_3/mmm$ und Gitterkonstanten $a = 0,5253$ nm, $c = 0,8568$ nm (Pearson67) in Bezug auf den ikosaedrischen Quasikristall eine Sonderstellung ein. In dieser Struktur sind leicht verzerrte Ikosaeder aus Zn-Atomen enthalten (Tamura96). Auch wegen seiner ähnlichen Zusammensetzung wird Zn_2Mg daher häufig als „Muttersubstanz der Zn-Mg-SE-Quasikristalle“ bezeichnet.

Eigentlich fällt diese Rolle eher hexagonalem A- $Zn_{65}Mg_{18}Y_{17}$ zu, da sich aus dieser Phase und einer Zn-Mg-Y-Schmelze fci- $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$ in einer peritektischen Reaktion bildet (Langsdorf97a, Langsdorf98b). Da noch keine einphasige Probe der A-Phase hergestellt wurde, gab es noch kein Strukturmodell für A- $Zn_{65}Mg_{18}Y_{17}$.

Eine Verwandtschaft zwischen fci- $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$ und orthorhombischem Mg_7Zn_3 mit der Raumgruppe $Immm$ und Gitterkonstanten $a = 1,408$ nm, $b = 1,449$ nm und $c = 1,403$ nm wurde von Luo *et al.* (Luo95) durch eine Verzerrung des orthorhombischen Gitters gezeigt.

Anhand von Elektronenbeugungsbildern wurde die Verwandtschaft einer hexagonalen Phase (Z- $Zn_6Mg_3Sm_1$) und der ikosaedrischen Phase gezeigt (Singh98). Die Raumgruppe dieser Struktur ist $P6_3/mmc$ mit Gitterkonstanten $a = 1,24$ nm und $c = 0,88$ nm. Im System Zn-Mg-Y wurde eine fast isostrukturelle Phase mit Gitterkonstanten $a = 1,458$ nm und $c = 0,869$ nm gefunden (Takakura98). Ein Z- $Zn_{65,2}Mg_{27,9}Y_{6,9}$ -Einkristall wurde mit Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie untersucht. Die Einheitszelle enthält 92 Atome und ist

eng verwandt mit MgZn_2 . Es konnten in der Struktur die gleichen verzerrten Ikosaeder wie in MgZn_2 identifiziert werden.

Eine monokline Zn-Mg-SE-Phase mit $a = c = 2,490 \text{ nm}$, $b = 1,411 \text{ nm}$ und $\beta = 108,9^\circ$ zeigt pseudokubische Symmetrie in Elektronenbeugungsbildern (Shimizu98). Diese Struktur kann leicht als eine kubische Phase mit einer Gitterkonstanten von $2,03 \text{ nm}$ fehlinterpretiert werden.

Kubisches $W\text{-Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$ mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ist mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,683 \text{ nm}$ (Padezhnova82) zu klein, um als Approximant für $\text{fci-Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ in Frage zu kommen. Die kubische W' -Phase wird beschrieben als eine Überstruktur der W -Phase mit dreifacher Gitterkonstante $a = 2,05 \text{ nm}$ und identischer Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Luo93). $W'\text{-Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$ wird nur in sehr geringer Menge als Einschluss in $W\text{-Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$ mit dem TEM gefunden; die Struktur bleibt ungeklärt. Im Gegensatz zu den Al-M-Quasikristallen wurden im System Zn-Mg-SE also noch keine Approximanten gefunden.

Neben strukturellen Untersuchungen werden auch Untersuchungen zum magnetischen Verhalten der Zn-Mg-SE-Quasikristalle durchgeführt. Bei diesen Quasikristallen besteht die Möglichkeit, Atome mit lokalisierten 4f-Elektronen, also einem lokalisierten magnetischen Moment, das besonders bei Ho, Tb und Gd stark ausgeprägt ist, in ein quasikristallines Gitter einzubauen. Erste Messungen der magnetischen Suszeptibilität von $i\text{-Zn}_{50}\text{Mg}_{42}(\text{Gd}, \text{Tb})_8$ werden mit einem Spinglasmodell erklärt und weisen auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Seltenen Erden hin (Hattori95). Eine Untersuchung von Pulvern der gleichen nominellen Zusammensetzung mit Neutronenstreuung zeigt scharfe ikosaedrisch indizierbare Bragg-Reflexe, die zunächst als langreichweitige antiferromagnetische Ordnung interpretiert werden (Charrier97), später werden diese Resultate auf eine Fremdphase zurückgeführt (Sato98c).

Die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom für $i\text{-Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ ist 2,1, wenn die folgenden Valenzen angesetzt werden: Zn^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} . Es kommt im System Zn-Mg-SE also für die Valenzelektronenkonzentration ausschließlich auf den Y- oder SE-Gehalt der verschiedenen Phasen an. Ist der Hume-Rothery-Mechanismus für die Stabilisierung der Quasikristalle dieses Systems verantwortlich, ist die Valenzelektronenkonzentration von 2,1 entscheidend für die Stabilisierung der ikosaedrischen Struktur.

Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands an polykristallinen Proben (Kondo95), bzw. abgeschreckten und getemperten Proben (Kondo97) ergeben $1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ bzw. $280 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Im Kontrast dazu stehen Messungen an Einkristallen mit einem spezifischen Widerstand von $160 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (Fisher98). Das ist insofern erstaunlich, da eine hohe strukturelle Perfektion, die an der Schärfe der Röntgenstrukturreflexe zu erkennen ist, bei Quasikristallen sonst einen besonders hohen elektrischen Widerstand bewirkt (Lanco93). Das scheint neben dem relativ geringen elektrischen Widerstand eine Besonderheit der Zn-Mg-SE-Quasikristalle zu sein. Der spezifische Widerstand fällt wie bei den meisten Quasikristallen mit steigender Temperatur.

3.2 Materialien

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten metallischen Elemente.

Tabelle 3.1: Die relevanten Daten der verwendeten metallischen Elemente (Sargent80)

Element	Zink	Magnesium	Yttrium	Holmium	Erbium
Chemisches Symbol	Zn	Mg	Y	Ho	Er
Ordnungszahl	30	12	39	67	68
Schmelzpunkt [K]	693	922	1799	1743	1795
Siedepunkt [K]	1180	1363	3611	2968	3136
Atomgewicht [g / mol]	65,38	24,305	88,906	164,93	167,26
Atomdurchmesser [nm]	0,125	0,172	0,227	0,247	0,245
Hersteller	<i>ChemPur</i>	<i>Heraeus</i>	<i>Johnson-Matthey</i>	<i>Johnson-Matthey</i>	<i>Johnson-Matthey</i>
Reinheit [%]	99,9999%	99,99%	99,99%	99,99%	99,99%

Tabelle 3.2: Verunreinigungen in den verwendeten Materialien

Element	Zink	Magnesium	Yttrium	Holmium	Erbium
Verunreinigung [mg / kg]	Fe 0,6	Fe 20	Gd 50	Cu 70	Al 20
Verunreinigung [mg / kg]	S 0,1	Al 6	Zr 20	Al 20	Fe 20
Verunreinigung [mg / kg]		Si 3	Er 15	Ca 20	Cu 10
Verunreinigung [mg / kg]		Mn 3	Si 15	Fe 20	Ca 2
Verunreinigung [mg / kg]		Ca 2	Lu 10	Mn 3	
Verunreinigung [mg / kg]			Fe 10		

Alle diese Elemente kristallisieren hexagonal. Schon bei Zimmertemperatur bilden sich auf ihren Oberflächen Oxidschichten. Zinkoxid und Magnesiumoxid schwimmen in Zn-Mg-SE-Schmelzen auf und sammeln sich an den oberen Enden der hergestellten Legierungen und können leicht entfernt werden. Daher sollte die Sauerstoffkonzentration in den Legierungen unter 0,1 % liegen. Um eine vollständige Oxidation bei höheren Temperaturen zu vermeiden, muss die Prozessführung in einer Schutzgasatmosphäre geschehen. Neben dem in Tabelle 3.1 angegebenen Y wurde auch Y der Firma *ChemPur* verwendet. Dieses hat eine Reinheit von 99,9 % und enthält hauptsächlich die folgenden Verunreinigungen: 100 mg / kg Fe, 100 mg / kg Si.

3.3 Phasendiagramme

Bei einem Phasendiagramm wird die chemische Zusammensetzung gegen die Temperatur aufgetragen. Dabei werden verschiedene Bereiche, in denen unterschiedliche Phasen (flüssige oder feste Phasen unterschiedlicher Zusammensetzungen) miteinander im

thermodynamischen Gleichgewicht existieren, voneinander abgegrenzt. Dabei schreibt die Gibbs'sche Phasenregel die Anzahl der verschiedenen Phasen vor, die im Gleichgewicht nebeneinander existieren können.

Untersuchungen zum ternären Phasendiagramm von Zn-Mg-Y wurden von Padezhnova *et al.* durchgeführt (Padezhnova79, Padezhnova82). In einer genaueren Untersuchung des ternären Phasendiagramms, im für die Züchtung von fci-Zn₆₀Mg₃₀Y₁₀ relevanten Y-armen Bereich, wurde das primäre Kristallisationsfeld, mittels Differenzthermoanalyse bestimmt (Abbildung 3.1) (Langsdorf97a, Langsdorf98b). Innerhalb dieses Zusammensetzungsbereichs existiert fci-Zn₆₀Mg₃₀Y₁₀ nur mit der Schmelze im Gleichgewicht.

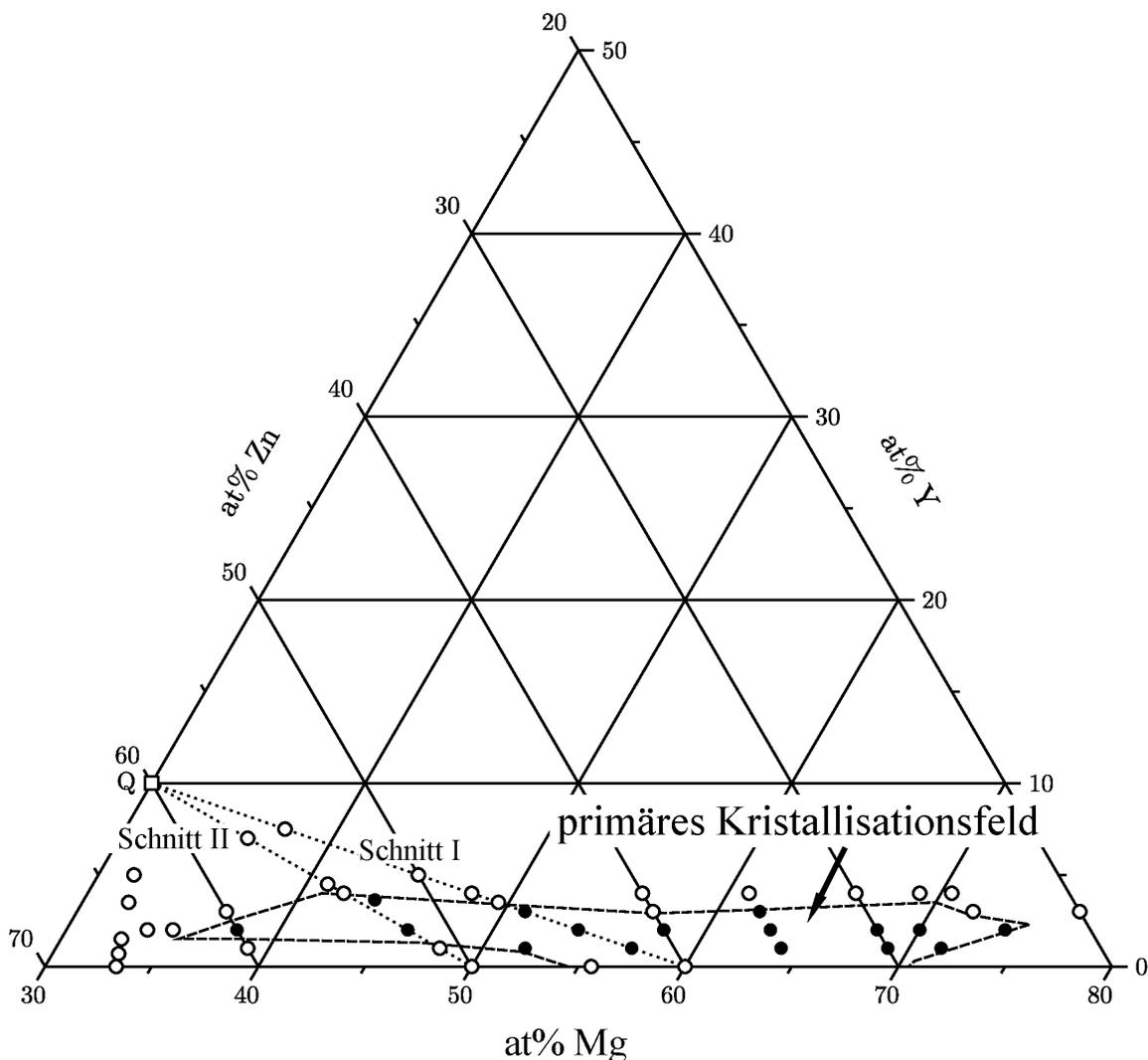


Abbildung 3.1: Ternäres Zn-Mg-Y-Phasendiagramm mit dem primären Kristallisationsfeld der ikosaedrischen Phase (Langsdorf98b); Bei Zusammensetzungen mit ausgefüllten Kreisen findet eine primäre Erstarrung der ikosaedrischen Phase aus der Schmelze statt.

Die ikosaedrische Phase erstarrt aus einer Schmelze mit nur 3 at% Y. Die Erstarrungstemperatur der Schmelze, bzw. die Liquidusfläche des ternären Phasendiagramms fällt in Richtung des binären Mg-Zn-Rands ab. Dies führt bei einer Erstarrung zu einer Verarmung von Y in der Schmelze. Letztendlich mündet die Zusammensetzung der Schmelze

in das binäre Mg-Zn-Phasendiagramm ein, und man erhält gegen Ende einer Erstarrung eine Abfolge von binären Phasen (Abbildung 3.2). Nach der Züchtung erstarrt zunächst MgZn_2 , dann Mg_2Zn_3 , und schließlich gelangt die Schmelzzusammensetzung bei 342°C in das Mg_7Zn_3 -Eutektikum, bei dem eine Mischung aus α -Mg und MgZn mit der mittleren Zusammensetzung Mg_7Zn_3 erstarrt.

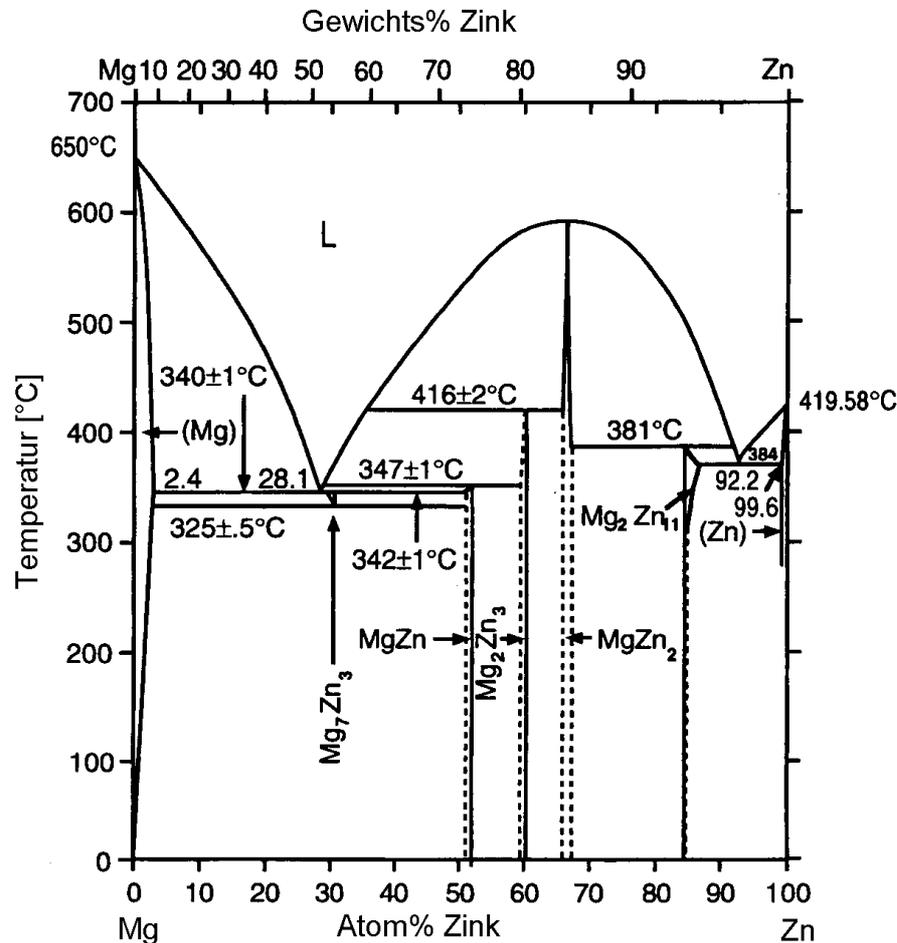


Abbildung 3.2: Das binäre Mg-Zn-Phasendiagramm (Clark88)

Auch eine kristalline Mg_7Zn_3 -Phase existiert in unmittelbarer Nähe dieses Eutektikums. Die Zusammensetzung der Schmelze bei sinkender Temperatur bewegt sich bei einer langsamen Erstarrung entlang der Liquiduslinie, welche die Schmelze (L) von anderen Existenzbereichen abgrenzt (Abbildung 3.2). Dabei erstarren die festen Phasen, die im jeweils angrenzenden Existenzbereich mit der Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

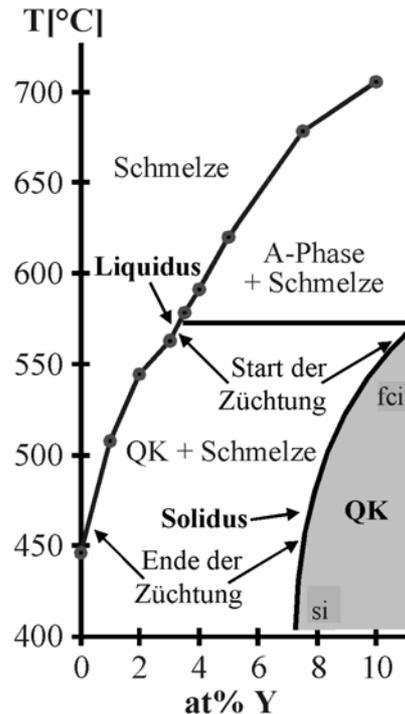


Abbildung 3.3: Für die Einkristallzüchtung relevanter quasibinärer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm („Schnitt I“ in Abbildung 3.1) (Langsdorf98b)

Für den bei einer Züchtung von fci-Zn₆₀Mg₃₀Y₁₀ durchlaufenen Bereich des ternären Phasendiagramms („Schnitt I“ in Abbildung 3.1) lässt sich ein quasibinärer Schnitt angeben (Abbildung 3.3). Abbildung 3.3 zeigt, dass bei einer Schmelzzusammensetzung von 60 at% Zn, 30 at% Mg und 10 at% Y bei einer Temperatur von 700° C zunächst die hexagonale A-Phase erstarrt. Ab einer Temperatur von 570° C reagiert dann die A-Phase mit der Schmelze in einer peritektischen Reaktion zur ikosaedrischen Phase. Beginnt man die Züchtung aus der Schmelze mit der idealen Startzusammensetzung Zn₄₆Mg₅₁Y₃, so erstarrt der Quasikristall mit einem Y-Gehalt von 11 at% gemäß der Soliduslinie direkt (in Abbildung 3.3 mit ‚Start der Züchtung‘ gekennzeichnet). Bei weiterer Abkühlung der Schmelze ändert sich der Y-Gehalt der Schmelze gemäß der Liquiduslinie und der des wachsenden Kristalls gemäß der Soliduslinie. Dabei findet ab einem Y-Gehalt von 7,4 at% und weniger ein kontinuierlicher Phasenübergang von flächenzentriert zu primitiv ikosaedrisch statt (Rodewald97, Langsdorf97b). Man sollte jedoch nicht vergessen, dass es sich bei einem ternären Phasendiagramm um Liquidus- und Solidusflächen handelt, von denen wir in Abbildung 3.3 nur einen Schnitt sehen können. Es gelten dennoch die gleichen Überlegungen, nur dass sich die gesamte Zusammensetzung, also auch das Verhältnis von Zn zu Mg, ändern kann.

Die entstandenen Gefüge enthalten auch Informationen über die Phasendiagramme. Sie werden mit den im folgenden Kapitel beschriebenen Verfahren charakterisiert.

4 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Das Gefüge der Proben wird mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen wird im selben Gerät mit wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) charakterisiert. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der Struktur dient sowohl die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) als auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dabei insbesondere die Feinbereichselektronenbeugung (SAED). Die thermodynamischen Untersuchungen von Erstarrungsvorgängen erfolgt mittels Differenzthermoanalyse (DTA), wobei die entstehenden Gefüge mit REM und WDX untersucht werden. Zur Separierung und Orientierung von Einkristallen wird das Röntgen-Laue-Verfahren (XLD) verwendet. Diese Methoden sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Die Entstehung von Beugungsmustern bei Quasikristallen ist bereits in Kapitel 2.3 behandelt worden.

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Röntgen-Laue-Verfahren

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) dient meist zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung, kann aber auch zur Bestimmung der Struktur eines kristallinen Materials benutzt werden. Das zu einem Pulver gemahlene Präparat wird dabei mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet. Es wird drehbar gelagert, so dass der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung Θ variiert werden kann. Die Röntgenstrahlen werden an den Elektronen des Festkörpers gestreut. Je nach der Struktur des Festkörpers kommt es für bestimmte Einfallswinkel Θ bei einigen günstig orientierten Pulverkörnern zu einer konstruktiven Interferenz. Die Intensitäten dieser Reflexe werden mit einem Detektor gemessen, der stets den gleichen Winkel Θ zur Probe einnimmt wie der einfallende Strahl (Bragg-Brentano-Geometrie). Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz ist durch die Bragg-Gleichung gegeben.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Der Winkel Θ , bei dem Reflexe auftreten, ist durch ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und durch die Netzebenenabstände d des untersuchten Kristallgitters bestimmt. Die Winkel und die Intensität der Reflexe enthalten demnach Informationen über die Gitterkonstanten des untersuchten Materials. Die Schärfe der Reflexe ist ein Maß für die strukturelle Perfektion eines Kristalls.

In dieser Arbeit wird ein *Siemens D-500 Diffraktometer* mit Kupfer K_{α} Strahlung verwendet. Zur Erzeugung dieser Linie wird die Röntgenröhre mit 35 kV und 25 mA betrieben, dabei filtert eine Nickelfolie Röntgenstrahlung niedrigerer Wellenlängen heraus. Während der Messung wird die Probenkammer evakuiert, um störende Streuungen der Röntgenstrahlung an den Gasatomen zu vermeiden. Die Bestimmung der Intensität und der Position der Röntgenreflexe geschieht mit einem ortsauflösenden Detektor. Die Daten werden

in einen Computer eingelesen. Mit dem Programm *DiffraC AT* werden die Daten geglättet und die durch die Kupfer $K_{\alpha 2}$ -Linie verursachten Reflexintensitäten sowie die Hintergrundintensität des Diffraktogramms abgezogen. Unbekannte Reflexe können mit Hilfe der *JCPDS* Datenbank, in der sehr viele bekannte Diffraktogramme gespeichert sind, identifiziert werden. Ist eine Struktur unbekannt, lassen sich deren Gitterkonstanten mit XRD genau bestimmen. Aber auch über die Raumgruppe einer Struktur lassen sich Informationen gewinnen.

Da der optische und der elastische Tensor bei ikosaedrischen Quasikristallen isotrop ist, lässt sich die Größe eines Einkristalls weder mit einem Polarisationsmikroskop noch mit einem Ultraschallmikroskop bestimmen. Hierzu wird in dieser Arbeit das Röntgen-Laue-Verfahren (XLD) verwendet. Dabei wird der Winkel zwischen den Symmetrieachsen, die auf dem Bild als hochsymmetrische Punkte zu erkennen sind, mit einem Grenninger-Netz gemessen. Die Winkel werden mit denen eines Ikosaeders verglichen (Abbildung 4.1). Stimmen die Abstände überein, handelt es sich um einen ikosaedrischen Quasikristall.

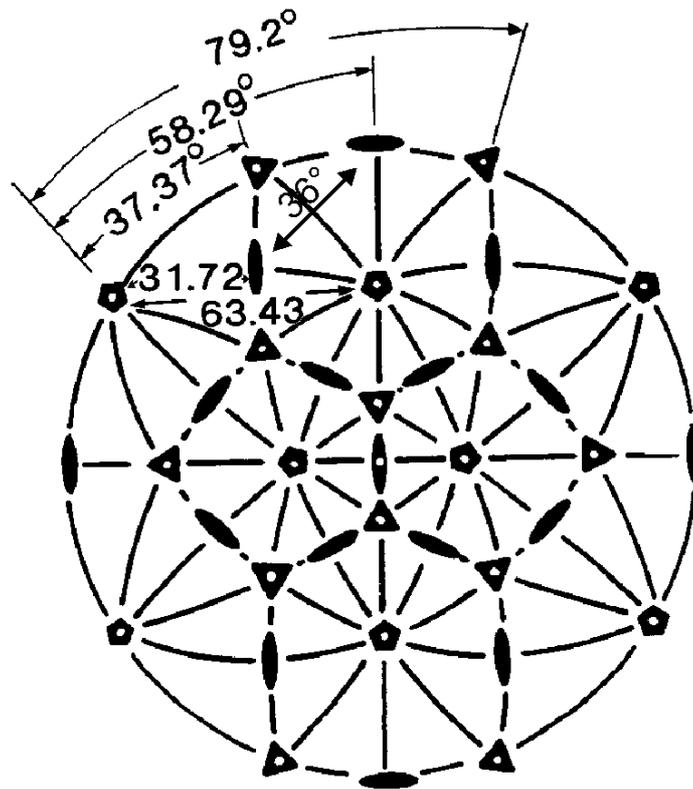


Abbildung 4.1: Stereographische Projektion der ikosaedrischen Punktgruppe (Shechtman84), Fünfecke stellen 5-zählige Symmetrieachsen, Dreiecke 3-zählige, Linien 2-zählige dar.

Beim XLD wird ein weißes Röntgenstrahlungsspektrum zur Untersuchung des Einkristalls in Reflexionsanordnung genutzt. Röntgenreflexe entstehen, wenn die Bragg-Gleichung 4.1 erfüllt ist, wobei bei dieser Methode Röntgenstrahlung kontinuierlicher Wellenlängen λ verwendet wird. Als Detektor dient hier ein Planfilm der Firma *Polaroid* mit einer Empfindlichkeit von 3000 ASA / 36 DIN. Dieser wird in eine Kamera der *Müller Mikro 91 Röntgenanlage* eingelegt. Die weiße Röntgenstrahlung wird mit einer Wolframröhre als

Bremsstrahlung erzeugt, die mit 12,5 kV Beschleunigungsspannung und 25 mA Anodenstrom betrieben wird. Diese Parameter haben sich für Zn-Mg-SE-Legierungen bewährt. Eine gute Belichtungszeit für ein solches Bild sind 30 Minuten. Eine Kristallfläche wird an verschiedenen Stellen geröntgt. Ergibt sich aufgrund der Fernordnung von Kristallen oder auch Quasikristallen immer das gleiche Bild, handelt es sich bei der Fläche um einen einkristallinen Bereich. Bei grob senkrecht zueinander stehenden Flächen wird der Kristall so orientiert, dass die Röntgenstrahlung entlang einer 2-zähligen Achse einfällt. Der Kristall wird anschließend in Richtung einer anderen 2-zähligen Achse um 90° gedreht. Handelt es sich um einen Einkristall, so liegt hier wieder eine 2-zählige Achse, bei der das Bild aber 90° um die optische Achse gedreht erscheint.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie / wellenlängendispersive Röntgenanalyse

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Die sich daraus ergebenden Rückstreu- und Sekundärelektronen der Probe werden zur Bildentstehung genutzt, und man erhält aus dem Bild Informationen über das Gefüge der Probe.

Der Elektronenstrahl wird in einem Wehneltzylinder erzeugt, mit dem thermische Elektronen aus einem glühenden Draht mit einer variablen Spannung beschleunigt und in eine Richtung abgestrahlt werden. Die Elektronenoptik fokussiert den Elektronenstrahl auf die Probe, die zeilenweise abgerastert wird. Die Ablenkung des Elektronenstrahls wird dabei mit magnetischen Feldern erreicht. Trifft der Elektronenstrahl die Probe, werden die Elektronen um so stärker rückgestreut, je höher die Ordnungszahl Z der getroffenen Atome in der Probe ist. Die Intensität eines Bildpunkts ist proportional zur Menge der gemessenen Rückstreu- oder Sekundärelektronen bei einer bestimmten Rasterposition. Den so entstehenden Kontrast nennt man deshalb auch Z -Kontrast, bei dem sich Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Für Zn-Mg-Y-Legierungen gilt deshalb: Je höher der Y-Gehalt einer Phase ist, desto heller erscheint sie im Rückstreubild. In dieser Arbeit werden ausschließlich die rückgestreuten Elektronen im REM betrachtet. Die sogenannte Streubirne ist der Bereich in dem der Elektronenstrahl mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Sie ist um so größer, je höher die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls und je geringer die Dichte des Probenmaterials ist. Die Größe des Brennflecks des Elektronenstrahls begrenzt das Auflösungsvermögen des REMs. Um störende Einflüsse durch die Orientierung der Probenoberfläche auf das Bild zu verhindern, wird die Probe plan und senkrecht zur optischen Achse des REMs poliert. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein *Zeiss DSM 940A* verwendet.

Treffen die Elektronen des Strahls die Elektronen eines Atoms, kommt es meist zu einer Ionisation des Atoms. Bei der Rückkehr eines Elektrons in den Grundzustand strahlt das Atom ein Lichtquant ab. Die Röntgenstrahlung, die von Übergängen der inneren Schalen resultiert, ist charakteristisch für die enthaltenen Elemente, da die inneren Schalen praktisch

nicht von den Bindungen der äußeren Elektronen des Atoms beeinflusst werden. Wird die Verteilung der Intensität in Abhängigkeit von der Energie gemessen, so erhält man ein Spektrum, das Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Streubereichs erlaubt. Ein mit Lithium dotierter Siliziumkristall bestimmt dabei die Intensität und die Energie der auf ihn treffenden Röntgenstrahlung. In dieser Arbeit wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) mit einem *EDAX PV 9800* durchgeführt.

Ein höher aufgelöstes Spektrum lässt sich mit wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) erreichen. Dabei wird die Bragg-Gleichung 4.1 ausgenutzt, um eine möglichst genaue Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung zu erreichen. Monochromator-Kristalle mit unterschiedlichen Gitterkonstanten werden so gedreht, dass es für jede Wellenlänge einen Einfallswinkel zum Kristall gibt, bei dem die Röntgenstrahlung nach der Bragg-Gleichung 4.1 in ein mit Argon und Methan durchflossenes Proportional-Zählrohr reflektiert wird. Dieser Detektor muss nur noch die Intensität der Strahlung bestimmen. Zur quantitativen Analyse einer Zusammensetzung werden zum Vergleich vor der eigentlichen Messung die reinen Elemente oder eine Legierung mit definierter Zusammensetzung als Standards gemessen. Während der Messungen muss der Elektronenstrahlstrom konstant sein. Deshalb wird der Elektronenstrahl vor jeder Messung in einen Faradaykäfig fokussiert und der Strahlstrom eingestellt. Die mit einem *Microspec WDX – 3PC* aufgenommenen Spektren werden in einen Computer eingelesen und dort rechnerisch weiter bearbeitet. Die Quadrilateralauswertung liefert dabei mit einer Genauigkeit von mindestens 1 at% bei gut polierten Zn-Mg-SE-Legierungen die besten Ergebnisse.

4.3 Elektronenbeugung

Bei einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet. Man erhält so Informationen über die Struktur der Probe.

Um eine Probe mit Elektronen zu durchstrahlen, muss sie sehr dünn sein. Dies lässt sich bei den sehr spröden Zn-Mg-SE-Legierungen erreichen, indem man einen Teil der Probe in einem Mörser zu Pulver zerreibt. Das Pulver wird mit Methanol aufgeschwemmt und auf eine, durch ein Kupfernetz stabilisierte dünne amorphe Kohlenstoffschicht aufgebracht. Die Ränder der Pulverkörner, die an dem Kohlenstoff haften, sind für den Elektronenstrahl meist transparent genug.

Das TEM ist im Prinzip wie ein Mikroskop aufgebaut. Die Ablenkung der Elektronen erfolgt wie beim REM mit magnetischen Linsen, und die Erzeugung des Elektronenstrahls wird ebenfalls mit einer Glühkathode und einem Wehnelt-Zylinder erreicht. Eine elektromagnetische Kondensorlinse erzeugt dann jedoch einen parallelen Elektronenstrahl mit einer Breite von 1 bis 10 μm . Zur Bildentstehung tragen die Elektronen bei, die elastisch an den Elektronen der Probe gestreut werden. Alle Elektronen, die unter gleichem Winkel die Probe verlassen, werden von der elektromagnetischen Objektivlinse auf den selben Punkt in der Brennebene dieser Linse abgebildet (Abbildung 4.2 (a)). Durch Interferenz der kohärenten

Elektronen entsteht dann das Beugungsbild des abgebildeten Kristalls. Die Bedingung für konstruktive Interferenz am periodischen Gitter ist wie bei der Röntgenbeugung durch die Bragg-Gleichung 4.1 gegeben.

In der ersten Bildebene befindet sich eine Feinbereichbeugungsblende, mit deren Hilfe sich ein kleiner Bereich der Probe zur Bilderzeugung auswählen lässt (SAED – **S**electe**A** Area **E**lectron **D**iffraktion). Alle weiteren Linsen dienen zur Vergrößerung des Beugungsbildes, das auf einem Negativfilm aufgenommen wird.

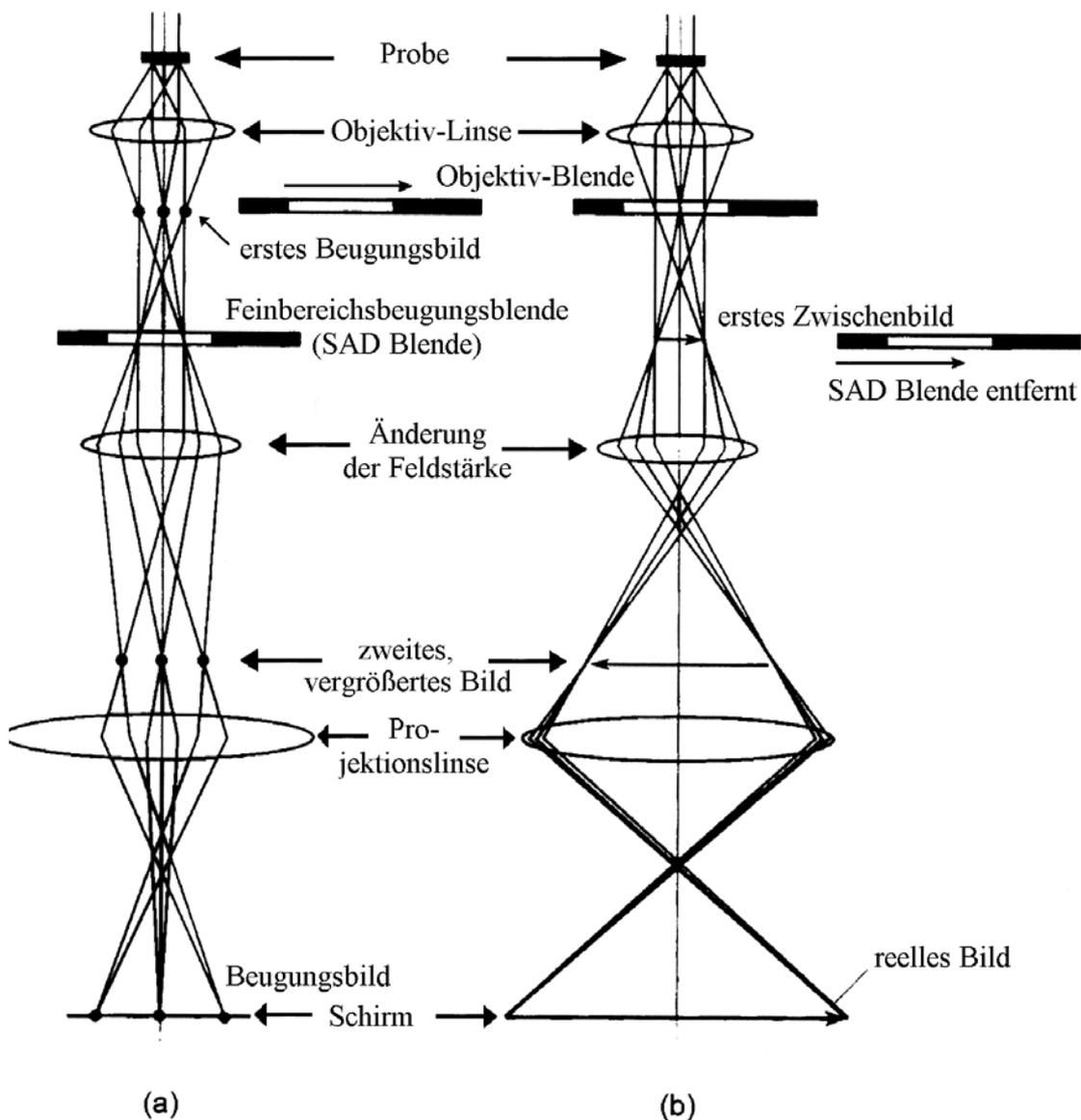


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops; (a) SAED, (b) HRTEM nach Williams96

Wird eine Blende anstatt in die erste Bildebene in die Brennebene der Objektivlinse eingesetzt, und ein etwas stärkeres Feld als Vergrößerungslinse verwendet, erhält man eine hochaufgelöste direkte Abbildung der Probe (HRTEM – **H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy).

Eine stärker brechende Kondensorlinse erzeugt einen konvergenten Elektronenstrahl für die Beugung (CBED – **C**onvergent **B**eam **E**lectron **D**iffraction). Der abgebildete Bereich wird durch die Fokussierung noch kleiner als bei der normalen Elektronenbeugung (10 bis 100 nm), dadurch lassen sich Probenbereiche ohne oder mit einem sehr geringen strukturellen Fehler abbilden. Neben den Symmetrieachsen lassen sich bei einem CBED-Bild auch die Spiegelsymmetrien und die Zentrosymmetrie der Struktur erkennen (Buxton76). Schraubenachsen und Gleitebenen können durch Beobachtung von dynamischen Auslöschungen erkannt werden (Gjonnes65). Dadurch ist die Bestimmung der Punkt- und Raumgruppe einer Struktur mit dieser Methode schnell zu erreichen (Steeds83).

Die TEM Aufnahmen für diese Arbeit wurden von A. Kounis, K. Saitoh und G. Miede im FB Materialwissenschaften der TU Darmstadt an einem *Philips CM20 TEM* angefertigt.

4.4 Differenzthermoanalyse

Die Differenzthermoanalyse (DTA) dient hier zur Bestimmung von Schmelz-, Erstarrungs- und anderen Umwandlungstemperaturen anhand von Wärmeumsätzen in der Probe.

Die DTA wird in einem Widerstandsofen durchgeführt, für den definierte Temperaturprofile programmiert werden können. In diesem Ofen befindet sich der Probenträger, der in zwei gleichen Pt/PtRh-Thermoelementen endet. Auf eines der beiden Thermoelemente wird eine Probe in einem geschlossenen zylindrischen Tantaltiegel aufgelegt. Das Verschließen des Tiegels ist wegen des hohen Dampfdrucks von Zn und Mg notwendig und erfolgt unter Argon (Fischbach98). In diesem Tiegel befinden sich die stöchiometrisch eingewogenen Metalle. Auf das andere Thermoelement stellt man einen Referenztiegel gleicher Bauart, jedoch ohne Füllung. Gemessen wird die Spannungsdifferenz der beiden Thermoelemente bei Temperaturveränderungen des Ofens. Solche durch Temperaturdifferenzen verursachte Thermospannungen können durch eine Wärmeanomalie der Probe entstehen. Eine Wärmeanomalie kann zum Beispiel beim Aufschmelzen oder bei Veränderungen der Struktur des Probenmaterials erfolgen. Eine exotherme Reaktion zweier Stoffe im Probentiegel verursacht eine Temperaturdifferenz mit anderem Vorzeichen. Aus den Kurven dieses Temperatursignals lassen sich Aussagen über thermophysikalische Vorgänge im Tiegel machen. Beim Aufzeichnen der DTA-Kurve wird die Thermospannung des Probentiegels von der des Referenztiegels abgezogen, so dass ein exothermer Vorgang in der Probe eine negative Temperaturdifferenz (gemessen als Thermospannungsdifferenz in μV) verursacht. Die im Experiment verwendete *Netzsch Simultane Thermoanalysenapparatur STA 409* wird unter Argon betrieben.

5 METHODEN ZUR HERSTELLUNG VON Zn-Mg-SE-LEGIERUNGEN

In diesem Kapitel wird auf alle Methoden eingegangen, die zur Herstellung der verschiedenen Proben verwendet wurden.

Die größten Schwierigkeiten bei der Herstellung von Zn-Mg-SE-Legierungen werden durch die hohe Reaktivität der Zn-Mg-Schmelzen, die stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der Elemente und den hohen Dampfdruck von Zn und Mg bei Arbeitstemperatur verursacht (Tabelle 3.1). Als Materialien im Umgang mit diesen Schmelzen haben sich Tantal, Wolfram, Molybdän und Aluminiumoxidkeramik bewährt. Nach der Verarbeitung in Kontakt mit diesen Materialien kann keines dieser Elemente in den hergestellten Zn-Mg-SE-Legierungen mit WDX nachgewiesen werden. Quarzglas wird dagegen nach kurzer Zeit in direktem Kontakt mit Zn-Mg-Schmelzen zerstört.

Um lange Reaktionszeiten zu vermeiden und eine ausreichende Homogenität der Proben sicherzustellen, wird Mg und Zn meistens mit einer Lichtbogenschweißanlage vorreagiert. Die Metalle werden in kleinen Stücken in guter Mischung auf eine wassergekühlte Kupferplatte in die Probenkammer gelegt. Nachdem in der Kammer eine Argonatmosphäre geschaffen wurde, wird ein Lichtbogen mit hohem Strom gezündet, mit dem sich die Metalle leicht schmelzen und durchmischen lassen. Das Y und die Seltenen Erden kann man nicht zusammen mit dem Mg und Zn schmelzen, da bei deren hohen Schmelztemperaturen Mg und Zn verdampft würden.

Mit der gleichen Anlage lassen sich auch Tantaltiegel unter Argonatmosphäre zuschmelzen, so dass der Inhalt in einem geschlossenen Tiegel verarbeitet werden kann.

5.1 Einkristallzüchtung mit der „Top Seeded Solution Growth“-Methode

Bei der Einkristallzüchtung kommt es auf eine möglichst langsame Abkühlung an, da den Atomen genug Zeit gegeben werden soll, die idealen Gitterplätze zu erreichen und der Flux der nicht eingebauten Atome von der Kristallisationsfront abtransportiert werden muss. Bei der „Top Seeded Solution Growth“ (TSSG)-Methode wird eine wassergekühlte Wolframspitze von oben in die Schmelze eingetaucht. Dort beginnt der Kristall zu wachsen (Abbildung 5.1). Besteht die Gefahr eines Materialverlusts wegen eines hohen Dampfdrucks der Komponenten, kann die Schmelze mit einem Material abgedeckt werden, das bei der gesamten Züchtungstemperatur flüssig bleibt (Liquid Encapsulation - LE). Bei der Züchtung von ZnMgY-Quasikristallen hat sich ein eutektisches LiCl/KCl-Gemisch als Abdeckung bewährt, um einen Materialverlust durch Verdampfung von Mg und Zn zu verhindern. Dieses Gemisch ist über die ganze Züchtungstemperatur dünnflüssig. Als Tiegelmateriale ist Al₂O₃-Keramik geeignet (*Friatec*[®] Al23, zylindrisch; Höhe 6 cm, Außendurchmesser 4 cm).

Um einen für die Züchtung geeigneten Temperaturgradienten in der Anlage zu erzeugen, wird der Ofen einige Zentimeter abgesenkt, schließt also nicht mit dem oberen Teil der

Anlage ab. Starke thermische Verluste werden mit einem Kragen aus *Fiberfrax*[®] vermieden. *Fiberfrax*[®] ist eine Wolle, die hauptsächlich aus Al_2O_3 und SiO_2 besteht und sich hervorragend zur Wärmedämmung bei hohen Temperaturen eignet.

Der Ofen wird dann langsam abgekühlt und der Prozess nahe am thermischen Gleichgewicht geführt. In Fall der Zn-Mg-SE-Quasikristalle wird eine Wolframspitze eingetaucht und der Ofen mit einer Abkühlrate von $0,6^\circ \text{C/h}$ von 610°C auf 470°C abgekühlt. Die Reaktionen, die dabei ablaufen, lassen sich in Phasendiagrammen (Kapitel 3.2) ablesen. Schließlich wird der angewachsene Kristall aus der Schmelze gezogen und dadurch von der verbleibenden Restschmelze getrennt.

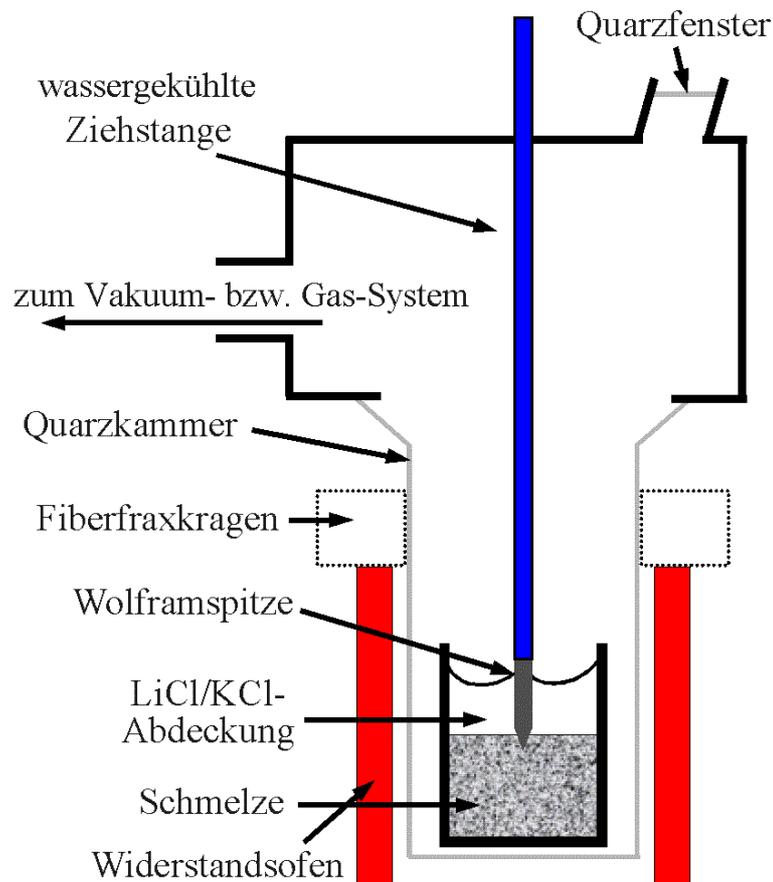


Abbildung 5.1: Aufbau einer Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth-Anlage

5.2 Langsame Erstarrung zur Züchtung von Einkristallen

Bei der langsamen Erstarrung wird auf einen Kristallisationskeim oder Kühlpunkt verzichtet. Die Kristalle beginnen irgendwo an der Tiegelwand oder dem Tiegelboden zu wachsen. Bei vielen System reicht diese Methode aus, um ausreichend große Kristalle zu züchten. Durch einen geeigneten Temperaturgradienten kann eine Vorzugsrichtung für das Kristallwachstum vorgegeben werden.

Die Probe wird in einem geschlossenen Tiegel in einen Widerstandsofen gestellt. Mit Hilfe eines programmierbaren *Eurotherm*-Reglers werden die Elemente zunächst aufgeheizt und vorreagiert. Dann wird die Temperatur des Ofens langsam abgesenkt, wobei die Schmelze erstarrt. Auch hierbei wird nahe am thermodynamischen Gleichgewicht gearbeitet. Während des Abkühlens können große Einkristalle entstehen.

5.3 Schnelle Erstarrung zur Herstellung von einphasigem Material

Bei der schnellen Erstarrung wird die Probe ebenfalls in einem Ofen vorreagiert. Es wird jedoch anschließend eine hohe kontrollierte Abkühlrate verwendet. Ziel der schnellen Erstarrung ist es, sich vom thermodynamischen Gleichgewicht zu entfernen. So erstarrt die Schmelze mit geringer Segregation. Man versucht also nicht, wie bei einer Einkristallzüchtung, der Liquiduslinie zu folgen, sondern den Stabilitätsbereich der erwünschten Phase direkt zu erreichen. Da die Bildung geordneter Strukturen meist schnell erfolgt, ist dies häufig nur sehr schwer zu erreichen. Man erhält stattdessen ein Gefüge aus verschiedenen Phasen. Je kleiner die Strukturen in diesem Gefüge sind, desto leichter lassen sie sich durch eine anschließende Temperung in die gewünschte Phase überführen. Bei der Temperung wird die Probe auf einer bestimmten Temperatur gehalten, bei der die gewünschte Phase die einzig stabile ist. Durch thermische Diffusion von Atomen im Festkörper kann sich dann die gewünschte Phase bilden. Da die thermische Diffusion in Festkörpern insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wie sie beim Tempern von Zn-Mg-SE-Legierungen mit niedrigem SE-Gehalt zu verwenden sind, sehr langsam erfolgt, ist es wichtig, ein möglichst fein strukturiertes Gefüge aus den Fremdphasen zu erhalten, aus denen sich die gewünschte Phase bilden kann.

5.4 Abschrecken

Das Abschrecken zielt darauf ab, Schmelzen, im Gegensatz zur schnellen Erstarrung, ohne kontrollierte Abkühlrate mit möglichst hoher Geschwindigkeit erstarren zu lassen. Dabei ist es entscheidend, die Wärme möglichst schnell aus der Probe abzuleiten. Erwünscht ist zudem eine möglichst gleichmäßige Abkühlung aller Probenbereiche, damit ein homogenes Material entsteht.

5.4.1 WASSERABSCHRECKEN

Für erste Abschreckversuche wurde zunächst ein Rohofen senkrecht über einem Wasserbehälter aufgestellt. Der Ofen wird oben und unten mit *Fiberfrax*[®] verschlossen, um eine gleichmäßige Temperatur im Ofen zu erhalten. Der obere Verschluss enthält Durchführungen für einen Draht und ein Thermoelement. Die Probe wird an dem Draht im Ofen neben dem Thermoelement aufgehängt (Abbildung 5.2).

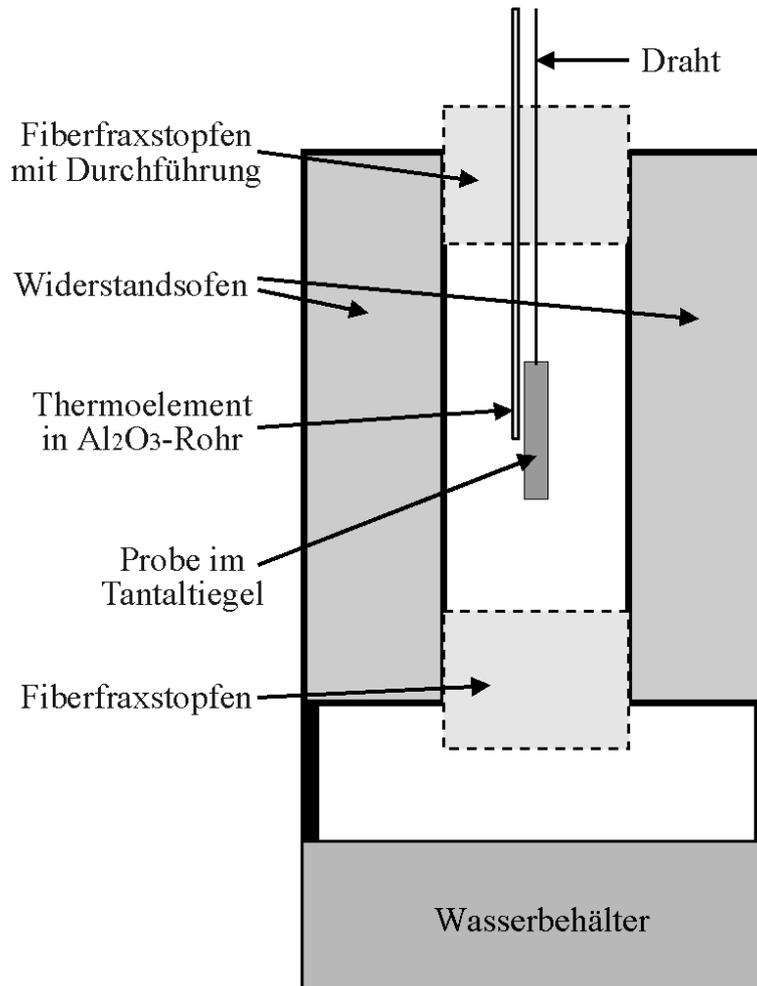


Abbildung 5.2: Aufbau zum Abschrecken einer Probe in Wasser

Der Ofen wird aufgeheizt und die Metalle bei hoher Temperatur vorreagiert, so dass sich eine homogene Schmelze bildet. Dann wird der untere *Fiberfrax*[®]-Stopfen entfernt und der Draht durchtrennt. Die Probe fällt aus dem Ofen in das Wasserbad und wird dort abgeschreckt.

Tantal hat sich als Tiegelmateriale für Zn-Mg-SE-Schmelzen bewährt. Tantal Tiegel werden aus Tantalrohren mit 10 mm Außendurchmesser, 8 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke gefertigt. Eine Seite wird durch Falzen und Pressen und nach der Befüllung die andere Seite unter Argon in der Lichtbogenschmelzanlage komplett geschlossen. Die ersten Proben wurden in einem Tantal Tiegel unter Argon eingeschweißt, der ebenfalls unter Argon in einem Quarzbehälter eingeschmolzen wurde, um eine Oxidation des Tantals zu verhindern. Da dies jedoch zu einer Wärmeisolation der Probe führt, wurde bei späteren Versuchen auf den Quarzbehälter verzichtet. Die Prozessführung muss dann so schnell durchgeführt werden, dass es nicht zu einer vollständigen Oxidation des Tantals bei hohen Temperaturen kommt. Versuche, die Oxidation durch Zuleitung von Argon ins Ofeninnere zu reduzieren, brachten keine entscheidende Verbesserung, da der Aufbau das Eindringen von Luft nicht ausreichend mindert.

5.4.2 SCHMELZSPINNEN

Beim Schmelzspinnen wird das vorreagierte Material in einem Tiegel aufgeschmolzen und mit Druckluft durch eine schmale Düse auf ein rotierendes Kupferrad gesprüht (Abbildung 5.3). Entscheidend ist hierbei der Abstand der Düse zum Kupferrad, die Größe der Düsenöffnung, der Raddurchmesser und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Kupferrads. Da hier ein direkter Kontakt zwischen der Schmelze und dem kühlenden Kupferrad stattfindet, wird bei dieser Methode die Wärme direkt aus der Schmelze abgeleitet. Es entsteht ein dünnes Band des abgeschreckten Metalls. Häufig erstarrt die Schmelze erst beim Verlassen des Kupferrads.

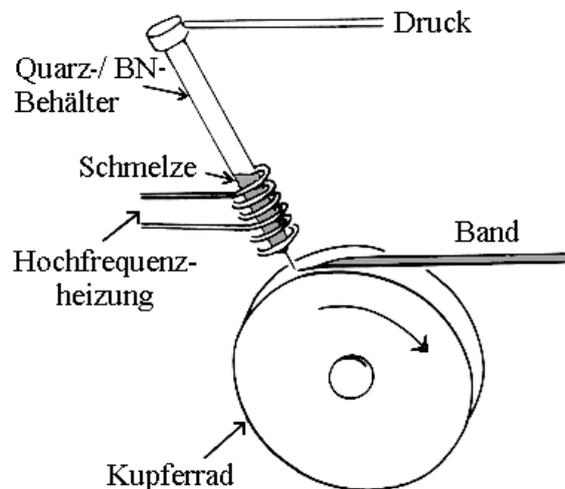


Abbildung 5.3: Aufbau einer Schmelzspinnanlage

In der Arbeit wurden Schmelzspinnanlagen der Universität Dortmund und der Universität Chemnitz genutzt.

5.4.3 SPLAT-KÜHLEN

Die höchsten Abkühlgeschwindigkeiten (ca. 10^6 °C/s) lassen sich mit Splat-Kühlung erreichen (etwa zehn mal höher als beim Schmelzspinnen). Das vorreagierte Material wird in einer Spule mit geeigneter Geometrie durch Hochfrequenzheizern in Helium-Atmosphäre geschmolzen und levitiert. Dabei ist die Masse der Probe entscheidend. Die Temperatur der schwebenden Schmelzkugel kann mit einem Pyrometer bestimmt werden. Beim Splat-Kühlen sollte eine Temperatur gewählt werden, die deutlich über der Erstarrungstemperatur liegt, da so beim Vorgang des Abschreckens die höchste Abkühlrate dT/dt bei der Erstarrungstemperatur erreicht werden kann (Abbildung 5.4). In Abbildung 5.4 ist T_S die Temperatur der Schmelze vor dem Abschrecken, T_E die Erstarrungstemperatur und T_R die Raumtemperatur.

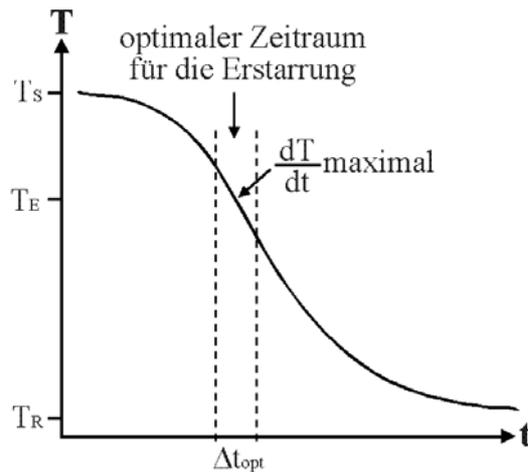


Abbildung 5.4: T(t)-Diagramm; Änderung der Proben-Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit beim Abschrecken

Hat die Schmelze die erwünschte Temperatur T_S erreicht, wird das Hochfrequenzfeld abgeschaltet, und die Schmelzkugel fällt herab. Im Fall passiert die Schmelzkugel eine Lichtschranke. Diese löst mit geeigneter Verzögerung die eigentliche Splat-Vorrichtung aus. Die Splat-Vorrichtung besteht aus zwei Kupferstempeln, deren Flächen in optischer Qualität poliert sind (Kratzer in der Oberfläche sind dann weniger tief als $1 \mu\text{m}$). Die Kupferstempel sind in gegenüberliegenden Spulen gelagert, die an aufgeladene Kondensatorkaskaden angeschlossen sind. Die Spulen können also sehr schnell von einem starken Strom durchflossen werden. Das entstehende magnetische Feld schießt die beiden Kupferstempel in dem Moment aufeinander, in dem sich die Schmelzkugel zwischen ihnen befindet (Abbildung 5.5).

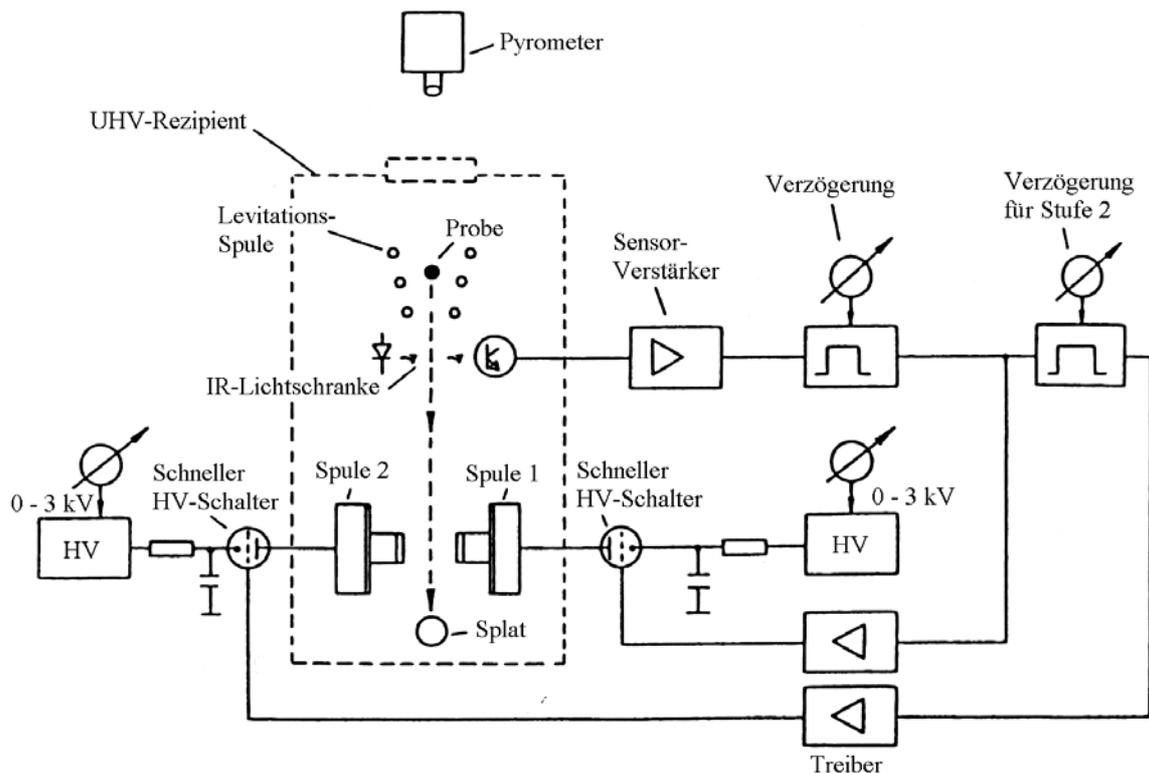


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau einer Splatkühlanlage (Herlach87)

Die Kupferstempel pressen die Schmelzkugel zusammen und führen dabei die Wärme aus dem Probenmaterial ab. Die Dicke der so abgeschreckten Probe (des Splats) ist ein Maß für die Abkühlrate bei der Erstarrung (Jones73). Die entstehende abgeschreckte Legierung wird Splat genannt. Verwendet wurde eine Splatkühlanlage des Instituts für Luft und Raumfahrt (DLR) in Köln (Herlach87).

6 HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Dieses Kapitel enthält alle Informationen, die zur Herstellung der beschriebenen Proben notwendig sind. Zudem werden Messungen an den Proben vorgestellt, die diese charakterisieren. Weiterführende Interpretationen der Ergebnisse folgen im nächsten Kapitel.

6.1 Hexagonale MgZn_2 Ein- und Polykristalle

Da sich hexagonales MgZn_2 (Pearson67) als Vergleichssubstanz für die ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Quasikristalle ($\text{fci-Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{SE}_{10}$) eignet, soll zunächst auf die Herstellung von MgZn_2 -Proben eingegangen werden. Die Messungen an MgZn_2 -Einkristallen dienen dem Vergleich mit Messungen an quasikristallinen Proben und werden daher in den Kapiteln 6.2 bis 6.8 besprochen.

Wie sich am binären Mg-Zn-Phasendiagramm (Abbildung 3.2) erkennen lässt, erstarrt MgZn_2 kongruent, das heißt, dass es aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung des Kristalls (100/3 at% Mg und 200/3 at% Zn) erstarrt. Zur Herstellung großer Einkristalle wurde das LETSSG-Verfahren (Kapitel 5.1) verwendet. Aber auch bei einer langsamen Erstarrung (Kapitel 5.2) in einem geschlossenen Tiegel aus Tantal mit 8 mm Innendurchmesser können bereits mehrere Millimeter große Einkristalle wachsen. In beiden Fällen wird die Schmelze zur Züchtung der Einkristalle mit einer Geschwindigkeit von 5°C/h von 600°C auf 420°C abgekühlt. Als Ergebnis erhält man einen oder mehrere Einkristalle von mehreren Millimetern Kantenlänge. Die MgZn_2 -Einkristalle können erkannt werden, indem eine polierte Fläche mit einem Polarisationsmikroskop betrachtet wird. Einkristalle sind dabei als Flächen gleicher Färbung zu erkennen. Fremdphasen und Kristalle anderer Orientierung lassen sich anschließend entfernen.

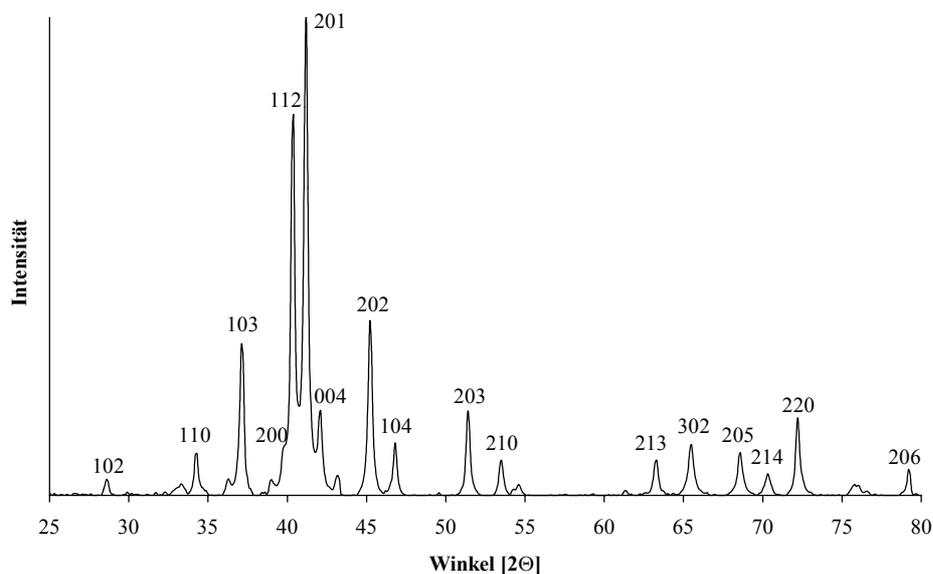


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von MgZn_2 ($\text{Cu-K}\alpha$)

Röntgenpulverdiffraktogramme der hergestellten Legierungen (Abbildung 6.1) zeigen das charakteristische Spektrum von MgZn₂.

Bei Schlifften polykristalliner Proben sind jedoch auch andere binäre Phasen bereits mit dem bloßen Auge zu erkennen. Im REM lassen sich Mg₂Zn₃ und Mg₇Zn₃ mit WDX identifizieren. Aus dem Gefüge der Probe bei REM-Untersuchungen und der Tatsache, dass die Röntgenstrukturreflexe dieser Strukturen bei XRD-Untersuchungen nicht zu erkennen sind, ist ein Fremdphasenanteil von unter 5 vol% abzuschätzen.

6.2 Große flächenzentriert ikosaedrische ZnMgY- und ZnMgHo-Einkristalle

Diese Einkristalle wurden alle mit der LETSSG-Methode (Kapitel 5.1) nach Langsdorf^{98b} gezüchtet. Dafür werden zwischen 80 g und 100 g der idealen Startzusammensetzung Zn₄₆Mg₅₁Y₃ abgewogen und Mg und Zn in der Lichtbogenschweißanlage vorreagiert. Der Gewichtsverlust durch die Verdampfung von Zn wird durch Wägung bestimmt und die Verluste ersetzt. Das vorreagierte Material wird mit dem Y in einen Al₂O₃-Tiegel gefüllt. Anschließend werden 15 g eines eutektischen LiCl/KCl-Gemischs in die Zwischenräume geschüttet. Danach muss der Tiegel schnell in die LETSSG-Anlage (Abbildung 5.1) eingebracht werden, da das Salz sehr hygroskopisch ist und ansonsten zu viel Wasser aufnimmt. Die Anlage wird evakuiert und mit Argon befüllt. Dabei wird ein leichter Unterdruck eingestellt, damit sich bei hohen Temperaturen kein zu großer Überdruck in der Anlage aufbauen kann. Der Ofen wird auf 700° C geheizt. Diese Temperatur wird für zwei bis drei Stunden gehalten, um das Y in der Mg-Zn-Schmelze zu lösen. Längere Haltezeiten sind nicht möglich, da das Salz bei dieser Temperatur schon einen bemerkenswerten Dampfdruck besitzt. Es kondensiert an den kalten Teilen der Anlage und deckt schließlich nicht mehr die Metallschmelze ab. Nach der Homogenisierung wird die gekühlte Wolframspitze durch die flüssige Salzabdeckung hindurch in die Metallschmelze eingetaucht. Dann wird der Ofen gegen den Quarzeinsatz abgesenkt (Abbildung 5.1), um einen für die Züchtung geeigneten Temperaturgradienten zu erzeugen. Bei der Züchtung wird der Ofen mit einer Abkühlrate von 0,6° C / h von 610° C auf 470° C abgekühlt. Nach diesen zehn Tagen versucht man, die Wolframspitze mit den angewachsenen Kristallen aus der Restschmelze zu ziehen. Es hat sich jedoch in der Praxis gezeigt, dass die Kristalle dann meist schon im Tiegel feststecken. Ist das der Fall, muss die Anlage abgekühlt und die Kristalle aus der erstarrten Restschmelze heraus präpariert werden.

Um die gewachsenen Einkristalle vom restlichen Metall zu trennen, wird der metallische Zylinder mit einem funkenerosiven Verfahren geschnitten. Wird die Schnittfläche poliert, lässt sich schon mit den bloßen Augen ein Unterschied zwischen den Quasikristallen und der erstarrten Restschmelze ausmachen. Die Lage der unterschiedlich orientierten ikosaedrischen Einkristalle lässt sich jedoch weder optisch mit polarisiertem Licht, noch elastisch mit einem Ultraschallmikroskop unterscheiden. Sie lässt sich nur ermitteln, indem die Fläche mit dem

Röntgen-Laue-Verfahren abgerastert wird (Kapitel 4.1). Des weiteren lässt sich mit dem Röntgen-Laue-Verfahren die ikosaedrische Struktur des Kornes nachweisen (Abbildung 6.2). Weitere Schnitte ergeben sich je nach Lage des größten Kornes.

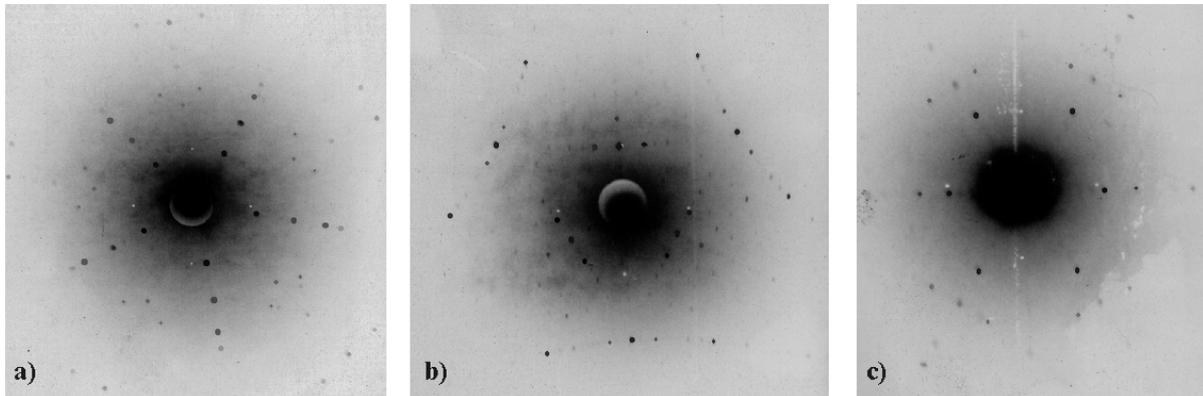


Abbildung 6.2: Röntgen-Laue-Aufnahmen der 5-zähligen (a), 3-zähligen (b) und 2-zähligen (c) Achse eines fci-ZnMgY-Einkristalls, die Achsen haben die durch die ikosaedrische Punktgruppe vorgeschriebenen Winkelabstände (Abbildung 4.1)

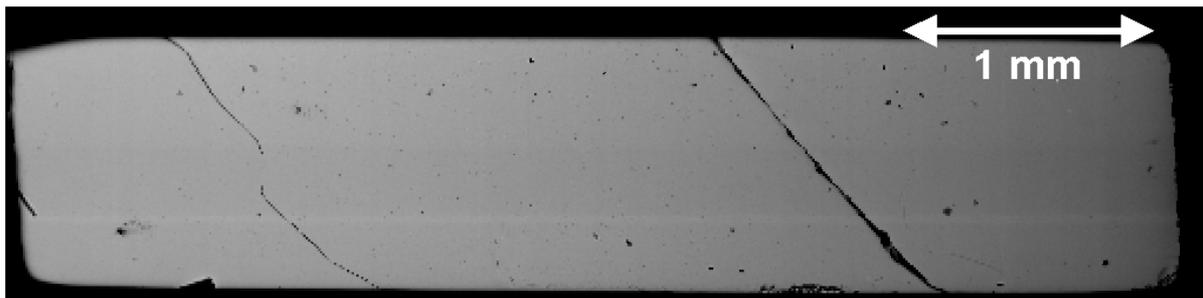


Abbildung 6.3: Freipräparierter fci-ZnMgY-Einkristall im REM

Abbildung 6.3 ist eine REM-Abbildung eines fci-ZnMgY-Einkristalls. Auf der rechten Seite des Kristalls ist ein diagonal verlaufender Einschluss aus binären Mg-Zn-Phasen zu erkennen. Ist eine Störung von Untersuchungen an einem Kristall durch diese Einschlüsse zu erwarten, werden Bereiche mit solchen Einschlüssen abgeschnitten.

Nach dem gleichen Verfahren der Züchtung und Präparation wird ein Quasikristall mit Ho an Stelle von Y hergestellt. So wird getestet, ob sich die LETSSG-Methode auch für die Züchtung von fci-ZnMgHo-Einkristallen eignet. Das Resultat ist mit einem Gewicht von 1,6 g der größte bisher gezüchtete fci-ZnMgSE-Einkristall (Abbildung 6.4) (Sterzel00a). Die Möglichkeit, Y durch SE bei der Einkristallzüchtung zu ersetzen, deckt sich mit den Ergebnissen anderer Gruppen, die mit Flux-Züchtung (Fisher98) und Bridgman-Züchtung (Sato98a) arbeiten.

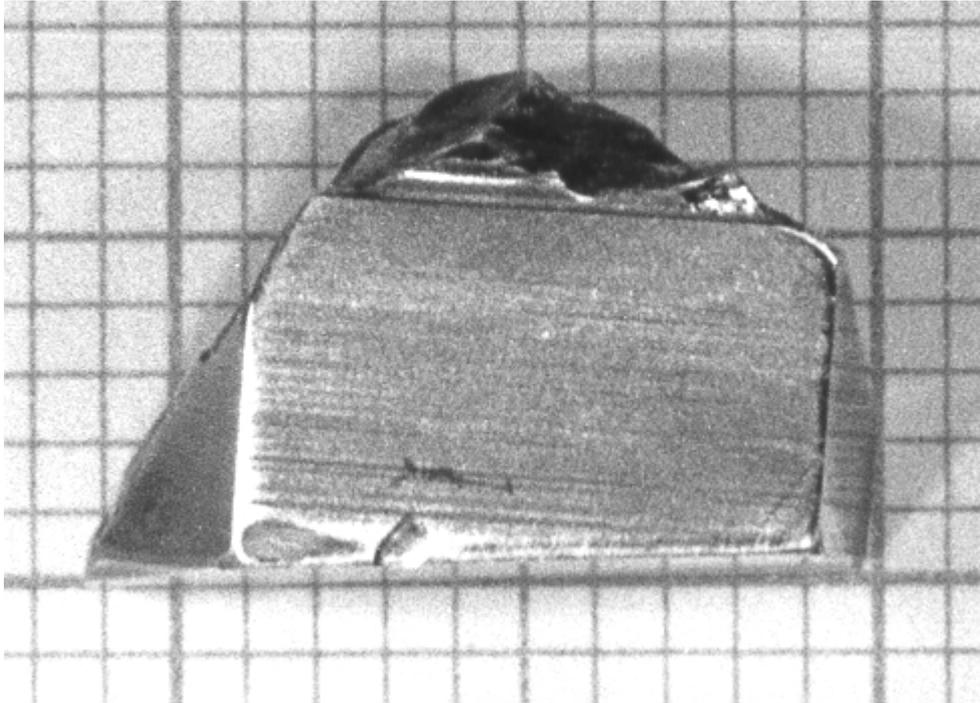


Abbildung 6.4: Großer fci-ZnMgHo-Einkristall, ein Quadrat entspricht 1 mm^2

6.2.1 UNTERSUCHUNG DER ERSTARRUNGSGESCHICHTE

Wie bereits in Kapitel 3.2 anhand Abbildung 3.3 diskutiert wurde, nimmt der Y-Gehalt eines wachsenden fci-Zn-Mg-Y-Einkristalls gemäß der Soliduslinie von mehr als 10 at% Y bis zu 7 at% Y kontinuierlich ab. Ein höherer Y-Gehalt bedeutet also eine frühere Erstarrung. Die Idee ist nun, durch eine präzise Bestimmung des Y-Gehalts die Wachstumsgeschichte des Einkristalls zu rekonstruieren. Zu diesem Zweck wird der in Abbildung 6.2 gezeigte Einkristall mit WDX-Messungen abgerastert (Abbildung 6.5). Die Punkte wurden je nach Qualität der Oberfläche, die im REM gut zu erkennen ist, ausgewählt. Die Kriterien hierfür sind ebene und einschlussfreie Bereiche. Der Abstand zwischen den Messpunkten beträgt etwa $200 \mu\text{m}$. Neben der Zusammensetzung wurde auch die Position und der Zeitpunkt der Messung bestimmt.

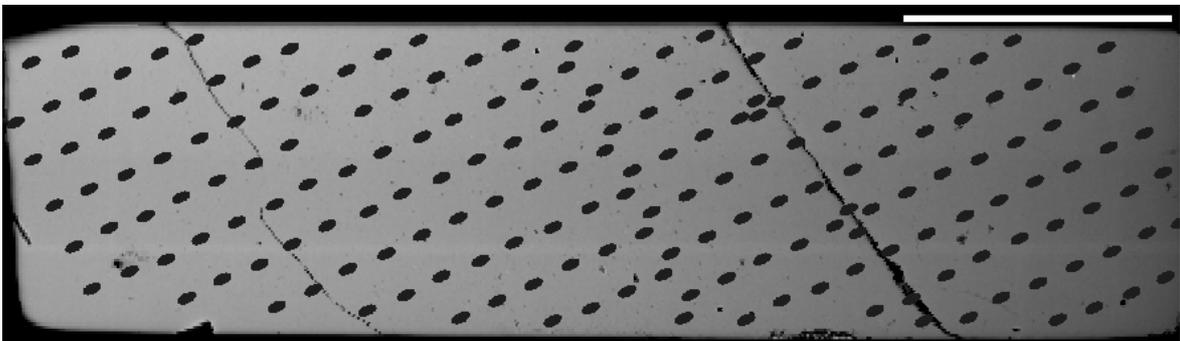


Abbildung 6.5: Ein Raster von WDX-Messungen deckt die gesamte Probenoberfläche ab. Die Länge des weißen Balkens ist 1 mm.

Der Elektronenstrahl des REMs muss ungefähr 90 Minuten laufen, bevor der Strahlstrom ausreichend konstant ist, um eine hohe Genauigkeit der WDX-Messungen zu ermöglichen. Die Präzision der Messungen wird zusätzlich erhöht, indem neben den Elementen Zn, Mg und Y regelmäßig die Zusammensetzung an einer bestimmten Position auf der Probe als Standard gemessen wird. Die Zusammensetzung des Kristalls an dieser Position kann als konstant angenommen werden. Das REM verursacht jedoch eine zeitliche Änderung bei der Messung. Es zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung der Standardposition während einer Messreihe in guter Näherung linear mit der Zeit ändert (Abbildung 6.6). Dabei kann das Vorzeichen der Steigung negativ oder positiv sein. Wird das REM abgeschaltet und neu gestartet, gibt es bei der Messung der Zusammensetzung der Standardposition einen Sprung.

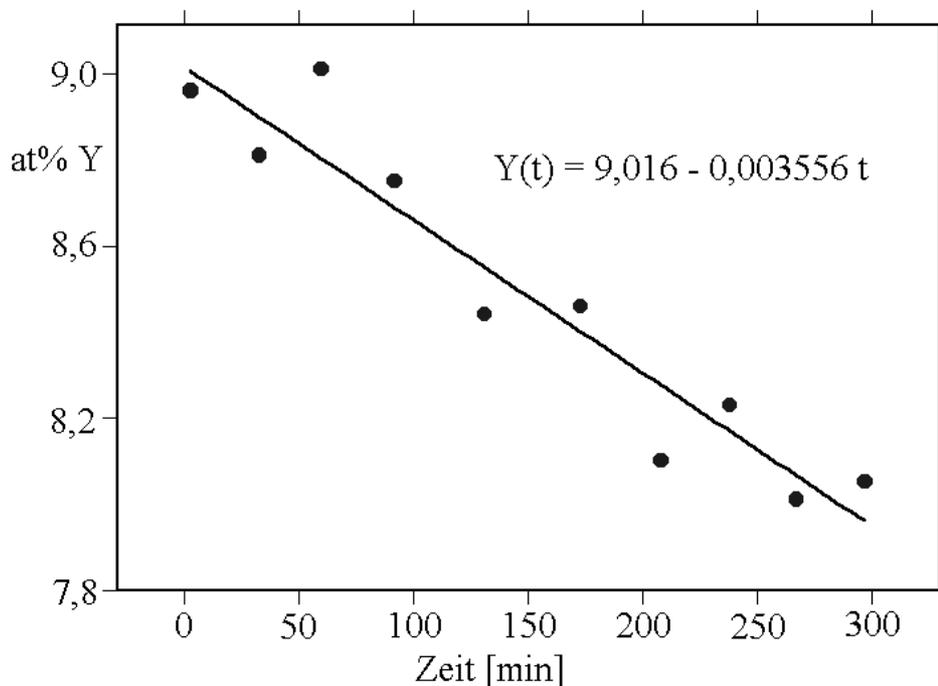


Abbildung 6.6: Zeitliche Änderung des Y-Gehalts der Standardposition während einer WDX-Messreihe

Die Steigung der Geraden wird mit linearer Regression bestimmt. Die auf dem Einkristall bestimmten Zusammensetzungen werden mit dieser Funktion korrigiert. Mit dieser Methode der doppelten Standards kann bei Zn-Mg-SE-Legierungen eine sehr hohe relative Messgenauigkeit von 0,1 at% der Messwerte relativ zueinander erreicht werden.

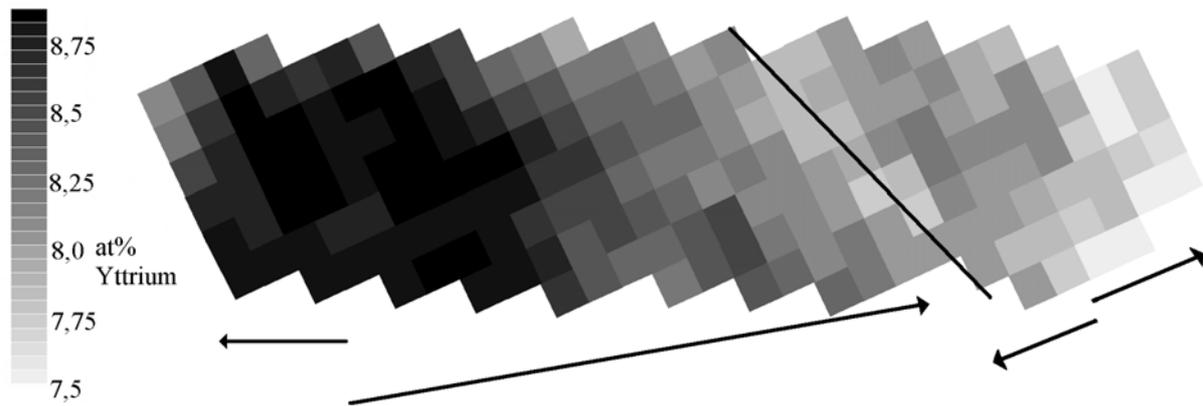


Abbildung 6.7: Räumliche Verteilung des Y-Gehalts der betrachteten Oberfläche des fci-ZnMgY-Einkristalls

Abbildung 6.7 zeigt die räumliche Verteilung des Y-Gehalts der betrachteten Fläche. Die Hauptwachstumsrichtungen, bzw. deren Komponente in der betrachteten Ebene die sich aus der Y-Verteilung ergeben, sind durch Pfeile dargestellt. Die Position des Einschlusses ist durch eine Linie markiert. Der mittlere Y-Gehalt von 8,4 at% zeigt, dass die betrachtete Fläche erst gegen Ende der Erstarrung gewachsen ist. Es ist aber kein nennenswerter Y-Gradient senkrecht zum ersten Pfeil von links in Abbildung 6.7 zu erkennen. Also müsste die Wachstumsrichtung des Kristalls eine Komponente senkrecht zum Bild haben. Deutlich fällt eine Senke im Y-Gehalt in der Nähe des Einschlusses auf. Überträgt man dies auf den Zeitpunkt der Erstarrung, bedeutet es für eine Region von 0,6 mm um den Einschluss herum, dass die Bereiche sehr nahe am Einschluss später gewachsen sind, als die weiter entfernten.

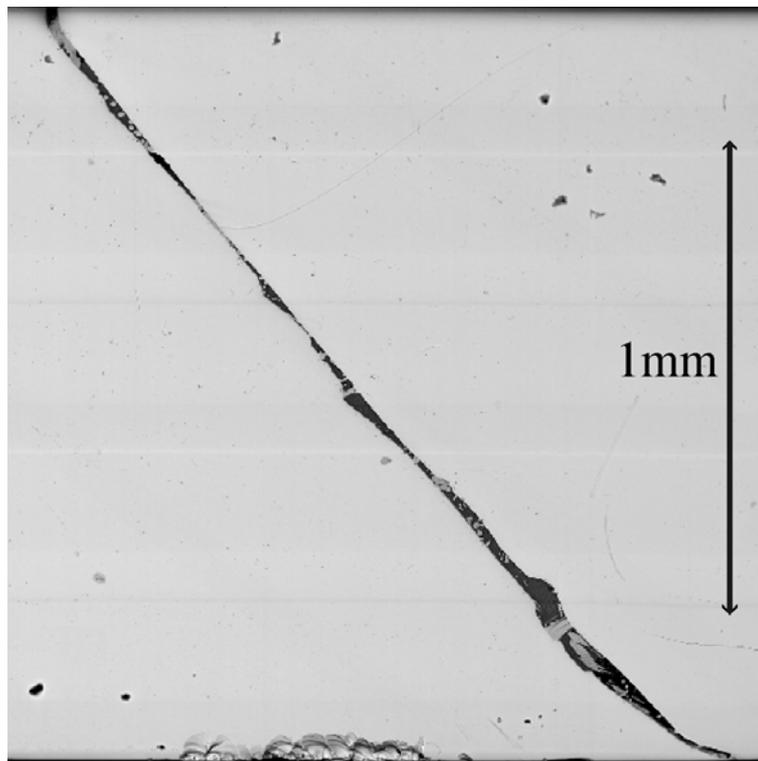


Abbildung 6.8: REM-Bild des Einschlusses im fci-ZnMgY-Einkristall

Eine genauere Untersuchung des Einschlusses zeigt, dass dort eine ganze Reihe binärer Phasen zu finden sind (Abbildung 6.8). Bei den Phasen handelt es sich um MgZn_2 , Mg_2Zn_3 und Mg_7Zn_3 -Eutektikum. Die Zusammensetzung dieser Phasen wurde mit WDX bestimmt. Es muss also am Ende der Kristallzucht noch flüssige Mg-Zn-Restschmelze im Spalt des fci-ZnMgY-Einkristalls vorhanden sein (Sterzel01).

6.2.2 ULTRASCHALLUNTERSUCHUNGEN

Für die Ultraschallmessungen wurde ein fci-ZnMgY-Einkristall mit Hilfe des Röntgen-Laue-Verfahrens so präpariert, dass er zwei planparallele 5-zählige Flächen aufweist. Der Abstand dieser beiden Flächen ist 2,6 mm. Der Einkristall hat eine mittlere Zusammensetzung von $\text{Zn}_{62}\text{Mg}_{29}\text{Y}_9$, bestimmt mit EDX. Eine Dichte ρ von $5,18 \text{ g/cm}^3$ für fci-ZnMgY-Einkristalle wurde mit einem Gaspyknometer und einer Waage bestimmt. Für Vergleichsmessungen wurde ein MgZn_2 -Einkristall ($\rho = 5,20 \text{ g/cm}^3$) verwendet.

Longitudinale Schallwellen wurden zwischen 50 und 100 MHz mit einer piezoelektrischen Folie angeregt, die transversalen Schallwellen mit einem 10 MHz Schwingquarz. Während den Messungen breitete sich der Schall immer in Richtung der 5-zähligen Achse aus. Es wurden drei verschiedene Polarisierungen der transversalen Schallwellen gemessen, um einen Eindruck von einer möglichen Anisotropie der Schallausbreitung in den 5-zähligen Ebenen zu bekommen. Leicht konnten zehn oder mehr scharfe Echos der longitudinalen Welle erkannt werden. Das bedeutet, dass die Welle nur in geringem Maße an Störungen wie Mikrorissen, Einschlüssen oder Versetzungen gestreut wurde, was für eine hohe Qualität des Kristalls spricht. In flüssigem Stickstoff (bei 77 K) beträgt die longitudinale Schallgeschwindigkeit v 5000 m/s bei einem Fehler von 1 %. Daraus ergibt sich eine longitudinale elastische Konstante $c_l = \rho v^2$ von $1,26 \cdot 10^{11} \text{ J/m}^3$ mit einem Fehler von 2 %. Die transversale Schallgeschwindigkeit bei 77 K beträgt 3000 m/s mit einem Fehler von 1,5 %, woraus sich eine transversale elastische Konstante c_t von $4,65 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$ mit einem Fehler von 3 % ergibt. Innerhalb des Messfehlers konnte keine Anisotropie bezüglich der Polarisierung der transversalen Wellen festgestellt werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Messungen der transversalen Anisotropie in Al-Ni-Co-Quasikristallen (Chernikov98). Die Schallgeschwindigkeit in MgZn_2 entlang der hexagonalen Achse entspricht mit ebenfalls 5000 m/s innerhalb des Fehlers von 1 % der des Quasikristalls. Daraus ergibt sich wegen der fast identischen Dichten auch die gleiche longitudinale elastische Konstante $c_l = 1,26 \cdot 10^{11} \text{ J/m}^3$ mit einem Fehler von 2 %.

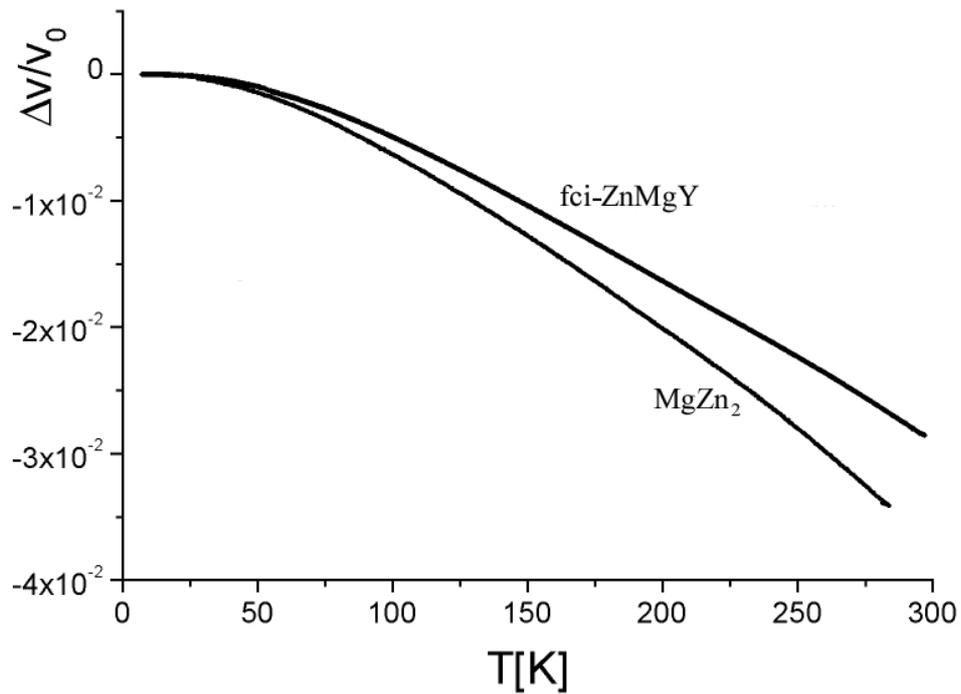


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit von fci-ZnMgY und MgZn₂ zwischen 1,5 K und 295 K bei 62 MHz

Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in fci-ZnMgY und MgZn₂ zwischen Raumtemperatur und 1,5 K ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Beide Kurven sind fast identisch.

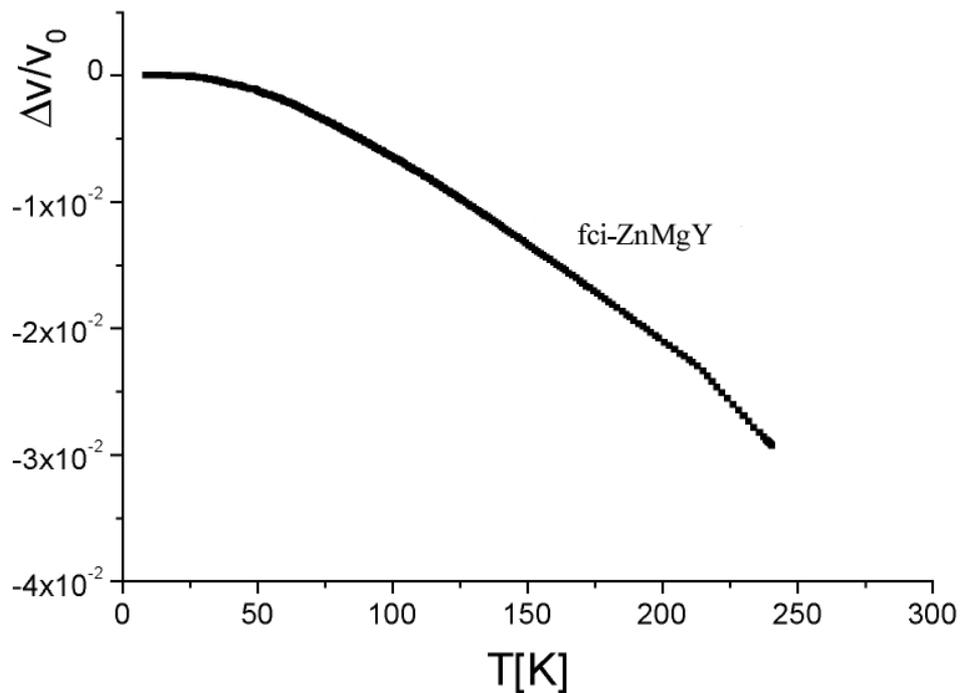


Abbildung 6.10: Relative Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10 MHz

Zu niedrigen Temperaturen hin erhöht sich die transversale und die longitudinale Schallgeschwindigkeit leicht (Abbildung 6.10), was durch die Verstärkung der Bindungen aufgrund des anharmonischen Potentials erklärt werden kann, die bei fast allen Festkörpern auftritt. Der Knick bei 220 K in Abbildung 6.10 wird durch den Kleber verursacht, mit dem der Schwingquarz auf dem Quasikristall befestigt wurde.

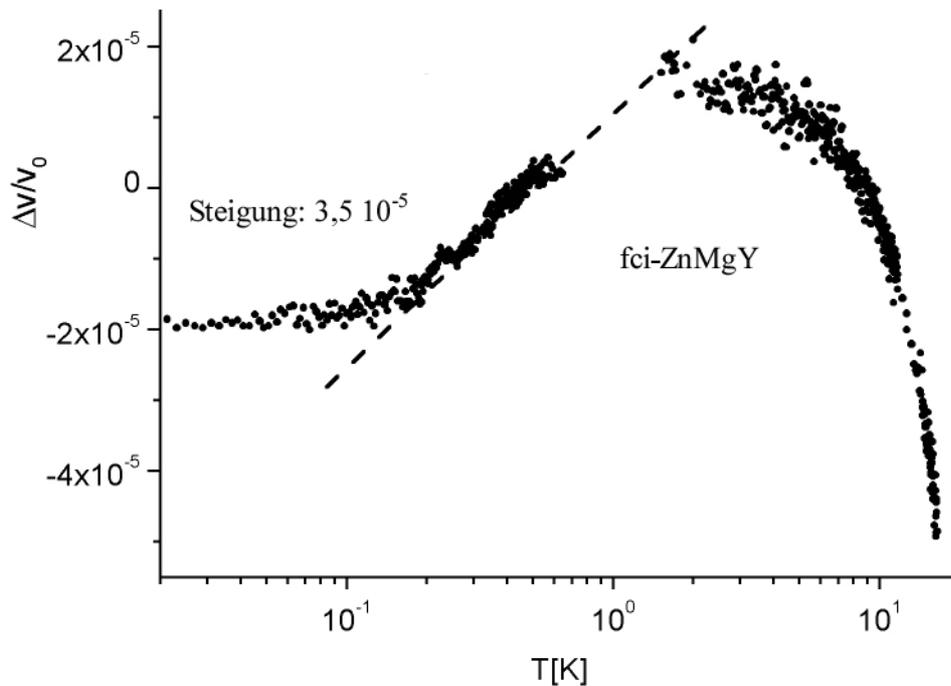


Abbildung 6.11: Relative Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit bei 62 MHz und Temperaturen um 1 K

Abbildung 6.11 zeigt die relative Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in logarithmischer Skalierung der Temperatur. Deutlich ist ein logarithmischer Zusammenhang zu erkennen, der durch die gestrichelte Gerade mit der Steigung $3,5 \cdot 10^{-5}$ angedeutet wird. Ein solches Tieftemperaturverhalten wurde auch für Al-Pd-Mn-Quasikristalle gefunden (Vernier93) und gleicht dem von amorphen oder sehr komplexen Legierungen. Es wird im Allgemeinen auf Tunnelvorgänge in Systemen mit zwei Energieniveaus zurückgeführt (Anderson72). Dieses Verhalten führt zu folgendem Zusammenhang zwischen der Änderung der Schallgeschwindigkeit Δv und der Temperatur T (Piche74):

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{NM^2}{\rho v^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Dabei ist N die Zustandsdichte der Tunnelzustände, M eine Kopplungskonstante zwischen der Schallwelle und den Tunnelzuständen, ρ die Dichte des Materials und v die longitudinale Schallgeschwindigkeit. Die Abweichung von dieser Geraden bei Temperaturen unter 0,2 K wird durch eine Reduzierung des thermischen Kontakts der Probe bei tiefen Temperaturen verursacht. Die Probe hat also Temperaturen unter 0,1 K nie erreicht.

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 6.10 ergibt sich ein Wert für NM^2 von $4,55 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$. Bei fci-AlPdMn liegt $NM^2 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ (Vernier93) in der gleichen Größenordnung

Es konnte keine Abhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Magnetfeldstärken bis 12 T festgestellt werden.

Die Messungen und Ergebnisse wurden im Physikalischen Institut der J.W. Goethe-Universität in Frankfurt von Herrn Hinkel und Herrn Bruls durchgeführt, und sind in Sterzel00b veröffentlicht.

Die Daten für die Schallgeschwindigkeiten sind durch Messungen mit inelastischer Röntgenstreuung an eigenen LETSSG und an Flux-gezüchteten fci-ZnMgY-Einkristallen bestätigt [Brand02].

6.2.3 UNTERSUCHUNG VON OBERFLÄCHEN

Die optischen Spektren frisch polierter 2- und 5-zähliger Oberflächen von fci-ZnMgY-Einkristallen und eine frisch polierte polykristalline fci-ZnMgY-Oberfläche (Herstellung in Kapitel 6.4) wurden in einem spektralen Bereich zwischen 0,1 eV bis 5 eV, also im Bereich vom Ferninfrarot bis zum sichtbaren Spektrum, mit der spektroskopischen Ellipsometrie (Karpus97) am Semiconductor Physics Institute in Vilnius (Litauen) untersucht. Als Messkurve erhält man die optische Leitfähigkeit einer Oberflächenschicht der Probe in Abhängigkeit von der Photonenenergie (Frequenz des Lichts) (Abbildung 6.12).

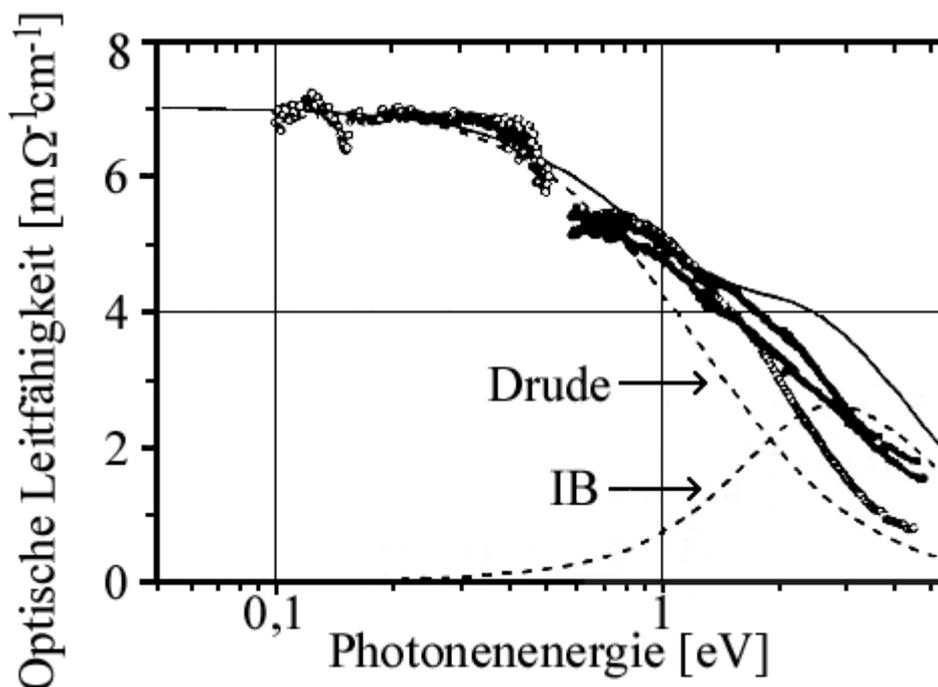


Abbildung 6.12: Optische Leitfähigkeit von polykristallinem fci-ZnMgY (ungefüllte Kreise) und einkristallinem fci-ZnMgY (gefüllte Kreise)

Die Spektren der 5- und 2-zähligen Flächen der Einkristalle und das Spektrum des polykristallinen Materials unterscheiden sich kaum. Eine der gestrichelten Kurven stellt eine

theoretische Messkurve für reine Interbandübergänge (IB) dar. Das sind Übergänge zwischen zwei Energiebändern, bei denen Energie aufgebracht werden muss, um das Elektron von einem Band in ein anderes anzuregen. Die andere gestrichelte Kurve entsteht durch reine Intrabandübergänge, also Übergänge innerhalb eines Bandes (Drude). Diese Übergänge bewirken ein Drude-Verhalten, das typisch für Metalle ist.

Die gemessenen Punkte zeigen, dass die optische Leitfähigkeit deutlich von einem Drude-Verhalten geprägt wird. Die fci-ZnMgY-Kristalle verhalten sich also metallisch. Die kompletten Daten und weiterführende Analysen der Verzerrungen der Fermi-Fläche können in Karpus00a nachgelesen werden.

Da solche Messungen oberflächensensitiv sind, ist es wichtig, etwas über die Oberflächen dieser Kristalle zu erfahren. Aus den spektroskopischen Ellipsometrie-Messungen lässt sich für frisch polierte Oberflächen eine dielektrische Schicht von ungefähr 10 nm Dicke abschätzen. Zur genaueren Untersuchung wurden ein Jahr in Luft aufbewahrte oxidierte Oberflächen und frisch polierte Oberflächen von fci-ZnMgY- und fci-ZnMgHo-Einkristallen mit EDX, Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Röntgen-Photoelektronen-Emissions-Spektroskopie (XPS) und Sekundärionen Massenspektroskopie (SIMS) untersucht.

Die EDX-Analysen der oxidierten Proben bei 10 kV und 20 kV Beschleunigungsspannung zeigen, dass Sauerstoff (O) und in geringen Mengen auch Kohlenstoff (C) in den Oberflächen enthalten sind. Die Variation der Beschleunigungsspannung und dadurch der Eindringtiefe der Elektronen führt zu einer relativen Änderung der Intensitäten der charakteristischen Zn-, Mg-, Y- bzw. Ho-, O- und C-Röntgenlinien zueinander. Diese Änderung ist ein Maß für die Dicke der Schicht, in der sich O und C befindet. Aus dieser Abschätzung ergibt sich eine Schichtdicke in der Größenordnung 100 nm.

Zur Untersuchung mit AES, XPS und SIMS werden die Oberflächen zunächst mit 3 keV Ar-Ionen von der obersten 10 nm dicken dielektrischen Schicht befreit. Danach wird mit einem 6,6 keV Ar-Ionenstrahl ein Krater mit 150 μm Radius und 10 μm Tiefe in die Probe geätzt. Mit diesem Krater ist es möglich, die Stöchiometrie in Abhängigkeit von der Tiefe der Probe zu bestimmen. AES und SIMS bestimmen den O- und C-Gehalt in guter Übereinstimmung mit EDX bis in eine Tiefe von 2 nm. In der obersten Schicht sind bis zu 25 at% O und 10 at% C enthalten. Je tiefer man in den Krater / die Probe eindringt, desto geringer ist die O- und C-Konzentration. Gleichzeitig nimmt der Y- bzw. Ho- und Zn-Gehalt zu. Die Mg-Konzentration ist an der Oberfläche eher noch größer als im Inneren des Kristalls, ändert sich aber nicht wesentlich. Wird die Probe unter Hochvakuum (10^{-7} Pa) einen Tag lang aufbewahrt, hat sich bereits wieder eine Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet, was für die hohe Reaktivität der Oberflächen spricht. In einem frisch geätzten Krater konnten aber auch in 10 μm Tiefe noch O und C gefunden werden. Mit XPS lassen sich Bindungen des Sauerstoffs mit Y bzw. Ho, Mg und Zn nachweisen. Die XPS-Untersuchungen passen zu den Molekülen, die mit SIMS gefunden wurden. Neben den Elementen wurden hauptsächlich Y-O bzw. Ho-O-, aber auch Mg-O- und in geringem Maß Zn-O-Komplexe mit SIMS nachgewiesen. Die Dicke der Schicht mit großem O-Gehalt ist bei diesen Messungen in etwa

10 nm. Darauf folgt eine Schicht von 100 nm Dicke, in der sich hauptsächlich die Stöchiometrie der Oberfläche an die des Kristalls angleicht. Es ist aber auch in diesen Schichten noch in geringen Mengen O enthalten. Die Oberflächenschichten auf i-ZnMg(Y, Ho) sind damit wesentlich dicker als Oberflächenschichten auf i-AlPdMn und i-AlCuFe mit Schichtdicken von 2 – 10 nm (Stadnik99, Gavatz98). Die Messkurven und die Verbindung dieser Messungen zu den optischen Untersuchungen können Karpus00b entnommen werden.

Intrinsische Defekte und Mikrostrukturierungen von Oberflächen wurden anhand von Lichtstremustern am Royal Institute of Technology in Stockholm (Schweden) untersucht. Die Lichtstremuster wurden an 2-, 3- und 5-zähligen fci-ZnMgY-Oberflächen mit dem Licht eines 10 mW He-Ne-Lasers aufgenommen. Die betrachteten Probenoberflächen werden (bis 1 μm Körnung des Polierpapiers) mechanisch poliert. Die Probe wird anschließend 3 - 5 Minuten zuerst in einer Lösung aus 5,0 % einer 30 prozentigen HCl-Lösung in Ethanol, dann in einer Lösung mit 2,5 % der HCl-Lösung anodisch mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ – $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in einem Ultraschallbad geätzt. Abschließend wird die Probe in einem Ultraschallbad in Ethanol gereinigt. Die Lichtstremuster zeigen reproduzierbar die Symmetrie der betrachteten Oberfläche (Abbildung 6.13). Bei einer Drehung der Probe dreht sich auch das Lichtstremuster. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass die Lichtstremuster trotz einer schnellen Ausbildung von Oxidschichten von der Struktur des Quasikristalls verursacht werden (Babonas01).

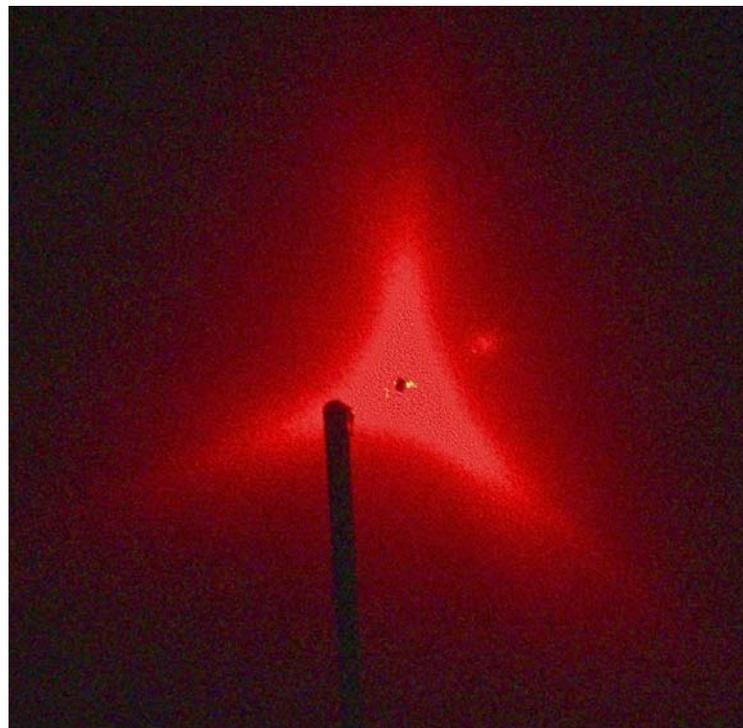


Abbildung 6.13: Lichtstremuster einer 3-zähligen fci-ZnMgHo-Oberfläche

In der Oberfläche der Einkristalle entstehen nach dem Ätzen charakteristische Ätzgruben (Abbildung 6.14 b) mit den für Quasikristalle typischen dodekaedrischen und

triakontaedriscen (rhombischen) Formen (Abbildung 6.14 c). Bei längerem Ätzen setzt sich die triakontaedrische Morphologie der Ätzgruben durch (Abbildung 6.14 a).

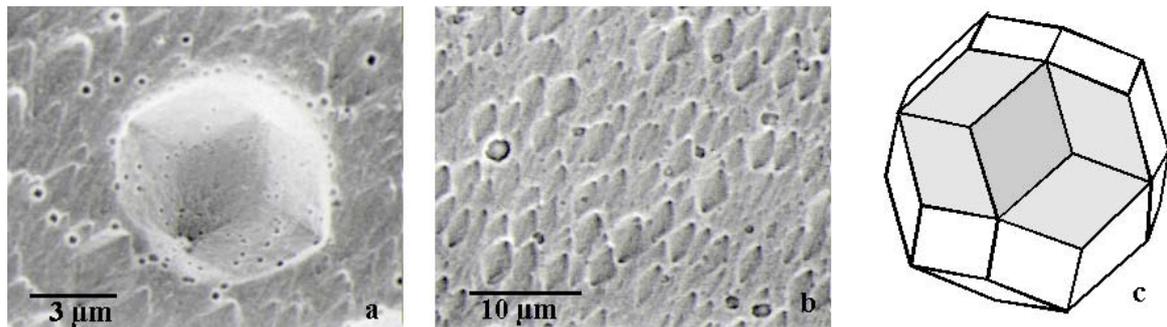


Abbildung 6.14: Ätzgruben mit triakontaedrischer Facettierung in einer 2-zähligen Oberfläche

Bei den rhombischen Flächen eines Triakontaeders (Abbildung 6.14 c) ist das Verhältnis der langen zur kurzen Flächendiagonalen τ . Dieses τ -Verhältnis wurde bei den beobachteten Ätzgruben festgestellt (Abbildung 6.14 a). Die facettierten Löcher werden als intrinsische Defekte betrachtet, die durch die gegenseitige Aufhebung von Versetzungen oder Phasonenunordnung entstehen (Gödecke94, Saito00). Die Dichte der Ätzgruben in 2- und 3-zähligen Flächen von fci-ZnMgY ist $n \approx 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (Abbildung 6.14 b). Das ist eine um den Faktor 100 höhere Dichte als in fci-AlPdMn (Saito00). Die 5-zähligen Flächen haben eine um den Faktor 1000 geringere Ätzgrubendichte als die 2- und 3-zähligen. Da die Lichtfiguren durch die Ätzgruben verursacht werden, sind die Lichtfiguren der 5-zähligen Fläche entsprechend schwach.

Die Beobachtung von Lichtstreumustern und Ätzgruben sind also auch ein geeignetes Verfahren zur Orientierung von fci-ZnMgSE-Quasikristallen (Suchodolskis02).

6.2.4 DIFFUSIONSMESSUNGEN

Neben den herkömmlichen Fehlstellen, wie Punktdefekten, gibt es in Quasikristallen zusätzlich die Phasonen. Nach einem Modell von Kalugin und Katz tritt nur in Quasikristallen eine durch Phasonensprünge begünstigte Diffusion auf, die keine Leerstellen benötigt (Kalugin93). In dem Modell wird ein nicht lineares Arrhenius-Verhalten und eine deutlich geringere Aktivierungsenthalpie im Vergleich zur normalen Leerstellendiffusion (Gleichung 6.1) vorhergesagt. Aufgetragen wird der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten $\log(D)$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} .

$$\ln\left(\frac{D}{D_0}\right) = -\frac{W_a}{k_B \cdot T} \quad (6.1)$$

Für die Diffusionsmessungen werden aus einem großen Einkristall zunächst mehrere 2 - 3 mm dicke Scheiben mit mindestens 5 mm Durchmesser geschnitten. Die Scheibe wird auf beiden Seiten durch Politur (bis 3 µm Körnung) und mit einem Ionenstrahl von den obersten Schichten befreit. Dann wird eine Seite der Scheibe mit einem radioaktiven Element bedampft. Bei der anschließenden Temperung diffundieren die radioaktiven Atome in den

Festkörper. Durch die Messung der Aktivität der Probe in Abhängigkeit von der Tiefe kann ein Diffusionsprofil erstellt werden. Dazu werden dünne Schichten mit einem Ionenstrahl abgesputtert oder präzise abgerieben und die Aktivität dieser Schichten mit einem NaI(Tl)-Szintillationszähler bestimmt. Die Dicke der abgetragenen Schicht ist dem abgetragenen Volumen, das mit Hilfe des Gewichts, der Dichte und dem Durchmesser der Scheibe bestimmt wird, proportional. Die Diffusionskonstante, die bestimmt in welcher Zeit diffundierende Atome eine bestimmte Tiefe in dem Material erreichen, hängt von der Temperatur T ab.

Diffusionsmessungen an ikosaedrischem $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ brachten kein einheitliches Bild. Für die Diffusion von Pd- und Au-Isotopen wurde bei tiefen Temperaturen von sehr niedrigen Aktivierungsenthalpien und Abweichungen vom exponentiellen Verhalten berichtet (Blüher98). Messungen der Diffusion von Mn- und Zn-Isotopen weisen jedoch auf ein normales, leerstellendominiertes Diffusionsverhalten hin (Mehrer98). Der größte Nachteil bei der Messung der Diffusion in Al-M-Quasikristallen ist, dass kein bezahlbares radioaktives Isotop der Hauptkomponente Al mit geeigneter Halbwertszeit zur Verfügung steht. Zudem gibt es nur von i-ALPdMn, d-ALNiCo und i-ZnMgSE ausreichend große Einkristalle zur Messung der Diffusion. Mit dem radioaktiven Isotop ^{65}Zn sind Messungen der Diffusion der Hauptkomponente in fci-Zn $_{60}$ Mg $_{30}$ SE $_{10}$ -Einkristallen kostengünstig zu realisieren.

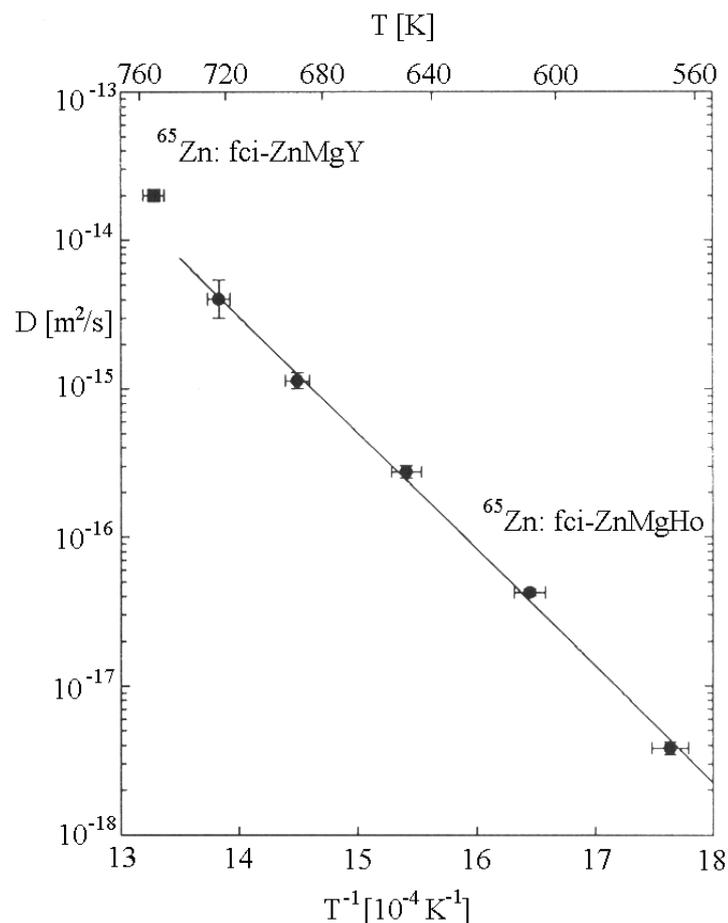


Abbildung 6.15: Arrhenius-Diagramm der ^{65}Zn -Diffusion in fci-ZnMgHo und fci-ZnMgY

Im Experiment wurden fci-Zn₆₁Mg₂₉Y₁₀- ($\rho = 5,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und fci-Zn_{64,2}Mg_{26,4}Ho_{9,4}-Einkristalle ($\rho = 5,82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) im Institut für Materialphysik an der Universität Münster untersucht. Abbildung 6.15 zeigt das Arrhenius-Diagramm der Diffusion von ⁶⁵Zn in fci-ZnMgHo und fci-ZnMgY.

Der Diffusionskoeffizient D in fci-ZnMgHo wurde bei fünf verschiedenen Temperaturen bestimmt, der in fci-ZnMgY bei einer. Aus der Kurve ergibt sich ein preexponentieller Faktor $D_0 = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, und eine Aktivierungsenthalpie $Q = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einem Fehler von 3 %. Diese Werte sprechen für eine leerstellendominierte Diffusion in Quasikristallen. Die Diffusion von ⁶⁵Zn in fci-ZnMgHo ist langsamer als in reinem Zn, und auch langsamer als in fci-ALPdMn. Die Ergebnisse wurden in Galler01 veröffentlicht.

6.3 Einkristalle der hexagonalen Zn₇₀Mg₁₄Y₁₆ A-Phase

Als properitektische Phase der ikosaedrischen Phase erstarrt hexagonales A-ZnMgY aus Schmelzen mit Zusammensetzungen benachbart zum primären Kristallisationsfeld der ikosaedrischen Phase im Y-reicheren Gebiet (Langsdorf98b). Eine Untersuchung dieses Gebiets des Phasendiagramms mit DTA ergibt bei der Zusammensetzung 62,5 at% Zn, 25 at% Mg und 12,5 at% Y (Abbildung 6.16) eine Temperaturspanne von 170° C für die primäre Erstarrung einer Phase, die bei der nachfolgenden Untersuchung im REM mit WDX eine Zusammensetzung nahe der A-Phase aufweist.

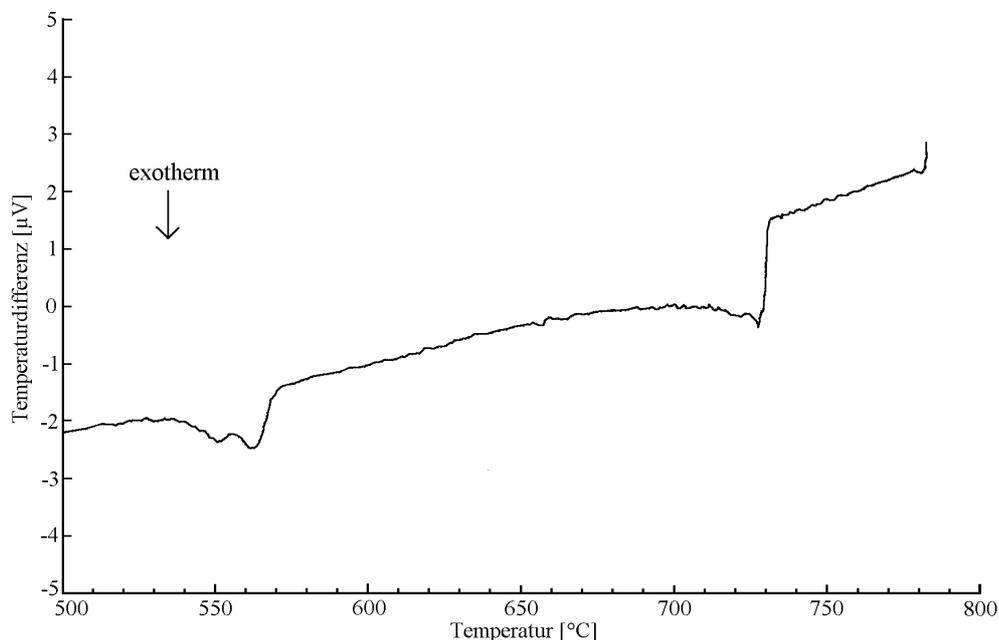


Abbildung 6.16: DTA-Abkühlkurve einer Zn_{62,5}Mg₂₅Y_{12,5}-Einwaage

Die langsame Abkühlung ($1^\circ \text{ C} / \text{ h}$) von 740° C bis 570° C einer 30 g schweren Schmelze mit der durch DTA bestimmten Zusammensetzung 62,5 at% Zn, 25 at% Mg und 12,5 at% Y in einem geschlossenen Tantaltiegel reicht aus, um mehrere Einkristalle mit einer Kantenlängen von 1 mm wachsen zu lassen.

Der Tantaltiegel wurde zuvor unter Argon in eine Quarzampulle eingeschmolzen, um eine Oxidation des Tantal zu verhindern. Ein größerer Einkristall ließe sich mit der LETSSG-Methode aus einer Schmelze der gleichen Zusammensetzung züchten. Abbildung 6.17 zeigt ein solches anpoliertes Korn im Polarisationsmikroskop. In der Probe sind auch fei-ZnMgY und binäre Mg-Zn-Phasen mit WDX im REM zu identifizieren. Die Ränder der A-Phasen-Körner sind von der quasikristallinen Phase umgeben, während sich die binären Phasen (hauptsächlich Mg_7Zn_3 -Eutektikum) in den Zwischenräumen sammeln. Eine Untersuchung der so hergestellten Probe mit XRD zeigt, dass es sich bei den Körnern um die in Langsdorf98b beschriebene A-Phase handelt (Abbildung 6.18).



Abbildung 6.17: Einkristallines Korn der $Zn_{70}Mg_{14}Y_{16}$ A-Phase im Polarisationsmikroskop

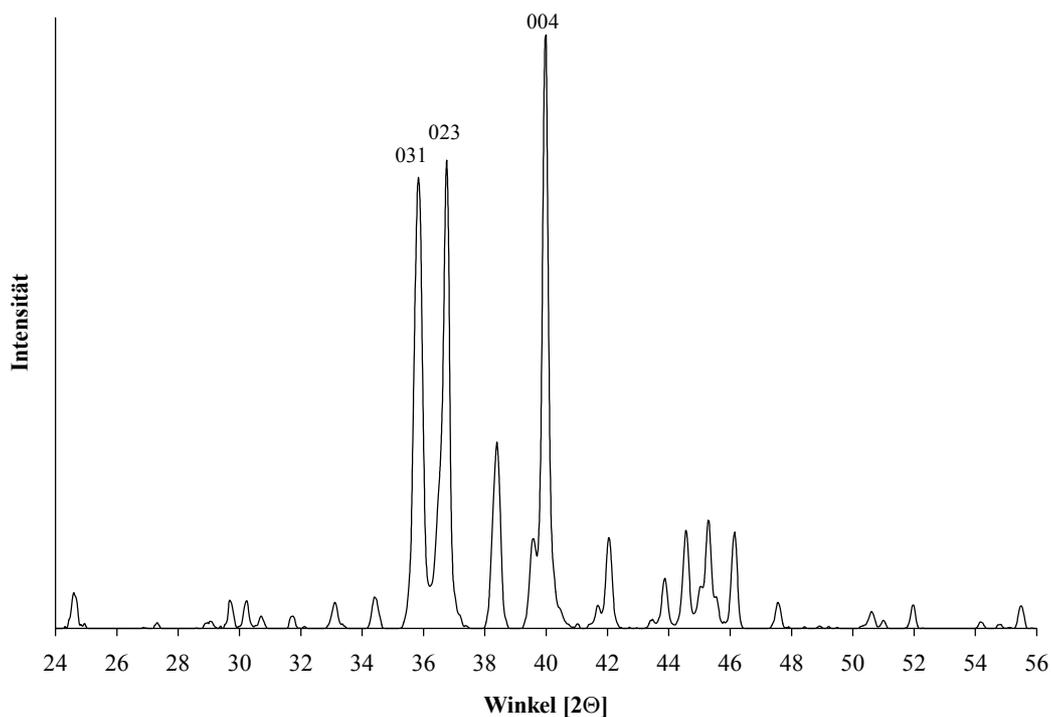


Abbildung 6.18: Diffraktogramm von hexagonalem A- $Zn_{70}Mg_{14}Y_{16}$

An dieser Probe gelingt es, mit TEM-, XRD- und HRTEM-Untersuchungen in Kombination mit rechnergestützten Simulationen, die an der TU-Darmstadt durchgeführt wurden, die Raumgruppe $P6_3/mmc$ zu bestimmen und ein Strukturmodell (Tabelle 6.1, Abbildung 6.19) der A-Phase zu entwickeln (Kounis01b).

Tabelle 6.1: Atomparameter der hexagonalen A-Phase (Kounis01b)

Raumgruppe	a	b	c
$P6_3/mmc$	0,89921 nm	0,89921 nm	0,9342 nm

Atom	Wyckoff	x	y	z
Y(1)	6h	0,3977	0,1988	1/4
Zn(1)	2b	0	0	3/4
Zn(2)	6h	0,5688	0,1377	3/4
Zn(3)	4f	1/3	2/3	0,9942
Zn(4)	6g	1/2	0	1/2
Zn(5)	12k	0,3194	0,1596	0,9121

Tabelle 6.1 zeigt die Atompositionen dieser Struktur. Bei dem Modell wird nicht zwischen Zn und Mg unterschieden; es wird davon ausgegangen, dass einige Plätze der Zn-Atome auch durch Mg-Atome besetzt werden können. In einer Elementarzelle der A-Phase sind 30 Atome ikosaedrisch koordiniert. Wie in der $MgZn_2$ -Struktur (Tamura96) sind jedoch keine Bergman- oder Mackay-Cluster enthalten, was auch aus der Größe der Elementarzelle zu schließen ist. Elektronenbeugungsbilder entlang der $[100]$ -Zone enthalten pseudo-10-zählige Ringe aus zehn Reflexen von nahezu regelmäßiger Anordnung (Kounis01b).

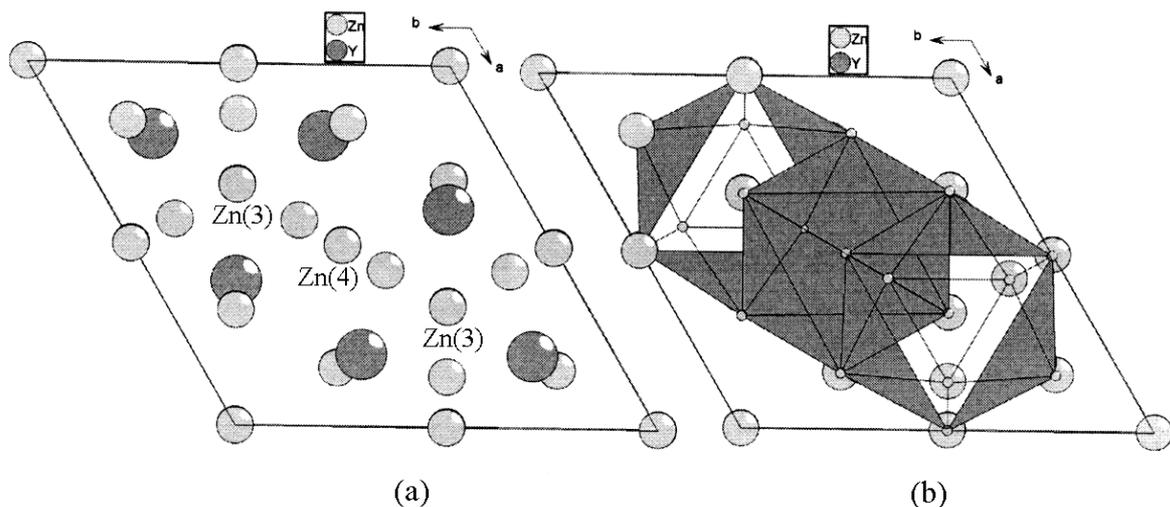


Abbildung 6.19: Strukturmodell der hexagonalen A-Phase (Kounis01b)

6.4 Polykristallines flächenzentriert ikosaedrisches $Zn_{60}Mg_{30}SE_{10}$

Für einige Fragestellungen reicht es aus, polyquasikristalline Proben zu untersuchen. Ein Vorteil der polykristallinen Proben gegenüber von Einkristallen ist, dass es leichter ist, eine größere Menge des Materials herzustellen. Um möglichst fremdphasenfreies polykristallines fci-ZnMgSE zu gewinnen, ist die Methode der schnellen Erstarrung geeignet (Kapitel 5.3).

Zu diesem Zweck werden je 20 g $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$, $Zn_{60}Mg_{30}Ho_{10}$, $Zn_{60}Mg_{30}Er_{10}$ und $Zn_{60}Mg_{30}Dy_{10}$ in Al_2O_3 -Tiegel eingewogen, auf denen runde Al_2O_3 -Scheiben mit Draht befestigt werden. Um eine Oxidation und ein Verdampfen der Metalle zu verhindern, werden die Tiegel unter Argon in Quarzglas eingeschmolzen. Die Quarzampullen werden in einem Widerstandofen innerhalb von 3 h auf $850^\circ C$ aufgeheizt, dabei Schmelzen Zn und Mg. Während die Temperatur von $850^\circ C$ für 4 h gehalten wird, löst sich das Y, bzw. die SE in der Zn-Mg-Schmelze. Als nächstes sollen die Proben schnell erstarren. Dazu wird die Temperatur des Ofens mit einer Abkühlrate von $10^\circ C / min$ von $850^\circ C$ auf $550^\circ C$ abgesenkt. Diese Abkühlung wird unterstützt, indem die Tür des Ofens ca. einen halben Zentimeter geöffnet wird, wodurch die Wärme schneller aus dem gut isolierten Muffelofen entweichen kann. Ab einer Temperatur von $700^\circ C$ beginnt die Erstarrung der hexagonalen A-Phase, danach erstarrt ab $575^\circ C$ die fci-Phase. Bei $550^\circ C$ werden die entstandenen Gefüge aus erstarrten ternären Phasen und der Zn-Mg-Schmelze für 180 h getempert. In dieser Zeit reagiert die A-Phase mit der Restschmelze in einer peritektischen Reaktion und es bildet sich fci-ZnMgSE. Nach dieser Zeit sollen die Proben zu mehr als 90 % aus der quasikristallinen Phase bestehen. Der Ofen wird abgeschaltet und nachdem die Proben abgekühlt sind, werden sie entnommen. Zwei der Quarzampullen hatten Risse, vermutlich reagierte der Mg-Dampf mit dem Quarz, wodurch es brüchig wurde. Eine Oxidation der Proben hat jedoch nur an der Oberfläche stattgefunden. Nach Entfernung der obersten Schicht tritt ein hell glänzender metallischer Festkörper zu Tage.

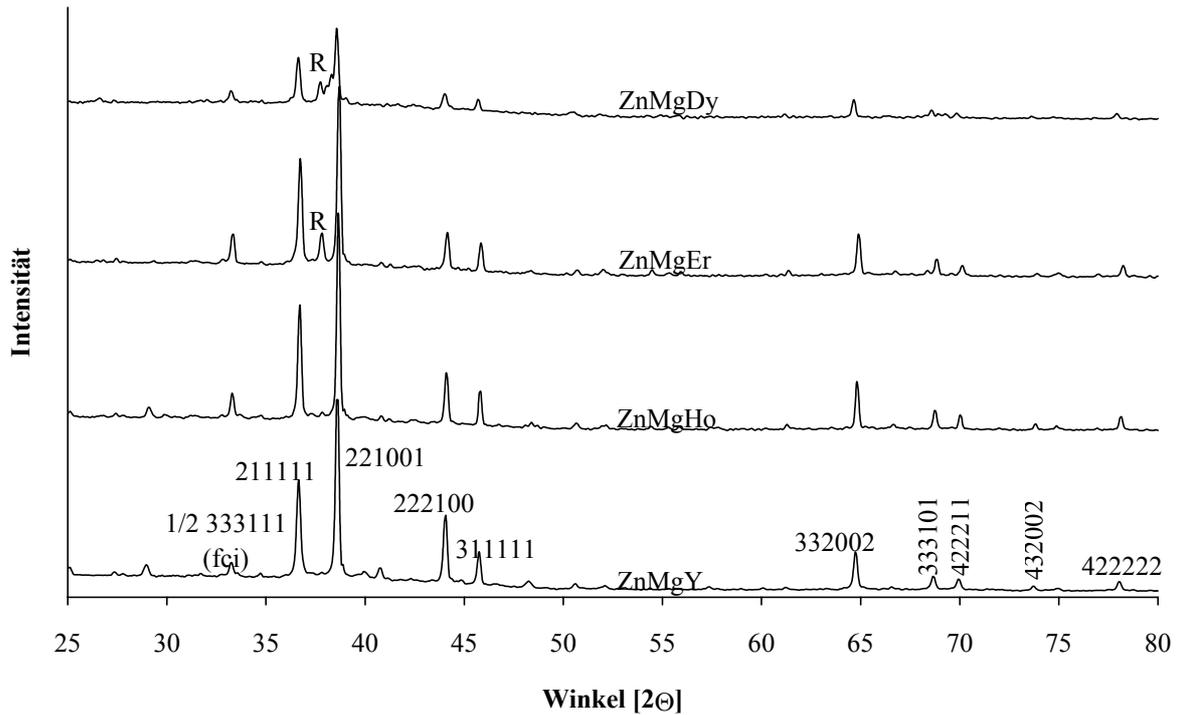


Abbildung 6.20: Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen fci-ZnMgSE-Proben (Cu K_{α} -Strahlung)

Eine Untersuchung mit XRD zeigt, dass die Proben hauptsächlich aus fci-ZnMgSE bestehen (Abbildung 6.20). In den Diffraktogrammen der Zn-Mg-Y- und Zn-Mg-Ho-Legierungen sind keine Fremdphasen zu erkennen. In den Diffraktogrammen der Zn-Mg-Er- und der Zn-Mg-Dy-Legierung ist Fremdphasenreflexe (R) bei $2\Theta = 37,8^{\circ}$ (0,2377 nm) zu erkennen. Teile der Proben werden zur Gefügeanalyse mit Polierpapier bis 3 μm Körnung angeschliffen. Diese Schriffe werden mit dem REM untersucht (Abbildung 6.21).

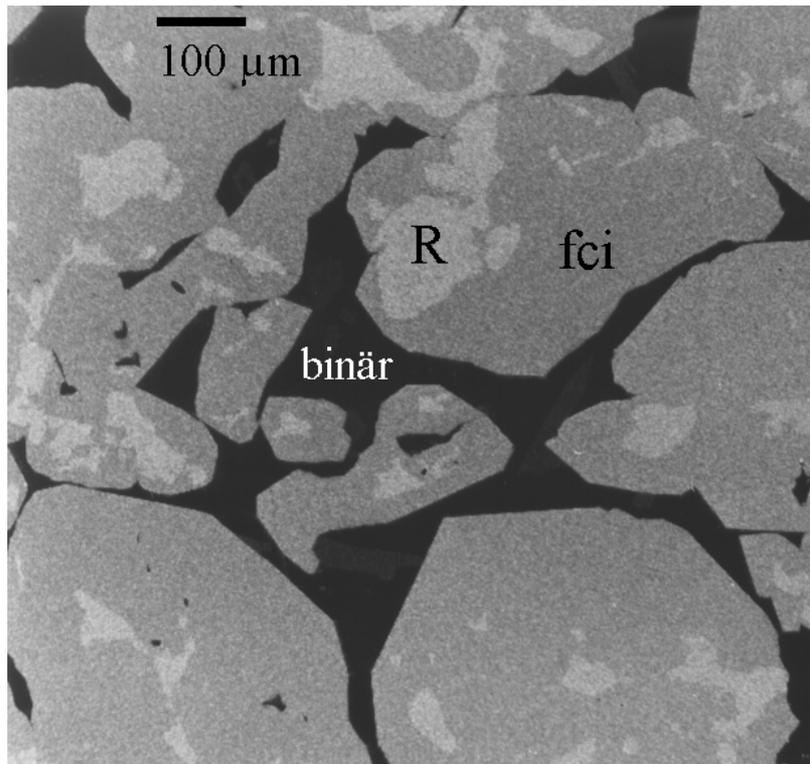


Abbildung 6.21: REM-Aufnahmen der Zn-Mg-Er-Legierung

Abbildung 6.21 zeigt einen Schliff der Zn-Mg-Er-Legierung. Die hellste Phase (R) des Gefüges ist ein SE-reicher Einschluss, der nicht in den Zn-Mg-Y- und Zn-Mg-Ho-Legierungen gefunden wird. Die Hauptphase (fci) ist die zweithellste Phase. Mit WDX wird die Zusammensetzung der Hauptphasen in den vier Legierungen als $Zn_{63}Mg_{26}Y_{11}$, $Zn_{65}Mg_{23}Ho_{12}$, $Zn_{61}Mg_{28}Er_{11}$, bzw. $Zn_{62}Mg_{18}Dy_{10}$ bestimmt. Damit sind die Hauptphasen in Übereinstimmung mit XRD als flächenzentriert ikosaedrische Phase identifiziert. Der Anteil der Fremdphasen ist in den Zn-Mg-Y- und Zn-Mg-Ho-Legierungen niedriger als in den Zn-Mg-Er- und Zn-Mg-Dy-Legierungen. Die dunkleren Phasen (binär) sind in allen Legierungen Mischungen aus Mg_2Zn_3 , $MgZn$ und Mg_7Zn_3 -Eutektikum. Sie treten bei XRD-Untersuchungen kaum in Erscheinung, da die leichten Elemente Zn und Mg die Röntgenstrahlung viel weniger streuen als die schwereren Seltenen Erden. Im REM stellen sich die Fremdphasen in den Zn-Mg-Er- bzw. Zn-Mg-Dy-Legierungen als helle Er- bzw. Dy-reichere Einschlüsse in der quasikristallinen Phase dar. Mit WDX wird eine Zusammensetzung von $Zn_{63}Mg_{23}Er_{14}$ bzw. $Zn_{65}Mg_{20}Dy_{15}$ bestimmt. Eine detailliertere Untersuchung dieser Phase findet sich in Kapitel 6.7.

Um dennoch eine phasenreine fci-ZnMgEr-Probe zu erhalten, muss das Herstellungsverfahren geändert werden. Die Abkühlgeschwindigkeit hat nicht ausgereicht, um ein dermaßen feines Gefüge zu erzeugen, dass sich auch die Er-reichste Phase bei den anschließenden Reaktionen auflöst. Um eine höhere Abkühlgeschwindigkeit zu erzielen, wird eine vorreagierte $850^\circ C$ heiße Schmelze im Wasserbad abgeschreckt (Kapitel 5.4.1). Dazu werden die stöchiometrisch eingewogenen Elemente in ein einseitig geschlossenes Tantalrohr gefüllt. Das andere Ende wird in einer Lichtbogenschweißanlage unter Argon geschlossen.

Das Material wird in dem Tantaliegel geschmolzen und abgeschreckt. Bei der anschließenden Temperung (200 h bei 550° C) in einem Schutzgasofen findet wieder die peritektische Reaktion statt, bei der sich die quasikristalline Phase bildet. Der Erfolg lässt sich bei einer Untersuchung mit XRD feststellen. Der Fremdphasenreflex bei 37,8° fehlt, und es verbleiben nur die Reflexe von fci-ZnMgEr (Abbildung 6.22).

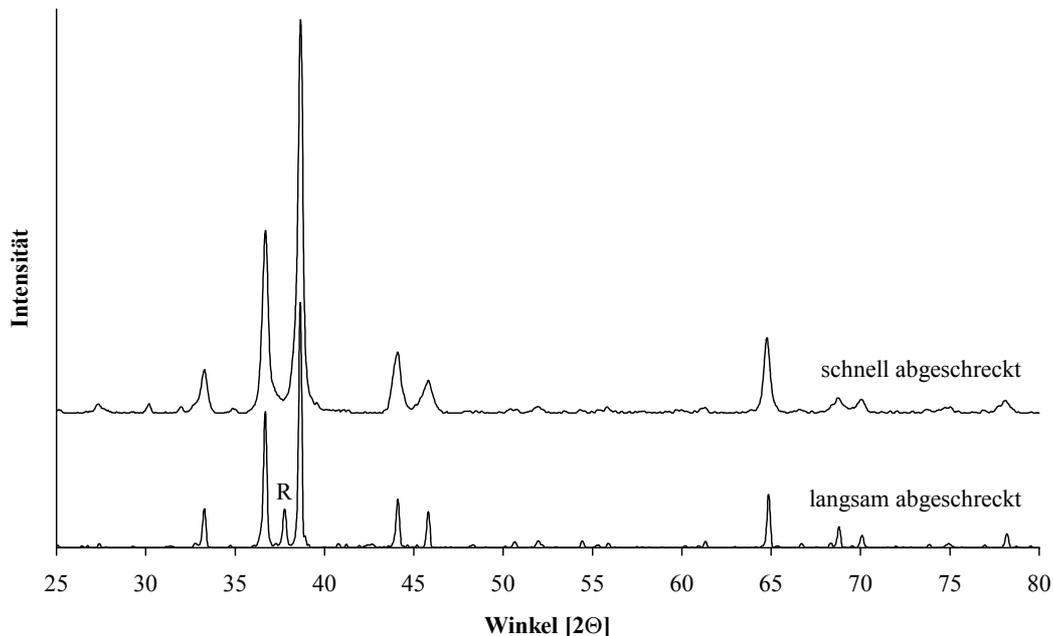


Abbildung 6.22: Diffraktogramme von langsam und schnell abgeschrecktem fci-ZnMgEr

An diesen Proben wird elastische Neutronenstreuung und Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Die Untersuchungen wurden am ILL in Grenoble von Wissenschaftlern der TU Chemnitz durchgeführt. Da es sich bei den Fremdphasen in den Proben um binäre Mg-Zn-Legierungen handelt, die also keine Seltenen Erden enthalten, ist eine Störung der magnetischen Streuung nicht zu erwarten. Die Messungen zeigen übereinstimmend ein paramagnetisches Verhalten der Zn-Mg-Er- und Zn-Mg-Ho-Proben. Ein Vergleich mit den Ergebnissen, die an fci-ZnMgY gewonnen wurden, stellt sicher, dass die beobachtete Streuung nicht phononischer oder phasonischer Natur ist, sondern tatsächlich auf magnetische Ordnung der ikosaedrischen Phase zurückzuführen ist. Es konnten auch bei tiefen Temperaturen keine Hinweise auf eine magnetische Ordnung mit großer Reichweite gefunden werden. Ein Spinglas-Übergang wird bei 1,8 K festgestellt. Die Messungen und eine genaue Interpretation der Ergebnisse finden sich in Scheffer01. Zusätzlich wurden Untersuchungen der ZnMgY-, ZnMgHo- und ZnMgEr-Proben mit inelastischer Neutronenstreuung durchgeführt (Rouijaa02a, Rouijaa02b).

Fci-ZnMgHo wurde zudem mit Positronenlebensdauerspektroskopie von Mitarbeitern des Instituts für theoretische und angewandte Physik der Universität Stuttgart untersucht, um Informationen über thermische Leerstellen zu erhalten. Die Lebensdauer eines Positrons in fci-ZnMgHo beträgt nach dieser Messung $212 \text{ ps} \pm 4 \text{ ps}$. Das entspricht der Positronenlebensdauer in i-Al₇₀Pd₂₁Mn₉ von $214 \text{ ps} \pm 4 \text{ ps}$. Theoretische Überlegungen lassen

aus der durchschnittlichen Valenzelektronenzahl und der Dichte des Materials eine Lebensdauer der freien Positronen von 130 ps erwarten. Diese große Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert wird so gedeutet, dass die Positronen in strukturellen Leerstellen gefangen werden und sich daher nur verzögert mit Elektronen rekombinieren können (Baier01).

6.5 Polykristallines dekagonales $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$

Zunächst wurde im Rahmen einer Staatsexamensarbeit (Dahlmann99) aufbauend auf den Arbeiten Langsdorf97a, Langsdorf98b der Y-arme Bereich (55 - 60 at% Zn, 38 - 44 at% Mg, 0,5 - 2 at% Y) des Zn-Mg-Y-Phasendiagramms (Abbildung 3.1) mit DTA in Kombination mit REM und WDX untersucht. Bei einer Schmelzzusammensetzung mit 2 at% Y erstarrt zunächst primär die ikosaedrische Phase. Bei der Erstarrung einer Schmelze mit 1,5 at% Y oder weniger erfolgte stets eine Erstarrung von zwei ternären Phasen (P und K) mit variablen Zusammensetzungen: P-Phase: 60 - 63 at% Zn, 35 - 38 at% Mg, 0,5 - 4 at% Y; K-Phase: 56 - 58 at% Zn, 40 - 42 at% Mg, 0,1 - 2 at% Y (Abbildung 6.23).

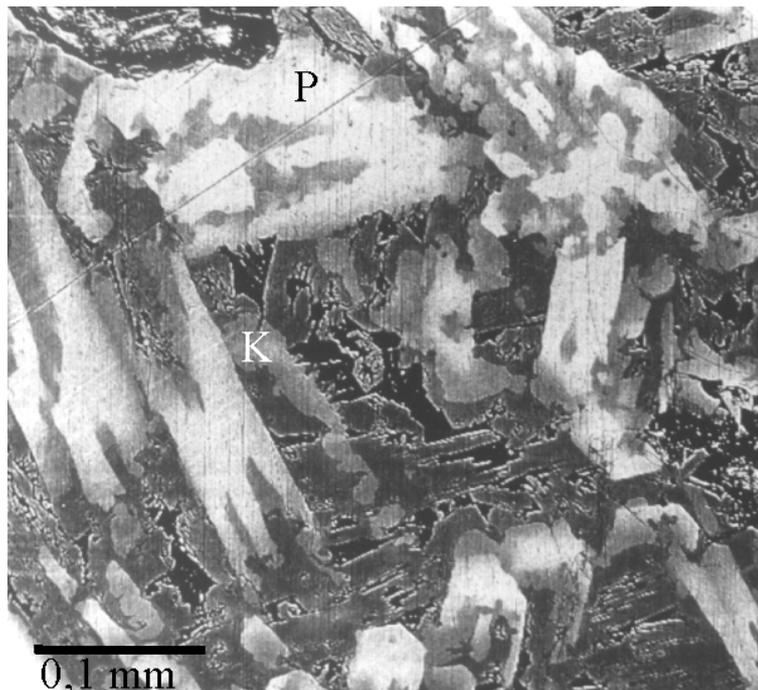


Abbildung 6.23: REM-Bild einer typischen Erstarrungssequenz im Y-armen Bereich des Zn-Mg-Y-Phasendiagramms

Bei den dazugehörigen DTA-Experimenten konnten zwei fast gleichzeitige exotherme Ereignisse während der Abkühlsequenzen festgestellt werden (Abbildung 6.24), die durch eine Überhöhung der linken Flanke des ersten Signals zu erkennen ist. Noch bevor das erste Signal zur Grundlinie zurückkehrt (wie durch eine nicht durchgezogene Linie in Abbildung 6.24 angedeutet) beginnt die Erstarrung der zweiten Phase.

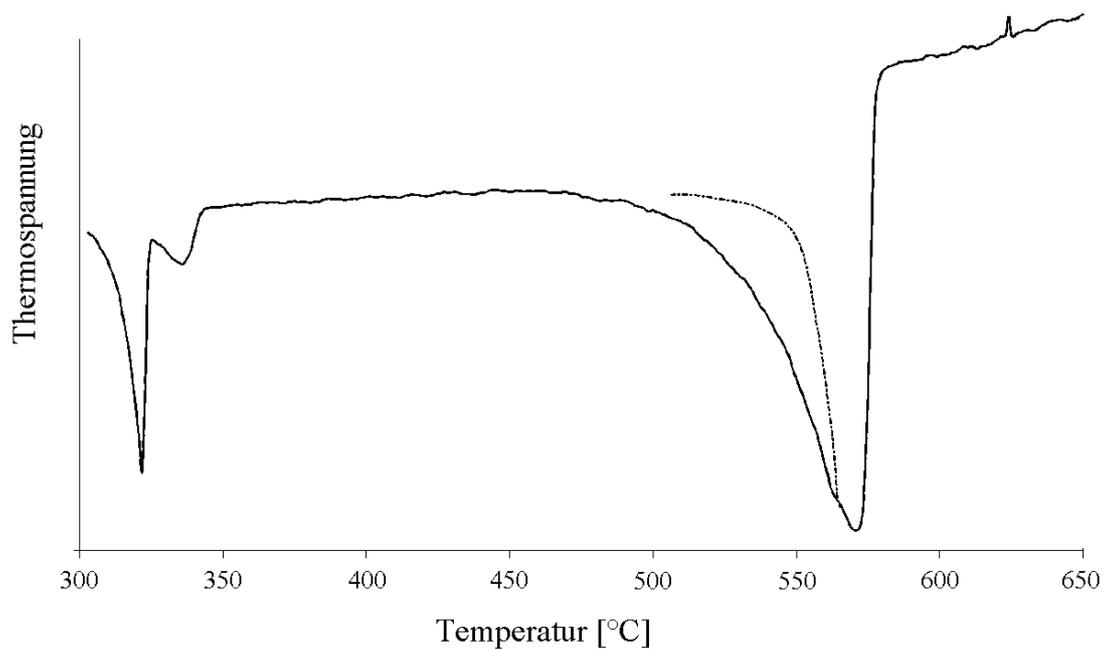


Abbildung 6.24: DTA-Abkühlkurve einer $Zn_{57,4}Mg_{41,1}Y_{1,5}$ -Schmelze mit Überhöhung in der linken Flanke (Dahlmann99)

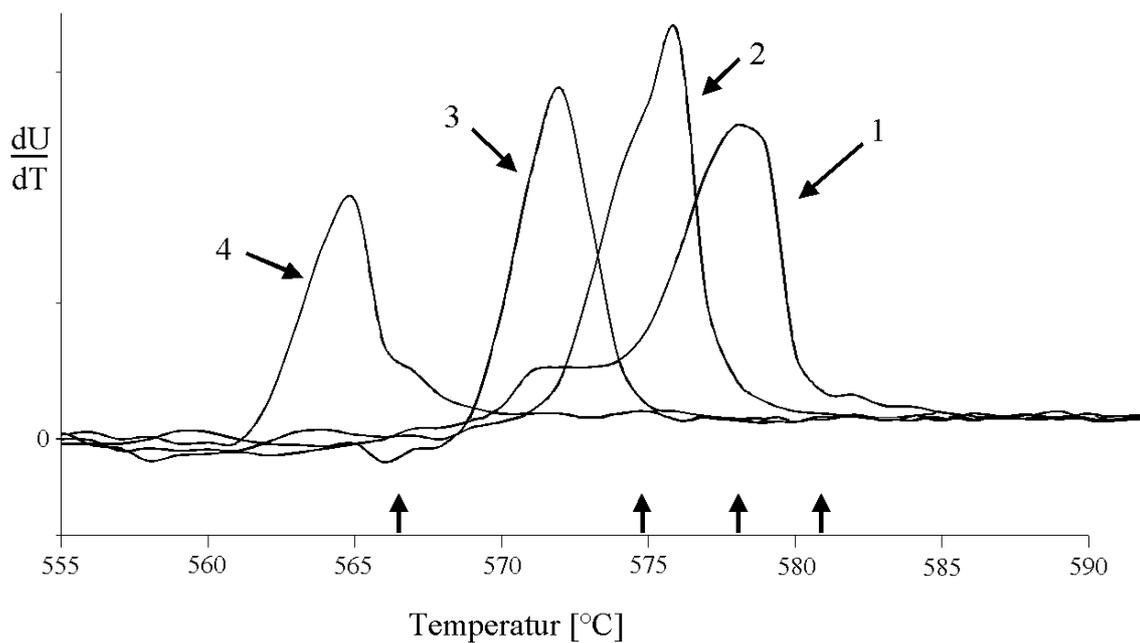


Abbildung 6.25: Ableitung der Abkühlsequenzen von DTA-Experimenten mit 1,5 at% Y

An der Ableitung der DTA-Abkühlkurven nach der Temperatur lässt sich besonders gut die Liquidustemperatur ablesen. Die Schmelzzusammensetzungen der DTA-Abkühlkurven in Abbildung 6.25 entspricht (1) $Zn_{59,6}Mg_{39,9}Y_{1,5}$, (2) $Zn_{58,4}Mg_{40,1}Y_{1,5}$, (3) $Zn_{57,4}Mg_{41,1}Y_{1,5}$ und (4) $Zn_{55,6}Mg_{42,9}Y_{1,5}$. Die vertikalen Pfeile markieren die erste starke Änderung der Steigung der DTA-Abkühlkurve, also die Liquidustemperatur der jeweiligen Schmelzen. Ein Diffraktogramm der Proben zeigt die für $MgZn_2$ typischen Röntgenreflexe (Abbildung 6.26).

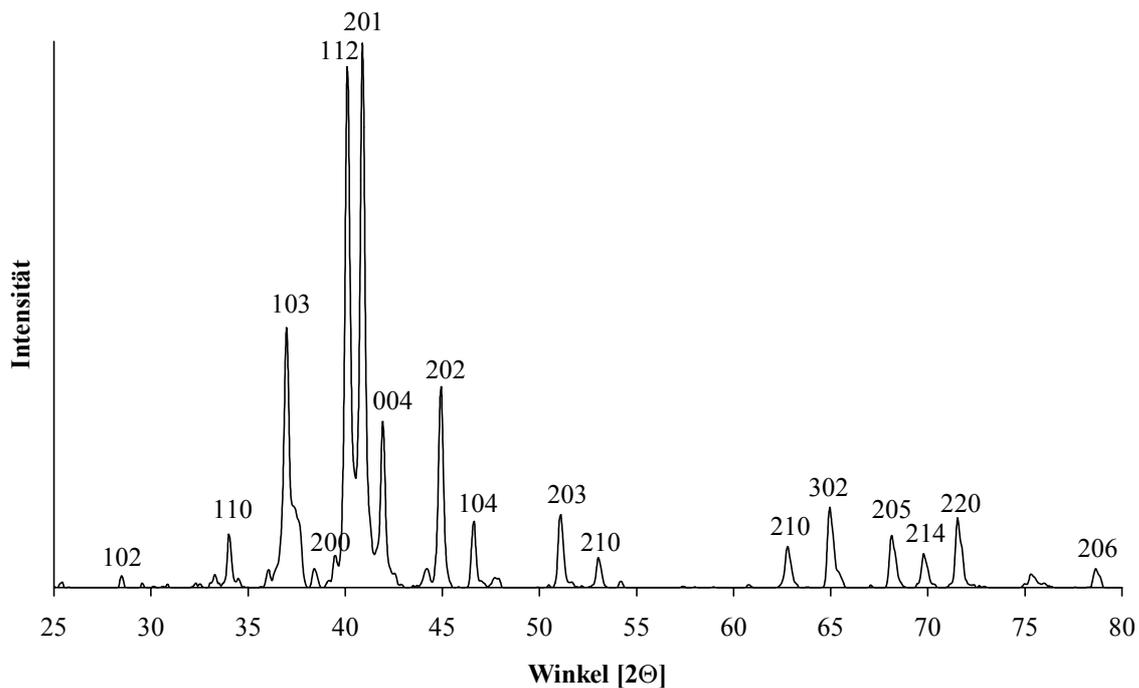


Abbildung 6.26: Diffraktogramm einer erstarrten $Zn_{57,4}Mg_{41,1}Y_{1,5}$ -Schmelze

Deswegen ist davon auszugehen, dass die P- und K-Phase $MgZn_2$ -Struktur haben, also Y in die Struktur eingebaut wird. Es findet keine primäre Erstarrung der dekagonalen Phase im untersuchten Gebiet des ternären Phasendiagramms statt (Sterzel00a).

In einer $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$ -Probe, die im Tantalrohr 1 h bei $900^\circ C$ homogenisiert, im Wasser abgeschreckt und 340 h bei $300^\circ C$ getempert wird, lässt sich dekagonales $ZnMgY$ mit dem TEM nachweisen. Hauptsächlich besteht diese Probe jedoch aus der P- und K-Phase sowie $MgZn_2$. Das Diffraktogramm zeigt erneut $MgZn_2$ -Struktur (Dahlmann99).

Bei einer Temperatur von $300^\circ C$ findet nur eine sehr langsame Diffusion von Atomen im Festkörper statt. Diese wird jedoch bei den Festkörper-Reaktionen benötigt, die die dekagonale Phase bilden sollen. Um möglichst einphasiges dekagonales $ZnMgY$ herzustellen, sollte das Material nach dem Abschrecken ein möglichst kleines, feines Phasengefüge aufweisen. Eine unerwünschte Segregation bei der Erstarrung lässt sich verhindern, indem die $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$ -Schmelze mit Schmelzspinnen abgeschreckt wird. Dazu wird das vorreagierte Material induktiv geschmolzen und unter Argongas auf ein sich mit 32 m s^{-1} drehendes Kupferrad gespritzt. DTA- und XRD-Untersuchungen der 20 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ starken Bänder (des schmelzgesponnenen Materials) liefern die gleichen Resultate, wie Untersuchungen an langsam erstarrtem Material (Abbildung 6.23, 6.26). Die Bänder bestehen also auch aus der P- und K-Phase, neben $MgZn_2$ und Mg_7Zn_3 -Eutektikum. Die DTA-Untersuchungen haben ergeben, dass die Temperung auch bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden kann. Deswegen werden die Bänder für 170 h bei $400^\circ C$ in Argonatmosphäre getempert. Während der Temperung findet eine Reaktion zwischen der P- und K-Phase und $MgZn_2$ statt, bei der

die dekagonale Phase gebildet wird. Die getemperten Bänder werden mit XRD und SAED untersucht.

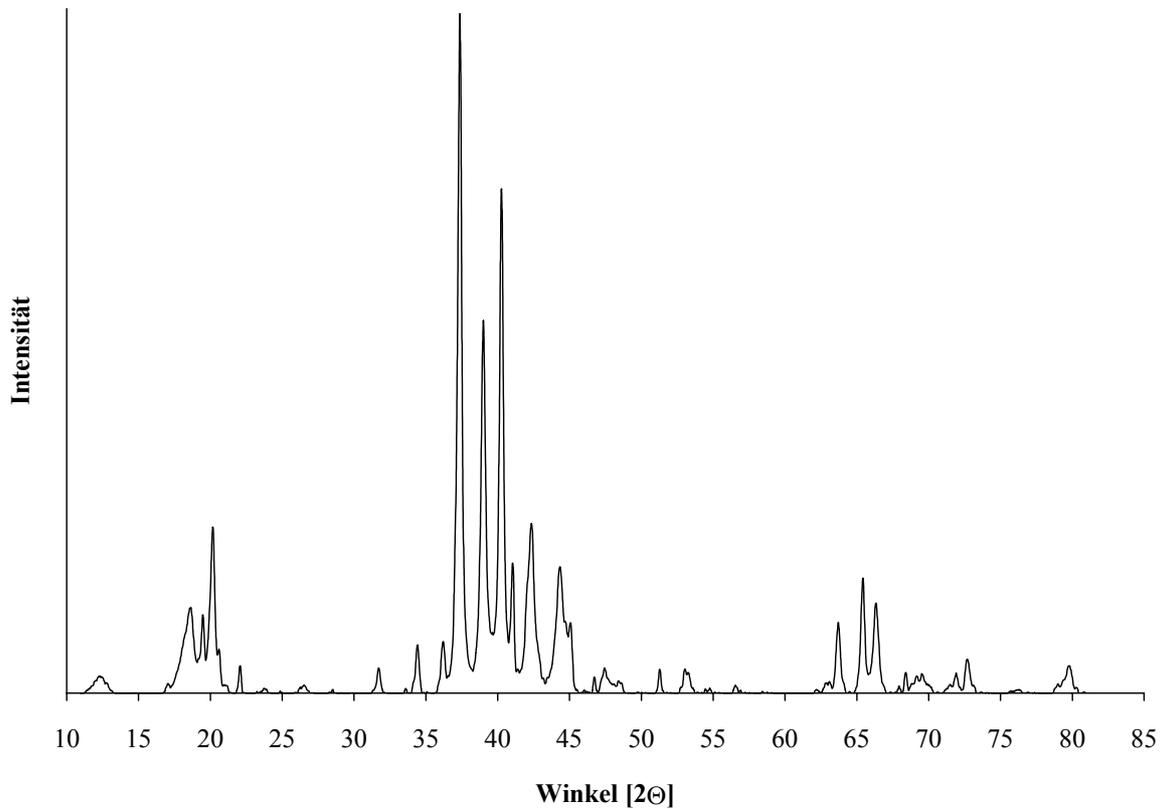


Abbildung 6.27: Röntgen-Pulver-Diffraktogramm von dekadonalem $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$

Die Reflexpositionen des Röntgen-Pulver-Diffraktogramms (Abbildung 6.27) können mit einem Modell des reziproken dekadagonalen Gitters von dekadonalem AlNiCo (Yamamoto96) indiziert werden. Da auch die Diffraktogramme der dekadagonalen Phase denen von binären Mg-Zn-Legierungen sehr ähnlich sind, ist eine zusätzliche Untersuchung mit SAED notwendig.

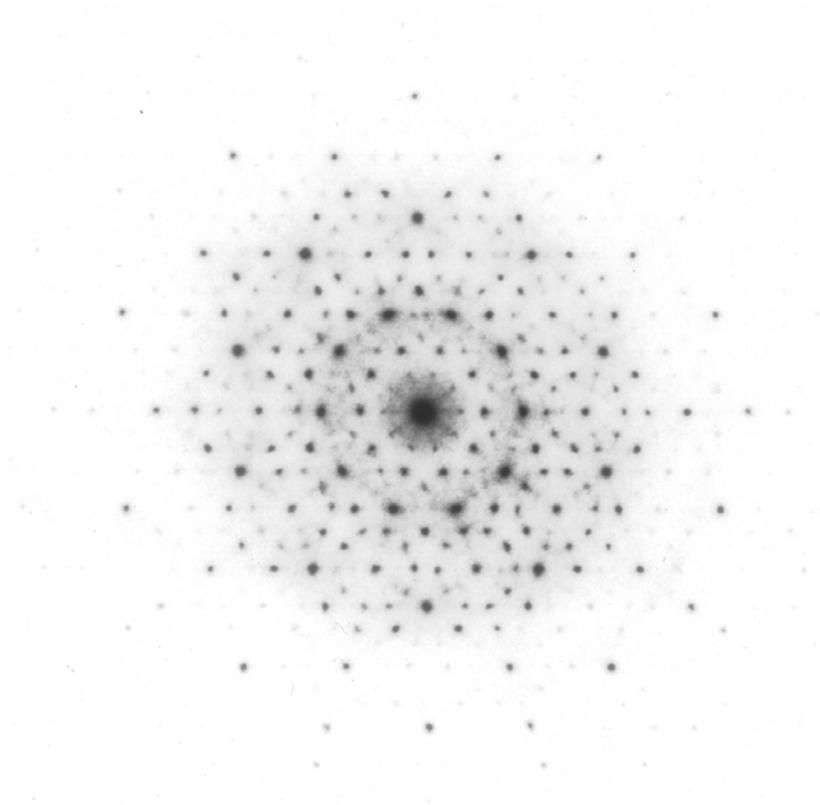


Abbildung 6.28: SAED-Bild der 10-zähligen Symmetrieachse von $d\text{-}Zn_{58}Mg_{40}Y_2$

Es ist einfach, Beugungsbilder mit 10-zähliger Symmetrie und τ -Skalierungen an verschiedenen Stellen der Probe zu finden (Abbildung 6.28). Da die Elektronenbeugungsreflexe verbreitert sind, ist die strukturelle Perfektion der Probe eher gering.

Das Diffraktogramm (Abbildung 6.27) lässt sich mit Hilfe eines dreidimensionalen Modells für dekadonale $ZnMgDy$ -Quasikristalle (Mihalkovic02) simulieren. Daraus ergeben sich Gitterkonstanten von $a_q = 0,4592$ nm und $c = 0,5198$ nm, mit einer Genauigkeit von $0,0001$ nm. In diesem Modell ist a_q die Kantenlänge einer zweidimensionalen Rechteck-Dreieck-Parkettierung und c die Periodizität entlang der periodischen Richtung. Aus dem Hyperraummodell für dekadonale Quasikristalle (Yamamoto96) ergeben sich die Gitterparameter $a_q = 0,4485$ nm für die quasiperiodische Richtung und $c = 0,5198$ nm für die periodische Richtung. Das Diffraktogramm lässt sich auch mit einem großen periodischen Approximanten nach dem Modell von Mihalkovic simulieren. Die beste Simulation lieferte eine Mischung aus 90 % $d\text{-}ZnMgY$ und 10 % $MgZn_2$ mit leicht vergrößerten Gitterparametern ($a = 0,5239$ nm und $c = 0,8592$ nm) (Abbildung 6.29).

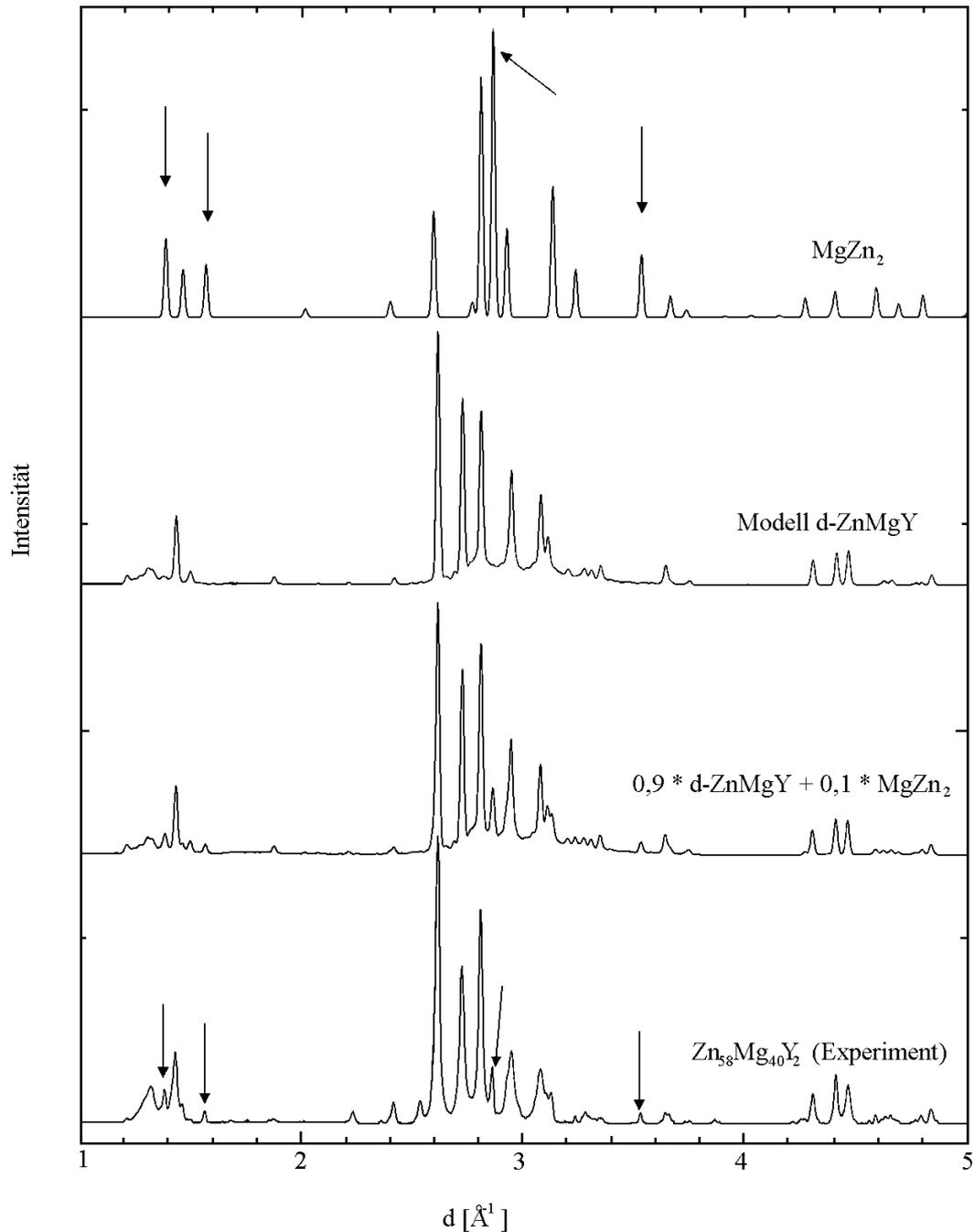


Abbildung 6.29: Simulierte und gemessene XRD-Spektren der getemperten Bänder

Bei dem MgZn₂ mit vergrößerten Gitterparametern, das in Abbildung 6.29 durch Pfeile gekennzeichnet ist, könnte es sich auch um die P- bzw. K-Phase handeln. Einige schwache Reflexe können auch mit diesem Modell noch nicht erklärt werden, z.B. bei 0,2535 nm; 0,2230 nm und die überschüssige Intensität um 0,132 nm. Diese Unterschiede könnten von leichten Unterschieden zwischen der Struktur und dem Modell oder durch weitere nicht identifizierte Approximantenphasen in der Probe verursacht werden.

Diese Probe ist die erste mit dekagonalem ZnMgY als Hauptphase. Die beschriebene Technik eignet sich also gut zur Herstellung von d-ZnMgY. Die Resultate sind in Sterzel02a veröffentlicht.

6.6 Polykristallines hexagonales Z-Zn₆₂Mg₃₁Y₇

In der Literatur über die Z-Phase (Singh98, Takakura98, Abe99b) findet sich kein Hinweis zur Herstellung von polykristallinem hexagonalem Z-ZnMgY. Um eine möglichst einphasige Probe der hexagonalen Z-Phase im System Zn-Mg-Y zu erhalten, wird zunächst eine Schmelze der von Takakura98 angegebenen Stöchiometrie (65,22 at% Zn, 27,92 at% Mg, 6,86 at% Y) abgeschreckt. Dazu werden die Materialien in einseitig geschlossene Tantalrohre eingewogen, die anschließend unter Argon mit dem Lichtbogen zugeschweißt werden. Die Proben werden bei 850° C 1,5 h vorreagiert und danach im Wasserbad abgeschreckt. Die Tiegel werden zur Temperung unter Argon in Quarzglas eingeschmolzen. Eine Temperung einer der Proben für 170 h bei 400° C führt zu einem Gefüge mit etwa gleichen Anteilen der Z-Phase und der ikosaedrischen Phase (Abbildung 6.30).

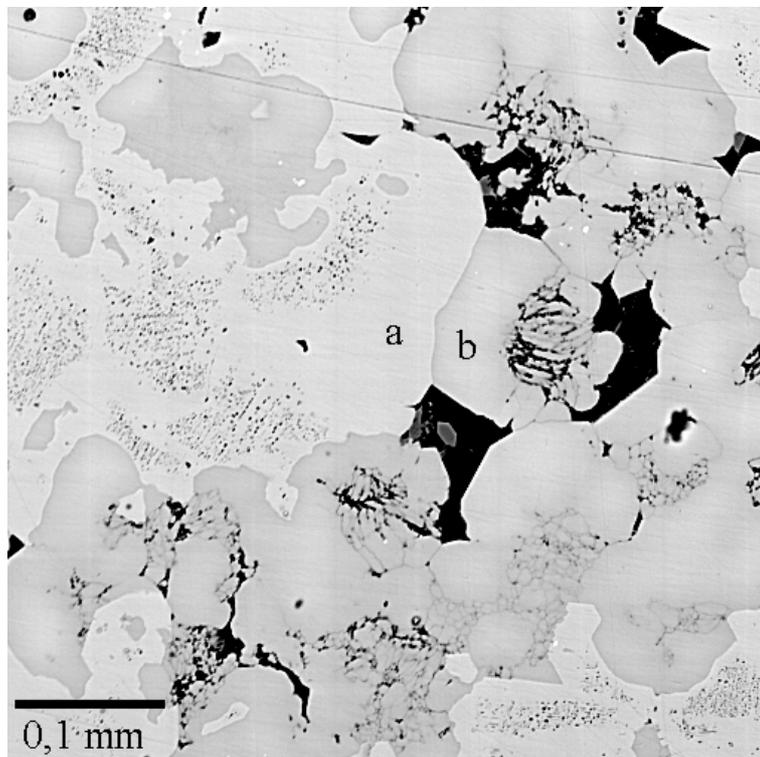


Abbildung 6.30: REM-Bild der Legierung mit der Einwaage Zn₆₅Mg₂₈Y₇ für 170 h bei 400° C getempert mit Z-Phase (a) und fci-Phase (b)

Im REM konnte Z-Zn₆₅Mg₂₇Y₈ (a), fci-Zn₆₂Mg₂₉Y₉ (b), MgZn₂ (dunkelgrau) und Mg₇Zn₃ (schwarz) identifiziert werden. Die Zusammensetzung der Phasen wurde mit WDX bestimmt.

Um eine homogenes Phasengefüge zu erhalten, wird die zweite Probe für 580 h bei 450° C getempert. Das Resultat ist eine neue Probe mit vereinzelt Y-reichen und binären Einschlüssen (Abbildung 6.31).

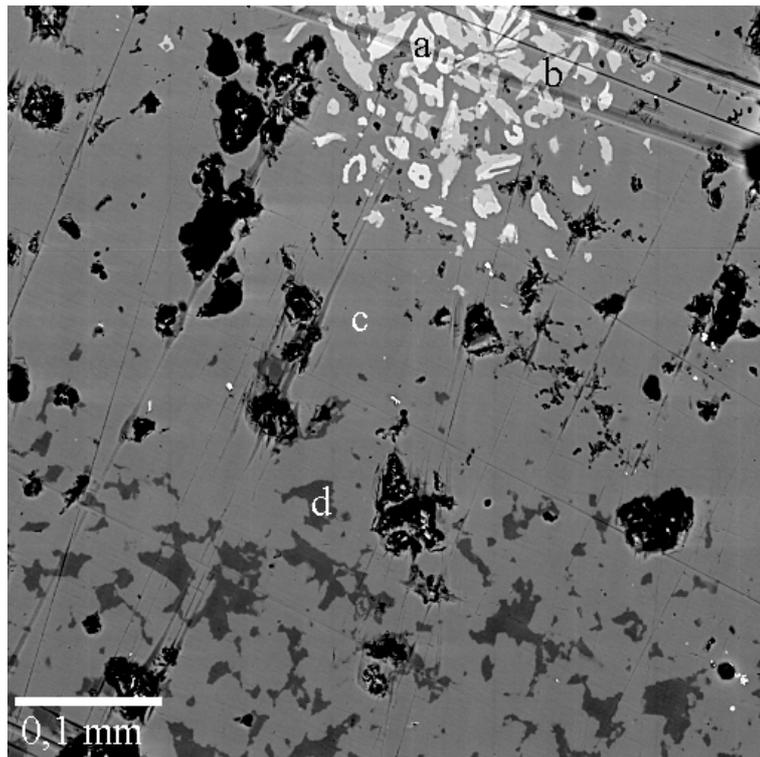


Abbildung 6.31: REM-Bild von $Zn_{65}Mg_{28}Y_7$ für 580 h bei $450^\circ C$ getempert

Eine WDX-Untersuchung des Probengefüges im REM zeigt, dass die hellen Y-reichen Einschlüsse (Abbildung 6.31) Zusammensetzungen von $Zn_{76,9}Mg_{5,7}Y_{17,4}$ (a) und $Zn_{70,6}Mg_{14,8}Y_{14,6}$ (b) haben. Letztere Zusammensetzung ist typisch für die hexagonale A-Phase. Die Hauptphase (c) liegt mit einer Zusammensetzung von $Zn_{61,9}Mg_{31,1}Y_{7,0}$ nicht genau auf dem erwarteten Wert für $Z-Zn_{65,2}Mg_{27,9}Y_{6,9}$. Da viele Zn-Mg-SE-Legierungen jedoch einen Zusammensetzungsbereich haben, in dem nur eine Struktur stabil ist und bei einer elektronischen Stabilisierung das Verhältnis von Y zu Zn-Mg wichtig ist (der Y-Gehalt passt sehr genau), ist es dennoch wahrscheinlich, dass es sich bei der Hauptphase um die Z-Phase handelt. Die dunklen Bereiche in Abbildung 6.31 sind Poren (zu erkennen an einem hellen Rand) oder $Zn_{60,6}Mg_{38,4}Y_{1,0}$ (d). Bei dieser Zusammensetzung könnte es sich um die dekagonale Phase oder um eine Y-haltige Variation von monoklinem Mg_2Zn_3 handeln. Eine strukturelle Untersuchung dieser Einschlüsse wäre mit SAED-Untersuchungen möglich gewesen. Diese Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt, da die Art der Einschlüsse für die anschließenden Messungen nicht wichtig sind. Um die Z-Phase mit XRD identifizieren zu können, wurde zunächst aus den Strukturdaten (Takakura98) ein Diffraktogramm mit dem Programm *win-rietveld Ver. 3.0.1* der Firma *Sigma-C GmbH* berechnet (Abbildung 6.32).

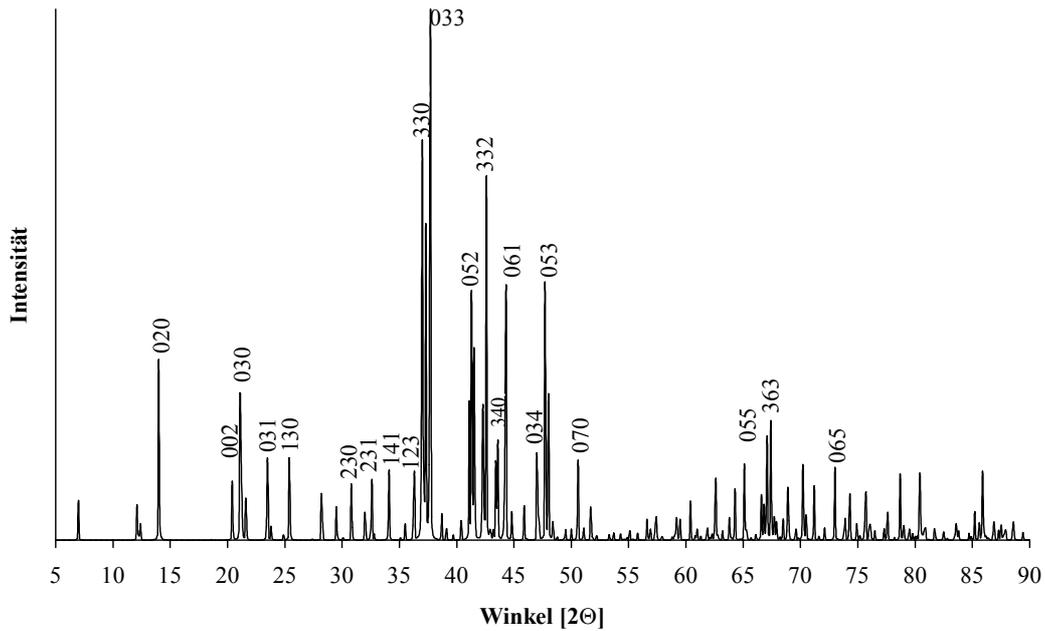


Abbildung 6.32: Aus Strukturdaten von Z-ZnMgY (Takakura98) berechnetes Diffraktogramm

Ein Vergleich der Reflexe des berechneten Diffraktogramms (Abbildung 6.32) mit den Reflexen eines Diffraktogramms der länger getemperten Probe (Abbildung 6.33) zeigt, dass es sich bei der Hauptphase um die Z-Phase handelt. Alle starken Reflexe bis auf den Reflex bei $2\Theta = 38,2^\circ$ ($0,2356 \text{ nm}$) lassen sich auf die hexagonale Z-Phase zurückführen. Ein einzelner starker Reflex bei $2\Theta = 37,9^\circ$ wäre typisch für die R-Phase oder die M-Phase (Kapitel 6.7). Die typische Zusammensetzung dieser beiden Phasen konnte aber bei REM-Untersuchungen mit WDX nicht gemessen werden.

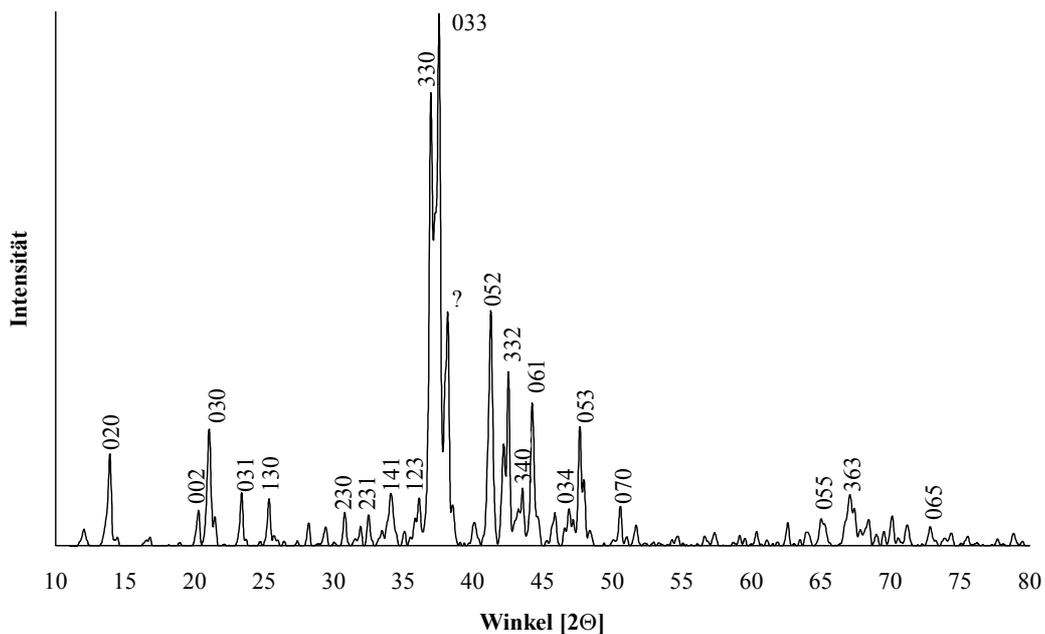


Abbildung 6.33: Diffraktogramm von Zn₆₅Mg₂₈Y₇ für 580 h bei 450°C getempert

Möglicherweise gibt es im System Zn-Mg-Y eine zur R- oder M-Phase isostrukturelle Phase anderer Zusammensetzung.

Ein Festkörperübergang zwischen der Z-Phase und der ikosaedrischen Phase (Abe99) und strukturelle Überlegungen (Abe99b) belegen die enge Verwandtschaft der Z-Phase mit der ikosaedrischen Phase.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es gelungen ist, eine Probe mit Z-ZnMgY als Hauptphase herzustellen.

6.7 Polykristallines $\text{Zn}_{62}\text{Mg}_{24}\text{Er}_{14}$

6.7.1 DIE KUBISCHE R-PHASE

Die R-Phase fiel zunächst bei XRD- und REM-Untersuchungen als Er/Dy-reicher Einschluss in polykristallinen ikosaedrischen Proben auf (Kapitel 6.4: Abbildung 6.20 und 6.21). WDX-Messungen ergaben für die Einschlüsse der Zn-Mg-Er-Probe eine Zusammensetzung von $\text{Zn}_{63,5}\text{Mg}_{22,4}\text{Er}_{14,1}$. Die Zusammensetzung dieser Phase kommt der des ikosaedrischen Quasikristalls $\text{Zn}_{61,5}\text{Mg}_{27,5}\text{Er}_{11,0}$ schon sehr nahe, es ist also eine Verwandtschaft zwischen der ikosaedrischen und der R-Phase zu erwarten. Da bisher eine Phase dieser Zusammensetzung im System Zn-Mg-SE nicht beschrieben wurde, soll zunächst eine Probe der R-Phase hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird eine Schmelze mit der Stöchiometrie 64 at% Zn, 22 at% Mg und 14 at% Er schnell abgekühlt und getempert. Dazu werden die Elemente in einen Al_2O_3 -Tiegel eingefüllt, auf dem als Deckel eine Al_2O_3 -Scheibe mit Draht fixiert wird. Der Tiegel mit Deckel wird unter Argon in Quarzglas eingeschmolzen. Der eingeschmolzene Tiegel wird in einem Muffelofen auf 850°C erhitzt, wo sich das Er in der Mg-Zn-Schmelze innerhalb von 2 h auflöst. Der Ofen kühlt in etwa 10 min auf 550°C ab, diese Temperatur hält er danach für 170 h. Dann wird die abgekühlte Quarzampulle und der Al_2O_3 -Tiegel zerbrochen und die Probe geborgen.

Eine Untersuchung dieser Legierung mit dem REM zeigt, dass sich ein Gefüge aus vier Phasen gebildet hat, die sich im Z-Kontrast unterscheiden lassen. Die Betrachtung eines repräsentativen Schliffs mit einer Fläche von 2 mm x 2 mm im REM zeigt, dass etwa 70 vol% der Probe aus einer Er-armen (dunklen) Phase, 20 vol% aus einer Phase mit mittlerem Er-Gehalt und 10 vol% aus zwei Er-reichen Phasen bestehen. Abbildung 6.34 zeigt bei 1000-facher Vergrößerung die zwei Er-reicheren Phasen als Einschluss in der Hauptphase.

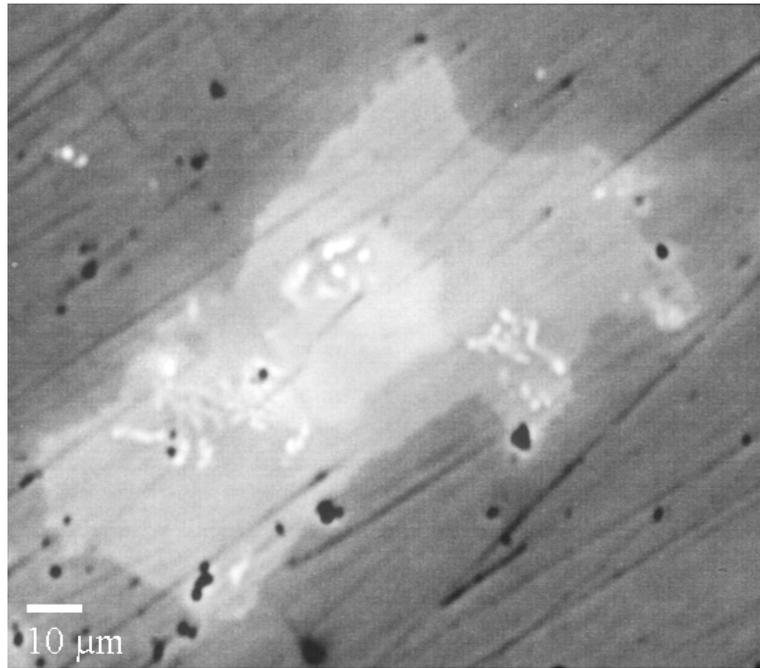


Abbildung 6.34: REM-Bild von $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{22}\text{Er}_{14}$ für 170 h bei 550°C getempert

Eine Bestimmung der Zusammensetzung dieser Phasen mit WDX ergibt $\text{Zn}_{61,7}\text{Mg}_{24,2}\text{Er}_{14,1}$ für die Er-arme Hauptphase (dunkelgrau), $\text{Zn}_{64,4}\text{Mg}_{19,3}\text{Er}_{16,3}$ (mittelgrau) für die mittlere und $\text{Zn}_{65,1}\text{Mg}_{17,2}\text{Er}_{17,7}$ (hellgrau) für die Er-reiche Phase. Die Stöchiometrie der ersten Phase entspricht in guter Näherung der R-Phase. Diese Probe sollte also für eine erste Klassifizierung der R-Phase ausreichen.

Zur Bestimmung der Struktur der R-Phase soll eine zweite Probe hergestellt werden, die die R-Phase in reinerer Form oder mit anderen Fremdphasenanteilen enthält. Die Elemente für eine zweite Probe mit einer Zusammensetzung 63 at% Zn, 23 at% Mg und 14 at% Er werden in ein einseitig geschlossenes Tantalrohr gefüllt. Zum einseitigen Schließen des Rohrs wird es dreimal gefalzt und mit 10 t verpresst. Die Elemente werden bei 900°C vorreagiert und die stöchiometrische Schmelze in Wasser abgeschreckt. Die Temperung der Probe (240 h) bei 500°C erfolgt, nachdem der Tantaliegel unter Argon in Quarzglas eingeschmolzen wurde. Bei einer Untersuchung eines Schliffs dieser Probe im REM lässt sich ein Gefüge mit Strukturen im μm -Bereich aus drei verschiedenen Phasen erkennen. Solche Strukturen sind zu klein, um ihre Zusammensetzung mit WDX zu bestimmen.

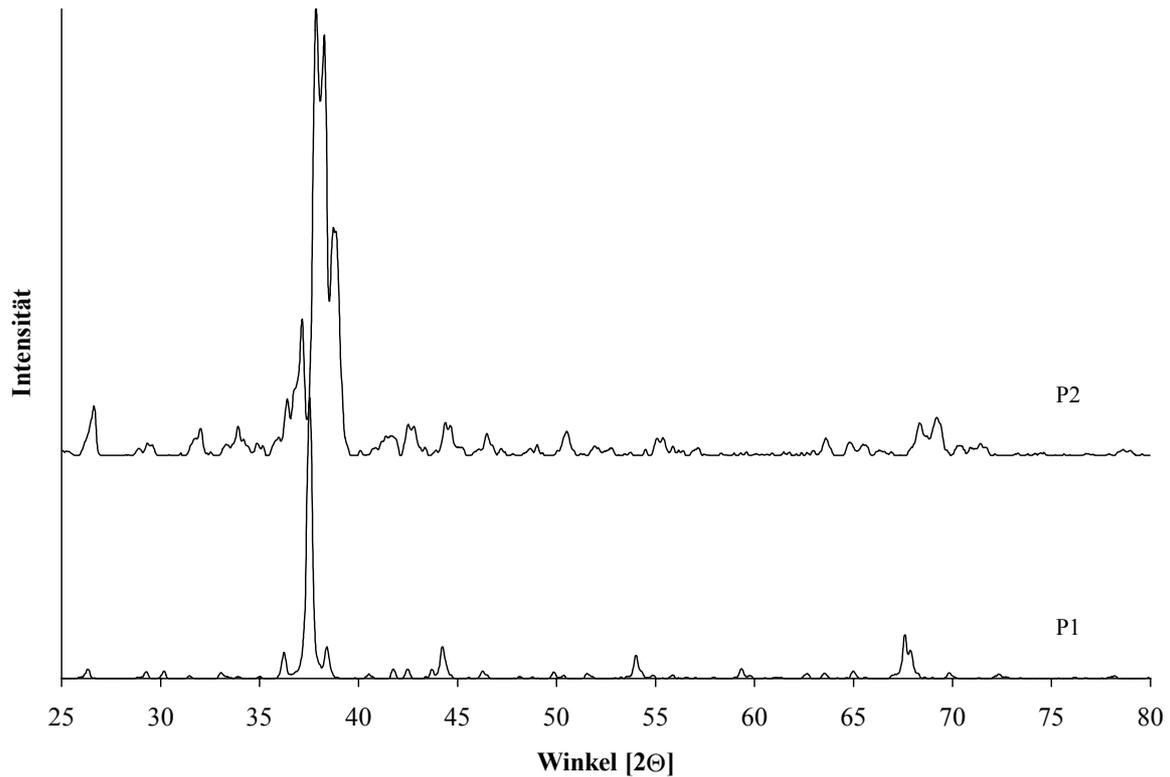


Abbildung 6.35: Diffraktogramm der getemperten Proben: P1 ($\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{22}\text{Er}_{14}$) und P2 ($\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{23}\text{Er}_{14}$)

Bei einer Untersuchung der Proben (P1: $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{22}\text{Er}_{14}$ und P2: $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{23}\text{Er}_{14}$) mit XRD zeigen beide Reflexmuster, die von einem starken Reflex bei $2\Theta = 38^\circ$ dominiert werden (Abbildung 6.35). Dieser Hauptreflex liegt für P1 bei $37,55^\circ$ (0,2393 nm) und für P2 bei $37,80^\circ$ (0,2378 nm). Beide Diffraktogramme sind zusätzlich durch eine Reflexgruppe zwischen 36° und 39° (2Θ) charakterisiert. Genau in diesem Winkelbereich liegen auch die beiden stärksten Hauptreflexe von ikosaedrischem Zn-Mg-SE (Abbildung 6.20). Für fci- $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Er}_{11}$ liegen die Hauptreflexe bei $36,73^\circ$ (0,2445 nm) und $38,68^\circ$ (0,2326 nm). Auch bei weiteren Reflexen lassen sich Ähnlichkeiten erkennen (Tabelle 6.2)

Tabelle 6.2: Hauptreflexe von P1, P2 und fci-ZnMgEr

P1 $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{22}\text{Er}_{14}$	P2 $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{23}\text{Er}_{14}$	fci- $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Er}_{11}$
0,2393 nm	0,2378 nm	0,2445 nm; 0,2326 nm
0,1384 nm	0,1374 nm	0,1439 nm
0,2045 nm	0,2029 nm	0,2053 nm

Bei Untersuchungen der Probe P1 mit dem TEM an der TU Darmstadt zeigt sich, dass die R-Phase kubische Symmetrie mit einer Gitterkonstanten von $a = 2,020$ nm hat (Abbildung 6.36).

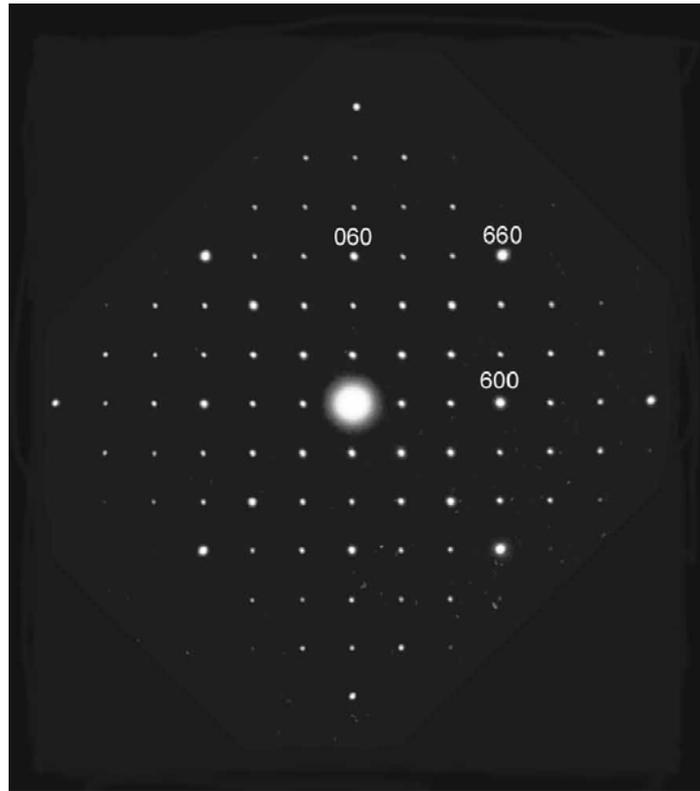


Abbildung 6.36: Ein SAED-Bild der $[001]$ -Richtung der R-Phase zeigt 4-zählige Symmetrie und den starken 660-Reflex.

Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen der R-Phase und der ikosaedrischen Phase zeigt sich bei Untersuchungen mit dem TEM noch deutlicher als bei XRD-Untersuchungen (Abbildung 6.37; 6.38).

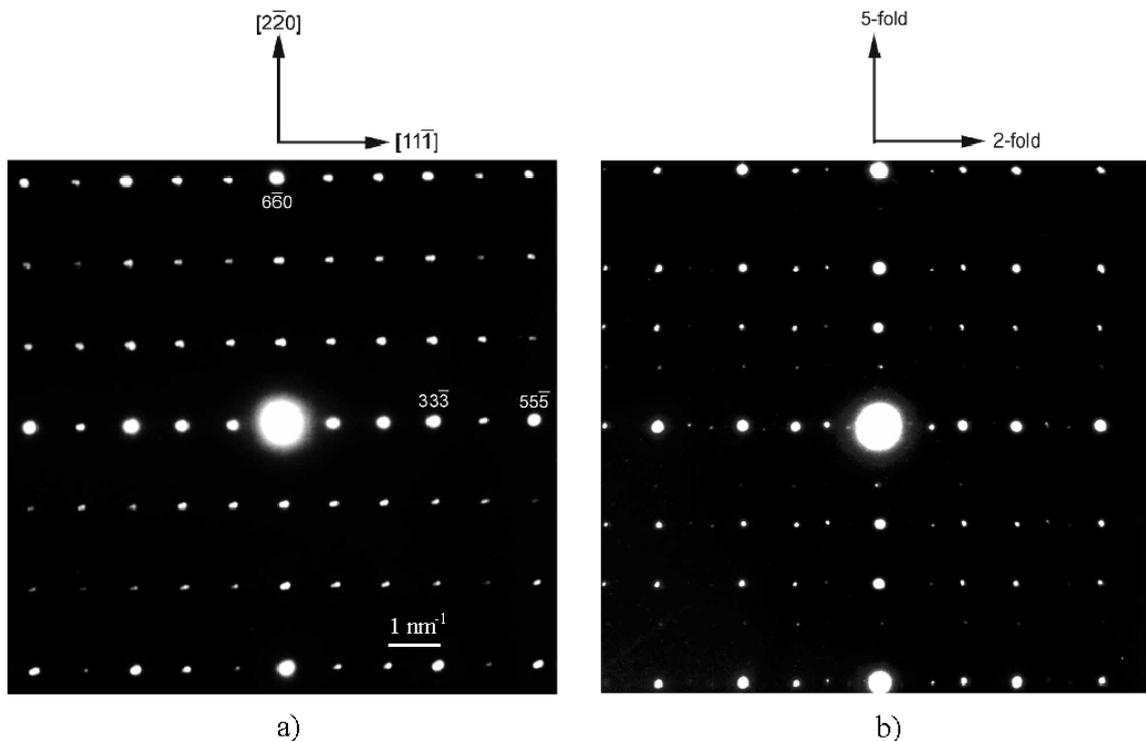


Abbildung 6.37: SAED-Bilder (a) $[112]$ -Richtung der R-Phase, (b) senkrecht zur 5-zähligen Achse der ikosaedrischen Phase

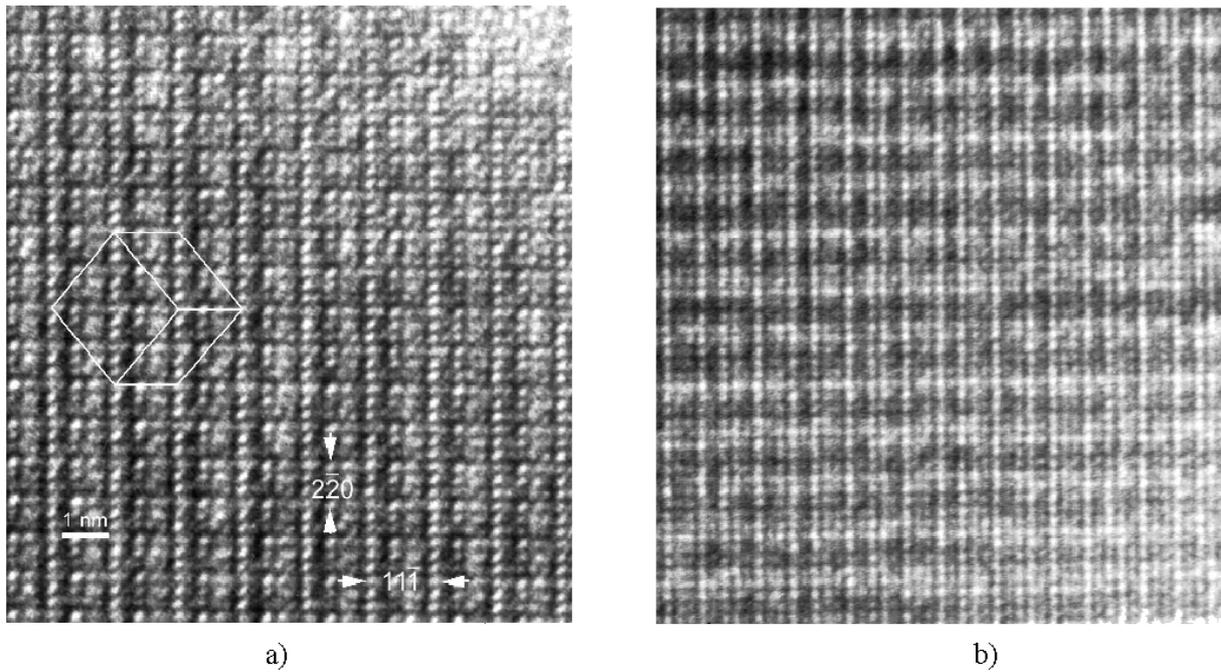


Abbildung 6.38: HRTEM-Bilder (a) $[112]$ -Richtung der R-Phase mit eingezeichneter Einheitszelle, (b) ikosaedrische Phase senkrecht zur 5-zähligen Achse

Das SAED-Bild der $[112]$ -Richtung der R-Phase ist dem der ikosaedrischen Phase sehr ähnlich (Abbildung 6.37). Die ikosaedrische Phase zeigt deutliche τ -Skalierungen der Beugungsreflexe in Richtung der 5- und 2-zähligen Achsen (Abbildung 6.37 b). Diese Achsen entsprechen der $[110]$ - und $[111]$ -Richtung der R-Phase. Bei dem HRTEM-Bild der ikosaedrischen Phase ist in Richtung der 2-zähligen Achse eine Fibonacci-Reihe zu erkennen (Abbildung 6.38 b). In der entsprechenden $[111]$ -Richtung der R-Phase sieht man eine periodische Abfolge eines kurzen und eines langen Abstands (Abbildung 6.38 a).

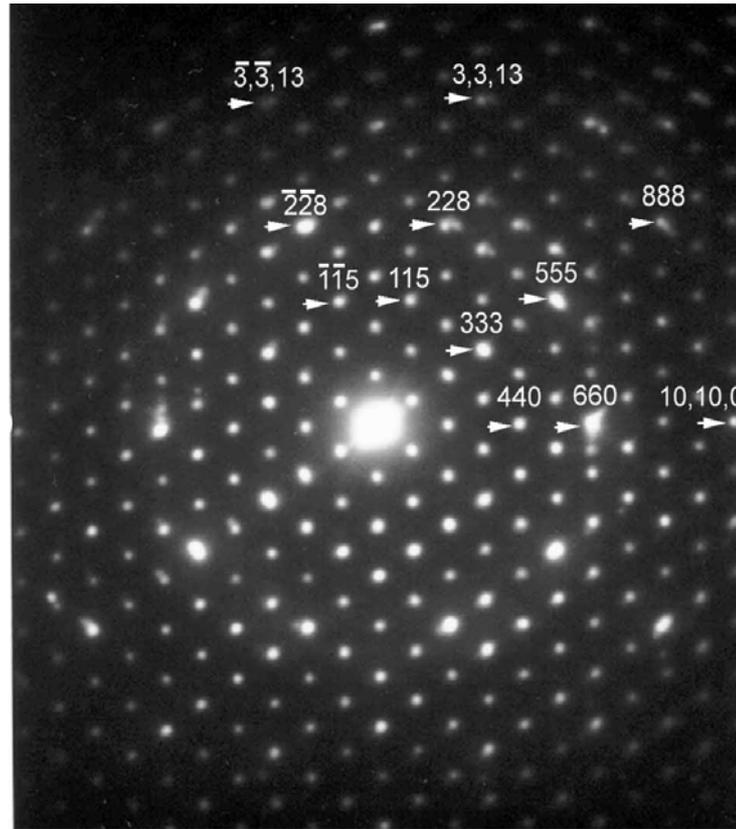


Abbildung 6.39: SAED-Bild der R-Phase in [110]-Richtung

Ein SAED-Bild entlang der [110]-Richtung der R-Phase zeigt pseudo-10-zählige Ringe (Abbildung 6.39). Die Winkel zwischen den Reflexen des pseudo-10-zähligen Rings sind $35,26^\circ$ (zwischen den 660- und 555-Reflexen und zwischen den 555- und 228-Reflexen) und $38,96^\circ$ (zwischen 228 und $-2-28$). Die Abstände zwischen den Ringen skalieren in guter Näherung mit $\tau = 1,618034\dots$

$$\frac{d(440)}{d(660)} = \frac{3}{2} = 1,5 \quad \frac{d(333)}{d(555)} = \frac{d(660)}{d(10100)} = \frac{5}{3} = 1,666\dots \quad \frac{d(555)}{d(888)} = \frac{8}{5} = 1,6$$

Die Verhältnisse entsprechen genau den p/q-Verhältnissen der rationalen Approximanten, bei denen p und q aufeinander folgende Fibonacci-Zahlen sind.

Um genauere Informationen über die Struktur der R-Phase zu erhalten, wird eine Rietveld-Verfeinerung anhand eines Diffraktogramms der Probe P1 durchgeführt. Aus $6 \times 6 \times 6$ kubisch innen-zentrierten α -Fe Einheitszellen der niedrigst möglichen Symmetrie $F23$ werden durch statistische Variation der Atompositionen verschiedene Ausgangselementarzellen für Rietveld-Verfeinerungen erzeugt. Die meisten Rietveld-Verfeinerungen führen nicht zu sinnvollen Strukturen. Nur drei ergeben sinnvolle, nicht äquivalente Strukturen mit geringen Abweichungen des berechneten Diffraktogramms vom gemessenen. Diese Strukturen sind der Mg_6Pd -Struktur (Samson72) und der $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$ -Struktur (Fornasini78) sehr ähnlich und haben die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ bei einer Gitterkonstanten $a = 2,020 \text{ nm}$. Die Entdeckung der R-Phase als kubischer Approximant der ikosaedrischen Quasikristalle im System Zn-Mg-SE ist mit diesen Ergebnissen in Sterzel00c dokumentiert.

Sowohl die W' -Phase mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Luo93) als auch eine monokline Phase mit pseudokubischer Symmetrie (Shimizu98) im System Zn-Mg-SE könnten wegen ihrer vergleichbaren Gitterkonstante von 2,05 nm bzw. kubische Pseudogitterkonstante von 2,03 nm mit der R-Phase verwechselt werden. Eine Untersuchung der R-Phase durch konvergente Elektronenbeugung (CBED) kann deren Raumgruppe eindeutig bestimmen und so können diese Strukturen klar unterschieden werden.

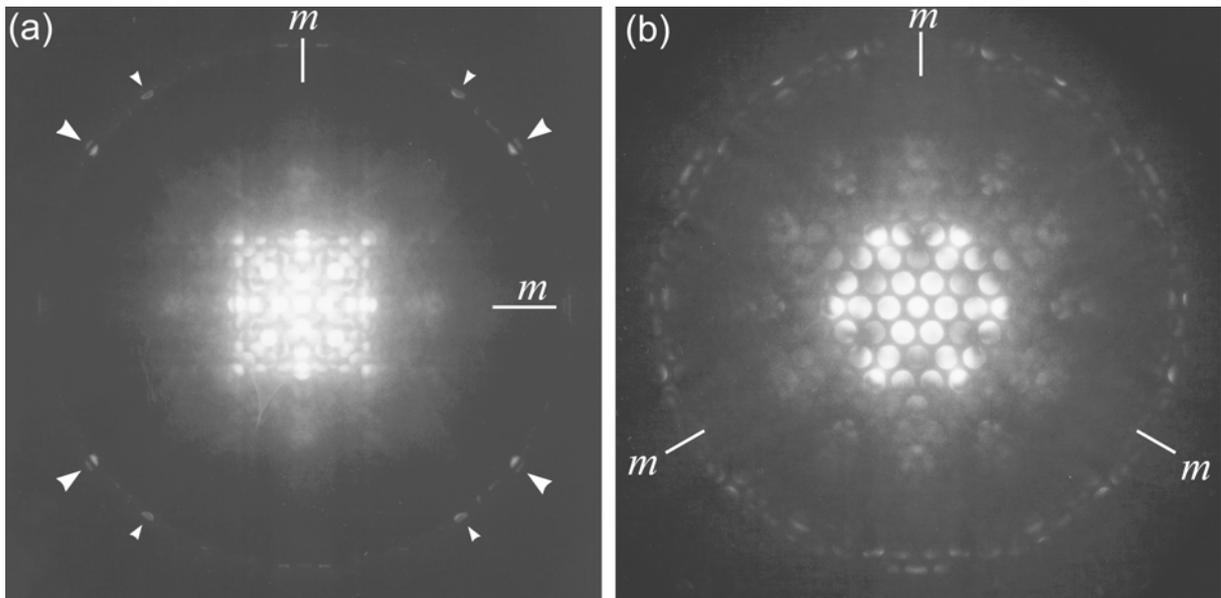


Abbildung 6.40: CBED-Bilder von R-Zn₆₄Mg₂₂Er₁₄ (a) [001]-Richtung – 4-zählige Achse, (b) [111]-Richtung – 3-zählige Achse

Das CBED-Bild einer [001]-Richtung der R-Phase (Abbildung 6.40 a) zeigt in der Laue-Zone der nullten Ordnung (innerer heller Bereich) 4-zählige Drehsymmetrie und Spiegelsymmetrien (m). Eine Laue-Zone höherer Ordnung (durch weiße Pfeile gekennzeichnet) hat 2-zählige Drehsymmetrie und Spiegelebenen. Das CBED-Bild der [111]-Richtung weist 3-zählige Drehsymmetrie und drei Spiegelebenen auf (Abbildung 6.40 b). Diese 3-zählige Symmetrie lässt sich an den sechs dunklen Bereichen im hellen innersten Stern der nullten Laue-Zone erkennen. Dieser dunkle Bereich fällt stets auf drei Reflexe. Bei der Hälfte der sechs dunklen Bereiche scheint eine Abschattung aus der Mitte dieser drei Reflexe zu kommen. Diese Reflexe weisen in Richtungen, die mit m gekennzeichnet sind. Bei der anderen Hälfte der dunklen Reflexe scheint eine Abschattung jeweils von außerhalb des Sterns zu kommen. Alle Reflexe lassen sich mit der Gitterkonstanten (2,020 nm) indizieren. Die Flächenzentrierung des Gitters führt zu Auslöschungen. Dynamische Auslöschungslinien, die ein direkter Beweis für Schraubenachsen und Gleitebenen sind, lassen sich nicht finden. Die einzig mögliche Raumgruppe für die R-Phase ist daher $F\bar{4}3m$. Da diese Raumgruppe keine Untergruppe der flächenzentriert ikosaedrischen Symmetriegruppe $Fm\bar{3}5$ ist, kann es sich bei der R-Phase nicht um einen rationalen Approximanten der ikosaedrischen Phase

handeln, der sich durch die Schnitt-Projektions-Methode in die ikosaedrische Phase überführen lässt. Diese Ergebnisse sind in Saitoh01 veröffentlicht.

Anhand der Proben P1 und P2 wurde durch Rietveld-Verfeinerung und Bildkontrastsimulation von SAED- und HRTEM-Abbildungen mit der Multi-Slice-Methode ein Strukturmodell der R-Phase entwickelt. Bei der Multi-Slice-Methode wird eine neu eingefügte Atomposition im Strukturmodell zunächst durch Bildkontrastsimulation auf ihre Verträglichkeit mit den experimentellen Bildern überprüft. Nur wenn der neue Satz eine Annäherung an die experimentellen Bilder bringt, wird eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Die neuen Verfeinerungen konvergieren zu einem Strukturmodell mit einem Profilübereinstimmungsfaktor $R_p = 0,30$. Das Strukturmodell ist in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Wyckoff-Positionen des verfeinerten Strukturmodells der kubischen R-Phase

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Mg(1)	4b	1/2	1/2	1/2	1
Mg(2)/Zn	24g	0,0648	1/4	1/4	0,686 / 0,314
Mg(3)/Zn	16e	0,4023	x	x	0,882 / 0,118
Mg(4)	48h	0,9177	x	0,7621	1
Mg(5)/Zn	24f	0,2085	0	0	0,628 / 0,372
Zn(1)/Mg	16e	0,1720	x	x	0,722 / 0,278
Zn(2)	48h	0,0960	x	0,2740	1
Zn(3)/Mg	16e	0,3045	x	x	0,642 / 0,358
Zn(4)	48h	0,1426	x	0,033	1
Zn(5)	48h	0,1517	x	0,5282	1
Zn(6)/Mg	24f	0,7220	0	0	0,823 / 0,177
Zn(7)/Mg	4d	3/4	3/4	3/4	0,612 / 0,388
Zn(8)	16e	0,6682	x	x	1
Zn(9)	48h	0,5428	x	0,6403	1
Zn(10)/Mg	16e	0,9013	x	x	0,652 / 0,348
Er(1)/Zn	48h	0,1736	x	0,0142	0,521 / 0,479

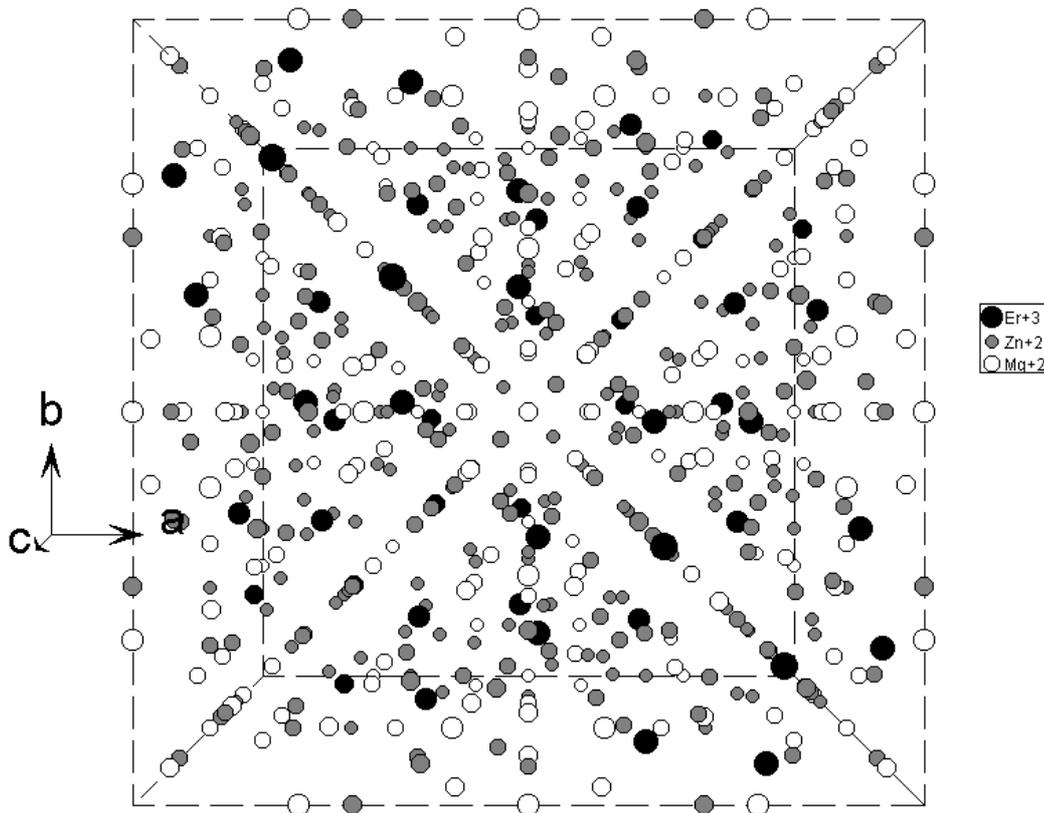


Abbildung 6.41: Graphische Darstellung einer Elementarzelle des Strukturmodells der R-Phase

In der Struktur sind sich gegenseitig durchdringende verzerrte ikosaedrische Strukturen, aber keine Bergman- oder Mackay-Cluster enthalten (Abbildung 6.41). Eine genauere Beschreibung der Strukturuntersuchungen findet sich in Kounis01 und Kounis01b.

6.7.2 UNTERSUCHUNG DES Zn-Mg-Er-PHASENDIAGRAMMS

Das Zn-Mg-Er-Phasendiagramm wird mit DTA in Kombination mit REM und WDX auf eine mögliche primäre Erstarrung der R-Phase aus der Schmelze untersucht. Eine primäre Erstarrung würde die Züchtung eines Einkristalls der R-Phase ermöglichen. Es wurde das folgende Temperaturprofil für die DTA-Untersuchungen gewählt:

1. Segment: Aufheizen mit $10^{\circ} \text{ C / min}$ auf 900° C ; für 15 min die Temperatur von 900° C halten, um die Materialien vorzureagieren
2. Segment: Abkühlen mit $10^{\circ} \text{ C / min}$ auf 300° C ; schnelles Abkühlen bringt große Wärmeumsätze – die Peaks haben eine große Fläche und sind breit –, auch Erstarrungsvorgänge mit geringen Wärmeumsätzen sollen erkannt werden
3. Segment: Aufheizen mit $10^{\circ} \text{ C / min}$ auf 850° C , um Schmelzvorgänge zu untersuchen
4. Segment: Abkühlen mit $2^{\circ} \text{ C / min}$ auf 30° C ; langsames Abkühlen führt zu einer höheren Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturen, bei der die Erstarrungen beginnen – die Peaks sind schmal und spitz und haben eine kleine Fläche

Zwischen den Temperaturrampen wurden immer 15 min Haltesegmente bei konstanter Temperatur programmiert. Dies gewährleistet auswertbare DTA-Messungen schon kurz nach dem Start einer Rampe. Das letzte Segment sichert zudem ein Phasengefüge mit Strukturen, die groß genug für eine Phasenanalyse mit WDX sind. Nachdem die Probe abgekühlt ist, werden die Tantal-Tiegel mit Inhalt durch ein funkenerosives Verfahren geteilt. Eine der beiden Tiegelhälften wird auf einen REM-Probenteller mit *Pattex Stabilit*® aufgeklebt. Anschließend wird der Tiegel mechanisch bis zu einer Körnung von 3 μm planparallel zum Probenteller poliert. Das gewährleistet, dass die Probenoberfläche senkrecht zur optischen Achse des REMs orientiert ist. Damit es zu keiner Aufladung der Probe und des Klebers kommt, wird die gesamte Oberfläche des Klebers bis zum Tiegel mit Leitsilber bestrichen. Das REM wird bei der Untersuchung der Proben im Rückstreumodus betrieben. So lässt sich der Z-Kontrast verwenden, bei dem die Er-reicheren Phasen heller erscheinen. Da die Liquidusflächen des ternären Phasendiagramms in Richtung niedrigen Er-Gehalts stark und in Richtung niedrigen Zn-Gehalts leicht abfallen, lässt sich die Reihenfolge der Erstarrung verschiedener Phasen an ihrem Er-Gehalt und dadurch an ihrer Helligkeit im Rückstreubild erkennen. Diese Reihenfolge wird dann mit den Wärmeumsätzen der DTA-Kurven verglichen. Lassen sich die im REM gefundenen Phasen, deren Zusammensetzung mit WDX bestimmt wird, mit Wärmeumsätzen korrelieren, so kann für jede Phase eine Erstarrungstemperatur angegeben werden.

Das Vorgehen soll exemplarisch an einem Experiment mit der Einwaage $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{30}\text{Er}_7$ diskutiert werden.

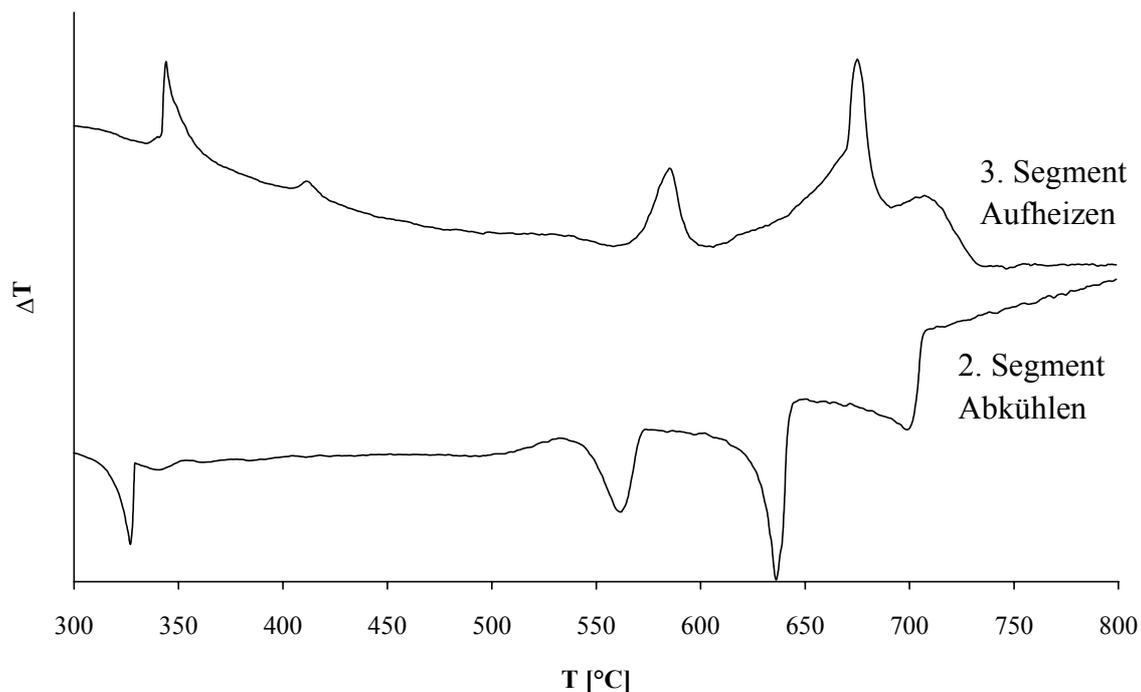


Abbildung 6.42: DTA-Kurven der Einwaage $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{30}\text{Er}_7$: 2. und 3. Segment ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) zwischen 300°C und 800°C

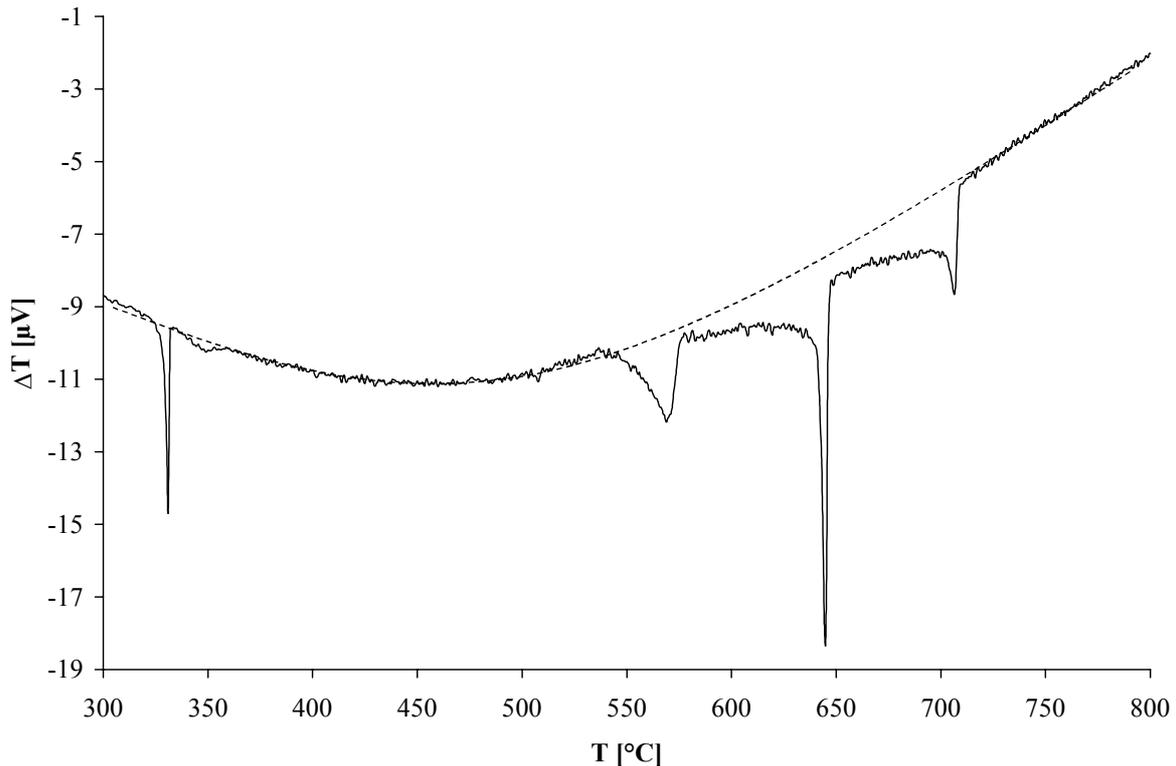


Abbildung 6.43: DTA-Abkühlkurve ($2^{\circ}\text{C} / \text{min}$) 4. Segment und gestrichelte Grundlinie

Die Abkühlsegmente 2 und 4 zeigen übereinstimmend eine schwache und vier starke exotherme Reaktionen (Abbildung 6.42 und 6.43). Anhand von Abbildung 6.43 (4. Segment) lassen sich die Temperaturen, bei der diese Reaktionen stattfinden, bestimmen. Die primäre Erstarrung der Schmelze beginnt bei 709°C , gefolgt von exothermen Reaktionen bei 647°C , 572°C , 353°C und 332°C . Nach den ersten drei exothermen Peaks kehrt das Signal nicht sofort zur Grundlinie (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.43) zurück, sondern bleibt darunter. Da in der Probe noch Wärme frei wird, finden also noch exotherme Reaktionen im Tiegel statt.

Beim Aufheizen (3. Segment) sind fünf endotherme Schmelz-Ereignisse zu beobachten. Das erste beginnt bei 341°C , das zweite schwache bei 407°C und das dritte bei 563°C . Das vierte Ereignis beginnt zunächst sehr langsam bei 608°C . Der Knick bei 680°C deutet an, dass ab dieser Temperatur die Phase vollständig schmilzt. Beim letzten Peak lässt sich nur das Maximum, also das Ende der endothermen Reaktion, bei 707°C ausmachen.

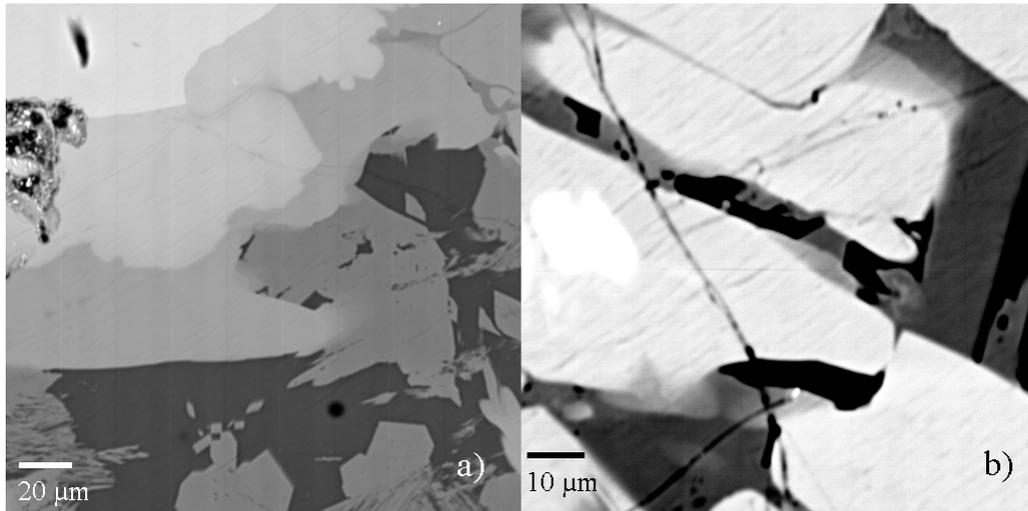


Abbildung 6.44: REM-Bilder der erstarrten $Zn_{63}Mg_{30}Er_7$ -Schmelze bei 20 kV

Auf den REM-Bildern (Abbildung 6.44) lassen sich in Übereinstimmung mit den DTA-Experimenten fünf verschiedene Phasen erkennen, deren Stöchiometrien mit WDX zu $Zn_{77}Mg_6Er_{17}$, $Zn_{70}Mg_{18}Er_{12}$, $Zn_{66}Mg_{29}Er_5$, $Zn_{59}Mg_{41}$ (Mg_2Zn_3) und $Zn_{30}Mg_{70}$ (Mg_7Zn_3) bestimmt werden. Abbildung 6.44 (a) zeigt diese fünf Phasen, wobei Mg_7Zn_3 am dunkelsten erscheint. Abbildung 6.44 (b) wurde bei wesentlich höherem Z-Kontrast aufgenommen, bei dem Mg_7Zn_3 Schwarz erscheint. So ist zu erkennen, dass $Zn_{66}Mg_{29}Er_5$ und Mg_2Zn_3 nicht immer durch eine klare Phasengrenze getrennt sind, sondern ineinander übergehen.

Insgesamt wurden acht verschiedene Einwaagen auf diese Weise untersucht und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

Tabelle 6.4: Acht DTA-Messungen unterschiedlicher Einwaage mit Erstarrungssequenzen: Zusammensetzung, Kennung und TE: Erstarrungstemperatur in° C (Fehler: 3° C, *6° C)

Einwaage Zn Mg Er [at%]	Phase1 T _E	Phase2 T _E	Phase3 T _E	Phase4 T _E	Phase5 T _E	Phase6 T _E	Phase7 T _E
63 23 14	72 10 18 X ₁ 742	68 15 17 A 738	67 17 16 Y 734	64 22 14 R 707	60 30 10 I 605	3 97 0 α 530*	30 70 0 E 330
58 31 11	72 10 18 X ₁ 700	69 13 18 A 692	66 17 17 Y 680	64 21 15 R 628	59 30 11 I 600	3 97 0 α 517	33 67 0 E 330
60,5 27 12,5	77 4 19 X ₃ 720	72 9 19 K 713	66 17 17 Y 662	63 23 14 R 653	58 33 9 I 594	4 96 0 α 475*	20 80 0 E 330
60 30 10	71 12 17 X ₁ 705	64 22 14 R 620	61 28 11 I 584	60 40 0 B ₂ 390*	29 71 0 E 335		
54,5 39,2 6,3	71 11 18 X ₁ 641	63 26 11 I 632	63 35 2 P 465*	57 41 2 K 465*	59 42 0 B ₂ 350	28 72 0 E 332	
63 27 10	75 8 17 X ₂ 733	65 23 12 I? 644	75 21 4 D 505*	63 37 0 B ₁ 368	34 66 0 E 331		
63 30 7	77 6 17 X ₃ 709	70 18 12 I? 647	66 29 5 Z 572	59 41 0 B ₂ 353	30 70 0 E 332		
60 33 7	75 8 17 X ₂ 695	67 21 12 I? 645	64 31 5 Z 550	61 38 1 B ₂ 352	28 72 0 E 332		

Erklärung der Kennzeichnung der Phasen (Tabelle 6.4):

X = unbekannte Phase(n) mit 17-19 at% Er, 71-77 at% Zn, 4-12 at% Mg, K = komplex reguläre Struktur aus zwei Phasen mit eutektischem Aussehen, Y = $Zn_{66}Mg_{17}Er_{17}$, A = hexagonale A-Phase (Langsdorf98b), R = kubische R-Phase (Sterzel00c), I = ikosaedrische Phase (Luo93), I? = eventuell auch Ikosaedrische Phase mit peritektischem Erscheinungsbild und stark schwankender Stöchiometrie, Z = eventuell hexagonale Z-Phase (Singh98), D = eventuell dekadonale Phase mit variierendem Er-Gehalt (0,5 – 4 at%) (Sato97), P = hexagonale P-Phase (Sterzel00a), K = hexagonale K-Phase (Sterzel00a), $B_1 = MgZn_2$ (Pearson67), $B_2 = Mg_2Zn_3$, $\alpha = \alpha\text{-Mg}$, E = Mg_7Zn_3 -Eutektikum

Bei der Messung der Zusammensetzung eines Eutektikums kann es zu Fehlern kommen, da es aus einem Phasengemisch besteht. Im Fall von Mg_7Zn_3 ist dies ein Gemisch aus $\alpha\text{-Mg}$ und $MgZn$. Wird bei der Messung nicht über einen ausreichend großen Bereich integriert, kommt es deshalb zu Fehlern. Messungen mit EDX über einen möglichst großen Bereich wären hier also genauer als die durchgeführten WDX-Messungen. In jedem Fall kann aber davon ausgegangen werden, dass jede Erstarrung im SE-armen Bereich ternärer Zn-Mg-SE-Phasendiagramme mit mindestens 10 at% Zn oder Mg im binären Mg-Zn-Eutektikum endet.

Die Zuordnung der Phasen mittels bekannter Zusammensetzung ist nicht immer leicht, da eigentlich alle Phasen über Zusammensetzungsbereiche stabil sind.

Die ikosaedrische Phase im fünften Experiment wurde mit dem Röntgen-Laue-Verfahren auch strukturell nachgewiesen. Ansonsten wurden keine Strukturuntersuchungen an den Proben durchgeführt. Die Phasen A und Y haben, wenn sie zusammen auftreten, an vielen Stellen keine klaren Phasengrenzen, gleiches gilt für P und K, D und B_1 sowie Z und B_2 .

Es konnte keine primäre Erstarrung der R-Phase gefunden werden. Die Diskussion der Ergebnisse findet sich in Kapitel 7.

6.7.3 DIE RHOMBOEDRISCHE M-PHASE

Bei erneuten TEM-Untersuchungen der ein Jahr bei Raumtemperatur gelagerten Probe P1 $Zn_{64}Mg_{22}Er_{14}$ erscheint in einigen SAED-Bildern eine zusätzliche Laue-Zone zwischen der nullten und der ersten Laue-Zone der R-Phase. Die R-Phase ist also bei Raumtemperatur nicht stabil. Mehr als die Hälfte der R-Phase hat sich bei Raumtemperatur in einem Jahr zu einer neuen rhomboedrischen Struktur, der M-Phase, umgewandelt. Das Reflexmuster der R- und M-Phase bei XRD und SAED ist fast identisch.

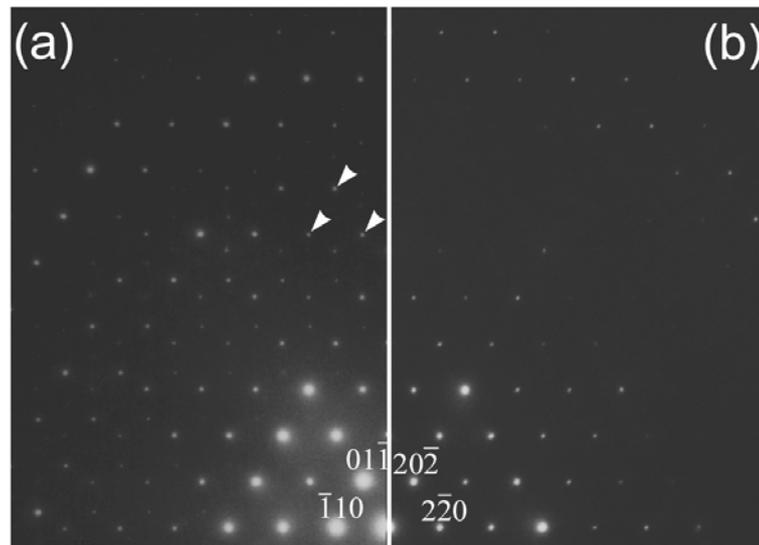


Abbildung 6.45: SAED-Bilder der M-Phase $[111]$ -Richtung (a) und der R-Phase $[111]$ -Richtung (b)

Die SAED-Bilder der R- und M-Phase entlang der $[111]$ -Richtungen (Abbildung 6.45) sind bis auf die durch Pfeile gekennzeichneten zusätzlichen Reflexe der zusätzlichen Laue-Zone der M-Phase identisch. Die zusätzliche Laue-Zone der M-Phase kommt durch eine Verdopplung der primitiven Zelle der R-Phase entlang der $[111]$ -Richtung zustande. Durch CBED-Untersuchungen wird die Raumgruppe der M-Phase als $R3m$ bestimmt (Saitoh01). $R3m$ ist eine Untergruppe von $F\bar{4}3m$. Die Verwandtschaft der Elementarzellen der kubischen R-Phase und der rhomboedrischen M-Phase wird in Abbildung 6.46 gezeigt.

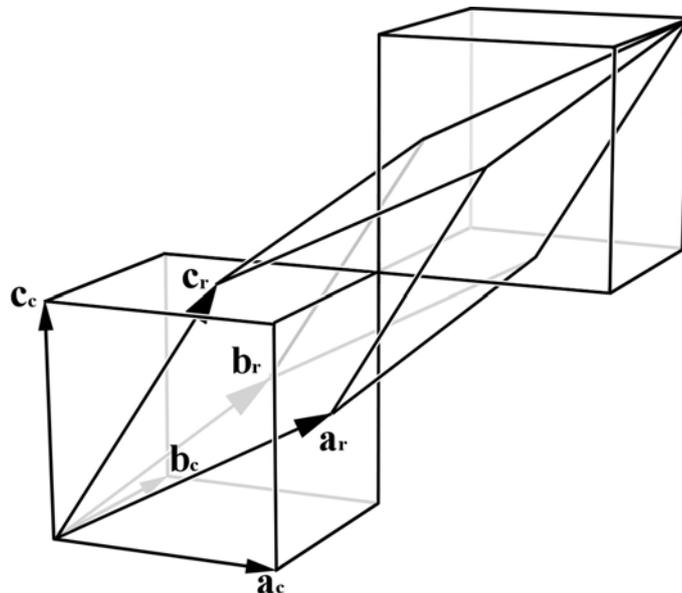


Abbildung 6.46: Erzeugung der Einheitszelle der rhomboedrischen M-Phase durch eine Verdopplung der Einheitszelle der kubischen R-Phase in $[111]$ -Richtung

Die Gitterkonstante der rhomboedrischen M-Phase beträgt $a_r = 2,47$ nm und der Winkel $\alpha = 33,6^\circ$. Die Gitter der R- (k) und M-Phase (r) lassen sich entsprechend Abbildung 6.46 durch die folgende Matrix ineinander überführen:

$$\begin{pmatrix} a_r \\ b_r \\ c_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \\ c_k \end{pmatrix}$$

In einer hexagonalen Notierung des rhomboedrischen Gitters ergeben sich daraus die Gitterkonstanten $a = b = 1,428 \text{ nm}$ und $c = 6,997 \text{ nm}$, mit den Winkeln $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$.

Bei einer Untersuchung der gelagerten Probe P1 mit der Methode der Dunkelfeldabbildung konnten Antiphasendomänen beobachtet werden, die durch Ordnungsprozesse der kubischen Phase zustande kommen (Kounis01b, Saitoh01).

6.8 Polykristallines primitiv ikosaedrisches $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$

Eine Einwaage mit 63 at% Zn, 24 at% Mg und 13 at% Er wird in einem geschlossenen Tantaliegel unter Argon in 0,5 h bei 850° C vorreagiert. Hierbei ist das Ziel, zunächst eine vom makroskopischen Standpunkt aus homogene Probe herzustellen, bei der verschiedene Bruchstücke der Probe im Mittel die gleiche Zusammensetzung haben. Eine Untersuchung dieser Probe mit REM und WDX ergibt ein Phasengemisch ähnlich dem DTA-Experiment mit der Einwaage $\text{Zn}_{60,5}\text{Mg}_{27}\text{Er}_{12,5}$, d.h. den Phasen $\text{X}_3\text{-Zn}_{76}\text{Mg}_4\text{Er}_{20}$, $\text{K-Zn}_{70}\text{Mg}_{10}\text{Er}_{20}$, $\text{Y-Zn}_{66}\text{Mg}_{17}\text{Er}_{17}$, $\text{R-Zn}_{64}\text{Mg}_{21}\text{Er}_{15}$, $\text{fci-Zn}_{59}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{11}$, $\alpha\text{-Mg}$ und Mg_7Zn_3 -Eutektikum.

Zylindrische Stücke der Probe von etwa 7 mm Höhe und 8 mm Durchmesser werden durch Splat-Kühlen (Kapitel 5.4.3) abgeschreckt. Resultat ist ein ca. 0,1 mm dicker Splat aus schnell abgeschrecktem Zn-Mg-Er. Aus der Dicke des Splats kann eine Abkühlrate von etwa 10^6 C s^{-1} abgeschätzt werden (Jones73).

Zum Tempern wird der Splat in ein einseitig geschlossenes Quarzglasrohr eingebracht, das nach mehrmaligem Spülen mit Argon gefüllt und verschlossen wird. Die Probe wird in diesem Tiegel für 500 h bei 500° C getempert. Nach der Temperung findet sich ein grauer Niederschlag im Inneren des Quarzglasriegels. Beim Öffnen des Quarztiegels zeigt sich eine ungewöhnliche Brüchigkeit des Materials. Die Untersuchung eines Bruchstücks des Quarztiegels mit EDX im REM zeigt, dass das Quarzglas mit Mg reagiert hat, da neben Si auch Mg in den Bruchstücken nachgewiesen werden konnte. Bei 500° C stellt sich über der Probe ein Mg- und Zn-Dampfdruck ein. Das Mg reagiert mit dem Quarzglas und macht es brüchig. Die 3 mm dicken Wände des Quarzglasriegels reichten aus, um eine Zerstörung des Quarztiegels während der Temperung zu vermeiden. Die Probe hat also Mg verloren und an das Quarzglas abgegeben. Wegen der geringen Dicke des Splats und der großen Diffusivität der kleinen Mg-Atome kann davon ausgegangen werden, dass das Mg nicht nur in einer Oberflächenschicht der Probe fehlt, sondern die Zusammensetzung im getemperten Splat konstant ist.

Ein Teil des getemperten Splats wurde poliert und mit dem REM untersucht.

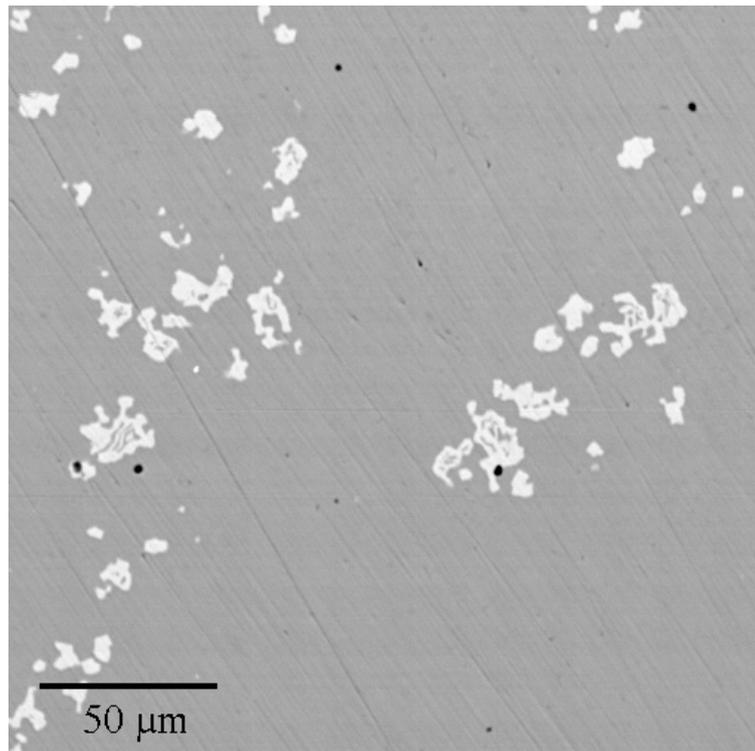


Abbildung 6.47: Rückstreuerelektronenbild der polierten Probe mit wenigen Er-reichen Einschlüssen

Nur wenige Einschlüsse einer Er-reicheren Phase konnten bei der REM-Untersuchung gefunden werden (Abbildung 6.47). In den meisten untersuchten Bereichen konnten keine Einschlüsse, wie sie in Abbildung 6.47 zu sehen sind, gefunden werden. Die Zusammensetzung der Hauptphase von $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ wurde mit WDX bestimmt. Das bedeutet, dass fast die Hälfte des Magnesiums vom Quarzglas absorbiert wurde. Die Einschlüsse in der Probe sind zu klein, um ihre Zusammensetzung zuverlässig mit WDX zu bestimmen. Aus dem Z-Kontrast des Rückstreu-Elektronen-Bildes und einer WDX-Messung, bei der natürlich auch die umgebende Hauptphase gemessen wurde, lässt sich folgern, dass es sich um eine Er-reichere Phase handelt.

Untersuchungen mit SAED zeigten in der Probe Einschlüsse der hexagonalen A-Phase. Dabei wurde die Zusammensetzung der A-Phase ($Zn_{66}Mg_{16}Er_{18}$) im TEM mit EDX mit einer Genauigkeit von 5 at% bestimmt. Fast immer wurden jedoch die Beugungsbilder einer primitiv ikosaedrischen (si) Phase gefunden (Abbildung 6.48 c). Aus der Häufigkeit, mit der Beugungsbilder mit ikosaedrischer Symmetrie zu beobachten waren, und dem Eindruck, den die Probe bei den REM-Untersuchungen (Abbildung 6.47) hinterlassen hat, lässt sich ableiten, dass die Probe zu mehr als 99 % aus si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ besteht.

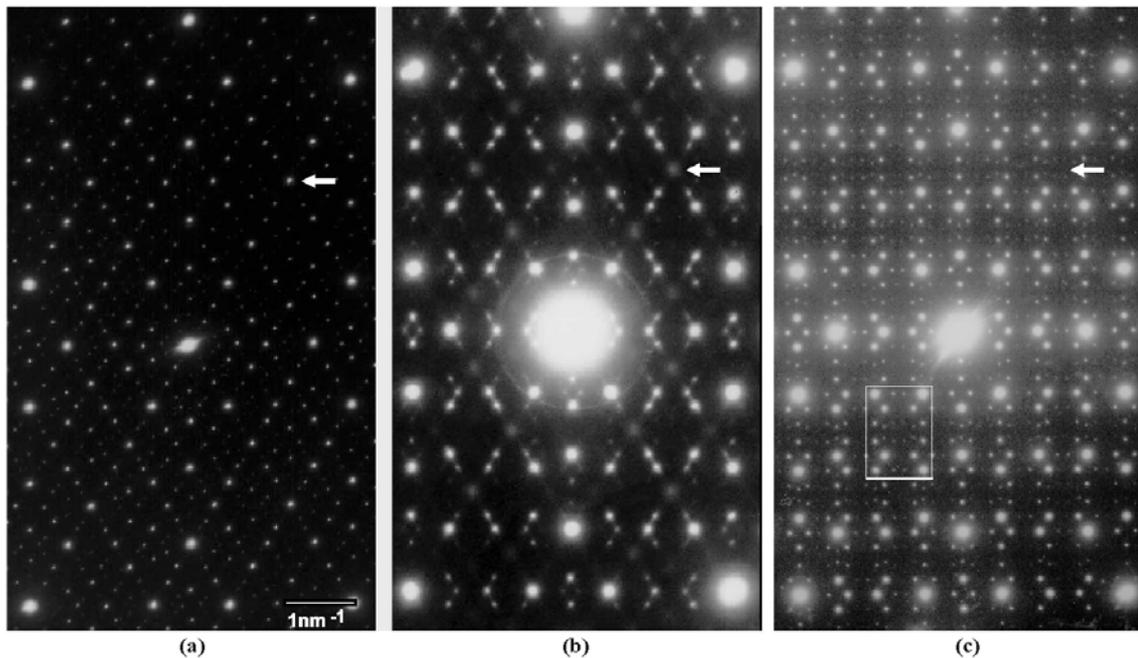


Abbildung 6.48: SAED-Bilder der 2-zähligen Achsen von fci- $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Y}_{11}$ (a), si- $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{33}\text{Y}_7$ (b) und si- $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ (c)

Abbildung 6.48 vergleicht die SAED-Bilder des si- $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ Quasikristalls (c) und eines fci- $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Y}_{11}$ Quasikristalls (a) hergestellt durch Wasserabschrecken und Temperung (Kapitel 6.4) mit einem von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{33}\text{Y}_7$ (b) aus Rodewald97. Bei einer Zusammensetzung von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{33}\text{Y}_7$ findet ein Übergang von flächenzentriert zu primitiv ikosaedrisch statt (Langsdorf97b, Rodewald97). Das Y lässt sich ohne eine Änderung der Struktur oder der Stöchiometrie durch Er ersetzen (Niikura94a,b). Der Elektronenstrahl fällt parallel zu einer 2-zähligen Achse ein. Diese Orientierung ist besonders interessant, da sie alle Hauptsymmetrieachsen der ikosaedrischen Punktgruppe enthält, und deshalb beim Ikosaeder in den Ebenen senkrecht zur 2-zähligen Achse 2-, 3- und 5-zählige Symmetrieachsen enthalten sind. In den Beugungsbildern sind also auch die 3- und 5-zählige Achsen als Girlanden von Reflexen zu erkennen. Die Richtung dieser Achsen ist in Abbildung 6.49 a eingezeichnet. Die si-Struktur lässt sich an der Symmetrie der Reflexe entlang der 5-zähligen Achse erkennen. Entlang dieser Symmetrieachse sind die Beugungsbilder von si-Gittern invariant bei einer Skalierung mit τ^3 , während zentrierte ikosaedrische Gitter Beugungsbilder ergeben, die invariant bei einer Skalierung mit τ sind. Im Beugungsbild von $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ (Abbildung 6.48 c) haben nicht alle Reflexe einen τ -Partner, das sind Reflexe, deren d-Wert mit τ multipliziert den d-Wert eines Reflexes im Beugungsbild ergeben. Multipliziert man die d-Werte der ersten sechs Reflexe entlang der 5-zähligen Symmetrieachse mit τ^3 , so erhält man d-Werte von Reflexen, die im Beugungsbild existieren. Da $\tau^3 = 4,236\dots$ relativ groß ist, liegen weitere τ^3 -Partner nicht mehr im abgebildeten Bereich des SAED-Bildes. Die si-Symmetrie dieser Struktur ist damit nachgewiesen.

An den Kreuzungspunkten der 3- und 5-zähligen Achsen können im 2-zähligen Beugungsbild fci-Überstrukturreflexe auftreten, die sich bei Beugungsbildern der anderen Achsen nicht ohne weiteres erkennen lassen. Zu diesen zusätzlichen Reflexen kommt es, da das fci-Gitter vor der Projektion in den dreidimensionalen Raum einer sechsdimensionalen NaCl-Überstruktur des sechsdimensionalen primitiv hyperkubischen Gitters entspricht, das ein si-Gitter erzeugt (Calvayrac89). Die Quasigitterkonstante des fci-Gitters ist also eigentlich doppelt so groß wie die des si-Gitters. Durch die Flächenzentrierung treten nur Reflexe auf, deren sechs Millersche Indizes alle gerade oder alle ungerade sind. Da die fci-Quasikristalle so nahe mit den si-Quasikristallen verwandt sind, wird die Gitterkonstante der fci-Quasikristalle halbiert, so dass alle Reflexe von Beugungsbildern eines si-Quasikristalls auch bei Beugungsbildern des fci-Quasikristalls mit der gleichen Indizierung (statt mit doppelt so großen Indizes) erscheinen. Dafür treten bei der Indizierung mit halbiertem Gitterkonstante zusätzliche, mit $\frac{1}{2}$ gekennzeichnete, Reflexe auf, deren Indizes alle ungerade sind. Alle Reflexe mit ganzzahligen Indizes bei halber Gitterkonstante entsprechen den Reflexen mit nur geraden Indizes bei einer Notation mit der tatsächlichen Gitterkonstanten der fci-Struktur und die Indizes sind dann natürlich doppelt so groß.

Das SAED-Bild von $si-Zn_{60}Mg_{33}Y_7$ weist diffuse Streuung an den Positionen der fci-Überstrukturreflexe auf (Abbildung 6.48 b). Bei $si-Zn_{60}Mg_{34}Er_6$ (Niikura94b) sind die Intensitäten an diesen Positionen nur noch sehr gering. Aber auch an anderen Positionen zeigen Beugungsbilder von $si-Zn_{60}Mg_{34}Ho_6$ diffuse Streuung (Shimizu98). Einer der fci-Überstrukturreflexe ist in der Abbildung mit einem weißen Pfeil markiert. In der fci-Phase ist dieser Reflex scharf, während er beim fci-si-Übergang diffus wird. In der neuen si-Phase erscheint dieser Reflex nicht mehr und es ist keine diffuse Streuung zu erkennen (Abbildungen 6.48 c, 6.49 b). Die Schärfe und die ideale Position der Reflexe der SAED-Bilder zeigen die hohe strukturelle Perfektion dieser Struktur, vergleichbar mit den besten fci-ZnMgSE-Proben. Dies ist besonders gut, in Abbildung 6.49 b zu erkennen.

Im Beugungsbild der 2-zähligen Symmetrieachse treten acht zusätzliche Reflexe auf, die Positionen umgeben, an denen bei fci-ZnMgSE die fci-Überstrukturreflexe auftreten. Einer dieser Bereiche, der in Abbildung 6.48 c mit einem weißen Rechteck markiert ist, ist in Abbildung 6.49 a vergrößert dargestellt.

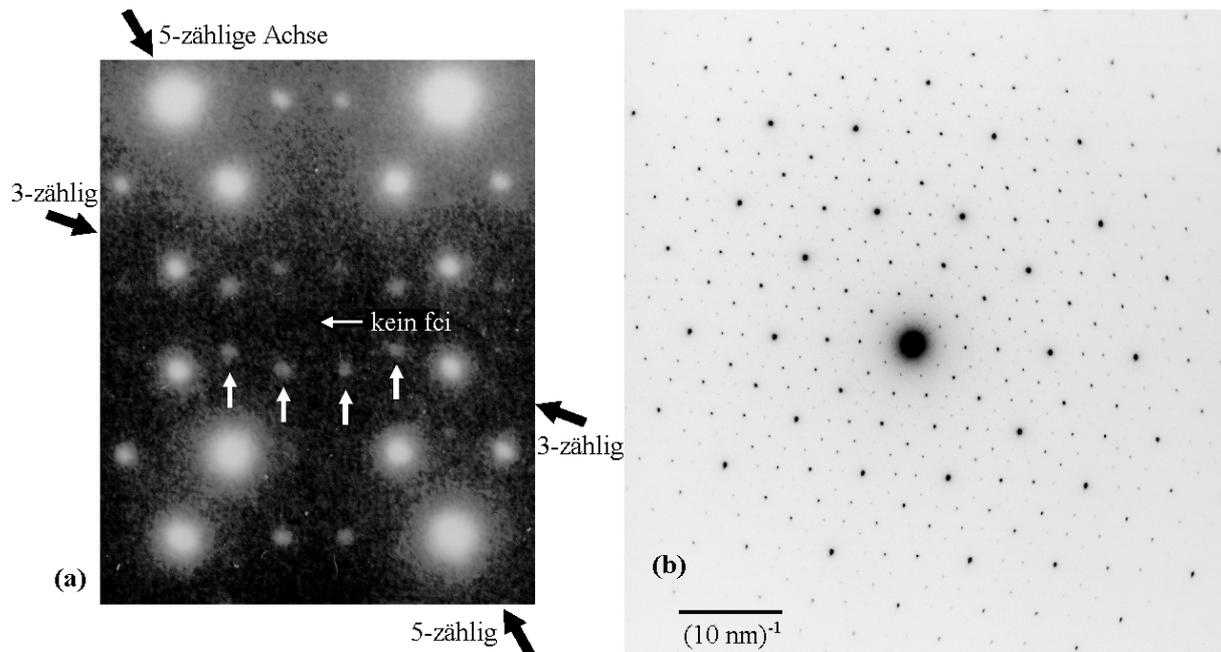


Abbildung 6.49: SAED-Bilder von $\text{si-Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$: vergrößerter Bereich entlang der 2-zähligen Achse (a), 5-zählige Achse ohne diffuse Streuung (b)

Die acht zusätzlichen Reflexe liegen auf Linien in Richtungen der 3- und 5-zähligen Achse, die sich an der Position kreuzen, an der fci-Überstrukturreflexe auftreten würden. Vier davon sind in Abbildung 6.49 a mit vertikalen weißen Pfeilen gekennzeichnet. Die ikosaedrische Symmetrie der Phase wird durch diese Reflexe nicht beeinträchtigt. Sie spiegelt sich in ihren Symmetrieachsen und in den Winkeln, den diese Achsen zueinander einnehmen, wider. Diese zusätzlichen Reflexe wurden in Beugungsbildern von Zn-Mg-SE-Quasikristallen bisher nicht beobachtet. Obwohl sich alle anderen Beugungsreflexe der neuen primitiv ikosaedrischen Struktur nach Elser85b indizieren lassen, können diese Reflexe nicht indiziert werden (Abbildung 6.50). Die Abstände der drei Reflexe entlang der 5-zähligen Achse zum fehlenden fci-Überstrukturreflex in Abbildung 6.49 a skalieren mit τ^2 oder τ^3 . Die zusätzlichen Reflexe sind also Teil der ikosaedrischen Struktur.

Da beim SAED-Bild der 5-zähligen Achse keine fci-Überstrukturreflexe auftreten, unterscheidet sich das Beugungsbild dieser Orientierung (Abbildung 6.49 b) nicht von dem der fci-Phase. Dafür charakterisiert dieses Bild, aufgrund der 5-zähligen Drehsymmetrie, die ikosaedrische quasikristalline Struktur der neuen si-Phase.

Im SAED-Bild der neuen si-Phase zeigt sich eine Reflexanordnung (in Abbildung 6.48 c markiert mit einem weißen Rechteck), die sich an verschiedenen Positionen des Beugungsbildes finden lässt. Diese Reflexanordnung zeigt keine Periodizität. In Abbildung 6.48 c ist entlang der 2-zähligen Richtung eine periodische Anordnung von Reflexen zu erkennen. Die Richtung der 2-zähligen Achsen ist mit der Richtung der weißen Pfeile in Abbildung 6.49 a identisch. Am besten lässt sich dies erkennen, indem man in Richtung der Pfeile auf das Bild (48 c) schaut, nachdem man das Bild so geneigt hat, dass man es in einem flachen Winkel betrachtet. In Richtung der 3- und 5-zähligen Achsen lassen sich mit

derselben Methode Fibonacci-Sequenzen von Reflexen erkennen. Eine verzwilligte periodische Struktur kann ausgeschlossen werden, da in den Beugungsbildern nicht die entsprechenden Pseudosymmetrien auftreten.

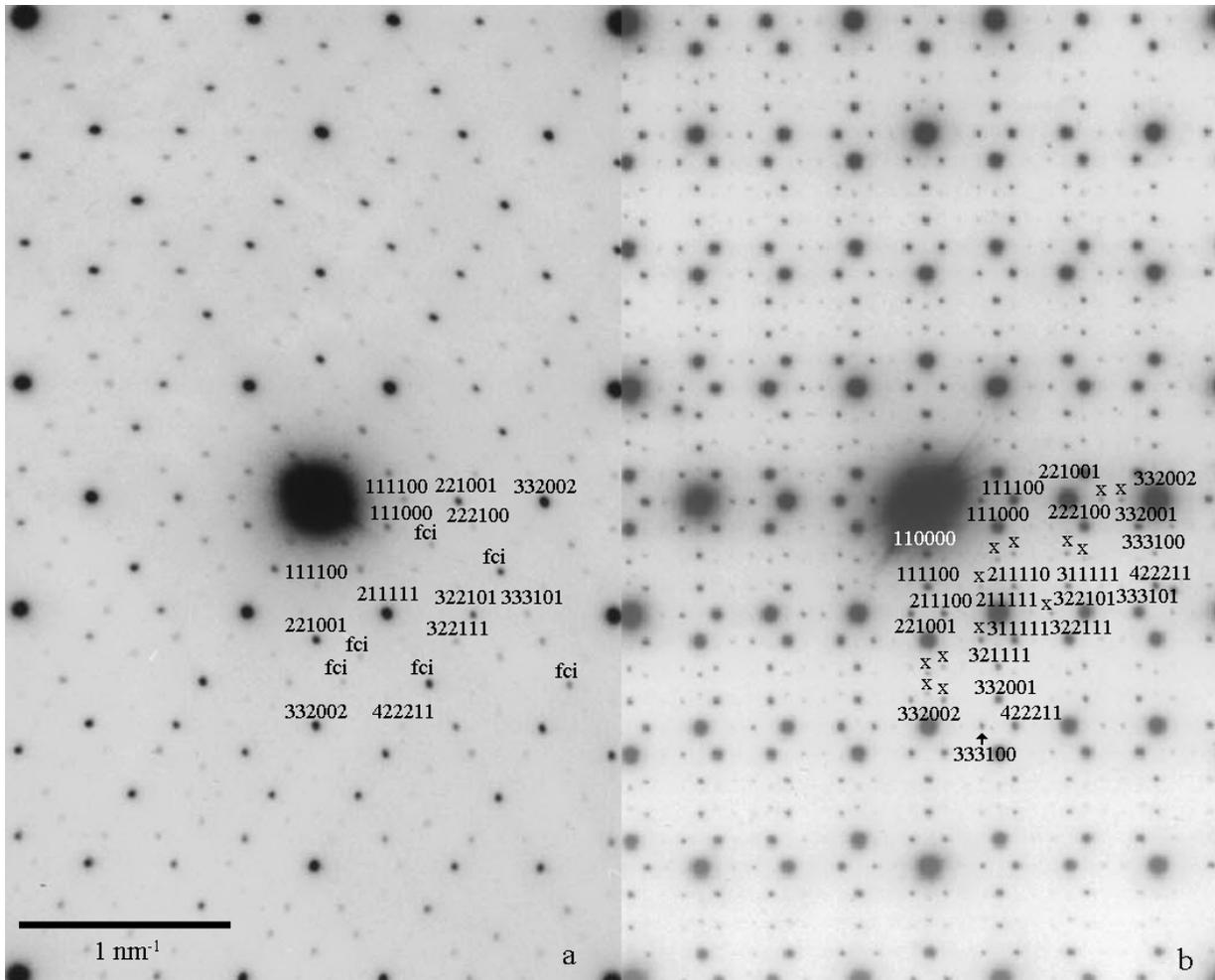


Abbildung 6.50: Nach Elser85b indizierte SAED-Bilder der 2-zähligen Achsen von fci- $Zn_{61}Mg_{28}Er_{11}$ (a) und si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ (b), (Indizes stehen zentral über den Reflexen)

Abbildung 6.50 zeigt nach Elser85b indizierte SAED-Bilder von fci- $Zn_{61}Mg_{28}Er_{11}$ (a) und si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ (b) in Richtung der 2-zähligen Achse. Die zusätzlich auftretenden Reflexe im Beugungsbild von si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ sind mit x gekennzeichnet (Abbildung 6.50 b). An der Größe der Reflexe lässt sich die außerordentlich lange Belichtungszeit des SAED-Bildes von si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ erkennen.

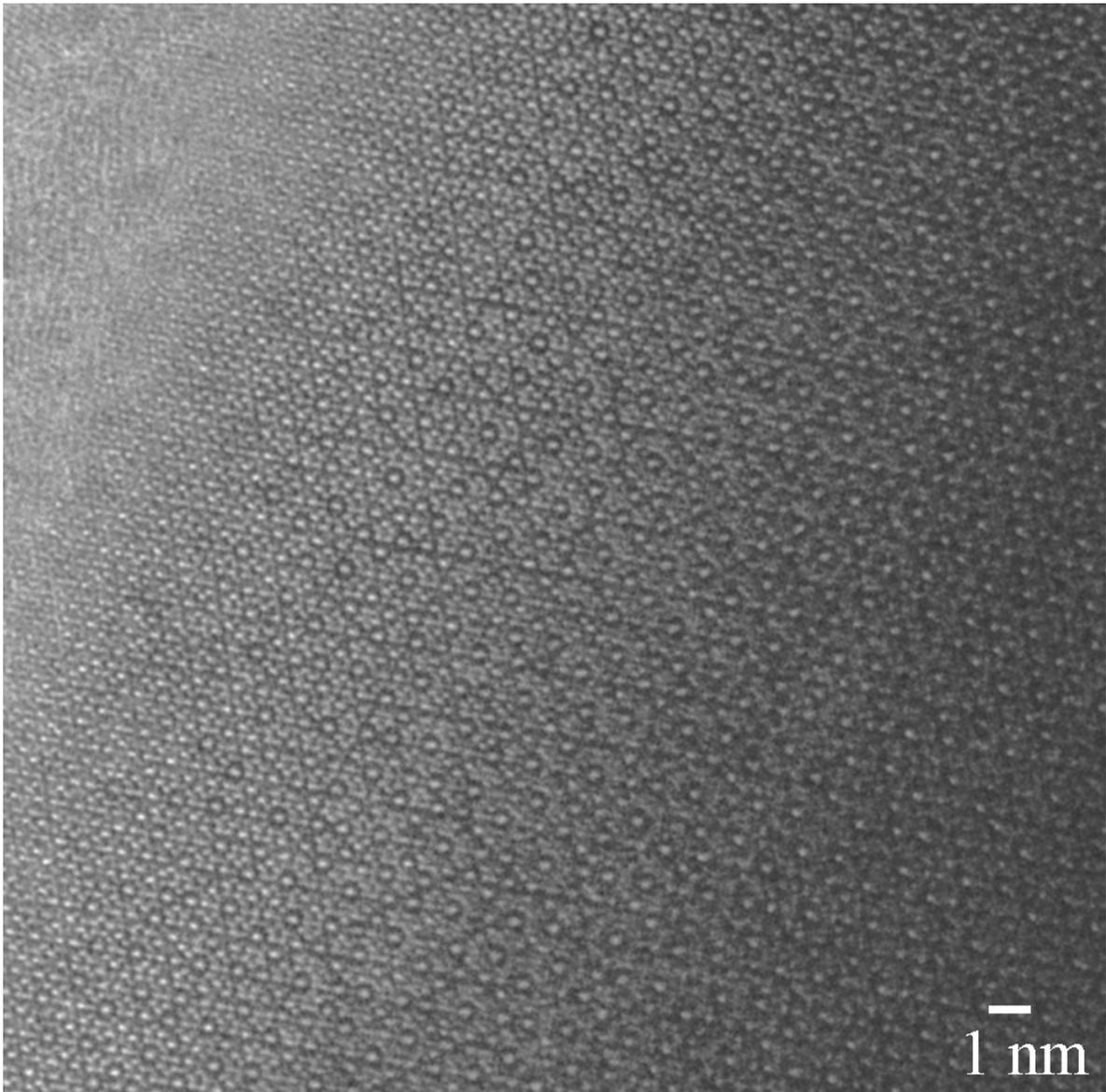


Abbildung 6.51: HRTEM-Aufnahme von $\text{si-Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ entlang der 5-zähligen Achse

Auf einem HRTEM-Bild der 5-zähligen Achse von $\text{si-Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ (Abbildung 6.51) sind durchgehende dunkle Linien zu erkennen, die sich in einem Winkel von 72° schneiden. Die unterschiedlichen Abstände paralleler Linien skalieren mit τ . Liest man die Sequenzen von kurzen (K) und langen (L) Abständen, so ergeben sich Fibonacci-Sequenzen in fünf Richtungen der Bildebene. Auch über größere Bereiche, als den in Abbildung 6.51 gezeigten, sind keine Unterbrechungen dieser Linien und der Symmetrie zu erkennen. Domänenstrukturen konnten also bei den HRTEM-Untersuchungen nicht beobachtet werden.

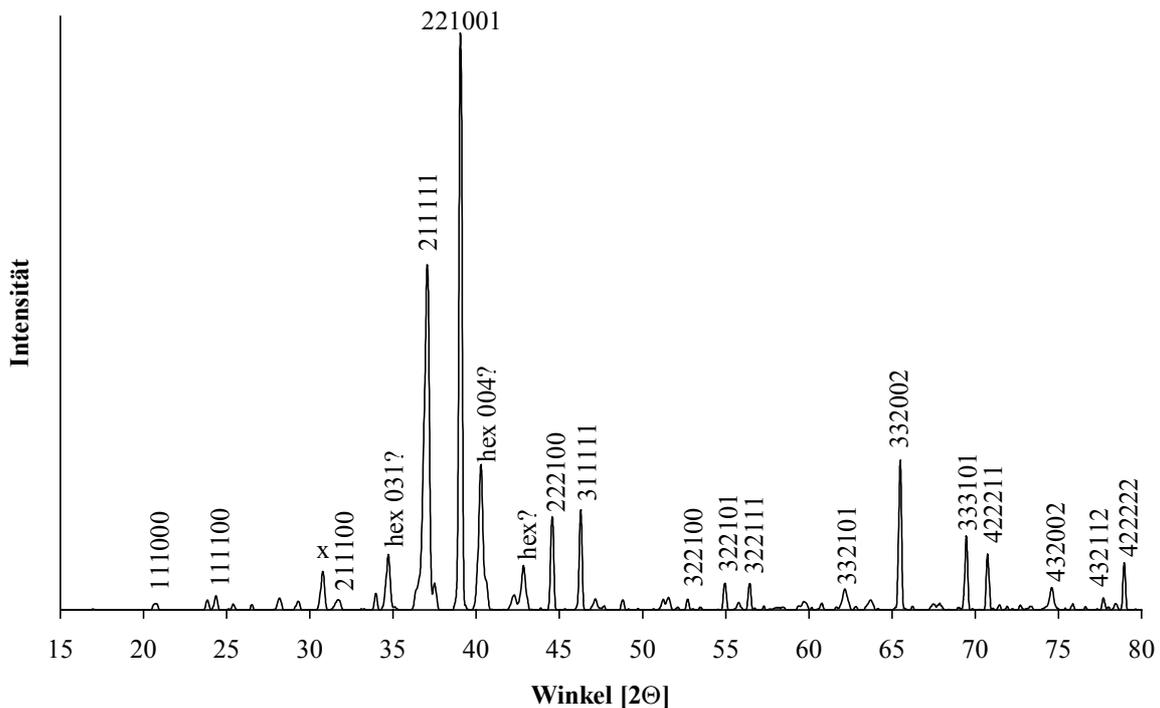


Abbildung 6.52: Diffraktogramm von si- $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$

Eine XRD-Untersuchung der Probe ergibt kein ganz einheitliches Bild. Auf dem Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 6.52) sind neben den nach Elser85b indizierbaren Reflexen einige zusätzliche Reflexe zu erkennen. Einige dieser Reflexe treten zwar bei Gitterkonstanten (d -Werte) auf, die mit den d -Werten der zusätzlichen Reflexe der SAED-Bilder übereinstimmen, doch sind die Intensitäten dieser Reflexe in den SAED-Bildern viel zu gering, um dermaßen ausgeprägte XRD-Reflexe erklären zu können. Die stärksten dieser Reflexe und die überschüssige Intensität des 211111-Reflexes passen zu den stärksten Reflexen der hexagonalen $\text{Zn}_{70}\text{Mg}_{14}\text{Y}_{16}$ A-Phase. Diese Reflexe sind in Abbildung 6.52 mit hex? gekennzeichnet. Dabei könnte es sich um das bereits bei TEM-Untersuchungen gefundene hexagonale A- $\text{Zn}_{66}\text{Mg}_{16}\text{Er}_{18}$ handeln. Da der Volumenanteil dieser Phase dort in Übereinstimmung mit den REM-Untersuchungen jedoch mit höchstens 1 % bestimmt wurde, ist keine Intensität dieser Größenordnung bei XRD-Untersuchungen zu erwarten. Aus der Position des 004-Reflexes lässt sich für A- $\text{Zn}_{66}\text{Mg}_{16}\text{Er}_{18}$ eine Gitterkonstante der c -Achse von 0,8948 nm berechnen. Neben den ikosaedrischen Reflexen tritt kein fci-Überstrukturefflex im Diffraktogramm auf. Der 311111-Reflex der neuen si-Phase ist deutlich stärker als die entsprechenden Reflexe in den bekannten si- oder fci- ZnMgSE -Strukturen.

Eine genauere Analyse bietet eine rechnerische Auswertung der XRD-Daten. Dazu werden zunächst die Positionen der Maxima der Reflexe eines Diffraktogramms von fci- $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{28}\text{Er}_{11}$ (Abbildung 6.20) und eines Diffraktogramms von si- $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ (Abbildung 6.52) mit dem Programm *Diffrac AT* bestimmt. Anschließend werden die experimentell gewonnenen Daten mit einem simulierten Diffraktogramm einer allgemeinen ikosaedrischen Struktur verglichen. Die Simulation erfolgt nach der Elser-Methode (Kapitel 2.3.2).

Die Länge der ikosaedrischen Einheitsvektoren im senkrechten a_i^S und parallelen Raum a_i^P (vergleiche Abbildung 2.9) sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} a_1^P &= (1, 0, \tau^{-1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; & a_2^P &= a_2^S = (\tau^{-1}, -1, 0) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; & a_3^P &= a_5^S = (1, 0, -\tau^{-1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; \\ a_4^P &= a_3^S = (\tau^{-1}, 1, 0) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; & a_5^P &= a_6^S = (0, \tau^{-1}, 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; & a_6^P &= a_4^S = (0, -\tau^{-1}, 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; \\ a_1^S &= (-1, 0, -\tau^{-1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\tau^{-2}}}; & \tau &= \frac{1+\sqrt{5}}{2} \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die Gittervektoren N_P und N_S zu:

$$N_P = \pi \sum_{i=1}^6 n_i a_i^P; \quad N_S = \pi \sum_{i=1}^6 n_i a_i^S$$

Mit n_i der Anzahl der Schritte entlang der ikosaedrischen Einheitsvektoren. Die daraus resultierenden Reflexe treten bei den folgenden d-Werten auf:

$$d = \frac{2\pi \cdot a}{|N_P|}$$

Darin ist a die Quasigitterkonstante (Kapitel 2.1.3). Die Länge der Gittervektoren des parallelen Raums N_P ist:

$$|N_P| = \frac{\pi}{\sqrt{1+\tau^{-2}}} \cdot \sqrt{\left(n_1 + n_3 + \frac{n_2 + n_4}{\tau}\right)^2 + \left(n_4 - n_2 + \frac{n_5 - n_6}{\tau}\right)^2 + \left(n_5 + n_6 + \frac{n_1 - n_3}{\tau}\right)^2}$$

Die Länge der Gittervektoren des senkrechten Raums N_S ist ein Maß für die Intensität eines Reflexes (Kapitel 2.3.1):

$$|N_S| = \frac{\pi}{\sqrt{1+\tau^{-2}}} \cdot \sqrt{\left(n_5 - n_1 + \frac{n_2 + n_3}{\tau}\right)^2 + \left(n_3 - n_2 + \frac{n_6 - n_4}{\tau}\right)^2 + \left(n_4 + n_6 - \frac{n_1 + n_5}{\tau}\right)^2}$$

Die d-Werte, bzw. die Streuwinkel 2Θ eines Reflexes hängen bei einem ikosaedrischen Gitter nur von der Quasigitterkonstante a ab. So lässt sich die Quasigitterkonstante für ein ikosaedrisches Gitter bestimmen, indem man simulierte d-Werte an experimentell gewonnene angleicht.

Tabelle 6.5: Berechnete und gemessene (XRD) Reflexpositionen von si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ und fci- $Zn_{61}Mg_{28}Er_{11}$

Indizierung (Elser-Methode)						Berechnet (Elser-Methode)			Quasigitterkonstante mit XRD gemessen	
n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	d-Wert (0,513 nm)	Gittervektor $ N_S $	Gittervektor $ N_P $	d-Wert fci (0,518 nm)	d-Wert si (0,513 nm)
1	1	1	0	0	0	4,3038	1,7680	7,4894	-	4,284
3/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	3,9190	fci	-	-	
1	1	1	1	0	0	3,7272	2,0415	8,6481	-	3,730
2	1	1	1	0	0	2,8175	2,7007	11,4403	-	2,820
3/2	3/2	3/2	1/2	1/2	1/2	2,7008	fci	-	2,691	
2	1	1	1	1	0	2,6355	2,8872	12,2302		2,637
2	1	1	1	1	1	2,4221	0,7416	13,3080	2,450	2,425
2	2	1	0	0	1	2,3035	1,2617	13,9929	2,329	2,304
2	2	2	1	0	0	2,0309	2,1721	15,8711	2,055	2,032
2	2	2	1	0	1	1,9595	2,4000	16,4496	1,981	1,960
3	1	1	1	1	1	1,9595	2,4000	16,4496	1,981	1,960
3	2	2	1	0	0	1,7344	3,1508	18,5844		1,735
3	2	2	1	0	1	1,6692	1,4636	19,3107		1,670
3	2	2	1	1	1	1,6288	1,7844	19,7889	1,646	1,629
3	3	2	1	0	1	1,4925	2,7114	21,5960	1,512	1,492
3	3	2	0	0	2	1,4236	0,7798	22,6409	1,438	1,424
3	3	3	1	0	0	1,3856	3,3941	23,2632	1,403	
3	3	3	1	0	1	1,3516	1,9323	23,8475	1,365	1,352
4	2	2	2	1	1	1,3299	2,1854	24,2363	1,343	1,331
4	3	2	0	0	2	1,2706	2,8110	25,3671	1,284	1,271
4	3	2	1	0	2	1,2526	2,9906	25,7330	1,267	
4	3	2	1	1	2	1,2273	1,0761	26,2624	1,239	1,228
4	2	2	2	2	2	1,2110	1,4833	26,6160	1,223	1,212
4	3	3	1	0	1	1,2110	1,4833	26,6160	1,223	1,212

Ein Vergleich der berechneten und der gemessenen d-Werte der Röntgenreflexe zeigt, dass die neue primitiv ikosaedrische Struktur eine Quasigitterkonstante von $a = 0,513$ nm hat. Ein Fehler von höchstens 0,1 % lässt sich aus der guten Übereinstimmung der gerechneten und der gemessenen d-Werte bei dieser Quasigitterkonstante abschätzen. Gleichzeitig ist noch einmal die primitiv ikosaedrische Struktur der neuen si-Phase unterstrichen, da die fci-Überstrukturreflexe fehlen, während andere Reflexe in Position und Intensität gut mit den berechneten übereinstimmen. Die Quasigitterkonstanten von si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ und fci- $Zn_{61}Mg_{28}Er_{11}$ unterscheiden sich um 0,005 nm (1 %) voneinander. Durch den begrenzten Messbereich konnte nicht überprüft werden, ob die zusätzlichen Reflexe eine τ^3 -Symmetrie innerhalb des Diffraktogramms aufweisen. Diese Ergebnisse werden in Sterzel02a veröffentlicht.

7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 6 gewonnenen Ergebnisse interpretiert. Im Kontext werden auch Veröffentlichungen diskutiert, die zu Beginn der Arbeit noch nicht vorgelegen haben. Dabei wird versucht, die verschiedenen Ergebnisse in einen Zusammenhang zu bringen.

Das LETSSG-Verfahren hat bei der Züchtung großer fci-Zn-Mg-SE-Einkristalle einige Vorteile im Vergleich zur Bridgman- oder Flux-Züchtung ohne Kühlpunkt (Kapitel 6.2). Die Keimbildung wird durch die Wolframspitze kontrolliert, dadurch bildet sich meist nur ein großer, zentraler Einkristall. Die große Kontaktfläche zwischen dem Tiegel und den wachsenden Kristallen bei den anderen Züchtungsverfahren kann wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten des Quasikristalls und des Tiegelmaterials bei der Abkühlung zu mechanischen Verspannungen bis hin zu einer Rissausbildung im Kristall führen. Genau wegen dieser beiden Gründe ist es wichtig, beim LETSSG-Verfahren die Wolframspitze nicht zu tief in die Schmelze einzutauchen. Da man die Schmelzoberfläche wegen der Salzabdeckung nicht erkennen kann, setzt dies eine präzise Berechnung der Standhöhe der Schmelze im Tiegel voraus. Wird die Wolframspitze nur wenige Millimeter in die Schmelze eingetaucht, verbleibt wegen der Grenzflächenenergie der Salzschnmelze zum Wolfram und der Metallschnmelze eine dünne Salzschnschicht zwischen der Wolframspitze und dem wachsenden Kristall. Die Salzschnschicht ist zusätzlich in der Lage, unterschiedliche thermische Ausdehnungen zu kompensieren. Der Kristall lässt sich dann bequem von der Wolframspitze abpflücken.

Einschlüsse, wie sie in Kapitel 6.2.1 in fci-Zn-Mg-SE-Einkristallen beobachtet wurden (Abbildung 6.8), werden normalerweise auf zelluläres Wachstum zurückgeführt. Solche zellulären Wachstumsmechanismen, wie sie in StJohn90 oder Frederiksson82 diskutiert werden, zeigen eine vergleichbare Morphologie auf einer mikroskopischen Skala. Die meisten dieser Modelle setzen eine properitektische Phase zur Ausbildung solcher Strukturen voraus. Da die Zn-Mg-SE-Einkristalle mit einer Schmelzzusammensetzung innerhalb des primären Kristallisationsfelds gezüchtet wurden, kann sich keine properitektische Phase ausgebildet haben. Gelingt es, die ikosaedrischen Einkristalle von der Restschmelze zu trennen, haben diese eine dodekaedrische Facettierung (Langsdorf99). Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Kristalle dicht am thermodynamischen Gleichgewicht gewachsen sind. Selbst schneller abgekühlte ($1,7^{\circ}\text{C/h}$) und daher schneller gewachsene fci-Zn-Mg-SE-Einkristalle weisen noch eine dodekaedrische Facettierung auf (Fisher98). Zelluläres Wachstum durch konstitutionelle Unterkühlung kann also ebenfalls ausgeschlossen werden.

Ein Modell für das Wachstum von Zufallsparkettierungen (Joseph97, Joseph98) erzeugt Spalten in der wachsenden Parkettierung an Stellen, an denen Bereiche hoher Phasonenunordnung an Bereiche mit geringer Phasonenunordnung grenzen (Abbildung 7.1). Lokale Phasonenunordnung wird durch eine Verletzung der Anpassungsregeln verursacht, die

eine perfekte Parkettierung erzeugen würden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Parkettierung ist an Stellen mit großem Phasonengradienten klein. So können an solchen Stellen Spalten wachsen. Das Wachstumsmodell für Zufallsparkettierungen setzt feste Atomabstände voraus, wodurch ein späteres Schließen der Spalten unmöglich wird. Bei einem realistischen Modell müssen leichte Variationen der Atomabstände zugelassen werden. Dies würde dazu führen, dass sich die Spalten während eines weiteren Wachstums wieder schließen können. Bildet sich ein solcher Spalt in einem wachsenden Zn-Mg-SE-Quasikristall, ist er mit Schmelze gefüllt. Diese Schmelze wäre von der den Kristall umgebenden Schmelze praktisch isoliert. Wächst der Kristall mit ca. 10 at% Y aus der Schmelze mit höchstens 3 at% Y, verarmt die eingeschlossene Schmelze zunehmend an Y. Je enger der Spalt ist, desto stärker ist dieser Effekt. Die Erstarrungstemperatur einer Zn-Mg-Y-Schmelze sinkt mit abnehmendem Y-Gehalt (Abbildung 3.3). Die Wände der Spalten werden dadurch, im Vergleich zur primären Kristallisationsfront, verzögert wachsen. Durch diesen Mechanismus könnten sich die Spalten bei nicht zu großer Wachstumsgeschwindigkeit, also auch in einem wachsenden Zn-Mg-Y-Einkristall nicht schließen. Die Häufigkeit entstehender Spalten ist im Wachstumsmodell für Zufallsparkettierungen proportional der Phasonenunordnung, die wiederum proportional der Wachstumsgeschwindigkeit ist.

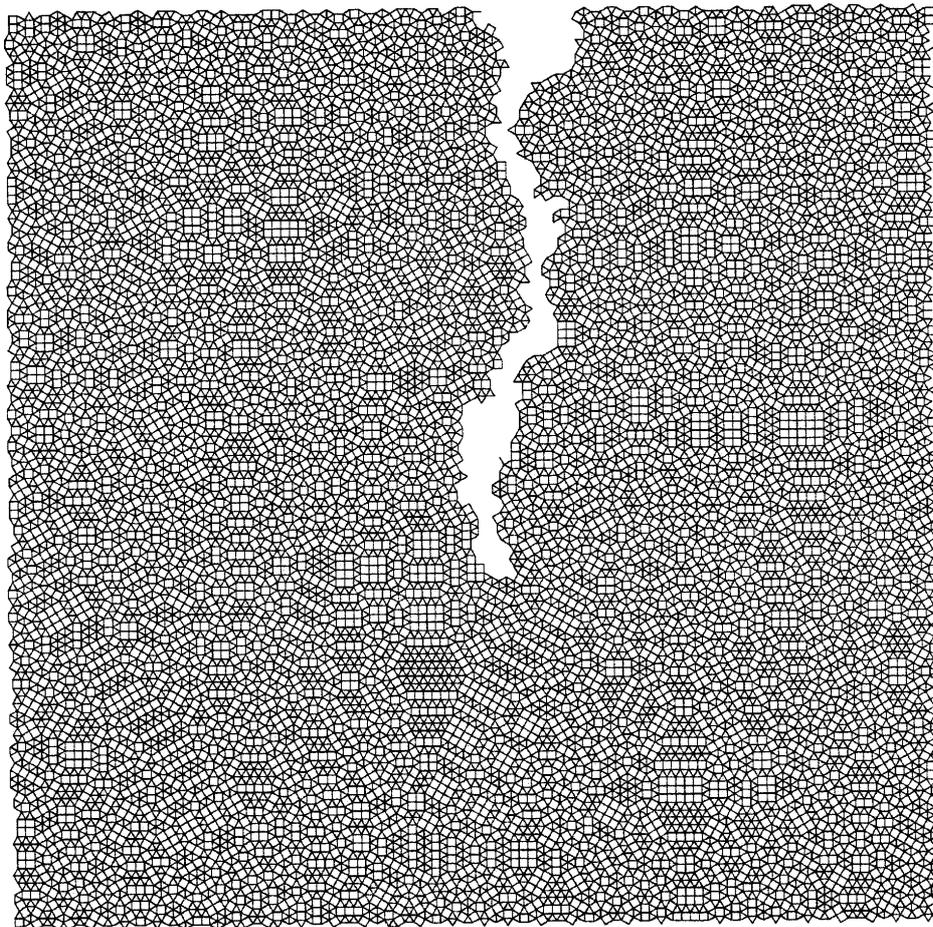


Abbildung 7.1: Wachsende zweidimensionale Dreieck-Quadrat-Zufallsparkettierung mit Spalt (Joseph97)

Das Modell beruht auf der Überlegung, dass eine Zufallsparkettierung sich durch eine höhere Entropie stabilisiert. Im Gegensatz zu den meisten anderen Wachstumsmodellen, die energetische Stabilisierungsmechanismen als treibende Kräfte zu grunde legen, ist bei diesem Modell die Ausbildung großer Cluster nicht zu erwarten. Ist dieses Modell auf das Wachstum von Zn-Mg-SE-Quasikristallen übertragbar, sind also keine großen ikosaedrischen Cluster in diesen Quasikristallen zu erwarten (Sterzel01).

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Einschlüsse könnte eine Rissausbildung verursacht durch thermische Verspannungen sein. Das würde bedeuten, dass die mechanische Stabilität der fci-Zn-Mg-SE-Quasikristalle an Positionen mit geringer SE-Konzentration geschwächt ist oder sich die thermischen Verspannungen dort besonders stark auswirken. Schon während des Wachstums würden sich dann Risse entlang der Bereiche mit geringer SE-Konzentration ausbilden, die sich mit Schmelze füllen. Anschließend könnten sich bei weiterem Wachstum auch solche Spalten nicht mehr schließen.

Die Qualität der Einkristalle könnte weiter verbessert werden, indem man die Züchtung bei höheren Temperaturen stoppt und mit einer noch niedrigeren Abkühlrate züchtet.

Berechnungen der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten aus Messungen der thermischen Leitfähigkeit an anderen fci-ZnMgY-Einkristallen passen zu den von uns gewonnen Resultaten der Messungen mit Ultraschall und inelastischer Röntgenstreuung (Kapitel 6.2.2), machen aber über Tunnelvorgänge keine Aussage (Gianno00).

Das metallische Verhalten, das bei Untersuchungen der optischen Leitfähigkeit gefunden wurde (Kapitel 6.2.3), tritt bei Quasikristallen anderer Legierungen [Al-Cu-Fe (Homes91), Al-Mn-Si (Wu93), Al-Pd-Ru (Basov94) oder Al-Pd-Mn (Degiorgi93)] nicht auf (Karpus00a, Karpus00b). Große ikosaedrische Cluster werden als ein Bestandteil der meisten Quasikristalle angesehen (Hiraga98). Im System Al-Pd-Mn-Si wurde ein rationaler kubischer 2/1-Approximant des fci-AlPdMn Quasikristalls gefunden, in dem ein ikosaedrischer Cluster aus zwölf Schalen als Strukturelement verwirklicht wird. Die niedrige elektrische Leitfähigkeit der Al-Übergangsmetall-Quasikristalle wird auf die elektronische Stabilisierung der Schalen dieser riesigen Cluster zurückgeführt. Die effektive Anzahl von Ladungsträgern und deren Beweglichkeit ist in Quasikristallen reduziert (Biggs92, Krajci95). Die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit ist ein weiteres Indiz dafür, dass große ikosaedrische Cluster kein Strukturelement der Zn-Mg-SE-Quasikristalle sind (Sterzel01).

Die starke Oxidationsempfindlichkeit der Oberflächen von Zn-Mg-SE-Legierungen schränkt die Aussagekraft der oberflächensensitiven Messungen jedoch ein (Babonas01, Suchodolskis02).

Im Jahr 2000 wird eine antiferromagnetische Ordnung kurzer Reichweite auf dem sechsdimensionalen hyperkubischen Gitter in fci-Zn₆₀Mg₃₁Ho₉ mit Neutronenstreuung an einem Einkristall bestimmt (Sato00). Die dort erzielten Resultate passen zu denen aus Kapitel 6.4 (Scheffer01), gehen in der Interpretation jedoch deutlich weiter.

Die R-Phase ist der erste und einzige kubische Approximant der ikosaedrischen Phase, die im System Zn-Mg-SE bisher gefunden wurde. Keine andere kristalline Phase ist den Zn-Mg-

SE-Quasikristallen ähnlicher. Es konnte keine primäre Erstarrung der R-Phase gefunden werden (Kapitel 6.7.1). Die R-Phase scheint peritektisch oder peritektoid zu erstarren, da sie bei Erstarrungssequenzen mit einem geringeren Er-Gehalt als 10 at% nicht mehr gefunden werden kann, während sie bei höherem Er-Gehalt niemals als primäre Phase erstarrt. Die Herstellung der R-Phase im Widerstandsofen durch schnelle Erstarrung und anschließende Temperung brachte die besten Resultate.

Im Strukturmodell der R-Phase sind sich gegenseitig durchdringende verzerrte ikosaedrische Strukturen, aber keine Bergman- oder Mackay-Cluster enthalten. Solche verzerrten Ikosaeder sind auch Strukturelemente der hexagonalen A-Phase (Kapitel 6.3), von hexagonalem MgZn_2 (Tamura96) und von hexagonalem $\text{Z-Zn}_{65}\text{Mg}_{28}\text{Y}_7$ (Takakura98). Die Elementarzelle der R-Phase ist zu klein, um 6-schalige Bergman- oder Mackay-Cluster zu enthalten. Der Durchmesser eines 6-schaligen Bergman-Clusters beträgt im Zn-Mg-SE-System etwa 1,68 nm (Bergman57). Der Abstand zweier symmetrieunabhängiger Positionen der kubischen Zelle (0,0,0) und ($\frac{1}{2}$,0,0) ist jedoch nur 1,01 nm. Solche riesigen Bergman-Cluster müssten sich also in dieser Struktur durchdringen.

Bei der R-Phase handelt es sich nicht um einen rationalen Approximanten, da die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ keine Untergruppe der ikosaedrischen Punktgruppe $m\bar{3}5$ ist. Die ikosaedrische Punktgruppe enthält keine 4-zählige Drehsymmetrie, die jedoch Teil der Symmetrie der R-Phase ist. Deswegen ist das Fehlen von Bergman-Clustern in der R-Phase auch nur ein starkes Indiz und kein Beweis dafür, dass in der ikosaedrischen Phase ebenfalls keine Bergman-Cluster auftreten.

Abe und Tsai (Abe99) berichten von einem reversiblen Festkörperübergang zwischen hexagonalem $\text{Z-Zn}_{66}\text{Mg}_{27}\text{Y}_7$ und fci- $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{27}\text{Y}_9$ bei 873 K, bzw. 773 K. Aus diesem Übergang wird eine nahe strukturelle Verwandtschaft zwischen der Z-Phase und der ikosaedrischen Phase gefolgert. Da in der hexagonalen Z-Phase keine großen ikosaedrischen Cluster enthalten sind, vermuten diese Autoren, dass es auch in der ikosaedrischen Phase keine großen ikosaedrischen Cluster gibt. Die Größe der Elementarzelle der Z-Phase ist wie die der R-Phase zu klein, um 6-schalige Bergman- oder Mackay-Cluster zu enthalten. Keine hexagonale Symmetriegruppe kann eine Untergruppe der ikosaedrischen Gruppe sein, so dass auch diese Information nur als ein Indiz für das Fehlen von Bergman-Clustern in der ikosaedrischen Phase angesehen werden kann.

Tatsächlich handelt es sich vermutlich bei der beschriebenen Reaktion nicht um einen Festkörperübergang, sondern um eine peritektische Reaktion. Die Proben in Abe99 enthalten auch binäre Fremdphasen, die bei den Temperaturen, bei der die Temperungen stattfinden, flüssig sind. Daher ist auch eine Reaktion der Festkörper mit einer Schmelze in Betracht zu ziehen. Das könnte auch die Änderung der Stöchiometrie vor und nach den Temperungen erklären. Um ein Aufschmelzen und eine erneute Erstarrung, wie in einem Kommentar zu Abe99 vermutet (Luo00a), kann es sich aber nicht handeln, da nach einem kompletten Aufschmelzen der Probe stattdessen zunächst die hexagonale A-Phase erstarren würde

(Abbildung 3.3). Um die Informationen zu verifizieren, wäre es wichtig, den berichteten Phasenübergang in beiden Richtungen durch Temperung von fci- und Z-Einkristallen nachzuvollziehen.

Inzwischen wurde eine ganze Reihe von hexagonalen Phasen mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ gefunden, die Überstrukturen der Laves-Phase $MgZn_2$ darstellen. Die größte darunter ist bis jetzt $\mu_7\text{-Zn}_{65}\text{Mg}_{24}\text{Sm}_{11}$ mit Gitterkonstanten $a = 3,3565$ nm und $c = 0,8873$ nm (Sugiyama99).

Mit Hilfe von Daten, die durch Neutronenstreuung an einem fci-ZnMgHo-Einkristall gewonnen wurden, haben japanische Wissenschaftler mit sechsdimensionalen Patterson-Funktionen ein Modell für die Form von Besetzungsdomänen der Ho-Atome im sechsdimensionalen Raum entwickelt (Takakura01). Aus der Form und der Größe der Besetzungsdomänen wird auf Atome zurückgeschlossen, die sich an bestimmten symmetrischen Positionen in der sechsdimensionalen Einheitszelle befinden. Da es sich bei Ho um das schwerste Element handelt, werden besonders große Besetzungsdomänen Ho zugeordnet. Die experimentellen Daten können mit Hilfe der berechneten Besetzungsdomänen mit einem gewichteten R-Wert von 16 % simuliert werden. Die Qualität des Modells bleibt fraglich, da in der Veröffentlichung nicht über die verwendeten Verfeinerungsparameter berichtet wird und keine Aussagen über die Verteilung von Atomen im realen Raum getroffen werden können. Zudem ist bei dieser Methode niemals sicher, ob sich nicht auch andere Atome auf den gleichen symmetrischen Positionen der sechsdimensionalen Zelle befinden. Auch dieses Modell legt ein Strukturprinzip nahe, dass sich von anderen Quasikristallen unterscheidet.

In einer neueren Veröffentlichung berichten Luo und Hashimoto von einer neuen Untersuchung der W' -Phase (Luo00b). Die Stöchiometrie und die Raumgruppe der W' -Phase wird in dieser Veröffentlichung nicht erwähnt. In einer früheren Veröffentlichung ist für die W' -Phase eine Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und eine Zusammensetzung von $Zn_{74}Mg_6Y_{18}$ angegeben worden (Luo93). Die Beugungsbilder der neueren Veröffentlichung (Luo00b) der untersuchten Struktur gleichen denen der R-Phase. Der $\bar{2}7\bar{3}$ -Reflex in einem SAED-Bild der 2-zähligen Achse der W' -Phase (Abbildung 5(c) in Luo00b) passt jedoch nicht zur R-Phase. Er kann jedoch auch nicht zur beschriebenen kubisch flächenzentrierten Struktur gehören, da bei einer solchen Struktur alle Reflexe gerade oder ungerade indiziert werden müssen. Wahrscheinlicher ist es, dass es sich dabei um das SAED-Bild der rhomboedrischen M-Phase handelt, die auch in den Proben der R-Phase als Fremdphaseneinschluss vorkommt (Saitoh01).

Die Stabilität von si- $Zn_{60}Mg_{34}SE_6$ (Niikura94b) wird aufgrund der diffusen Streuung auf eine durch Ordnungs-Unordnungs-Übergänge induzierte Entropie interpretiert (Shimizu98). Die diffuse Streuung in si- $Zn_{60}Mg_{35}Ho_5$ wird auf fci-geordnete Mikrodomänen zurückgeführt (Ishimasa00a, Ishimasa00b) und die Struktur als ungeordnete ikosaedrische Phase bezeichnet. Beide Kriterien treffen nicht für si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ (Kapitel 6.8) zu. Si- $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ ist hoch

geordnet und Mikrodomänen, wie sie in Ishimasa00a gezeigt werden, können für diese Struktur ausgeschlossen werden (Sterzel02b). Es ist wahrscheinlicher, dass $\text{si-Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ zum gleichen Strukturtyp wie si-CdYb (Guo01) und $\text{si-Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$ (Kaneko02, Kaneko02b, Ishimasa02) gehört. Die zusätzlichen Reflexe im SAED-Bild sind möglicherweise durch die außerordentlich lange Belichtungszeit aufgetreten und deswegen ansonsten nicht sichtbar. Es könnte möglich sein, diese Reflexe nach Elser85b zu indizieren, wenn man Reflexe mit einer Länge des Gittervektors im senkrechten Raum $N_S > 3,4$ zulässt. Das System Zn-Mg-Er ist somit bisher das Einzige, in dem vier verschiedene Frank-Kaspar-Quasikristalle verwirklicht werden, nämlich dekadonale, flächenzentriert ikosaedrische, ungeordnete primitiv ikosaedrische und hochgeordnete primitiv ikosaedrische Quasikristalle.

Mit einem Erbiumgehalt von 11 at% hat $\text{si-Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ die gleiche Elektronenkonzentration (2,11 Elektronen pro Atom) wie $\text{fci-Zn}_{60}\text{Mg}_{29}\text{Er}_{11}$. Der Stabilisierungsmechanismus der primitiv ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Phase kann also kein elektronischer sein. Da das Verhältnis von Zn zu Mg in der Struktur entscheidend zu sein scheint, könnte eine möglichst dichte Packung der Atome für das Ausbilden von hochgeordneten fci- und si-Strukturen im Zn-Mg-SE verantwortlich sein. Bei 500° C bildet sich abhängig von der Zusammensetzung sowohl die fci- als auch die si-Phase, die Temperatur kann also für die Bildung der Phasen ebenfalls nicht der entscheidende Parameter sein. Die Elektronenkonzentration der ungeordneten primitiv ikosaedrischen Phase $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{35}\text{Er}_5$ (Ishimasa00b) ist dagegen 2,05 Elektronen pro Atom.

Eine weitere binäre Legierung, in der ikosaedrische Frank-Kaspar Quasikristalle zu erwarten sind, ist Mg-Pd. Kubisches Mg_6Pd (Samson72) ist strukturell sehr eng mit der R-Phase verwandt und enthält ikosaedrische Strukturelemente. Auch $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$ (Fornasini78) ist der R-Phase sehr ähnlich und in diesem System sind bereits quasikristalline Phasen gefunden worden (Guo01, Kaneko02). Das Sm lässt sich dabei durch verschiedene Seltene Erden ersetzen, die auch im System Zn-Mg-SE-Quasikristalle bilden. Deswegen könnte es sein, dass binäre Mg-Pd-Quasikristalle nahe der Zusammensetzung Mg_6Pd existieren.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Zn-Mg-SE-Legierungen (SE = Y, Ho, Er, Dy, Tb, Gd), um Informationen über Struktur, Stabilisierung und physikalische Eigenschaften der quasikristallinen Phasen dieses Systems zu erhalten. Die Quasikristalle dieses Systems unterscheiden sich von Quasikristallen anderer Legierungen, die meist Al als Hauptkomponente enthalten.

Es konnten bis zu 275 mm^3 große Einkristalle der flächenzentriert ikosaedrischen Phase in den Systemen Zn-Mg-Y und Zn-Mg-Ho gezüchtet werden. Außerdem wurden MgZn₂- und hexagonale A-Zn₇₀Mg₁₄Y₁₆-Einkristalle hergestellt, deren Existenzbereiche im Phasendiagramm benachbart zu dem der ikosaedrischen Phase liegen. Um polykristalline Proben herzustellen, die unterschiedliche quasikristalline oder verwandte Strukturen als Hauptphase enthalten, wurden verschiedene Herstellungsverfahren getestet und verwendet. So konnte zum Beispiel erstmalig eine Probe hergestellt werden, die dekadagonales ZnMgY als Hauptphase enthält. Zudem wurde eine neue kubische (R-Phase) bzw. hexagonale (M-Phase) und eine neue hochgeordnete primitiv ikosaedrische Phase im System Zn-Mg-Er entdeckt, synthetisiert und charakterisiert.

Bei Untersuchungen dieser selbst gefertigten Proben konnten Erkenntnisse über magnetische Eigenschaften, elastische Konstanten, optische Leitfähigkeit, Leerstellenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit, Diffusionsmechanismen und die Erstarrungsgeschichte der flächenzentriert ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Quasikristalle gewonnen werden. Durch vergleichende Messungen an kristallinen Zn-Mg-SE-Legierungen lassen sich die für Quasikristalle spezifischen Effekte identifizieren. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten Proben sind aktuell Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Mit Hilfe von Beugungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die kubische R-Phase strukturell nahe mit der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-SE verwandt ist. Die R-Phase ist bei Raumtemperatur nicht stabil und bildet die rhomboedrische M-Phase. Es konnte ein Strukturmodell für die R-Phase entwickelt werden, in dem keine ikosaedrischen Cluster als Strukturelement verwirklicht sind. Auch in der hexagonalen A-Phase konnten solche Strukturelemente nicht gefunden werden.

Die Resultate dieser Arbeit legen nahe, dass die Struktur der Zn-Mg-SE-Quasikristalle, im Gegensatz zu Quasikristallen anderer Systeme, nicht auf großen ikosaedrischen Clustern basiert. Damit ist gezeigt, dass große ikosaedrische Cluster zur Bildung von Quasikristallen nicht notwendig sind. Messungen an den Proben zeigen, dass sich dadurch auch einige der physikalischen Eigenschaften, zum Beispiel die optische Leitfähigkeit, von Quasikristallen mit Clustern unterscheiden. Keine Unterschiede konnten beim Diffusionsverhalten und bei mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. Hier gleichen die Zn-Mg-SE-Quasikristalle anderen strukturell komplexen Legierungen oder Quasikristallen anderer Legierungssysteme.

9 WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE

9.1 Publikationsliste

- Sterzel00a Sterzel, R., Dahlmann, E., Langsdorf, A. und Assmus, W., „Preparation of Zn-Mg-RE quasicrystals and related crystalline phases“, *Materials Science and Engineering A* **294-296** (2000), 124-126
- Sterzel00b Sterzel, R., Hinkel, C., Haas, A., Langsdorf, A., Bruls, G. und Assmus, W., „Ultrasonic measurements on fcc Zn-Mg-Y single crystals“, *Europe Physics Letters* **49** (2000), 742-747
- Sterzel00c Sterzel, R., Assmus, W., Kounis, A., Miede, G. und Fuess, H., „A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy“, *Philosophical Magazine Letters* **80** (2000), 239-247
- Sterzel01 Sterzel, R., Bruls, G., Kounis, A., Miede, G., Saitoh, K., Fuess, H., Karpus, V., Babonas, G.-J., Rêza, L. und Assmus, W., „Growth, Structure and Ultrasonic Investigations of Icosahedral Zn-Mg-Y Quasicrystals“, *MRS Proceedings*, Vol. **643**, Symposium Quasicrystals (2001), K1.4.1-K1.4.6
- Sterzel02a Sterzel, R., Dahlmann, E., Assmus, W., Saitoh, K., Fuess, H., Mihalkovic, M. und Suck, J.-B., „Preparation of Decagonal ZnMgY by Melt-Spinning“, *Philosophical Magazine Letters* **82** (2002), 235-239
- Sterzel02b Sterzel, R., Gross, C., Kounis, A., Miede, G., Fuess, H., Reutzel, S., Holland-Moritz, D. und Assmus, W., „A new well-ordered simple icosahedral quasicrystalline phase in the Zn-Mg-Er system“, *Philosophical Magazine Letters* **82** (2002), im Druck
- Babonas01 Babonas, G.J., Rêza, A., Bručas, R., Assmus, W., Sterzel, R., Jasutis, V., Šimkienė, I., Suchodolskis, A. und Karpus, V. „Light Figures and Intrinsic Defects in Zn-Mg-Y Quasicrystals“, *Materials Science* **7** (2001), 87-90
- Baier01 Baier, F., Müller, M.A., Sprengel, W., Grushko, B., Sterzel, R., Assmus, W. und Schaefer, H.E., „Atomic defects in AlPdMn and ZnMgHo: A study by means of positron annihilation spectroscopy“, *Materials Science Forum* **363-365** (2001), 179-181
- Baier02 Baier, F., Schaefer, H.-E., Müller, M. A., Grushko, B., Urban, K., Sterzel, R. und Assmus, W., „Atomic vacancies in quasicrystals and their chemical environments – a specific study by positron annihilation spectroscopy“, *Physical Review Letters* (2002), eingereicht
- Galler01 Galler, R., Sterzel, R., Assmus, W. und Mehrer, H., „Diffusion in Icosahedral Zn-Mg-RE and Al-Pd-Mn Quasicrystals“, *Defect and Diffusion Forum* **194-199** (2001), 867-872

- Karpus00a Karpus, V., Babonas, G.-J., Rėza, L., Assmus, W. und Sterzel, R., „Dispersion of dielectric function of i-ZnMgY quasicrystals“ *Lithuanian Journal of Physics* **40** (2000), 118-123
- Karpus00b Karpus, V., Rėza, A., Suchodolskis, A., Babonas, G.-J., Assmus, W., Sterzel, R., Kazlauskienė, V., Miškinis, J. und Miniotas, A., „Optical properties of surface layers of i-ZnMg(Y, Ho) quasicrystals“ *Materials Science* **6** (2000), 148-152
- Kounis01 Kounis, A., Mieke, G., Saitoh, K., Fuess, H., Sterzel, R. und Assmus, W., „Structure analysis of a Zn-Mg-Er cubic phase (R-phase) and its relation to the icosahedral quasicrystal“, *Philosophical Magazine Letters* **81** (2001), 395-403
- Rouijaa02a Rouijaa, M., Suck, J.-B. und Sterzel, R., „Atomic Dynamics of Icosahedral $Zn_{63}Mg_{26.3}Y_{10.7}$ Studied by Neutron Inelastic Scattering“, *Journal of Alloys and Compounds* (2002), im Druck
- Rouijaa02b Rouijaa, M., Suck, J.-B., Sterzel, R. und Petrenko, O. A., „A Comparative Study of the Atomic Dynamics of Icosahedral ZnMgHo and ZnMgEr by Neutron Inelastic Scattering“, *Journal of Alloys and Compounds* (2002), im Druck
- Saitoh01 Saitoh, K., Kounis, A., Mieke, G., Fuess, H., Sterzel, R. und Assmus, W., „Space-group Determination of Cubic and its Superlattice-Ordered Rhombohedral phases of $Zn_{63}Mg_{23}Er_{14}$ using the Convergent-Beam Electron Diffraction method“, *Zeitschrift für Kristallographie* **216** (2001), 1-4
- Scheffer01 Scheffer, M., Rouijaa, M., Suck, J.-B., Sterzel, R. und Lechner, R. E., „Magnetic neutron scattering from quasicrystalline ZnMgHo and ZnMgY at low temperatures“, *Materials Science and Engineering A* **294-296** (2000), 488-491
- Suchodolskis02 Suchodolskis, A., Babonas, G.-J., Jasutis, V., Karpus, V., Rėza, A., Šimkien, I., Assmus, W. und Sterzel, R., „Faceted etch pits and light figures of i-ZnMgY quasicrystals“, *Philosophical Magazine Letters* **82** (2002) 157-165

9.2 Konferenzbeiträge

- R. Sterzel, W. Assmus, „Kristallwachstum von ikosaedrischen ZnMgHo, Y-Quasikristallen“, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallzüchtung und Kristallwachstum, Erlangen (2000), Vortrag
- R. Sterzel, G. Bruls, A. Kounis, G. Mieke, H. Fuess, V. Karpus, G.-J. Babonas, L. Rėza, W. Assmus, „Growth, Structure and Ultrasonic Investigations of Icosahedral Zn-Mg-Y Quasicrystals“, MRS Fall Meeting, Boston (2000), Vortrag

- R. Sterzel, E. Uhrig, S. Brühne, W. Assmus, „Quasicrystals and related compounds in the Zn-Mg-RE system (RE = Y, Ho, Er)“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2002), Poster
- R. Sterzel, E. Uhrig, E. Dahlmann, W. Assmus, „Preparation and characterization of ZnMgRE (RE = Y, Ho, Er, Dy, Tb, Gd) Quasicrystals“, French-German Crystal Growth Meeting, Seeheim (2001), Poster
- R. Sterzel, E. Uhrig, E. Dahlmann, W. Assmus, „Herstellung und Charakterisierung von ZnMgSE (SE = Y, Ho, Er, Dy, Tb, Gd) Einkristallen und verwandter Legierungen und Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten“ Fortsetzungskolloquium DFG-SPQK, Irsee (2001), Poster
- R. Sterzel, C. Hinkel, G. Bruls, W. Assmus, „Synthesis of ZnMgRE samples and ultrasonic investigations“, Joint Colloquium Ex-GDR-CINQ and DFG-SPQK, Jülich (2000), Poster
- R. Sterzel, E. Dahlmann, A. Langsdorf, W. Assmus, „Preparation of ZnMgRE quasicrystals and related phases“, International Conference on Quasicrystals (ICQ7), Stuttgart (1999), Poster
- R. Sterzel, W. Assmus, „Herstellung von ZnMgSE-Quasikristallen“, Fortsetzungskolloquium DFG-SPQK, Jülich (1999), Vortrag und Poster
- F. Baier, M.A. Müller, W. Sprengel, B. Grushko, R. Sterzel, W. Assmus, H.E. Schaefer, „Atomic defects in AlPdMn and ZnMgHo: A study by means of positron annihilation spectroscopy“, International Conference on Positron Annihilation (ICPA), 2000
- F. Baier, B. Grushko, T. Troev, R. Sterzel, H.-E. Schaefer, „Gitterleerstellen in Quasikristallen: Eine Vergleichsstudie am Beispielsystem AlPdMn“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg (2001)
- R. Brand, J. Voss, R. Sterzel, „Studies of the local order in ZnMgY quasicrystals and hexagonal phase by Zn and Y K-edge EXAFS“, Aperiodic, Nijmegen (2000)
- R. Brand, M. Kirsch, I.R. Fisher, R. Sterzel, „Phonons in the icosahedral quasicrystal i-MgZnY studied by inelastic x-ray scattering“ 28th International Conference on Dynamical Properties of Solids (DyProSo 28), Kerkrade (2001)
- R. Galler, R. Sterzel, W. Assmus, H. Mehrer, „Diffusion in Icosahedral Zn-Mg-RE and Al-Pd-Mn Quasicrystals“, Defect and Diffusion Forum: Diffusion in Materials (DIMAT), Paris (2000)
- R. Galler, R. Sterzel, W. Assmus, H. Mehrer, „Diffusion in icosahedral ZnMgRE and AlPdMn quasicrystals“ Fortsetzungskolloquium DFG-SPQK, Irsee (2001)
- R. Galler, R. Sterzel, H. Mehrer, „Diffusion in ikosaedrischen Zn-Mg-RE und Al-Pd-Mn Quasikristallen“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg (2001)
- V. Karpus, A. Réza, G.-J. Babonas, A. Suchodolskis, W. Assmus, R. Sterzel, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Miniotas, „Surface Oxide Layers on i-ZnMg(Y, Ho) Quasicrystals“, International Conference „Thin Film Deposition of Oxide Multilayers“ Vilnius (2000)

-
- A. Kounis, G. Mieke, H. Fuess, R. Sterzel, W. Assmus, „Approximanten der quasikristallinen Phase im System Zn-Mg-Er“, 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Aachen (2000)
- A. Kounis, G. Mieke, K. Saitoh, H. Fuess, R. Sterzel, W. Assmus, „Strukturelle Charakterisierung von zwei Approximanten im System Zn-Mg-Er“, 9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Bayreuth (2001)
- A. Kounis, G. Mieke, H. Fuess, R. Sterzel, W. Assmus, „A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy“, Joint Colloquium Ex-GDR-CINQ and DFG-SPQK, Jülich (2000)
- A. Langsdorf, R. Sterzel, W. Assmus, „Phase Diagrams and Single crystal growth of ZnMg(Y,RE) quasicrystals“, Joint Colloquium GDR-CINQ and DFG-SPQK, Strasbourg (1998)
- M. Rouijaa, J.B. Suck, R. Sterzel, „Atomic Dynamics of icosahedral ZnMgY“, Joint Colloquium Ex-GDR-CINQ and DFG-SPQK, Jülich (2000)
- M. Rouijaa, J.B. Suck, R. Sterzel, O. Pentrenko, „Generalised Vibrational Density of States of Icosahedral ZnMgRE (RE= Ho, Er) Measured at 200K“, Joint Colloquium Ex-GDR-CINQ and DFG-SPQK, Jülich (2000)
- M. Scheffer, M. Rouijaa, J.B. Suck, R. Sterzel, R.E. Lechner, „Magnetic neutron scattering from quasicrystalline ZnMgHo and ZnMgY at low temperatures“, International Conference on Quasicrystals (ICQ7), Stuttgart (1999)

10 VERZEICHNISSE

10.1 Literaturverzeichnis

- Abe98 Abe, E., Sato, T. J. und Tsai, A. P., „The structure of a Frank-Kasper decagonal quasicrystal in the Zn-Mg-Dy system: comparison with the Al-Ni-Co system“, *Philosophical Magazine Letters* **77** (1998) 205-211
- Abe99 Abe, E. und Tsai, A. P., „Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys“, *Physical Review Letters* **83** (1999) 753-756
- Abe99b Abe, E., Takakura, H., Singh, A. und Tsai, A. P., „Hexagonal superstructures in the Zn-Mg-rare-earth alloys“, *Journal of Alloys and Compounds* **283** (1999) 169-172
- Akiyama93 Akiyama, H., Honda, Y., Hashimoto, T., Edagawa, K. und Takeuchi, S., „Toward insulating quasicrystalline alloy in Al-Pd-Re icosahedral phase“, *Japanese Journal of Applied Physics B* **32** (1993) L1003-L1004
- Anderson72 Anderson, P. W., Halperin, B. I. und Varma, C., „Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin-glasses [Ultrasonic attenuation and magnetic impurity systems]“, *Philosophical Magazine Letters* **25** (1972) 1-9
- Babonas01 Babonas, G.J., Rēza, A., Bručas, R., Assmus, W., Sterzel, R., Jasutis, V., Šimkienė, I., Suchodolskis, A. und Karpus, V. „Light Figures and Intrinsic Defects in Zn-Mg-Y Quasicrystals“, *Materials Science* **7** (2001), 87-90
- Baier01 Baier, F., Müller, M.A., Sprengel, W., Grushko, B., Sterzel, R., Assmus, W. und Schaefer, H.E., „Atomic defects in AlPdMn and ZnMgHo: A study by means of positron annihilation spectroscopy“, *Materials Science Forum* **363-365** (2001), 179-181
- Bak86 Bak, P., „Icosahedral Crystals: Where are the atoms?“, *Physical Review Letters* **56** (1986) 861-864
- Basov94 Basov, D. N., Pierce, F. S., Volkov, P., Poon, S. J. und Timusk, T., „Optical Conductivity of Insulating Al-Based Alloys: Comparison of Quasiperiodic and Periodic Systems“, *Physical Review Letters* **73** (1994) 1865-1868
- Beeli91 Beeli, C., Nissen, H. U. und Robadey, J., „Stable Al-Mn-Pd quasicrystals“, *Philosophical Magazine Letters* **63** (1991) 87-95
- Bergman57 Bergman, G., Waugh, J. L. T. und Pauling, L., „The Crystal Structure of the Metallic Phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ “, *Acta Crystallographica* **10** (1957) 254-258
- Bianchi97 Bianchi, A. D., Bommeli, F., Chernikov, M. A., Gubler, U., Degiorgi, L. und Ott, H. R., „Electrical, magneto- and optical conductivity of quasicrystals in the Al-Pd-Re system“, *Physical Review B* **55** (1997) 5730-5735

- Biggs92 Biggs, B. D., Pierce, F. S. und Poon, S. J., „Anomalous Electron Transport Behavior in the α -AlMnSi Approximant Crystal: Implications for Perfect Icosahedral Crystals“ *Europhysics Letters* **19** (1992) 415-421
- Blüher98 Blüher, R., Scharwaechter, P., Frank, W. und Kronmüller, H., „First Low-Temperature Radiotracer Studies of Diffusion in Icosahedral Quasicrystals“, *Physical Review Letters* **80** (1998) 1014-1017
- Brand02 Brand, R., private Mitteilung (2002)
- Buxton76 Buxton, B. F., Eades, J. A., Steeds, J. W. und Rackham, G. M., „The symmetry of electron diffraction zone axis patterns“, *Philosophical Trans. Royal Society London* **281** (1976) 171-194
- Calvayrac89 Calvayrac, Y., Devaud-Rzepski, J., Bessière, M., Lefebvre, S., Quivy, A. und Gratias, D., „The nature of the topological disorder in the rapidly quenched $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$ icosahedral phase“, *Philosophical Magazine B* **59** (1989) 439-450
- Charrier97 Charrier, B., Ouladdiaf, B. und Schmitt, D., „Observation of Quasimagnetic Structures in Rare-Earth-Based Icosahedral Quasicrystals“, *Physical Review Letters* **78** (1997) 4637-4640
- Chernikov97 Chernikov, M. A., Felder, E., Bianchi, A. D., Wälti, C., Kenzelmann, M., Ott, H. R., Edagawa, K., de Boissieu, M., Janot, C., Feuerbacher, M., Tamura, N. und Urban, K., „Low-Temperature lattice excitations and dynamics of Quasicrystals from Specific Heat and Thermal Conductivity“, *Konferenzband der sechsten internationalen Tagung über Quasikristalle* (1997) 451-458, World Scientific (Singapore)
- Chernikov98 Chernikov, M. A., Ott, H. R., Bianchi, A., Migliori, A. und Darling, T. W., „Elastic Moduli of a Single Quasicrystal of Decagonal Al-Ni-Co: Evidence for Transverse Elastic Isotropy“, *Physical Review Letters* **80** (1998) 321-324
- Clark88 Clark, J. B., Zabdyr, L. und Moser, Z., „The Mg-Zn (Magnesium-Zinc) System“, *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys* (1988), ASM International Metals Park (Ohio)
- Cooper66 Cooper, M., und Robinson, K., „The crystal structure of the ternary alloy $\alpha(\text{AlMnSi})$ “, *Acta Crystallographica* **20** (1966) 614-616
- Dahlmann99 Dahlmann, E. „Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten der dekadagonalen Phase im System Zn-Mg-Y“, *Staatsexamensarbeit*, Physikalisches Institut, J. W. Goethe Universität, Frankfurt am Main (1999)
- Degiorgi93 Degiorgi, L., Chernikov, M. A., Beeli, C. und Ott, H. R., „The electrodynamic response of the icosahedral quasicrystal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ “, *Solid State Communications* **87** (1993) 721-726
- Dmitrienko95 Dmitrienko, V. E. und Astafév, S. B., „Oscillating Interatomic Potentials and Growth of Icosahedral Quasicrystals“, *Physical Review Letters* **75** (1995) 1538-1541

- Dubois88 Dubois, J. M., Plaindoux, P., Belin-Ferré, E., Tamura, N. und Sordelet, D. J., Konferenzband der zweiten internationalen Tagung über Quasikristalle (1988) 733-740, World Scientific (Singapore)
- Dubois89 Dubois, J. M., Weinland, P. und CNRS, European patent EP 0 356 287 A1, depos. 2/8/89
- Dubost86 Dubost, B., Lang, J. M., Tanaka, M., Sainfort, P. und Audier, M., „Large AlCuLi single quasicrystals with triacontrahedral solidification morphology“, *Nature* **324** (1986) 48-50
- Duneau85 Duneau, M. und Katz, A., „Quasiperiodic patterns“, *Physical Review Letters* **54** (1985) 2688-2691
- Elser85a Elser, V. und Henley, C. L., „Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys“, *Physical Review Letters* **55** (1985) 2883-2886
- Elser85b Elser, V., „Indexing problems in quasicrystal diffraction“, *Physical Review B* **32** (1985) 4892-4898
- Escladon02 Escladon, C., *C. R. Acad. Sci. Paris* **135** (1902) 891-893
- Feuerbacher97 Feuerbacher, M., Metzmacher, C., Wollgarten, M., Urban, K., Baufeld, B., Bartsch, K. und Messerschmidt, U., „Plasticity of Quasicrystals“, *Materials Science and Engineering A*, **233** (1997) 103-110
- Fischbach98 Fischbach, E., Löffert, A., Ritter, F. und Assmus, W., „Thermoanalytical Investigations to Understand the Dependence Between the Growth Method and Crystal Properties of Valence Changing „YbInCu₄““, *Crystal Research and Technology* **33** (1998) 265-271
- Fisher98 Fisher, I. R., Islam, Z., Panchula, A. F., Cheon, K. O., Kramer, M. J., Canfield, P. C. und Goldman, A. I., „Growth of large-grain R-Mg-Zn quasicrystals from the ternary melt (R = Y, Er, Ho, Dy and Tb)“, *Philosophical Magazine B* **77** (1998) 1601-1615
- Fornasini78 Fornasini, M. L., Chabot, B. und Parthé, E., „The crystal structure of Sm₁₁Cd₄₅ with γ -brass and α -Mn clusters“, *Acta Crystallographica* **34** (1978) 2093-2099
- Frank58 Frank, F. C. und Kasper, J. S., „Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles“, *Acta Crystallographica* **11** (1958) 184-190 und „II. Analysis and Classification of Representative Structures“, *Acta Crystallographica* **12** (1959) 483-499
- Frederiksson82 Frederiksson, H. und Nylén, T., „Mechanism of peritectic reactions and transformations“, *Metal Science* **16** (1982) 283-294
- Galler01 Galler, R., Sterzel, R., Assmus, W. und Mehrer, H., „Diffusion in Icosahedral Zn-Mg-RE and Al-Pd-Mn Quasicrystals“, *Defect and Diffusion Forum* **194-199** (2001), 867-872

- Gavatz98 Gavatz, M., Rouxel, D., Claudel, D., Pigeat, P., Weber, B. und Dubois, J. M., „Surface study of oxidation of Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} icosahedral quasicrystal“, Konferenzband der sechsten internationalen Tagung über Quasikristalle (1997) 765-768, World Scientific (Singapore)
- Gianno00 Giannò, K., Sologubenko, A. V., Chernikov, M. A., Ott, H. R., Fisher, I. R. und Canfield, P. C., „Low-temperature thermal conductivity of a single-grain Y-Mg-Zn icosahedral quasicrystal“, *Physical Review B* **62** (2000) 292-299
- Gjonnes65 Gjønnnes, J. und Moodie, A. F., „Extinction conditions in the dynamical theory of electron diffraction“, *Acta Crystallographica* **19** (1965) 65-67
- Gödecke94 Gödecke, T. und Lück, R., *Pract. Metallogr.* **31** (1994) 14
- Gratias95 Gratias, D., Katz, R. F. und Quinquandon, M., „Geometry of Approximant Structures in Quasicrystals“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7** (1995) 9101-9125
- Guo01 Guo, J.Q., Abe, E., und Tsai, A. P., „Stable Icosahedral Quasicrystals in the Cd-Based Alloys“, *MRS Proceedings*, Vol. **643**, Symposium Quasicrystals (2001), K2.7.1-K2.7.6
- Hattori95 Hattori, Y., Niikura, A., Tsai, A. P., Inoue, A., Masumoto, T., Fukamichi, K., Aruga-Katori, H. und Goto, T., „Spin-glass behaviour of icosahedral Mg-Gd-Zn and Mg-Tb-Zn quasicrystals“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7** (1995) 4183-4191
- He88 He, L. X., Li, X. Z., Zhang, Z. und Kuo, K. H., „One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys“, *Physical Review Letters* **61** (1988) 1116-1118
- He90 He, L. X., Wu, Y. K., Meng, X. M. und Kuo, K. H., „Stable AlCuCo decagonal quasicrystals with deca-prism solidification morphology“, *Philosophical Magazine Letters* **61** (1990) 15-20
- Henley86 Henley, C. L. und Elser, V., „Quasicrystal structure of (Al, Zn)₄₉ Mg₃₂“, *Philosophical Magazine B* **53** (1986) 59-66
- Herlach87 Herlach, D. M., Grill, H., Warmbold, G. und Feuerbacher, B., Patent (1987), Patentnummer P3723996.1
- Hiraga98 Hiraga, K., Kazumasa, S. und Ohsuna, T., „Atom cluster arrangements in cubic approximant phases of icosahedral quasicrystals“, *Philosophical Magazine A* **78** (1998) 1051-1064
- Homes91 Homes, C. C., Timusk, T., Wu, X., Altounian, Z., Sahnoune, A. und Ström-Olsen, J. O., „Optical conductivity of the stable icosahedral quasicrystal Al_{63.5}Cu_{24.5}Fe₁₂“, *Physical Review Letters* **67** (1991) 2694-2696
- Hume62 Hume-Rothery, W. und Raynor, G. V., „The structure of metals and alloys“, London: Institute of Metals (1962), London
- Ishimasa00a Ishimasa, T. und Shimizu, T., „Microdomain Structure in the Disordered Zn-Mg-Ho Icosahedral Phase“, *Jap. J. of Appl. Phys.* **39** (2000), 1235-1240

- Ishimasa00b Ishimasa, T. und Shimizu, T., „Long-range and short-range F-type ordering in Zn-Mg-Ho icosahedral phase“, *Materials Science and Engineering A* **294-296** (2000) 232-236
- Ishimasa02 Ishimasa, T., Kaneko, Y. und Kaneko, H., „A Zn-based icosahedral quasicrystal classified into the same structure type as Cd-based icosahedral quasicrystals?“ Konferenzband: *Quasicrystals 2001*, Sendai, im Druck
- Janot94 Janot, C., „Quasicrystals – A Primer“, Oxford Science Publications (1994) Clarendon Press, Oxford, ISBN 0198517785
- Jones73 Jones, H., „Splat cooling and metastable phases“, *Reports on Progresses in Physics* **36** (1973) 1425-1498
- Joseph97 Joseph, D. und Elser V., „A Model of Quasicrystal Growth“, *Physical Review Letters* **79** (1997) 1066-1069
- Joseph98 Joseph, D. „Bulk, surface and annealing properties of grown quasiperiodic tilings“, *Physical Review B* **58** (1998) 8347-8354
- Kalugin93 Kalugin, P. A. und Katz, A., „A mechanism for Self-Diffusion in Quasi-Crystals“, *Europhysics Letters* **21** (1993), 921-926
- Kaneko02 Kaneko, Y., Arichika, Y. und Ishimasa, T. „Icosahedral quasicrystal in annealed Zn-Mg-Sc alloys“, *Philosophical Magazine Letters* (2002), im Druck
- Kaneko02b Kaneko, Y. und Ishimasa, T., „Formation of Icosahedral Quasicrystal in Zn-Mg-Sc Alloy“, Tagungsband der 4th Pacific Rim International conference on *Advanced Materials and Processing* (2002), im Druck
- Karpus00a Karpus, V., Babonas, G.J., Rėza, L., Assmus, W. und Sterzel, R., „Dispersion of dielectric function of i-ZnMgY quasicrystals“, *Lithuanian Journal of Physics* **40** (2000), 118-123
- Karpus00b Karpus, V., Rėza, A., Suchodolskis, A., Babonas, G.-J., Assmus, W., Sterzel, R., Kazlauskienė, V., Miškinis, J. und Miniotas, A., „Optical properties of surface layers of i-ZnMg(Y, Ho) quasicrystals“, *Materials Science* **6** (2000), 148-152
- Kelton97 Kelton, K. F., Kim, W. J. und Stroud, R. M., „A stable Ti-based quasicrystal“, *Applied Physics Letters* **70** (1997) 3230-3232
- Kittel83 Kittel, C. „Einführung in die Festkörperphysik“, (1983) 23-24, R. Oldenbourg Verlag, München, ISBN 3486327666
- Klein91 Klein, T., Berger, C., Fourcaudot, G. und Cyrot-Lackmann, F., „Proximity of a metal-insulator transition in icosahedral phases of high structural quality“, *Physical Review Letters* **66** (1991) 2907-2910
- Kondo95 Kondo, R., Honda, Y., Hashimoto, T., Edagawa, K. und Takeuchi, S., „Electrical Properties of Zn-Mg-Y Icosahedral Quasicrystal“, Konferenzband der fünften internationalen Tagung über Quasikristalle (1995) 476-479, World Scientific (Singapore)

- Kondo97 Kondo, R., Hashimoto, T., Edagawa, K., Takeuchi, S., Takeuchi, T. und Mizutani, U., „Electrical Properties of Zn-Mg-RE (RE=Y, Gd) Icosahedral Quasicrystals“, *Journal of the Physical Society of Japan* **66** (1997) 1097-1102
- Kounis01 Kounis, A., Miehe, G., Saitoh, K., Fuess, H., Sterzel, R. und Assmus, W., „Structure analysis of a Zn-Mg-Er cubic phase (R-phase) and its relation to the icosahedral quasicrystal“, *Philosophical Magazine Letters* **81** (2001), 395-403
- Kounis01b Kounis, A., „Strukturuntersuchung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren Approximanten aus dem ternären System Zn-Mg-(Y, Er)“, Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, Darmstadt (2001)
- Krajci92 Krajčí, M. und Hafner, J., „Structure and stability of quasicrystals: Modulated tiling models“, *Physical Review B* **46** (1992) 10669-10685
- Krajci95 Krajčí, M., Windisch, M., Hafner, J., Kresse, G., und Mihalkovič, M., „Atomic and electronic structure of icosahedral Al-Pd-Mn alloys and approximant phases“, *Physical Review B* **51** (1995) 17355-17378
- Krumeich94 Krumeich, F., Conrad, M. und Harbrecht, B., *Electron Microscopy, Konferenzband des 13ten Internationalen Kongress zur Elektronen Mikroskopie* **2A** (1994) 751, Les edition de Physique (Les Ulis)
- Langsdorf97a Langsdorf, A., Ritter, F. und Assmus W., „Determination of the primary solidification area of the icosahedral phase in the ternary phase diagram of Zn-Mg-Y“, *Philosophical Magazine Letters* **75** (1997) 381-387
- Langsdorf97b Langsdorf, A., Assmus, W., Babonas, G. J. und Reza, A., „Structural and optical properties of Bridgman-grown Zn-Mg-Y quasicrystals“, *Lithuanian Journal of Physics* **37** (1997) 40-45
- Langsdorf98a Langsdorf, A. und Assmus W., „Growth of large single grains of the icosahedral quasicrystal ZnMgY“, *Journal of Crystal Growth* **192** (1998) 152-156
- Langsdorf98b Langsdorf, A., „Zn-Mg-Y Quasikristalle: Untersuchung des Phasendiagramms und Einkristallzüchtung der ikosaedrischen Phase“, Dissertation, Physikalisches Institut, J. W. Goethe Universität, Frankfurt am Main (1998)
- Langsdorf99 Langsdorf, A. und Assmus, W., „Crystal Growth of Large Icosahedral Zn-Mg-Y Single Grains by a Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth Method“, *Crystal Research and Technology* **34** (1999) 261-265
- Lanco93 Lanco, P., Berger, C., Cyrot-Lackmann, F. und Mori, M., „Very high resistivity associated with diamagnetism in the stable AlPdMn quasicrystal“, *Journal of Non-Crystalline Solids* **153-154** (1993) 325-328
- Levine86 Levine, D. und Steinhardt, P. J., „Quasicrystals. I. Definition and Structure“, *Physical Review B* **34** (1986) 596-616

- Luo93 Luo, Z. P., Zhang, S., Tang, Y. und Zhao, D., „Quasicrystals in as-cast MgZnRE Alloys“, *Scripta Metallurgica et Materialia* **28** (1993) 1513-1518
- Luo95 Luo, Z. P., Zhang, S. Q., Tang, Y. L., und Zhao, D. S., „On the stable quasicrystals in slowly cooled Mg-Zn-Y alloys“, *Scripta Metallurgica et Materialia* **32** (1995) 1411-1416
- Luo00a Luo, Z. P., Tang, Y. L., und Miller, D. J., „Comment on: Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys by Abe E. and Tsai, A. P.“, *Physical Review Letters* **84** (2000) 3730-3731
- Luo00b Luo, Z. P., und Hashimoto, H. „High-resolution electron microscopy observation of a new crystalline approximant W' of Mg-Zn-Y icosahedral quasicrystal“, *Micron* **31** (2000) 487-492
- Mehrer98 Mehrer, H., Eggersmann, M., Gude, A., Salamon, M. und Sepiol, B., „Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al and Fe-Si systems“, *Materials Science and Engineering A* **239-240** (1998) 889-898
- Mihalkovic02 Mihalkovic, M. „A real-space modell for decagonal ZnMgDy“, unveröffentlichte Ergebnisse
- Niikura94a Niikura, A., Tsai, A. P., Inoue, A. und Masumoto, T., „New Class of Amorphous and Icosahedral Phases in Zn-Mg-rare-earth metal Alloys“, *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (1994) L1538-L1541
- Niikura94b Niikura, A., Tsai, A. P., Inoue, A. und Masumoto, T., „Stable Zn-Mg-rare-earth face-centred icosahedral alloys with pentagonal dodecahedral solidification morphology“, *Philosophical Magazine Letters* **69** (1994) 351-355
- Ohashi87 Ohashi, W. und Spaepen, F., „Stable Ga-Mg-Zn quasi-periodic crystals with pentagonal dodecahedral solidification morphology“, *Nature* **330** (1987) 555-556
- Padezhnova79 Padezhnova, E. M., Mel'nik, E. V. und Dobatkina, T. V., „Examination of Phase Equilibrium in the Mg-Y-Zn System“, *Russian Metallurgy* **1** (1979) 179-182
- Padezhnova82 Padezhnova, E. M., Mel'nik, E. V., Miliyevskiy, R. A., Dobatkina, T. V. und Kinzhbalo, V. V., „Investigation of the Mg-Zn-Y System“, *Russian Metallurgy* **3** (1982) 185-188
- Pearson67 Pearson, W. B., „A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys“, Pergamon Press **2** (1967) 84
- Piche74 Piché, L., Maynard, R., Hunklinger, S. und Jäckle, J., „Anomalous Sound Velocity in Vitreous Silica at Very Low Temperatures“, *Physical Review Letters* **32** (1974) 1426-1429
- Pierce94 Pierce, F. S., Guo, Q. und Poon, S. J., „Enhanced Insulatorlike Electron Transport Behavior of Thermally Tuned Quasicrystalline States of Al-Pd-Re Alloys“, *Physical Review Letters* **73** (1994) 2220-2223

- Poon92 Poon, S. J., „Electronic properties of Quasicrystals; an experimental overview“, *Advances in Physics* **41** (1992) 303-363
- Poon95 Poon, S. J., Pierce, F. S., Guo, Q. und Volkov, P., „Transport and Electronic Properties of Insulating Quasicrystalline Alloys and an Approximant“, *Konferenzband der fünften internationalen Tagung über Quasikristalle* (1995) 408-414, World Scientific (Singapore)
- Quiquandon99 Quiquandon, M., Calvayrac, Y., Quivy, A., Faudot, F. und Gratias, D., „Phase diagrams and Approximants“, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **553** (1999) 95-106
- Rodewald97 Rodewald, M., Langsdorf, A., Assmus, W. und Fuess, H., „Structural investigation of icosahedral quasicrystals in the Zn-Mg-SE (SE=Y, Er) system“, *Konferenzband der sechsten internationalen Tagung über Quasikristalle* (1997) 51-54, World Scientific (Singapore)
- Rouijaa02a Rouijaa, M., Suck, J.-B. und Sterzel, R., „Atomic Dynamics of Icosahedral $Zn_{63}Mg_{26.3}Y_{10.7}$ Studied by Neutron Inelastic Scattering“, *Journal of Alloys and Compounds* (2002), im Druck
- Rouijaa02b Rouijaa, M., Suck, J.-B., Sterzel, R. und Petrenko, O. A., „A Comparative Study of the Atomic Dynamics of Icosahedral ZnMgHo and ZnMgEr by Neutron Inelastic Scattering“, *Journal of Alloys and Compounds* (2002), im Druck
- Saito00 Saito, K., Sasaki, T., Sugawara, S., Guo, G. Q. und Tsai, A. P., „Morphological study of micropits formed by anodic etching of an Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystal“, *Philosophical Magazine Letters* **80** (2000) 307-315
- Saitoh01 Saitoh, K., Kounis, A., Miede, G., Fuess, H., Sterzel, R. und Assmus, W., „Space-group Determination of Cubic and its Superlattice-Ordered Rhombohedral phases of $Zn_{63}Mg_{23}Er_{14}$ using the Convergent-Beam Electron Diffraction method“, *Zeitschrift für Kristallographie* **216** (2001) 1-4
- Samson72 Samson, S., „Complex cubic A_6B compounds. II. The crystal structure of Mg_6Pd “, *Acta Crystallographica* **28** (1972) 936-945
- Sanchez99 Sánchez, A., García de Blas, F. J., Algaba, J. M., Alvaraez, J., Vallés, P. García-Poggio, M. C., und Agüero, A., „Application of Quasicrystalline Materials as Thermal Barriers in Aeronautics and future perspectives of use for these materials“, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **553** (1999) 447-458
- Sargent80 Sargent-Welch scientific company, „Table of periodic properties of the elements“, (1980)
- Sato97 Sato, T. J., Abe, E. und Tsai, A. P., „A Novel Decagonal Quasicrystal in Zn-Mg-Dy System“, *Japanese Journal of Applied Physics A* **36** (1997) L1038-L1039

- Sato98a Sato, T. J., Takakura, H. und Tsai, A. P., „Single Crystal Growth of the Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystal“, Japanese Journal of Applied Physics **37** (1998) L663-L665
- Sato98b Sato, T. J., Abe, E. und Tsai, A. P., „Composition and stability of decagonal quasicrystals in the Zn-Mg-rare-earth systems“, Philosophical Magazine Letters **77** (1998) 213-219
- Sato98c Sato, T. J., Takakura, H., Tsai, A. P. und Shibata, K., „Anisotropic Spin Correlations in the Zn-Mg-Ho Icosahedral Quasicrystal“, Physical Review Letters **81** (1998) 2364-2367
- Sato00 Sato, T. J., Takakura, H., Tsai, A. P., Shibata, K., Ohoyama, K. und Andersen, K. H., „Antiferromagnetic Spin-Correlations in the Zn-Mg-Ho Icosahedral Quasicrystal“, Physical Review B **61** (2000) 476-491
- Scheffer01 Scheffer, M., Rouijaa, M., Suck, J.-B., Sterzel, R. und Lechner, R. E., „Magnetic neutron scattering from quasicrystalline ZnMgHo and ZnMgY at low temperatures“, Materials Science and Engineering A **294-296** (2001) 488-491
- Shechtman84 Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. und Cahn, J. W., „Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry“, Physical Review Letters **53** (1984) 1951-1953
- Shibuya90 Shibuya, T., Hashimoto, T. und Takeuchi, S., „Plastic deformation of Al-Ru-Co icosahedral quasicrystals“, Japanese Journal of Applied Physics **29** (1990) L349-L351
- Shimizu98 Shimizu, T. und Ishimasa, T., „Formation of F- and P-Type Icosahedral Quasicrystals in the Zn-Mg-Ho Alloy System“, Japanese Journal of Applied Physics **37** (1998) L5691-L5696
- Singh98 Singh, A., Abe, E. und Tsai, A. P., „A hexagonal phase related to quasicrystalline phases in Zn-Mg-rare-earth system“, Philosophical Magazine Letters **77** (1998), 95-103
- Spoor95 Spoor, P. S. und Maynard, J. D., „Elastic Isotropy and Anisotropy in Quasicrystalline and Cubic AlCuLi“, Physical Review Letters **75** (1995) 3462-3465
- Stadnik95 Stadnik, Z. M., Zhang, G. W., Tsai, A. P. und Inoue, A., „Electronic structure of icosahedral Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅ studied by photoemission spectroscopy“, Physical Review B **51** (1995) 4023-4041 und „Electronic structure of decagonal Al₆₅Co₁₅Cu₂₀ and Al₇₀Co₁₅Ni₁₅“, Physical Review B **51** (1995) 11358-11368
- Stadnik97 Stadnik, Z. M., Purdie, D., Garnier, M., Baer, Y., Tsai, A. P. Inoue, A. und Takeuchi, S., „Electronic Structure of Quasicrystals Studied by Ultrahigh Energy Resolution Ultraviolet Photoemission Spectroscopy“, Konferenzband der 6. internationalen Tagung über Quasikristalle (1997) 563-570, World Scientific (Singapore)

-
- Stadnik99 Stadnik, Z. M., „Physical Properties of Quasicrystals“, Springer Series in Solid-State Science **126** (1999), Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3540651888
- Steeds83 Steeds, J. W. und Vincent, R., „Use of high-symmetry zone axes in electron diffraction in determining crystal point and space groups“, Journal of Applied Crystallography **16** (1983) 317-324
- Stephens91 Stephens, P. W. und Goldman, A. I., „Die Struktur der Quasikristalle“, Spektrum der Wissenschaft Juni **6** (1991) 48-56
- Sterzel00a Sterzel, R., Dahlmann, E., Langsdorf, A. und Assmus, W., „Preparation of Zn-Mg-RE quasicrystals and related crystalline phases“, Materials Science and Engineering A **294-296** (2000), 124-126
- Sterzel00b Sterzel, R., Hinkel, C., Haas, A., Langsdorf, A., Bruls, G. und Assmus, W., „Ultrasonic measurements on fcc Zn-Mg-Y single crystals“, Europhysics Letters **49** (2000), 742-747
- Sterzel00c Sterzel, R., Assmus, W., Kounis, A., Miede, G. und Fuess, H., „A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy“, Philosophical Magazine Letters **80** (2000), 239-247
- Sterzel01 Sterzel, R., Bruls, G., Kounis, A., Miede, G., Saitoh, K., Fuess, H., Karpus, V., Babonas, G.-J., Rêza, L. und Assmus, W., „Growth, Structure and Ultrasonic Investigations of Icosahedral Zn-Mg-Y Quasicrystals“, MRS Symposium Proceedings **643** (2001), K1.4.1-K1.4.6
- Sterzel02a Sterzel, R., Assmus, W., Saitoh, K., Fuess, H., Mihalkovic, M. und Suck, J.-B., „Preparation of Decagonal ZnMgY“, Philosophical Magazine Letters **82** (2002), 235-239
- Sterzel02b Sterzel, R., Gross, C., Kounis, A., Miede, G., Fuess, H., Reutzel, S., Holland-Moritz, D. und Assmus, W., „A new well-ordered simple icosahedral quasicrystalline phase in the Zn-Mg-Er system“, Philosophical Magazine Letters (2002), im Druck
- StJohn90 StJohn, D. H., „The peritectic reaction“, Acta Metallurgica Materialia **38** (1990) 631-636
- Suchodolskis 02 Suchodolskis, A., Babonas, G.-J., Jasutis, V., Karpus, V., Rêza, A., Šimkienė, I., Assmus, W. und Sterzel R., „Faceted etch pits and light figures of i-ZnMgY quasicrystals“, Philosophical Magazine Letters **82** (2002) 157-165
- Sugiyama99 Sugiyama, K., Yasuda, K., Horikawa, Y., Ohsuna, T. und Hiraga, K., „Crystal structure of μ_7 -MgZnSm“, Journal of Alloys and Compounds **285** (1999), 172-178
- Tamura96 Tamura, N., Beyss, M. und Urban, K., „Triacontahedral growth morphology in icosahedral ZnMg-Y alloy“, Philosophical Mag. Lett. **74** (1996), 89-98
- Takakura98 Takakura, H., Sato, A., Yamamoto und Tsai, A. P., „Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn-Mg-Y alloy“, Philosophical Magazine Letters **78** (1998), 263-270

- Takakura01 Takakura, H., Shiono, M., Sato, T. J., Yamamoto, A. und Tsai, A. P., „Ab initio Structure Determination of Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystals by Density Modification Method“, *Physical Review Letters* **86** (2001) 236-239
- Tsai87 Tsai, A. P., Inoue, A. und Masumoto, T., „New stable decagonal $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}(\text{Fe}, \text{Os}, \text{Ru})_{10}$ quasicrystals“, *Japanese Journal of Applied Physics* **26** (1987) L1505-L1508
- Tsai88 Tsai, A. P., Inoue, A. und Masumoto, T., „New stable quasicrystals in Al-Cu-M (M = V, Cr or Fe) systems“, *Transition Metals, JIM* **29** (1988) 521-524
- Tsai90 Tsai, A. P., Inoue, A., Yokoyama, Y. und Masumoto, T., „New icosahedral alloys with superlattice order in the AlPdMn systems prepared by rapid solidification“, *Philosophical Magazine Letters* **61** (1990) 9-14
- Tsai94 Tsai, A. P., Niikura, A., Inoue, A., Masumoto, T., Nishida, K., Tsuda, K., und Tanaka, M., „Highly ordered structure of icosahedral quasicrystals in ZnMgRE (RE = rare earth metals) systems“, *Philosophical Magazine Letters* **70** (1994) 169-175
- Tsai00 Tsai, A. P., Murakami, Y. und Niikura, A., „The Zn-Mg-Y phase diagram involving quasicrystals“, *Philosophical Magazine A* **80** (2000) 1043-1054
- Vernier93 Vernier, N., Bellessa, G., Perrin, B., Zarembowitch, A. und de Boissieu, M., „Tunneling States in Quasi-Crystals“, *Europhysics Letters* **22** (1993) 187-192
- Wang87 Wang, N., Chen, H. und Kuo, K. H., „Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry“, *Physical Review Letters* **59** (1987) 1010-1013
- Weißmantel79 Weißmantel, C. und Hamann, C., „Grundlagen der Festkörperphysik“ (1979) 84, Springer-Verlag (Berlin), ISBN 3-540-09072-X
- Williams96 Williams, D. B. und Carter, C. B., „Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science“, Plenum Press (1996) New York
- Wolff74 de Wolff, P. M., „The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures“, *Acta Crystallographica A* **30** (1974) 777-785
- Wollgarten95 Wollgarten, M., Rosenfeld, R., Feuerbacher, M., Metzmacher, C., Urban, K., Baufeld, B., Bartsch, M. und Messerschmidt, U., „Observation and Properties of Dislocations“, *Konferenzband der fünften internationalen Tagung über Quasikristalle* (1995) 279-286, World Scientific (Singapore)
- Wu93 Wu, X., Homes, C. C., Burkov, S. E., Timusk, T., Pierce, F. S., Poon, S. J., Cooper, S. L. und Karlow, M. A., „Optical conductivity of the icosahedral quasicrystal $\text{Al}_{75.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Si}_4$ and its 1/1 crystalline approximant $\alpha\text{-Al}_{72.5}\text{Mn}_{17.4}\text{Si}_{10.1}$ “, *Journal of Physics: Condensend Matter* **5** (1993) 5975-5990
- Yamamoto96 Yamamoto, A., „Crystallography of Quasiperiodic Crystals“, *Acta Crystallographica A* **52** (1996) 509-560

- Yamamoto96b Yamamoto, A., Weber, S., Sato, A., Kato, K., Ohshima, K. I., Niikura, A., Hiraga, K., Inoue, A. und Masumoto, T., „Electron density of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystals determined by a six-dimensional maximum entropy method“, *Philosophical Magazine Letters* **73** (1996) 247-254
- Yang00 Yang, W., Wang, R., Feuerbacher, M., Schall, P. und Urban, K., „Determination of the Burgers vector of dislocations in icosahedral quasicrystals by a high-resolution lattice-fringe technique“, *Philosophical Magazine Letters* **80** (2000) 281-288

10.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Englischer Ursprung	Bedeutung
AES	Auger Electron Spectroscopy	Auger-Elektronenspektroskopie
AlM	Aluminum Transitionmetal	Aluminium-Übergangsmetalle
bci	Body Centred Icosahedral	Innenzentriert Ikosaedrisch
CBED	Convergent Beam Electron Diffraction	Konvergente Elektronen Beugung
d	Decagonal	Dekagonal
DTA	Difference Thermal Analysis	Differenzthermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis	Energiedispersive Röntgenanalyse
fci	Face Centred Icosahedral	Flächenzentriert Ikosaedrisch
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
i	Icosahedral	Ikosaedrisch
IB	Inter Band transitions	Interbandübergänge
LETSSG	Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth	Züchtung mit einem Keim der oben in eine mit Flüssigkeit abgedeckte Schmelze eingetaucht wird
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Feinbereichselektronenbeugung
SE	Rare Earth Element	Seltene Erden
si	Simple Icosahedral	Primitiv Ikosaedrisch
SIMS	Secondary Ion Mass-Spectroscopy	Sekundärionen Massenspektroskopie
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
WDX	Wavelength Dispersive X-ray analysis	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse
XLD	X-ray Laue-Diffraction	Röntgen-Laue-Verfahren
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy	Röntgen-Photoelektronen-Emissions-Spektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction	Röntgenpulverdiffraktometrie

10.3 Strukturverzeichnis

Tabelle 10.1: Die folgende Tabelle stellt eine Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen im System Zn-Mg-SE dar.

Kennung	Mittlere Zusammensetzung	Struktur, Raumgruppe, Gitterkonstanten in nm
μ_7	$Zn_{65}Mg_{24}Sm_{11}$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 3,3565$ nm; $c = 0,8873$ nm
A	$Zn_{68}Mg_{15}Y_{17}$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 0,8992$ nm; $c = 0,9342$ nm
d	$Zn_{58}Mg_{40}SE_2$	Dekagonal, $a_q = 0,4591$ nm; $c = 0,5198$ nm
fci / i	$Zn_{60}Mg_{30}SE_{10}$	Flächenzentriert ikosaedrisch, $a_q = 0,518$ nm
hochgeordnete si	$Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$	Primitiv ikosaedrisch, $a_q = 0,513$ nm
K	$Zn_{57}Mg_{41}Y_1$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 0,53$ nm; $c = 0,87$ nm
Laves-Phase	$MgZn_2$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 0,5253$ nm; $c = 0,8568$ nm
M	$Zn_{62}Mg_{24}Er_{14}$	Rhomboedrisch, $R3m$, $a = 2,47$ nm, $\alpha = 33,6^\circ$
Mg_7Zn_3	Mg_7Zn_3	Orthorhombisch, $Immm$, $a=1,408$; $b=1,449$; $c=1,403$
monokline	$ZnMgSE$	Monoklin, ?, $a = c = 2,490$; $b = 1,411$; $\beta = 108,9^\circ$
P	$Zn_{62}Mg_{36}Y_2$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 0,53$ nm; $c = 0,87$ nm
R	$Zn_{62}Mg_{24}Er_{14}$	Kubisch, $F-43m$, $a = 2,020$ nm
ungeordnete si	$Zn_{60}Mg_{35}SE_5$	Primitiv ikosaedrisch, $a_q = 0,518$ nm
W	$Zn_3Mg_3Y_2$	Kubisch, $Fm-3m$, $a = 0,683$ nm
W ^c	$Zn_3Mg_3Y_2$	Kubisch, $Fm-3m$, $a = 2,05$ nm
Z	$Zn_{63}Mg_{30}Y_7$	Hexagonal, $P6_3/mmm$, $a = 1,458$ nm; $c = 0,869$ nm

10.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Eine Fläche lässt sich nicht mit Fünf- oder Siebenecken ausfüllen, ohne dass Frustration oder Überlappung entsteht.	6
Abbildung 2.2: Eine Fibonacci-Reihe besteht aus einem kurzem Abstand K und einem langen Abstand L.	7
Abbildung 2.3: Erzeugung einer Fibonacci-Sequenz aus kurzen (K) und langen (L) Abständen durch die Schnitt-Projektions-Methode.	8
Abbildung 2.4: Ein zufällig schwankender Pfad durch das zweidimensionale Hypergitter erzeugt eine Zufallssequenz von langen und kurzen Abständen.	9
Abbildung 2.5: Zweidimensionale Schnitte mit Projektion durch dreidimensionale primitiv kubische Würfelstapel.	10
Abbildung 2.6: Die Penrose-Parkettierung wird mit Hilfe der Anlegeregeln aus einer flachen und einer dicken Raute zusammengesetzt.	11
Abbildung 2.7: Phasonensprung in einer Penrose-Parkettierung.	13
Abbildung 2.8: Ein oblater und ein prolater Rhomboeder stellen die zwei Einheitszellen eines ikosaedrischen Quasikristalls dar.	14

Abbildung 2.9: Die Einheitsvektoren des ikosaedrischen Gitters a_1^* bis a_6^* weisen auf die Ecken eines Ikosaeders	15
Abbildung 2.10: Dreischalige Mackay- und Bergman-Cluster	16
Abbildung 2.11: Reziproker zweidimensionaler Hyperraum eines eindimensionalen Quasikristalls	17
Tabelle 3.1: Die relevanten Daten der verwendeten metallischen Elemente	26
Tabelle 3.2: Verunreinigungen in den verwendeten Materialien	26
Abbildung 3.1: Ternäres Zn-Mg-Y-Phasendiagramm mit dem primären Kristallisationsfeld der ikosaedrischen Phase	27
Abbildung 3.2: Das binäre Mg-Zn-Phasendiagramm	28
Abbildung 3.3: Für die Einkristallzüchtung relevanter quasibinärer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm	29
Abbildung 4.1: Stereographische Projektion der ikosaedrischen Punktgruppe	31
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	34
Abbildung 5.1: Aufbau einer Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth-Anlage....	37
Abbildung 5.2: Aufbau zum Abschrecken einer Probe in Wasser	39
Abbildung 5.3: Aufbau einer Schmelzspinanlage	40
Abbildung 5.4: Änderung der Proben-Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit beim Abschrecken.....	41
Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau einer Splatkühlanlage	41
Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $MgZn_2$	43
Abbildung 6.2: Röntgen-Laue-Aufnahmen der 5-zähligen, 3-zähligen und 2-zähligen Achse eines fci-ZnMgY-Einkristalls	45
Abbildung 6.3: Freipräparierter fci-ZnMgY-Einkristall im REM	45
Abbildung 6.4: Großer fci-ZnMgHo-Einkristall.....	46
Abbildung 6.5: Ein Raster von WDX-Messungen deckt die gesamte Probenoberfläche ab..	46
Abbildung 6.6: Zeitliche Änderung des Y-Gehalts der Standardposition während einer WDX-Messreihe	47
Abbildung 6.7: Räumliche Verteilung des Y-Gehalts der betrachteten Oberfläche des fci-ZnMgY-Einkristalls	48
Abbildung 6.8: REM-Bild des Einschlusses im fci-ZnMgY-Einkristall	48
Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit von fci-ZnMgY und $MgZn_2$ zwischen 1,5 K und 295 K bei 62 MHz	50
Abbildung 6.10: Relative Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10 MHz.....	50
Abbildung 6.11: Relative Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit bei 62 MHz und Temperaturen um 1 K	51
Abbildung 6.12: Optische Leitfähigkeit von polykristallinem fci-ZnMgY und einkristallinem fci-ZnMgY	52
Abbildung 6.13: Lichtstremuster einer 3-zähligen fci-ZnMgHo-Oberfläche.....	54
Abbildung 6.14: Ätzgruben mit triakontaedrischer Facettierung in einer 2-zähligen Oberfläche.....	55
Abbildung 6.15: Arrhenius-Diagramm der ^{65}Zn -Diffusion in fci-ZnMgHo und fci-ZnMgY	56
Abbildung 6.16: DTA-Abkühlkurve einer $Zn_{62,5}Mg_{25}Y_{12,5}$ -Einwaage.....	57

Abbildung 6.17: Einkristallines Korn der $Zn_{70}Mg_{14}Y_{16}$ A-Phase im Polarisationsmikroskop	58
Abbildung 6.18: Diffraktogramm von hexagonalem A- $Zn_{70}Mg_{14}Y_{16}$	58
Tabelle 6.1: Atomparameter der hexagonalen A-Phase	59
Abbildung 6.19: Strukturmodell der hexagonalen A-Phase	59
Abbildung 6.20: Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen fci- $ZnMgSE$ -Proben	61
Abbildung 6.21: REM-Aufnahmen der Zn - Mg - Er -Legierung	62
Abbildung 6.22: Diffraktogramme von langsam und schnell abgeschrecktem fci- $ZnMgEr$..	63
Abbildung 6.23: REM-Bild einer typischen Erstarrungssequenz im Y -armen Bereich des Zn - Mg - Y -Phasendiagramms	64
Abbildung 6.24: DTA-Abkühlkurve einer $Zn_{57,4}Mg_{41,1}Y_{1,5}$ -Schmelze mit Überhöhung in der linken Flanke.....	65
Abbildung 6.25: Ableitung der Abkühlsequenzen von DTA-Experimenten mit 1,5 at% Y ..	65
Abbildung 6.26: Diffraktogramm einer erstarrten $Zn_{57,4}Mg_{41,1}Y_{1,5}$ -Schmelze.....	66
Abbildung 6.27: Diffraktogramm von dekadonalem $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$	67
Abbildung 6.28: SAED-Bild der 10-zähligen Symmetrieachse von d- $Zn_{58}Mg_{40}Y_2$	68
Abbildung 6.29: Simulierte und gemessene XRD-Spektren der getemperten Bänder.....	69
Abbildung 6.30: REM-Bild der Legierung mit der Einwaage $Zn_{65}Mg_{28}Y_7$	70
Abbildung 6.31: REM-Bild von $Zn_{65}Mg_{28}Y_7$ für 580 h bei 450° C getempert	71
Abbildung 6.32: Aus Strukturdaten von Z - $ZnMgY$ berechnetes Diffraktogramm	72
Abbildung 6.33: Diffraktogramm von $Zn_{65}Mg_{28}Y_7$ für 580 h bei 450° C getempert.....	72
Abbildung 6.34: REM-Bild von $Zn_{64}Mg_{22}Er_{14}$ für 170 h bei 550° C getempert.....	74
Abbildung 6.35: Diffraktogramm der getemperten Proben: P1 ($Zn_{64}Mg_{22}Er_{14}$) und P2 ($Zn_{63}Mg_{23}Er_{14}$).....	75
Tabelle 6.2: Hauptreflexe von P1, P2 und fci- $ZnMgEr$	75
Abbildung 6.36: Ein SAED-Bild der [001]-Richtung der R-Phase zeigt 4-zählige Symmetrie und den starken 660-Reflex.	76
Abbildung 6.37: SAED-Bilder (a) [112]-Richtung der R-Phase, (b) senkrecht zur 5-zähligen Achse der ikosaedrischen Phase	76
Abbildung 6.38: HRTEM-Bilder [112]-Richtung der R-Phase mit eingezeichneter Einheitszelle, ikosaedrische Phase senkrecht zur 5-zähligen Achse	77
Abbildung 6.39: SAED-Bild der R-Phase in [110]-Richtung	78
Abbildung 6.40: CBED-Bilder von R- $Zn_{64}Mg_{22}Er_{14}$ [001]-Richtung – 4-zählige Achse, [111]-Richtung – 3-zählige Achse.....	79
Tabelle 6.3: Wyckoff-Positionen des verfeinerten Strukturmodells der kubischen R-Phase .	80
Abbildung 6.41: Graphische Darstellung einer Elementarzelle des Strukturmodells der R-Phase	81
Abbildung 6.42: DTA-Kurven der Einwaage $Zn_{63}Mg_{30}Er_7$	82
Abbildung 6.43: DTA-Abkühlkurve 4. Segment und gestrichelte Grundlinie.....	83
Abbildung 6.44: REM-Bilder der erstarrten $Zn_{63}Mg_{30}Er_7$ -Schmelze bei 20 kV	84
Tabelle 6.4: Acht DTA-Messungen unterschiedlicher Einwaage mit Erstarrungssequenzen.	84
Abbildung 6.45: SAED-Bilder der M-Phase [111]-Richtung und der R-Phase [111]-Richtung	86

Abbildung 6.46: Erzeugung der Einheitszelle der rhomboedrischen M-Phase durch eine Verdopplung der Einheitszelle der kubischen R-Phase in [111]-Richtung	86
Abbildung 6.47: Rückstreuелеktronenbild der polierten Probe mit wenigen Er-reichen Einschlüssen.....	88
Abbildung 6.48: SAED-Bilder der 2-zähligen Achsen von fci-Zn ₆₁ Mg ₂₈ Y ₁₁ , si-Zn ₆₀ Mg ₃₃ Y ₇ und si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁	89
Abbildung 6.49: SAED-Bilder von si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁ : vergrößerter Bereich entlang der 2-zähligen Achse, 5-zählige Achse ohne diffuse Streuung	91
Abbildung 6.50: Nach Elser85b indizierte SAED-Bilder der 2-zähligen Achsen von fci-Zn ₆₁ Mg ₂₈ Er ₁₁ und si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁	92
Abbildung 6.51: HRTEM-Aufnahme von si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁ entlang der 5-zähligen Achse....	93
Abbildung 6.52: Diffraktogramm von si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁	94
Tabelle 6.5: Berechnete und gemessene Reflexpositionen von si-Zn ₇₅ Mg ₁₄ Er ₁₁ und fci-Zn ₆₁ Mg ₂₈ Er ₁₁	96
Abbildung 7.1: Wachsende zweidimensionale Dreieck-Quadrat-Zufallsparkettierung mit Spalt	98
Tabelle 10.1: Die Tabelle stellt eine Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen im System Zn-Mg-SE dar.	120

11 DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Wolf Aßmus möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit und die Diskussionsbereitschaft zu allen Themen, auch außerhalb der Physik, danken. Er hat mich stets dabei unterstützt und mir die Freiheit gelassen, mich auf eigenen Wegen wissenschaftlich zu entfalten.

Herrn Dr. Franz Ritter danke ich für die Unterstützung bei den thermoanalytischen Untersuchungen und der Röntgenpulverdiffraktometrie. Herrn Klaus Dieter Luther danke ich für die Durchführung der Schneidarbeiten mit der Funkenerosion und die Hilfe bei allen praktischen Problemen des Laboralltags.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Langsdorf, der die Grundlagen für die Forschung an Quasikristallen im Labor gelegt hat. Frau Eva Dahlmann danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den thermoanalytischen Untersuchungen der dekadonalen Phase, Herrn Dr. Christoph Gross und Herrn Eckhard Uhrig für die Hilfe bei Software-Problemen und Herrn Achim Löffert für die Unterstützung bei den Arbeiten mit den Geräten zur Röntgenstrukturanalyse.

Ihnen und allen anderen Angehörigen und Ehemaligen des Kristall-Labors die ich dort kennengelernt habe, möchte ich für die freundliche Atmosphäre in unserem Labor danken, die das Arbeiten so angenehm gemacht hat.

Stellvertretend für die Mitglieder der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt danke ich den Herren H. Hassenpflug und B. Junk, bzw. A. Holzmann. Den Herren H. Friedlein und R. Gutberlet danke ich für die Ausführung der Quarzglasarbeiten.

Der Bibliothekarin der Max Born-Bibliothek Frau I. Derlien möchte ich für das Besorgen der oftmals schwer zu beschaffenden Artikel danken. Den Frauen H. Döring und M. Jordan aus dem Sekretariat danke ich für die Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten.

Für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Elektronenbeugung möchte ich den Herren Prof. H. Fueß, Dr. G. Miehe und Dr. A. Kounis danken. Stellvertretend für alle Mitglieder des DFG Schwerpunktprogramms Quasikristalle möchte ich dem Koordinator Herrn Prof. Dr. H.-R. Trebin für die gute Zusammenarbeit danken.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglicht haben und mir auch bei wissenschaftlichen Problemen weitergeholfen haben. Meiner Freundin Christine Höhn danke ich für die Unterstützung außerhalb des Labors.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der deutschen Forschungsgemeinschaft, bzw. dem deutschen Steuerzahler.

12 LEBENSLAUF

Roland Sterzel
Rudolf-Breitscheid-Str. 9A
60437 Frankfurt
Tel.: 069 / 50 83 99 56
sterzel@physik.uni-frankfurt.de



Geboren: 05.12.1972 in Frankfurt am Main
Familienstand: ledig

- 1992 Abitur am Wöhler-Gymnasium, Frankfurt am Main
- 1992 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
- 1994 Physik-Vordiplom an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt am Main
Note „sehr gut“
- 1997 Physik-Diplom an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt am Main
Spezialgebiet: Festkörperphysik
Note „sehr gut“
Diplomarbeit „Herstellung von Si-SiO₂-Verbunden in der Skull-Schmelz-Anlage“ in Zusammenarbeit mit der Firma Schott-Glaswerke, Mainz
Betreuer: Prof. Dr. Wolf Aßmus
- seit 1997 Promotionsstudium im Physikalischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt
Betreuer: Prof. Dr. Wolf Aßmus
Wissenschaftlicher Angestellter im Physikalischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe Universität zur Mitarbeit und Betreuung des DFG-Forschungsprojekts: „Quasikristalle: Struktur und physikalische Eigenschaften“