

Quasikristalle im System Zink-Magnesium-Seltene-Erden: Materialpräparation und Einkristallzüchtung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Eckhard Uhrig
aus Darmstadt

Frankfurt am Main
2005
(DF 1)

vom Fachbereich Physik der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität als
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Aßmus
Gutachter: Prof. Dr. W. Aßmus
Prof. Dr. M. Lang

Datum der Disputation: 2. Mai 2005

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1 Quasikristalle	9
1.1 Historisches	9
1.2 Aufbau der Quasikristalle	10
1.2.1 Eindimensionale Quasikristalle	10
1.2.2 Mehrdimensionale Quasikristalle	11
1.2.3 Approximanten	15
1.2.4 Phasonen	15
1.2.5 Stabilisierung	16
1.3 Entstehung von Beugungsmustern	16
1.4 Physikalische Eigenschaften	18
1.5 Das System Zn-Mg-SE	19
2 Züchtungs- und Präparationsmethoden	25
2.1 Einkristallzüchtung mit der Bridgman-Methode	25
2.2 Einkristallzüchtung mit der LETSSG-Methode	26
2.3 Meltspinning	26
2.3.1 Prinzip	26
2.3.2 Die Meltspinanlage	28
3 Charakterisierungsmethoden	33
3.1 Differenz-Thermoanalyse	33
3.2 Raster-Elektronenmikroskopie	34
3.2.1 Energiedispersive Röntgenanalyse	35
3.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenanalyse	35
3.3 Röntgendiffraktometrie	37
3.3.1 Einkristalldiffraktometrie	37
3.3.2 Pulverdiffraktometrie	39
3.3.3 Synchrotronstrahlung	40
3.3.4 Paarverteilungsfunktionen	42

4	Untersuchung des Phasendiagramms	45
4.1	Primäre Erstarrung von si Zn-Mg-Ho	46
4.2	Die si Phase mit anderen Seltene Erden	50
4.3	Untersuchung zur Erstarrung von dekadonalem Zn-Mg-Dy	52
5	Präparation von Zn-Mg-SE-Quasikristallen und verwandten Phasen	55
5.1	Flächenzentriert-ikosaedrisches Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er	55
5.2	Hexagonales Zn-Mg-Y (Z-Phase)	60
5.3	Primitiv-ikosaedrisches Zn-Mg-Ho	60
5.3.1	Einkristallzüchtung	61
5.3.2	Herstellung größerer Mengen polykristallinen Materials	65
5.4	Dekagonales Zn-Mg-Dy und Zn-Mg-Ho	68
5.5	Rhomboedrisches $Mg_{21}Zn_{25}$	70
5.6	Rhomboedrisches Zn-Mg-Gd (E-Phase)	72
6	Untersuchungen an den Proben	75
6.1	Lithiumanalyse	75
6.2	Röntgentopographie	77
6.3	Strukturuntersuchungen	78
6.3.1	Die Verwandtschaft zur hexagonalen Z-Phase	78
6.3.2	Bestimmung der lokalen Struktur über die PDF	78
6.4	Magnetische Eigenschaften von si Zn-Mg-Ho	85
6.5	Diffusionsverhalten	86
6.6	Photoemission	86
7	Diskussion und Ausblick	91
	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	99
	Eigene Publikationen	105
	Danksagung	107
	Lebenslauf	108

Abbildungsverzeichnis

1.1	Fibonacci-Reihe	11
1.2	Schnittprojektionsmethode	12
1.3	Aneinanderlegen von Fünfecken	13
1.4	Penrose-Tiling	14
1.5	Einheitszellen eines ikosaedrischen Quasikristalls	14
1.6	Phasonensprung	15
1.7	Reziprokes zweidimensionales Hypergitter	17
1.8	Primäres Kristallisationsfeld von fci Zn-Mg-Y	20
1.9	Quasibinäarer Schnitt durch das Zn-Mg-Y-Phasendiagramm	21
1.10	Binäres Mg-Zn-Phasendiagramm	23
2.1	LETSSG-Methode	27
2.2	Temperatureichung für die LETSSG-Anlage	27
2.3	Kommerzielle Meltspinnanlage	28
2.4	Meltspinnanlage mit Kupferteller	29
2.5	Antriebseinheit der Meltspinnanlage	30
2.6	Eingebaute Meltspinnanlage	30
3.1	Vergleich zwischen EDX- und WDX-Spektrum	36
3.2	Bragg-Bedingung	37
3.3	Bragg-Brentano-Diffraktometer	39
3.4	Guinier-Diffraktometer	40
3.5	Aufbau einer Synchrotronstrahlenquelle	41
3.6	Debye-Scherrer-Diffraktometer	42
4.1	Aufschmelzversuch $Zn_{76}Mg_{14}Ho_{10}$ (REM-Bild)	47
4.2	Aufschmelzversuch $Zn_{76}Mg_{14}Ho_{10}$ (Röntgendiffraktogramm)	47
4.3	Ermittlung der Restschmelzzusammensetzung	48
4.4	Ternäres Zn-Mg-Ho-Phasendiagramm	49
4.5	DTA-Kurve: Primäre Erstarrung von si Zn-Mg-Ho	50
4.6	Erstarrungsversuche zur dekadonalen Phase	53
5.1	Fci Zn-Mg-Y-Quasikristall	57
5.2	Fci Zn-Mg-Ho-Quasikristall	57

5.3	Fci Zn-Mg-Er-Quasikristall	58
5.4	Pulverdiffraktogramme von fci Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er	59
5.5	Erstarrte Zn-Mg-Y-Kristalle	60
5.6	Precession-Aufnahmen von si und fci Zn-Mg-Ho	62
5.7	Pulverdiffraktogramm von si und fci Zn-Mg-Ho	64
5.8	si Zn-Mg-Ho-Einkristall	65
5.9	Abgeschreckte Zn-Mg-Ho-Bänder	66
5.10	Diffraktogramm Einkristall – polykrist. Material	67
5.11	REM-Bild: Polykristallines si Zn-Mg-Ho	67
5.12	REM-Bild: Abgeschrecktes und langsam erstarrtes $Zn_{58}Mg_{40}Dy_2$	68
5.13	REM-Bild: dekagonales Zn-Mg-Dy und Zn-Mg-Ho	69
5.14	HRTEM-Bild: dekagonales Zn-Mg-Dy	69
5.15	REM-Bild: $Mg_{21}Zn_{25}$	70
5.16	Röntgendiffraktogramm von $Mg_{21}Zn_{25}$	71
5.17	REM-Bild: Bridgman-Züchtung von E-Zn-Mg-Gd	73
5.18	Röntgenpulverdiffraktogramm der E-Phase	73
6.1	Differential-Dissolution-Analyse von si Zn-Mg-Ho und fci Zn-Mg-Er	76
6.2	Röntgentopographie	77
6.3	Röntgentopogramm von si Zn-Mg-Ho	77
6.4	Diffraktogramme von fci und Z-Zn-Mg-Y vor und nach Tempern	79
6.5	Röntgendiffraktogramm mit Kupfer- und Synchrotronstrahlung	81
6.6	PDF von fci Zn-Mg-Ho im Vergleich zu $MgZn_2$ und 1/1-Zn-Mg-Al	82
6.7	Lokale Struktur von fci und si Zn-Mg-Ho	83
6.8	PDF des 2/1-Modells	84
6.9	Inverse magnetische Suszeptibilität von si Zn-Mg-Ho	85
6.10	Diffusion in fci Zn-Mg-SE	87
6.11	Photoemissionsspektrum: Oxidation der Probenoberfläche	87
6.12	Fermi-Wellenvektor im Diffraktogramm	88
6.13	Pseudo-Brillouinzone der fci Zn-Mg-SE-Quasikristalle	89
6.14	Photoemissionsspektrum (Fermi-Kante) von fci Zn-Mg-Er	89
7.1	Lokale Umgebung der SE-Atome in der si und der E-Phase	93

Tabellenverzeichnis

4.1	Erstarrungssequenz bei verschiedenen Schmelzzusammensetzungen	49
4.2	Primär und sekundär erstarrte Phasen (Schmelzzusammensetzung: $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{SE}_{3,6}$)	51
5.1	Stärkste Reflexe von fci und si Zn-Mg-Ho	63
5.2	Strukturdaten von E-Zn-Mg-Gd	72
6.1	Pseudogap-Daten von fci Zn-Mg-Y/Ho/Er	88

Einleitung

Noch vor 20 Jahren war in dem renommierten Festkörperphysiklehrbuch von Charles Kittel [Kittel83] der Satz zu lesen „Ein Gitter kann keine fünfzählige Symmetrie besitzen, da es nicht möglich ist, den Raum mit zusammenhängenden Fünfecken auszufüllen.“ Dies ist zwar für periodische Gitter korrekt, mit der Entdeckung der Quasikristalle mußte man jedoch erkennen, daß sich auch Gitter aufbauen lassen, die nicht auf eine einzige Einheitszelle zurückgeführt werden können. Solche quasiperiodischen Gitter zeigen gerade bevorzugt im klassischen Sinne „verbotene“ Symmetrien, wie 5-, 8- oder 10-zählige Drehsymmetrie. Diese neue Materialklasse hat ein großes Interesse in der modernen Festkörperforschung ausgelöst. Fragen nach der Struktur und den physikalischen Eigenschaften sowie welche neuen Anwendungsmöglichkeiten sich ergeben könnten werden intensiv diskutiert.

Das System Zn-Mg-SE¹ ist zur Klärung verschiedener Fragestellungen besonders geeignet: Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften quasiperiodischer Gitter sind die lokalisierten magnetischen Momente der Selten-Erd-Atome sehr interessant. Hierbei liegt das Augenmerk besonders auf einer neuen primitiv-ikosaedrischen Phase, deren Struktur im Gegensatz zu den flächenzentriert-ikosaedrischen Quasikristallen eine magnetische Fernordnung unter Beteiligung aller SE-Atome prinzipiell erlaubt. Auch zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens in Quasikristallen kommt dem Zn-Mg-SE-System eine zentrale Bedeutung zu, da durch die Existenz eines relativ preiswerten Zink-Radioisotops die Diffusion von arteigenen Atomen mit vertretbaren Kosten untersucht und die Rolle der Phasonen (Gitterfehlstellen, die nur in Quasikristallen vorkommen) ermittelt werden kann. Das Verstehen dieser Mechanismen ist für eine mögliche Anwendung z.B. als Wasserstoffspeicher sehr wichtig.

Für das Verständnis all dieser speziellen Eigenschaften ist die Kenntnis der Kristallstruktur von elementarer Bedeutung. Trotz 20 Jahren Quasikristallforschung sind hier die Kenntnisse noch sehr rudimentär, da die gängigen Analyseverfahren auf Periodizität aufbauen, die die Quasikristalle aber in den drei physikalischen Dimensionen nicht besitzen. Neue Methoden, die ohne Periodizität auskommen, sind jedoch seit kurzem im Einsatz und bieten die Chance, dem Strukturproblem endlich beizukommen.

¹SE = Seltene Erden

Zur Klärung all dieser Fragen braucht man erst einmal Quasikristalle in hoher Qualität, an denen dann die spezifischen Untersuchungen durchgeführt werden können. Da in der Natur aber bisher noch überhaupt keine Quasikristalle gefunden worden sind, spielt die Materialpräparation im Labor hier eine ganz entscheidende Rolle. Sowohl die Einkristallzüchtung von Quasikristallen und verwandten Legierungen im Zn-Mg-SE-System, als auch die Präparation größerer Mengen Materials in polykristallinem Zustand sind Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Insbesondere werden Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten der 2002 entdeckten primitiv-ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Phase durchgeführt und mit Hilfe der dabei gewonnenen Erkenntnisse Einkristalle mit hoher struktureller Perfektion gezüchtet. Diese werden zur Untersuchung von Struktur und verschiedener Eigenschaften verwendet.

Kapitel 1

Quasikristalle

In diesem Kapitel werden Grundlagen zum Verständnis von quasikristallinen Strukturen dargelegt und ein Überblick über den derzeitigen Wissensstand gegeben.

1.1 Historisches

Quasiperiodische Strukturen sind schon sehr viel länger bekannt als die Quasikristalle selbst. Bereits Leonardo da Pisa, genannt „Fibonacci“, erfand im 13. Jahrhundert eine Zahlenfolge, die nach strengen Regeln gebildet wird, aber keine Periodizität zeigt. In den Siebzigerjahren des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene Parkettierungen entwickelt, die ohne Periodizität eine Fläche lückenlos füllen können. Ein Beispiel ist das nach seinem Erfinder Sir Roger Penrose benannte „Penrose-Tiling“, das aus zwei unterschiedlichen Rauten aufgebaut ist und dessen Fouriertransformation fünfzählige Drehsymmetrie zeigt. Daß derartige Strukturen tatsächlich in der Natur realisiert werden können, ahnte zu dieser Zeit noch niemand. Um so erstaunlicher war dann 1982 die Entdeckung ikosaedrischer Symmetrie in scharfen Beugungsbildern bei schnell abgeschreckten Al-Mn-Legierungen [Shechtman84]. Diese Erkenntnis hat im Verständnis der damaligen Kristallographie erhebliche Veränderungen bewirkt. So war doch das Entstehen scharfer Beugungsreflexe gleichbedeutend mit dem Vorhandensein von Periodizität, die jedoch keine fünfzähligen Drehsymmetrien erlaubt. Ein Jahr später wurde eine dekadonale Phase mit zehnzähliger Symmetrieachse und eindimensionaler Periodizität im selben System entdeckt [Bendersky85]. Auch dodekadonale (mit zwölfzähliger Symmetrieachse) und oktagonale (mit achtzähliger Symmetrieachse) Quasikristalle wurden in den folgenden Jahren nachgewiesen. Ein weiterer Schritt in der Geschichte der Quasikristalle war 1986 die Entdeckung einer thermodynamisch stabilen Verbindung im System Al-Li-Cu, von der bereits facettierte Einkristalle in Millimetergröße gezüchtet werden konnten [Dubost86]. Es folgte die Entdeckung zahlreicher weiterer quasikristalliner Sy-

steme, z.B. Al-Cu-Fe oder Al-Pd-Mn [Tsai87, Tsai90]. Quasikristalle im System Zn-Mg-Y, von denen und deren SE¹-Derivaten diese Arbeit handelt, wurden im Jahre 1993 erstmalig beschrieben [Luo93]; bis zu einem Zentimeter große Einkristalle können aus dem primären Kristallisationsfeld mit der „Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth Methode“ (siehe auch Kap. 2.2) gezogen werden [Langsdorf97, Langsdorf99].

Trotz intensiver Forschung sind einige Fragen, wie z.B. die nach der genauen Struktur einschließlich der Atompositionen oder die Mechanismen zur Bildung solcher Strukturen, sowie die Ursache für bestimmte physikalische Eigenschaften nur ansatzweise geklärt. Grund dafür ist die Tatsache, daß viele in der Festkörperphysik üblichen Methoden die Periodizität klassischer Kristalle benutzen und damit für die aperiodischen Strukturen nicht oder nur sehr eingeschränkt anwendbar sind. Es müssen also ganz neue Ansätze entwickelt werden, die ohne Periodizität auskommen.

1.2 Aufbau der Quasikristalle

Um den Aufbau eines Quasikristalls zu beschreiben, gibt es zwei verschiedene Ansätze: zum einen den Aufbau einer aperiodischen Struktur aus zwei unterschiedlichen Elementarzellen, die nach strengen Regeln zusammengesetzt werden; zum anderen die sog. Schnittprojektionsmethode, bei der eine aperiodische Struktur durch einen Schnitt mit irrationaler Steigung durch ein höherdimensionales periodisches Gitter erzeugt wird. Zur Verdeutlichung der Prinzipien ist es zweckmäßig, quasiperiodische Strukturen erst einmal in niedrigeren Dimensionen zu betrachten.

1.2.1 Eindimensionale Quasikristalle

Unter einem eindimensionalen Quasikristall kann man sich eine aus zwei unterschiedlichen Elementen bestehende, nach strengen Regeln aufgebaute Sequenz vorstellen, die keine Periodizität zeigt. Ein Beispiel einer solchen Sequenz ist die rekursiv definierte Fibonacci-Reihe. Zu ihrer Erzeugung werden zwei unterschiedlich lange Segmente „ K “ und „ L “ als Elementarzellen verwendet. Nun wird ausgehend von einer geeigneten Startfolge, z.B. nur L , über die wiederholte Anwendung der Iterationsregeln $L \rightarrow LK$ und $K \rightarrow L$ eine immer länger werdende Kette von L und K erzeugt.

¹SE = Seltene Erden

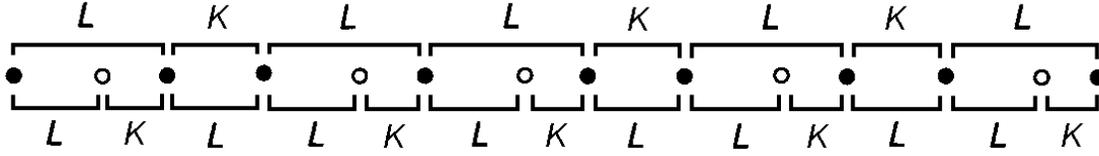


Abbildung 1.1: Aus einer Startsequenz kurzer und langer Abschnitte, die das Längenverhältnis $L/K = \tau$ zeigen, läßt sich durch die Transformation $L \rightarrow LK$ und $K \rightarrow L$ eine neue, längere Sequenz erzeugen. Durch unendlich oft wiederholtes Anwenden ergibt sich die nicht-periodische Fibonacci-Reihe. [Janot94]

L
 LK
 LKL
 LKLLK
 LKLLKLLK
 LKLLKLLKLLK
 ⋮

Entspricht das Größenverhältnis L/K dabei genau dem goldenen Schnitt

$$\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,61803 \dots,$$

so bleibt die Gesamtlänge des Streckenzugs konstant (Abb. 1.1). Außerdem ist auch das Verhältnis $\frac{\text{Anzahl}(L)}{\text{Anzahl}(K)}$ für unendlich lange Reihen gleich τ .

Ein anderer Zugang zu quasiperiodischen Strukturen ergibt sich durch das Anschneiden eines höherdimensionalen periodischen Gitters. Als Ausgangspunkt zur Erzeugung eines eindimensionalen Quasikristalls soll nun ein zweidimensionales kubisches Gitter betrachtet werden (Abb. 1.2). Dieses wird nun mit einer irrationalen Steigung angeschnitten und alle Gitterpunkte, die innerhalb eines zum Schnitt parallelen Streifens mit konstanter Breite Δ liegen, auf die Schnittgerade projiziert. Die so entstehende Sequenz kurzer und langer Abschnitte weist aufgrund der irrationalen Steigung des Schnitts keine Periodizität auf, ist aber trotzdem langreichweitig geordnet. Beträgt die Steigung des Schnitts τ , so erhält man die bekannte Fibonacci-Reihe.

1.2.2 Mehrdimensionale Quasikristalle

Die soeben gewonnenen Erkenntnisse lassen sich nun auch auf zwei bzw. drei Dimensionen übertragen.

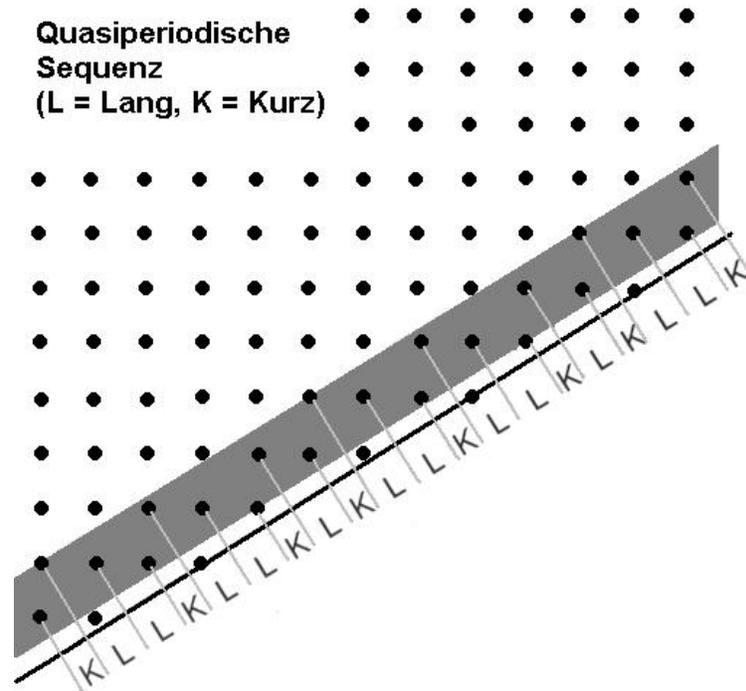


Abbildung 1.2: Schnittprojektionsmethode: Erzeugung einer eindimensionalen quasiperiodischen Sequenz aus einem zweidimensionalen kubischen Hypergitter durch den Anschnitt mit einer irrationalen Steigung [Stephens91]

Parkettierung

Was im eindimensionalen Fall noch trivial erscheint, nämlich daß der gesamte Raum² mit jeder beliebigen Elementarzelle lückenlos gefüllt werden kann, ist ab zwei Dimensionen nicht mehr uneingeschränkt gültig. So läßt sich z.B. die Ebene nicht lückenlos mit Fünfecken parkettieren (Abb. 1.3). Bei näherem Hinsehen ist dies sogar nur für sehr wenige Formen möglich. Von allen regelmäßigen Polygonen wird es einem nur mit Drei-, Vier- und Sechsecken gelingen. Daraus ist unmittelbar einsichtig, daß in periodischen Kristallen (die sich aus einer einzigen Einheitszelle aufbauen lassen) z.B. fünf- oder zehnzählige Drehsymmetrie nicht vorkommt. Anders sieht es aus, wenn man ein Gitter aus zwei verschiedenen Einheitszellen aufbaut. Ein Beispiel für eine solche Parkettierung, deren Beugungsbild fünfzählige Drehsymmetrie zeigt, ist das sogenannte Penrose-Tiling (Abb. 1.4). Dieses wird aus zwei verschiedenen Rauten unter Beachtung bestimmter Anlegeregeln aufgebaut. Durch diese Anlegeregeln bildet sich eine geordnete Struktur, die trotzdem keine Periodizität zeigt. Es handelt sich hier um einen zweidimensionalen Quasikristall. Ein solcher zweidimensionaler Quasikristall kann auch mit Hilfe der Schnittprojektionsmethode erzeugt werden. Dazu wird ein vierdimensionales ku-

²Im Eindimensionalen ist das eine Gerade.

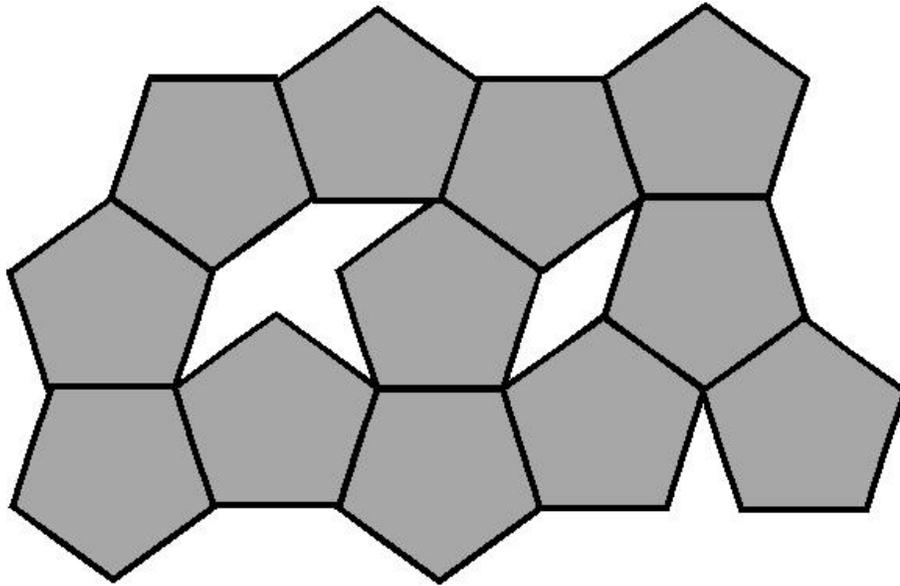


Abbildung 1.3: Die Ebene läßt sich durch das Aneinanderlegen regelmäßiger Fünfecke nicht lückenlos ausfüllen.

bisches Hypergitter mit einer Ebene geschnitten. Tatsächlich lassen sich solche zweidimensional quasiperiodische Strukturen real herstellen. Dekagonale Quasikristalle sind aus periodisch gestapelten Penrose-Tilings aufgebaut. Sie sind also quasiperiodisch in zwei Dimensionen und periodisch in der dritten Dimension. Dreidimensionale, ikosaedrische Quasikristalle können analog zu den obigen Betrachtungen aus zwei unterschiedlichen Rhomboedern als Einheitszellen aufgebaut werden (Abb. 1.5). Zur Erzeugung eines solchen ikosaedrischen Gitters wird ein dreidimensionaler Schnitt durch ein sechsdimensionales kubisches Hypergitter gelegt.

Ikosaedrische Quasikristalle besitzen von allen bekannten Kristallgittern die höchste Symmetrie, so finden sich sechs fünfzählige, zehn dreizählige und 15 zweizählige Drehsymmetrieachsen. Innerhalb der ikosaedrischen Quasikristalle können noch verschiedene Gittervarianten unterschieden werden. Man spricht von primitiv-ikosaedrischen (si), flächenzentriert-ikosaedrischen (fci) und raumzentriert-ikosaedrischen (bci) Quasikristallen³. Diese Bezeichnungen beziehen sich auf das sechsdimensionale kubische Hypergitter, aus dem sie erzeugt werden: So stammt z.B. ein flächenzentriert ikosaedrisches Gitter von einem flächenzentriert kubischen Hypergitter ab.

³Die Abkürzungen stammen aus dem Englischen: si = simple icosahedral, fci = face-centred icosahedral, bci = body-centred icosahedral

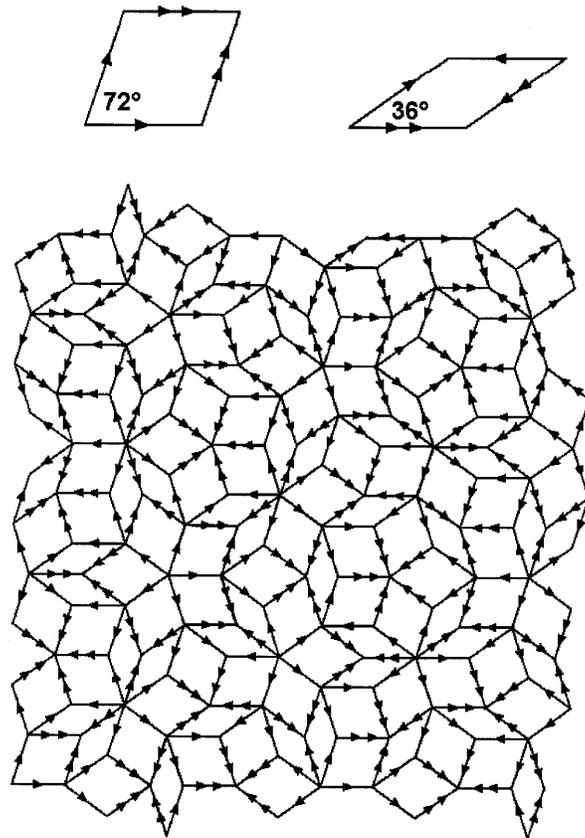


Abbildung 1.4: Das Penrose-Tiling ist aus zwei unterschiedlichen Rauten aufgebaut, die nach strengen Anlegeregeln zusammengesetzt werden: Richtung und Anzahl der Pfeile muß an den angrenzenden Linien übereinstimmen. Die entstehende Parkettierung zeige keine Periodizität und füllt die Ebene lückenlos aus. [Janot94]

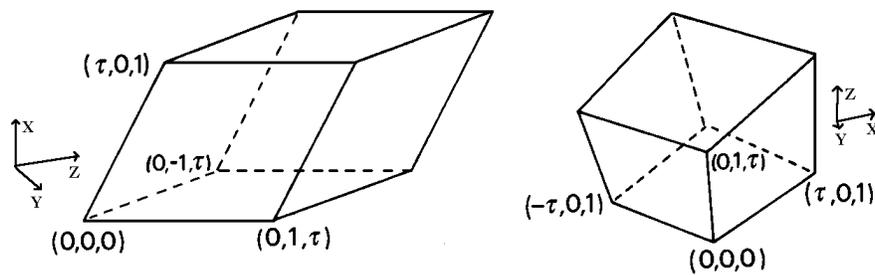


Abbildung 1.5: Einheitszellen eines dreidimensionalen, ikosaedrischen Quasikristalls [Janot94]

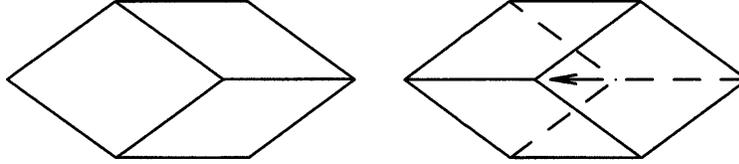


Abbildung 1.6: Phasonensprung: Durch das Verschieben des mittleren Gitterpunkts (Pfeil) wird die große Raute gegen die beiden kleinen ausgetauscht. Die Form nach außen hin ändert sich dabei nicht. [Langsdorf98]

1.2.3 Approximanten

In vielen Systemen, in denen Quasikristalle vorkommen, gibt es Materialien, deren lokale Struktur der des Quasikristalls gleicht, die aber mit einer sehr großen Einheitszelle periodisch aufgebaut sind. Im Sinne der Schnittprojektionsmethode schneidet man zur Erzeugung eines solchen sogenannten Approximanten mit einer rationalen Steigung S_r , die sehr nahe bei τ liegt. Je näher diese Steigung an τ herankommt, desto größer wird die erzeugte (periodische) Einheitszelle. Im Grenzfall für $S_r \rightarrow \tau$ wird die Einheitszelle unendlich groß, die Periodizität für endlich große Kristalle geht verloren. Solche Approximanten spielen für die Bestimmung der Quasikristallstruktur eine große Rolle, da sie mit etablierten Verfahren analysiert werden können.

1.2.4 Phasonen

Neben den aus periodischen Kristallen bekannten Gitterfehlern taucht in quasiperiodischen Strukturen ein weiterer Fehlertyp auf. Betrachten wir hierzu noch einmal die beiden Elementarzellen des Penrose-Tilings. Man kann hier die eine große Raute gegen die beiden kleinen austauschen, ohne daß sich die äußere Form und damit die Einpaßbarkeit in das Kristallgitter ändert (Abb. 1.6). Die Anlege-regeln (vgl. auch Abb. 1.4) sind dann allerdings verletzt, es entsteht Unordnung im Gitter. Einen solchen Gitterfehler nennt man „Phasonensprung“. Stellt man sich die Ecken der Rauten mit Objekten (z.B. Atomen oder auch Clustern) dekoriert vor, so erkennt man, daß gar nicht die Rauten als ganzes vertauscht werden müssen. Bereits das Verschieben eines einzigen Objekts um eine kleine Strecke löst einen solchen Phasonensprung aus. Die Phasonen spielen z.B. für Stabilisierungsbetrachtungen eine wichtige Rolle, ihr direkter Nachweis ist allerdings schwierig. In Al-Pd-Mn-Quasikristallen werden geringfügige Verschiebungen von Beugungsreflexen nach der Verformung des Materials durch die Bildung von Phasonen erklärt [Franz99]. Außerdem können Phasonensprünge einen Beitrag zur Diffusion leisten.

1.2.5 Stabilisierung

Damit Quasikristalle im thermodynamischen Gleichgewicht existieren können, muß die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$G = H - TS$$

für die jeweilige Temperatur minimal sein. Um das zu erreichen, muß entweder der Enthalpieterm H klein oder der Entropieterm TS groß sein. Für beide Fälle gibt es Modelle, die eine Stabilisierung von Quasikristallen erklären können. Welcher Mechanismus mit welchem Beitrag letztendlich für die Stabilisierung und Bildung der Quasikristalle ausschlaggebend ist, ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt.

Entropiestabilisierung

Die Entropie eines Systems läßt sich durch den Einbau von Gitterfehlern erhöhen. In Quasikristallen kommt zusätzlich zu den auch in periodischen Kristallen existierenden Gitterfehlern (wie z.B. Fehlstellen) auch die Phasonenunordnung vor. Diese weitere Möglichkeit einer Entropieerhöhung bevorzugt den Quasikristall gegenüber einer konkurrierenden periodischen Struktur. Durch die Abhängigkeit von der Temperatur T ist ein großer Einfluß der Entropiestabilisierung aber nur bei hohen Temperaturen, (z.B. in der Nähe des Schmelzpunkts) zu erwarten.

Elektronische Stabilisierung

Bei tiefen Temperaturen müssen andere, von der Entropie unabhängige Mechanismen für eine Stabilisierung der Quasikristalle sorgen. Der Hume-Rothery-Mechanismus kann für ikosaedrische Phasen eine solche Stabilisierung bewirken [Hume62, Friedel88, Poon92]: Dabei wird an den Stellen, an denen die Fermikugel die Brillouinzone berührt, die Energie der Elektronen abgesenkt und die der unbesetzten Zustände angehoben; es entsteht ein strukturell induziertes Energie-Gap. Dadurch werden Strukturen, bei denen die Brillouinzone an möglichst vielen Stellen die Fermikugel berührt, bevorzugt, also stärker stabilisiert. Nun gibt es in Quasikristallen aufgrund der fehlenden Periodizität aber keine Brillouinzone im engen Sinne. Durch Beugungsbilder läßt sich aber eine „Pseudo-Brillouinzone“ definieren, die aufgrund ihrer ikosaedrischen und damit sehr hohen Symmetrie der Fermikugel sehr nahe kommt. Der Hume-Rothery-Effekt ist also für solche Strukturen sehr stark ausgeprägt, was eine Stabilisierung bewirkt.

1.3 Entstehung von Beugungsmustern

Entgegen dem, was man vielleicht auf den ersten Blick von einer nicht-periodischen Struktur erwarten würde, zeigen Quasikristalle scharfe, diskrete Beugungsreflexe, worin man sofort die Fernordnung in diesen Materialien erkennt.

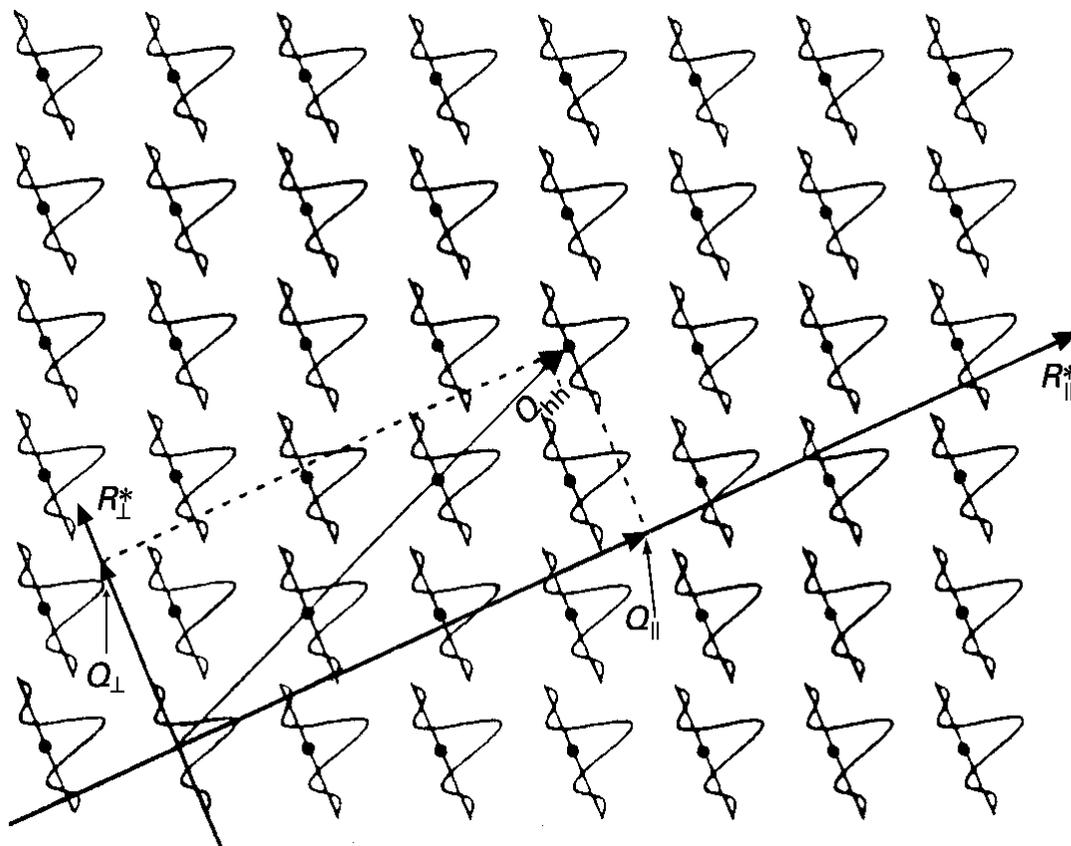


Abbildung 1.7: Reziprokes zweidimensionales Hypergitter eines eindimensionalen Quasikristalls. Ausgehend von einem Gitterpunkt wird mit irrationaler Steigung geschnitten, die Achsen R_{\parallel}^* und R_{\perp}^* definieren den parallelen (physikalischen) und senkrechten Raum. Jeder Gittervektor $Q_{hh'}$ kann nun durch eine Komponente im parallelen Raum Q_{\parallel} und im senkrechten Raum Q_{\perp} ausgedrückt werden. [Janot94]

Zur Erklärung des Zustandekommens eines solchen Beugungsbildes und zur Indizierung der Reflexe muß wieder auf das periodische Hypergitter zurückgegriffen werden [Duneau85, Elser85]. Wir betrachten zunächst wieder einen eindimensionalen Quasikristall, der durch den Schnitt eines zweidimensionalen kubischen Gitters mit der Steigung $1/\tau$ erzeugt wird. Zur Ermittlung der Fouriertransformierten muß berücksichtigt werden, daß nur Atome innerhalb eines Streifens der Breite Δ auf den Schnitt projiziert werden, was einer Dekoration des zweidimensionalen reziproken Gitters mit senkrecht zum Schnitt stehenden Linien, auch der Breite Δ , gleichkommt (Abb. 1.7). Die Fouriertransformation solcher Linien ergibt Spaltbeugungsfunktionen der Form

$$G = \frac{\Delta \cdot \sin(\frac{1}{2}Q_{\perp}\Delta)}{\frac{1}{2}Q_{\perp}\Delta}.$$

Die Position eines Beugungsreflexes, also der Beugungswinkel, wird durch die Komponente eines reziproken Gitterpunktes im parallelen (physikalischen) Raum Q_{\parallel} gegeben, die dazugehörige Intensität durch die Komponente im senkrechten Raum Q_{\perp} . Das führt zu einer Besonderheit von Beugungsbildern eines Quasikristalls: Die Intensität der Spaltbeugungsfunktionen G ist für alle Entfernungen zum Schnitt Q_{\perp} endlich, und durch die irrationale Steigung der Schnittgeraden findet sich zu jedem Q_{\parallel} , sprich zu jedem Beugungswinkel, ein Reflex mit endlicher Intensität. Das Beugungsmuster ist also dicht mit Reflexen besetzt. Allerdings nimmt die Reflexintensität mit zunehmendem G_{\perp} schnell ab. Wenn man also eine Mindestintensität zur Berücksichtigung des Reflexes festlegt⁴, erhält man wiederum ein diskretes Beugungsbild. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von quasidiskreten Beugungsbildern.

Ein weiterer Aspekt, der hier ersichtlich wird, ist die Notwendigkeit, zur Indizierung eines Reflexe zwei Millerindizes zu verwenden, nämlich einen für die Position des reziproken Gitterpunktes im parallelen Raum Q_{\parallel} und einen für die im senkrechten Raum Q_{\perp} . Dies gilt entsprechend auch für mehrdimensionale Quasikristalle; so werden für dekadonale Quasikristalle fünf ($= 4+1$) und für ikosaedrische Quasikristalle sechs Millerindizes benötigt.

1.4 Physikalische Eigenschaften

Die ungewöhnliche Struktur der Quasikristalle wirft natürlich auch die Frage nach den physikalischen Eigenschaften auf. Die Aussicht auf neue Anwendungsmöglichkeiten in Technik und Industrie hat eine Vielzahl von Untersuchungen ausgelöst. Und tatsächlich verhalten sich Quasikristalle zum Teil deutlich anders als ähnliche kristalline Substanzen. Einige, für Quasikristalle typische physikalische Eigenschaften sollen hier kurz vorgestellt werden.

Elektronische Eigenschaften

Quasikristalle fallen im allgemeinen durch eine niedrige elektrische Leitfähigkeit auf. Obwohl ihre Komponenten typische Metalle sind, wird immer wieder diskutiert, ob sie den Metallen überhaupt zugerechnet werden sollen. Z.B. findet man in ikosaedrischen Al-Pd-Mn-Quasikristallen spezifische Widerstände von ca. $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$, im System Al-Pd-Re sogar noch deutlich höhere Werte von ca. $1,5 \text{ }\Omega\text{cm}$ bei einer Temperatur von 4 K , was in der Größenordnung dotierter Halbleiter liegt [Suck02]. Auch die Temperaturabhängigkeit ähnelt der von Halbleitern: Der Widerstand sinkt mit zunehmender Temperatur. Der genaue Verlauf kann aber nicht mit einer thermischen Aktivierung der Ladungsträger gemäß einem $\exp(-E/k_B T)$ -Gesetz erklärt werden. Typisch für Quasikristalle ist auch das

⁴Das Festlegen einer Mindestintensität entspricht in der Praxis der immer endlichen Nachweisempfindlichkeit des Diffraktometers.

bei der Fermienergie auftretende Pseudogap in der elektronischen Zustandsdichte mit einer Breite von 50-800 meV [Stadnik97, Suchodolskis03], das durch den Hume-Rothery-Mechanismus erzeugt werden kann. Die geringen Leitfähigkeiten können dadurch aber nicht ausreichend erklärt werden. Auch die Wärmeleitfähigkeit in Quasikristallen ist deutlich geringer als bei vergleichbaren kristallinen Materialien [Chernikov97].

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Quasikristalle unterscheiden sich auch von denen ähnlicher kristalliner Verbindungen. So sind sie im allgemeinen vergleichsweise hart, spröde und zeigen niedrige Reibungskoeffizienten an ihren Oberflächen. Das macht sie außerordentlich interessant für industrielle Anwendungen. In einer Aluminiumlegierung kann durch die Integration von quasikristallinen Al-Cu-Cr-Partikeln etwa die doppelte Härte erreicht werden, wie es durch das Einbringen von SiC-Partikeln gleicher Menge möglich ist. Außerdem wird der Reibungskoeffizient gesenkt [Suck02]. Bei mehrfacher Verformung zeigen Quasikristalle eine zum Teil abnehmende Härte, was auf die Erzeugung von Phasonen und Zerstörung der (relativ stabilen) ikosaedrischen Cluster zurückzuführen ist [Shibuya90]. Die niedrige Oberflächenadhäsion legt Anwendungen als Beschichtungsmaterial nahe, so kann eine ikosaedrische Al-Cu-Fe-Verbindung als kratzfesteste Antihaf-Beschichtung für Bratpfannen verwendet werden [Dubois89].

Wasserstoffspeicher

Eine weitere Aussicht auf industrielle Anwendung ist die große Wasserstoffspeicherkapazität verschiedener Quasikristalle. So konnte in einer Ti-Ni-Zr-Verbindung ein Verhältnis Wasserstoff- zu Matrixatomen $H/M = 1,9$ erreicht werden, was einer Speicherdichte von $5,6 \cdot 10^{22}$ Wasserstoffatomen pro Kubikzentimeter entspricht [Kelton97]. Auch ikosaedrisches Zn-Mg-Y kommt als Wasserstoffspeicher in Betracht, die Speicherkapazität liegt allerdings etwas niedriger [Tsai95].

1.5 Das System Zn-Mg-SE

Quasikristalle im System Zn-Mg-Y⁵ werden erstmals im Jahr 1993 in schnell abgeschreckten Schmelzen nachgewiesen [Luo93]. Es handelt sich dabei um eine primitiv-ikosaedrische Phase mit einer Zusammensetzung von $Zn_{55}Mg_{40}Y_5$. Eine flächenzentriert-ikosaedrische Phase, deren Zusammensetzung mit $Zn_{50}Mg_{42}Y_8$

⁵Yttrium gehört zwar strenggenommen nicht zu den Seltenen Erden, es wird hier aber dennoch dazugezählt, da es sich (zumindest in der fci und d-Phase) wie eine Seltene Erde in den Quasikristall einbauen läßt.

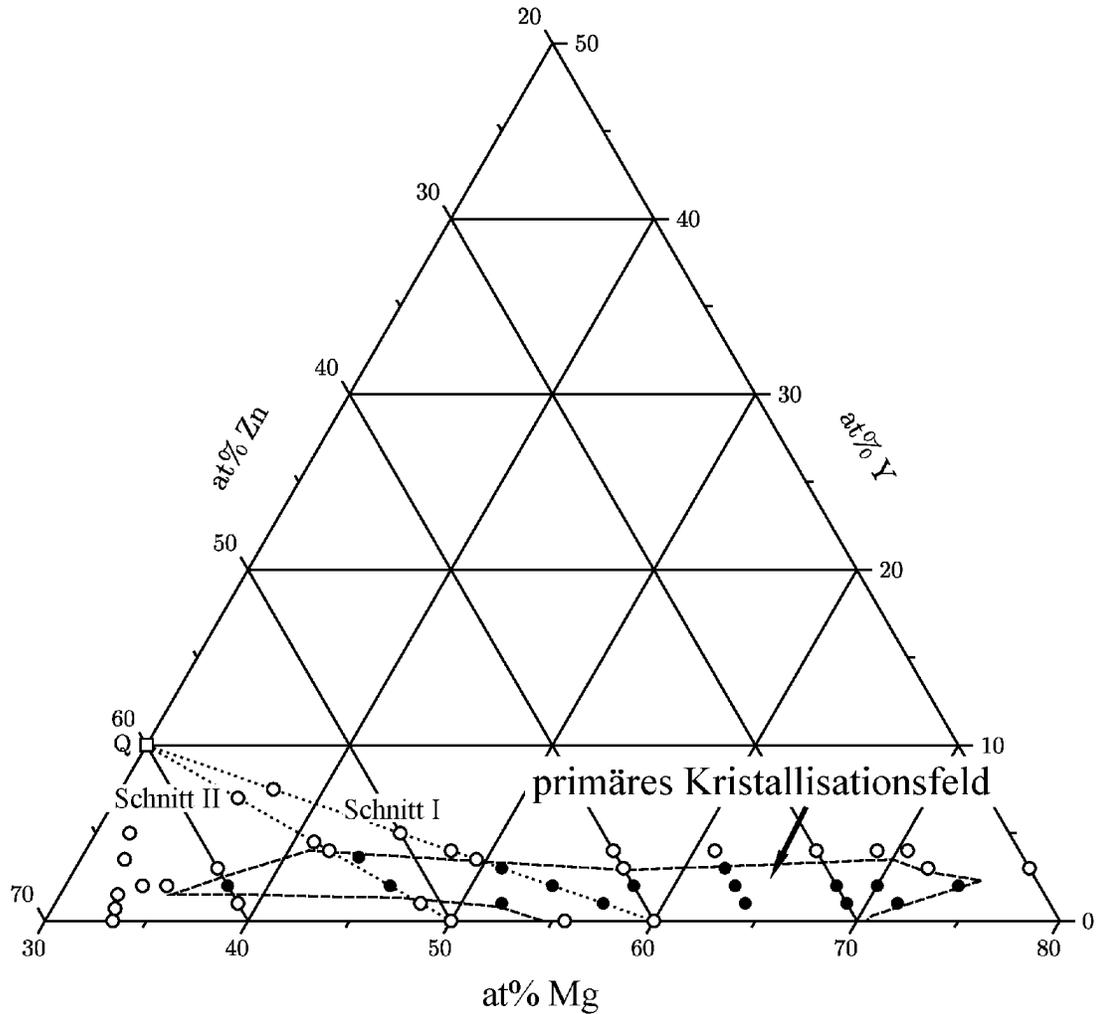


Abbildung 1.8: Das primäre Kristallisationsfeld der fci Phase im ternären Zn-Mg-Y-Phasendiagramm [Langsdorf98]

angegeben wird, kann durch langsame Erstarrung hergestellt werden [Niikura94a, Niikura94b]. Spätere Untersuchungen zeigen, daß der Magnesiumgehalt niedriger ist, die Zusammensetzung dieser Phase liegt im Bereich $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$. Die Basis für die Züchtung großer Einkristalle wird durch eine systematische Untersuchung des Zn-Mg-Y-Phasendiagramms und die Bestimmung des primären Kristallisationsfeldes der fci Phase (in Abb. 1.8 dargestellt) gelegt [Langsdorf97]. Demnach bildet sich die fci Phase bei stöchiometrischen Schmelzen erst als sekundäre Phase in einer peritektischen Reaktion mit der primär erstarrenden hexagonalen A-Phase ($\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{18}\text{Y}_{17}$). Eine gut geeignete Startzusammensetzung für die Züchtung des Quasikristalls aus der Schmelze ergibt sich zu $\text{Zn}_{46}\text{Mg}_{51}\text{Y}_3$. Aus dieser Startzusammensetzung lassen sich auch Quasikristalle mit den Seltenen Erden Erbium, Holmium, Dysprosium und aus etwas magnesiumreiche-

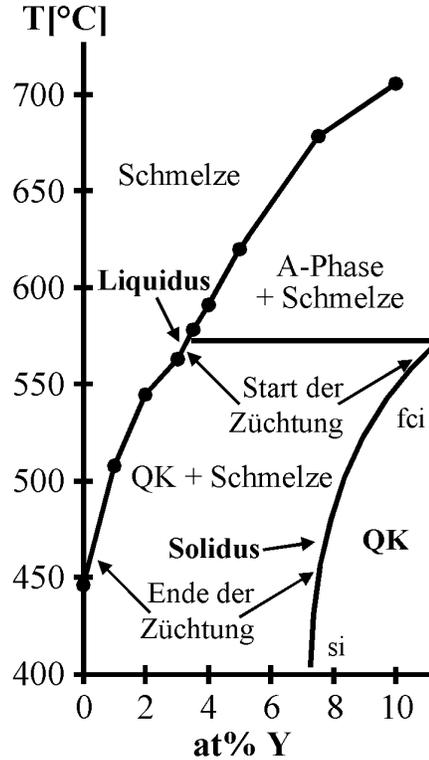


Abbildung 1.9: Quasibinärer Schnitt durch das ternäre Zn-Mg-Y-Phasendiagramm. Die Yttrium- (allgemein Selten-Erd-) Konzentration nimmt im Lauf der Erstarrung ab und der Gittertyp geht von fci nach si über. [Langsdorf98]

rer Schmelze auch mit Terbium primär erstarren [Fisher98]. Mehrere Millimeter große Einkristalle sind daraufhin sowohl mit der Bridgman-Methode [Sato98], per Flux-Züchtung ohne Keimvorgabe [Fisher98] und mit Keimvorgabe durch die LETSSG⁶-Methode [Langsdorf98a, Langsdorf99] gezüchtet worden. Die Zusammensetzung der Kristalle ist ungefähr $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{SE}_{10}$, wobei im Lauf der Erstarrung die SE-Konzentration langsam abnimmt und Gittertyp bei etwa 7 at% SE in primitiv-ikosaedrisch übergeht [Langsdorf97b, Rodewald97, Sterzel02]. Abb. 1.9 zeigt den für die Züchtung relevanten quasibinären Schnitt durch das Zn-Mg-Y-Phasendiagramm.

Über eine dekadonale Zn-Mg-Dy-Phase wird 1997 berichtet [Sato97, Abe98] und deren Existenz auch für die Seltenen Erden Ho, Er, Tm, Lu und Y nachgewiesen [Sato98b].

Im Jahr 2002 wird eine weitere primitiv ikosaedrische Phase in einer schnell abgeschreckten Zn-Mg-Er-Legierung gefunden und diese durch anschließendes Tempern annähernd einphasig hergestellt [Sterzel02a]. Diese neue Phase weist im Gegensatz zur magnesiumreichen si Phase ein hohes Maß an struktureller Ordnung

⁶LETSSG = Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth

auf, was sich durch scharfe Reflexe mit wenig diffuser Streuung im Elektronenbeugungsbild zeigt. Die Zusammensetzung wird mit $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Er}_{11}$ angegeben. Neben den Quasikristallen existiert noch eine Vielzahl periodisch-kristalliner Phasen im Zn-Mg-SE-System. Die hexagonale Z-Phase [Takakura98, Abe99] besitzt eine dem fci Quasikristall sehr ähnliche Zusammensetzung von $\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{28}\text{Y}_7$ und ist auch häufig in erstarrten Schmelzen neben oder anstelle des Quasikristalls zu finden. Ihre Verwandtschaft zum Quasikristall ist aufgrund einer angeblichen Festkörperumwandlung [Abe99a] zwischen fci und Z-Phase diskutiert worden. Insbesondere ist, da die Z-Phase keine großen ikosaedrischen Cluster enthält, auf das Fehlen solcher Cluster auch im Quasikristall geschlossen worden.⁷ Verschiedene binäre Mg-Zn-Phasen finden sich so gut wie immer in einem Erstarrungslauf. Insbesondere wird eine Erstarrungssequenz in dem in dieser Arbeit diskutierten Gebiet des Phasendiagramms mit dem binären Mg_7Zn_3 -Eutektikum bei einer eutektischen Temperatur von 342 °C abgeschlossen. Das binäre Mg-Zn-Phasendiagramm ist in Abb. 1.10 dargestellt.

Magnetische Eigenschaften der Zn-Mg-SE-Quasikristalle

Die Frage, ob es in quasiperiodischen Gittern eine magnetische Fernordnung, wie z.B. Antiferromagnetismus gibt, ist bis heute noch nicht geklärt. Das System Zn-Mg-SE bietet sich wegen der starken lokalisierten magnetischen Momente der SE-Atome als interessantes Untersuchungsobjekt an. In der Tat wird über einen antiferromagnetischen Übergang in fci Zn-Mg-SE-Quasikristallen bei einer Temperatur von 20 K berichtet [Charrier97]. Spätere Messungen an polykristallinen Proben [Charrier97a] und an Einkristallen [Sato98a] lassen diesen Übergang nicht mehr erkennen; der Antiferromagnetismus kann einer Fremdphase zugeordnet werden. Kurze Zeit später zeigen gruppentheoretische Überlegungen, daß sich prinzipiell nur primitiv- und raumzentriert-ikosaedrische, nicht jedoch flächenzentriert-ikosaedrische magnetische Gitter bilden lassen [Lifshitz98, Lifshitz00]. Ein Spin-Glas-Verhalten wird bei einer Temperatur von wenigen Kelvin in fci Zn-Mg-Tb- und Zn-Mg-Gd-Quasikristallen beobachtet [Hattori95].

⁷In dieser Arbeit wird später gezeigt, daß der Phasenübergang auf Verunreinigungen zurückzuführen und die Schlußfolgerung nicht richtig ist.

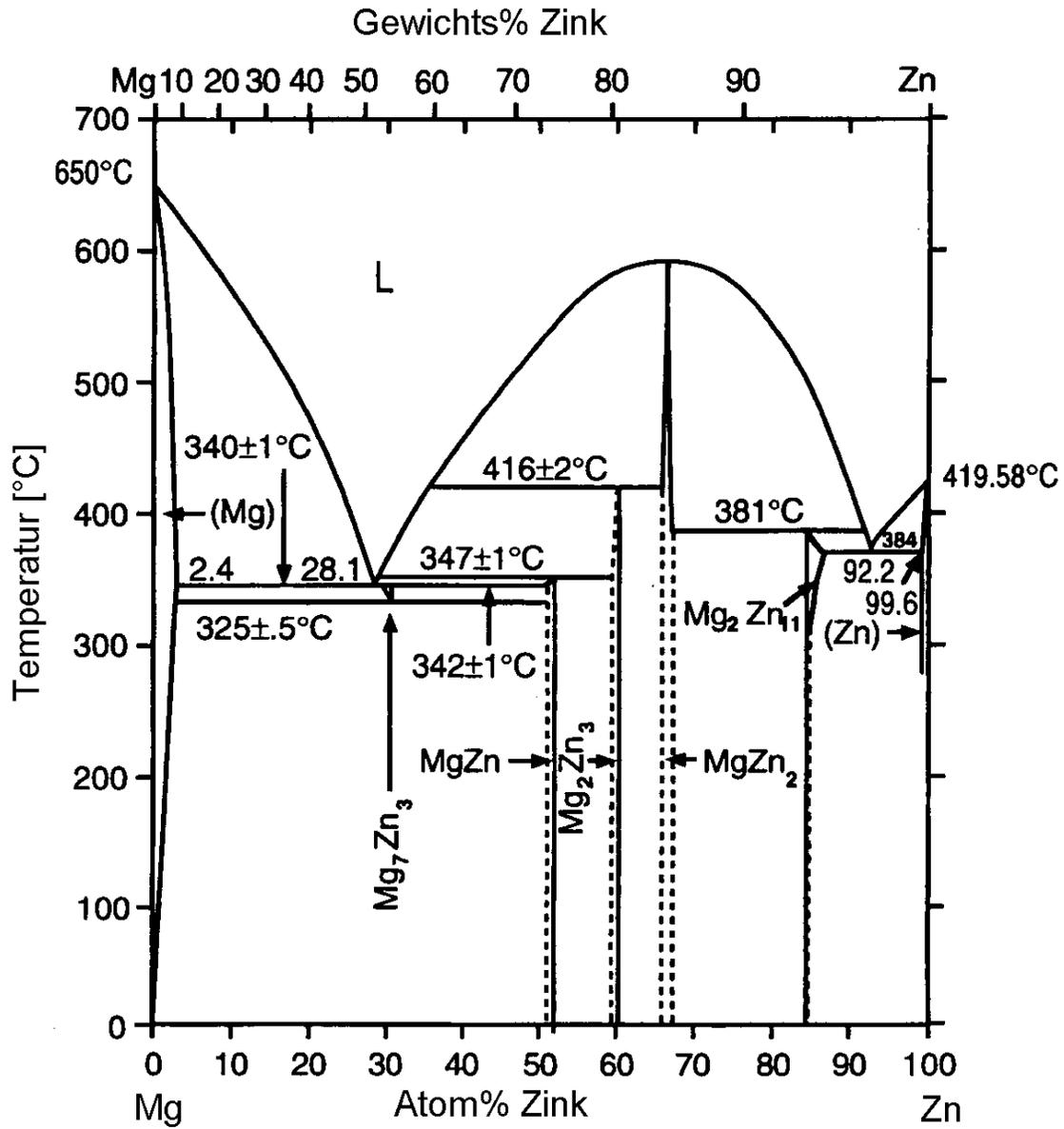


Abbildung 1.10: Binäres Mg-Zn-Phasendiagramm [Clark88]

Kapitel 2

Züchtungs- und Präparationsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Einkristallzüchtung und zur Herstellung von polykristallinem Material erläutert. Eine Schwierigkeit bei der Züchtung von Zn-Mg-SE-Einkristallen, die die Vielfalt der Kristallzüchtungsmethoden stark einschränkt, ist der bei der erforderlichen Züchtungstemperatur relativ hohe Zink-Dampfdruck. Daher muß entweder der Verlust während der Züchtung wieder ausgeglichen werden, oder man verwendet eine Methode, bei der die Verdampfung reduziert oder unterbunden wird. Als geeignete Tiegelmaterialeien haben sich die Metalle Tantal, Wolfram und Molybdän sowie Aluminiumoxid oder Bornitrid herausgestellt.

2.1 Einkristallzüchtung mit der Bridgman-Methode

Bei der Bridgman-Methode wird die Probe in einem rohrförmigen Tiegel geschmolzen und dieser dann langsam aus der heißen Zone abgesenkt. Der Kristall erstarrt dann im Tiegel von unten nach oben. Ein großer Vorteil dieser Methode zur Züchtung von Zn-Mg-SE-Verbindungen ist, daß man als Tiegel verschlossene Ampullen verwenden kann. Dadurch wird die Zink-Verdampfung gänzlich unterbunden¹, und man erhält somit auch keine Verschmutzung der Anlage durch Niederschläge von verdampftem Material. Außerdem muß die Erstarrungstemperatur nicht exakt bekannt sein und kein präzises Temperaturprofil programmiert werden. In sofern ist das Verfahren sehr einfach zu handhaben und eignet sich gut zur Züchtung neuer Materialien, deren Erstarrungseigenschaften noch nicht so gut untersucht sind. Auch zur Herstellung von Material, das nicht primär erstarrt,

¹Dadurch, daß der Tiegel oben wärmer ist als unten, tritt auch innerhalb des Tiegels kein Verdampfungsverlust auf.

ist die Methode geeignet: Wird der Tiegel komplett aus der Heizzone heraus abgesenkt, so findet sich in seinem Inneren die gesamte Erstarrungs-Sequenz, nach Erstarrungstemperaturen sortiert. Man kann dann die gewünschte Phase nach einer Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop einfach herauspräparieren. In der für diese Arbeit verwendeten Anlage der Firma Arthur D. Little, Inc. wird die Probe unter Schutzgas durch ein Hochfrequenzfeld induktiv geheizt. Die Temperatur am Tiegel wird mit einem Pyrometer gemessen und die Heizleistung manuell entsprechend eingestellt.

2.2 Einkristallzüchtung mit der LETSSG-Methode

Bei der Bridgman-Züchtung läßt sich in der verwendeten Anlage der Kristall nicht von der Restschmelze trennen, solange diese noch flüssig ist. Das hat zur Separation einzelner Körner aufwendige Analyseschritte mit WDX und XRD zur Folge. Zur Vermeidung dieses Problems bietet sich die Züchtung in einem offenen Tiegel mit Keimvorgabe von oben (Top Seeded Solution Growth, TSSG) an. Der am Keim angewachsene Kristall kann dann einfach aus der Restschmelze herausgezogen werden. Durch den offenen Tiegel würde allerdings eine große Menge Zink (und auch Magnesium) durch Verdampfung verloren gehen. Eine bereits in den Zwanzigerjahren zur Untersuchung von Mg-Zn-Legierungen eingesetzte Methode ist der Einschluß der Schmelze mit einer flüssigen Salzsicht [Grube29]. Eine eutektische LiCl/KCl-Mischung wird zu den Edukten in einen Aluminiumoxidtiegel gegeben. Das Material wird unter Argon in einem elektrisch beheizten Quarzglasofen geschmolzen und eine gekühlte Wolframspitze von oben durch die Salzsicht hindurch etwa 2-3 mm tief in die Metallschmelze getaucht. Das Kristallwachstum an der Spitze wird dann durch langsames Absenken der Ofentemperatur vorangetrieben und der Kristall anschließend durch die Salzsicht hindurch herausgezogen. Abb. 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage. Die Temperaturmessung für die Ofenregelung erfolgt direkt an der Heizwicklung. Um die für die Züchtung erforderlichen Tiegeltemperaturen zu erreichen, muß nach Abb. 2.2 eine entsprechend höhere Ofentemperatur programmiert werden.

2.3 Meltspinning

2.3.1 Prinzip

Ein ganz anderer Zugang zur Herstellung eines gewünschten Materials besteht im Abschrecken einer Schmelze mit anschließendem Tempern. Die Edukte werden dazu in der Zusammensetzung eingewogen, wie sie in der zu erzielenden Phase vorkommen (stöchiometrische Schmelze), und zusammengeschmolzen. Die

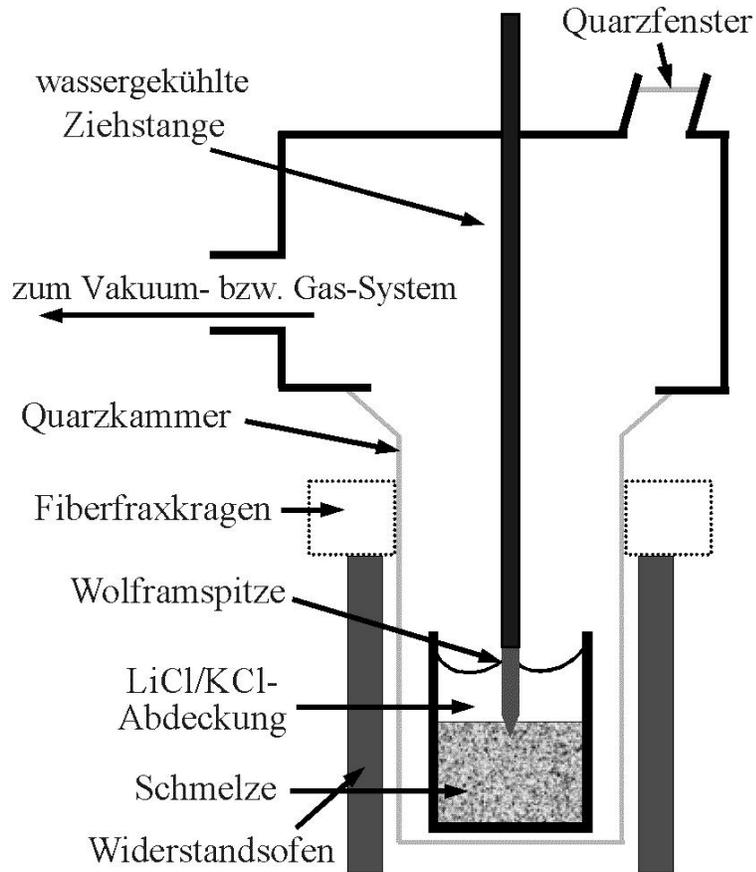


Abbildung 2.1: Kristallzuchtungsanlage für die Liquid Encapsulated Top-Seeded Solution Growth Methode

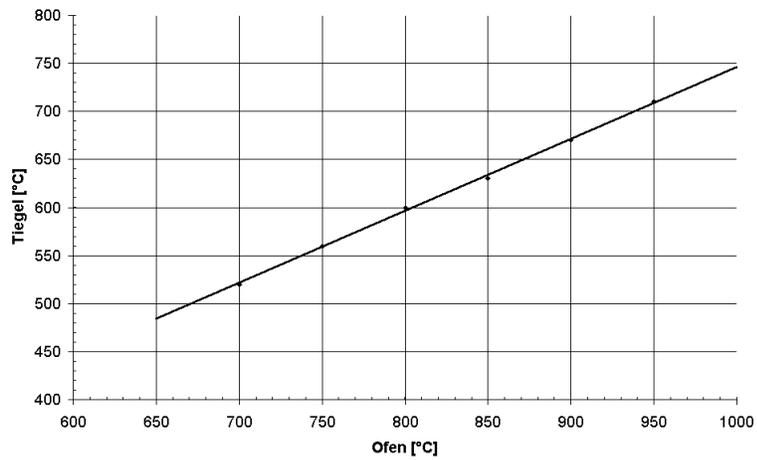


Abbildung 2.2: Temperatureichung für die LETSSG-Anlage: Zum Erreichen einer gewünschten Tiegeltemperatur muß eine entsprechend höhere Ofentemperatur programmiert werden.

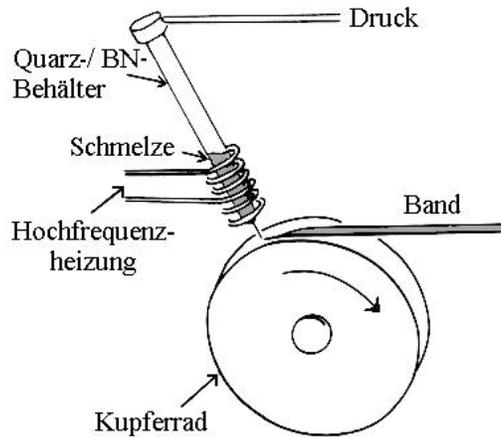


Abbildung 2.3: Aufbau einer kommerziellen Meltspinnanlage: Das Material wird auf ein sich drehendes Kupferrad gesprüht und fliegt dann weg. [Janot94]

Schmelze wird dann schnell abgekühlt und erstarrt in einem feinkörnigen Gemisch verschiedener Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung². Anschließend wird die so erhaltene Mischung bei einer Temperatur getempert, bei der die Zielphase thermodynamisch stabil ist. Diese entsteht dabei in einer Festkörperreaktion aus dem Phasengemisch. Da eine solche Festkörperreaktion durch die im Vergleich zu einer Flüssigkeit stark eingeschränkte Diffusion sehr langsam ist, sind lange Temperzeiten erforderlich, um das ganze Material umzusetzen. Je feiner die Verteilung der einzelnen Phasen in der Probe ist, desto schneller läßt sich die vollständige Reaktion zur Zielphase durchführen. Um die erforderliche Feinheit zu erreichen, muß die Schmelze im Gegensatz zur Einkristallzüchtung so schnell wie möglich abgekühlt werden. Ein gängiges Verfahren dazu ist das Meltspinning, das im folgenden beschrieben wird.

2.3.2 Die Meltspinnanlage

Beim Meltspinning wird eine Schmelze zur möglichst schnellen Abkühlung auf ein sich drehendes Kupferrad gesprüht. Die Wärme wird dabei durch den großflächigen Kontakt schnell abgeführt, es entstehen lange Bänder mit einer Stärke von einigen zehn μm . In den gängigen, kommerziell erhältlichen Anlagen dreht sich ein Kupferrad um die horizontale Achse, das Material wird von oben aufgesprüht und fliegt horizontal durch eine lange Röhre weg (Abb. 2.3). Der Aufbau einer solchen Anlage im eigenen Labor soll aus Kostengründen in einer bereits vorhandenen Metallschmelzanlage erfolgen. Die oben beschriebenen Meltspinaufbauten sind jedoch aus Platzgründen nicht in die vorhandene Kammer integrierbar. Eine Verkleinerung des Kupferrades hätte zu deutlichen Leistungseinbußen geführt, da

²Die mittlere Zusammensetzung ist natürlich wieder die der Schmelze.

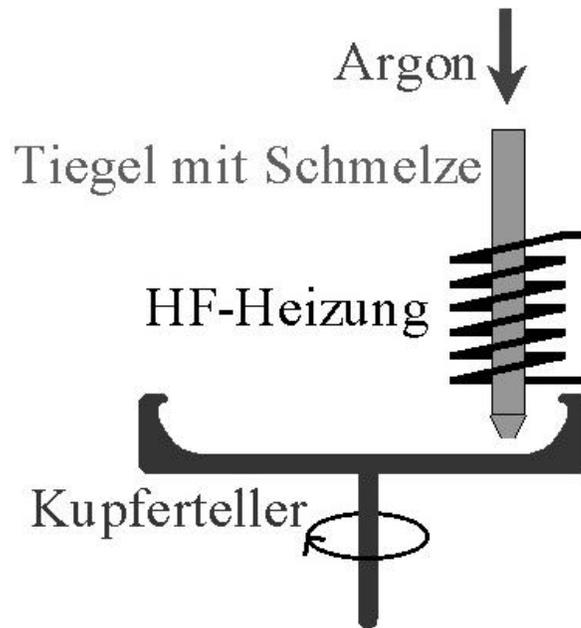


Abbildung 2.4: Meltsplananlage mit Kupferteller: Das Material rutscht während der Umdrehung durch die Fliehkraft den ansteigenden Rand hoch und bleibt so länger mit dem Kupfer in Kontakt.

sich wegen der stärkeren Krümmung die Kontaktzeit zwischen Schmelze und Rad verringert. Um die vollständige Erstarrung des Materials sicherzustellen, müßte dann die Umfangsgeschwindigkeit reduziert werden, was letztendlich zu langsameren Abkühlraten und größerem Material führen würde.

Um auch bei kleinen Abmessungen eine gute Abkühlleistung zu erzielen, wird hier anstelle des sonst üblichen Rades ein sich um die vertikale Achse drehender Kupferteller verwendet. Der Teller bietet den Vorteil, daß sich die auftreffende Schmelze nicht sofort wieder durch die Krümmung vom Kupfer löst, es wird ein längerer Kontakt erzielt. Im Lauf der Umdrehung rutscht das entstandene Band durch die Fliehkraft nach außen und sammelt sich im Rand des Tellers. Durch den langsam zunehmenden Anstieg des Tellerbodens hin zum Rand ist auch währenddessen ein thermischer Kontakt gewährleistet, Abb. 2.4 zeigt schematisch den Aufbau. Der Teller wird durch einen Elektromotor angetrieben, der sich auch innerhalb der Vakuumkammer befindet. Dadurch ist eine vakuumdichte Drehdurchführung der Achse nicht erforderlich.

Um den hohen Drehzahlen von bis zu 4000 U/min standhalten zu können, darf der Teller nicht direkt auf der Motorachse befestigt werden, sondern muß möglichst nahe an seinem Zentrum extra gelagert werden. Dies geschieht durch zwei Kugellager, die an der Vakuumkammer befestigt werden. Die Verbindung zur Motorachse übernimmt ein dünnes Wellenrohr. Abb. 2.5 zeigt die Tellerantriebseinheit vor dem Einbau in die Schmelzanlage und Abb. 2.6 die fertig montierte Anlage.

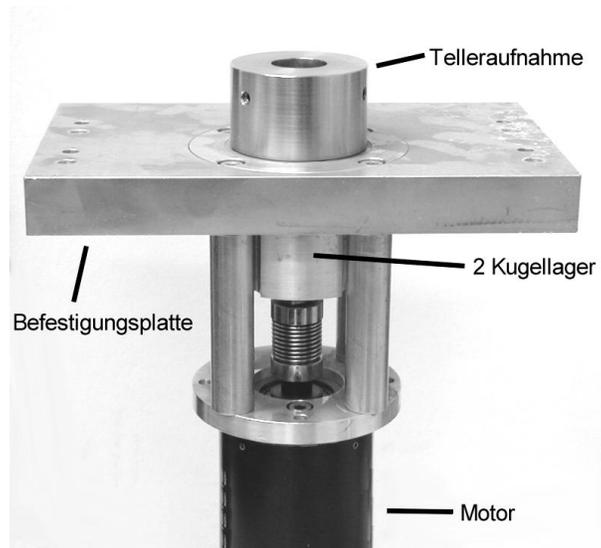


Abbildung 2.5: Antriebseinheit der Meltspinnanlage



Abbildung 2.6: In die Schmelzanlage integrierter Meltspinaufbau

Zur Auswuchtung des Tellers wird der Meltspinaufbau (Antriebseinheit mit Teller) außerhalb der Anlage frei aufgestellt, bei langsamer Rotation verschiedene Probegewichte in den Teller gelegt und die Laufruhe in Abhängigkeit von den Gewichtsmengen und -positionen beobachtet. Die optimale Gewichtskombination wird anschließend von außen an den Teller angeschraubt.

Als Ampullen werden Tantalrohre mit einem Durchmesser von 1 bzw. 1,5 cm verwendet. Die Unterseite wird durch Zupressen verschlossen, wobei durch einen während des Pressens durch das Rohr gezogenen 0,2 mm starken Stahldraht eine Düse frei bleibt, durch die die Schmelze dann gesprüht werden kann. In die Ampullen wird oben ein feines Gewinde geschnitten, wodurch sie über ein Adapterstück an das Gassystem angeschlossen und an der vorhandenen Ziehstange befestigt werden können.

Zur Herstellung einer Zn-Mg-SE-Legierung werden die Elemente stöchiometrisch eingewogen und mittels Hochfrequenzheizung unter Argonatmosphäre in der Tantalampulle geschmolzen. Der Kupferteller wird auf eine Geschwindigkeit von 4000 U/min beschleunigt³ und die Schmelze durch Anlegen von Argondruck an die Ampulle innerhalb weniger Sekunden auf den Teller gesprüht⁴. Bis zu 30 g Material sind so in einem Durchgang herstellbar. Dieses wird zum anschließenden Tempern in ein Tantalrohr eingeschweißt, welches in ein Quarzglasrohr eingeschmolzen wird, beides unter Schutzgas. Das Tempern kann so unter Luft in einem handelsüblichen Elektroofen erfolgen. Ein direktes Einschmelzen der Probe in Quarzglas führt wegen der chemischen Unverträglichkeit zwischen Quarz und Magnesium zur allmählichen Zerstörung des Glases bei hohen Temperaturen und hat sich nicht bewährt.

³Das entspricht einer Lineargeschwindigkeit am Auftreffort der Schmelze von etwa 20 m/s.

⁴Die Ampulle wird anschließend mit Salzsäure gereinigt und kann mehrfach verwendet werden.

Kapitel 3

Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden verschiedene für die Untersuchung der Zn-Mg-SE-Quasikristalle verwendete Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

3.1 Differenz-Thermoanalyse

Die Differenz-Thermoanalyse ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen und -energien. Die Probe wird neben einer Referenzmeßstelle (in der Regel ein leerer Tiegel vom gleichen Typ wie der Proben-tiegel) mit einer konstanten Temperaturrampe aufgeheizt und wieder abgekühlt. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz aufgezeichnet. Findet ein Phasenübergang in der Probe statt (z.B. Schmelzen), so bleibt durch die benötigte latente Wärme die Proben-temperatur bis zum Ende des Schmelz-vorgangs konstant und die Differenzkurve zeigt einen Peak. Die Lage dieses Peaks zeigt die Temperatur des Übergangs, und aus der Peak-Fläche läßt sich die latente Wärme bestimmen.

Für die Untersuchungen wird eine Netzsch STA 409 Anlage verwendet. Diese kann sowohl unter Vakuum als auch unter Luft oder Schutzgas betrieben werden. Die Probe (etwa 100 mg) wird in einem zylindrischen Tantaltiegel, der mit einem geeigneten Deckel durch Zupressen dicht verschlossen wird¹, in der Anlage auf ungefähr 800 °C aufgeheizt, wobei die elementaren Metalle zusammenschmelzen. Anschließend wird die Schmelze mit 10 K/min abgekühlt und das DTA-Signal aufgezeichnet. Da die untersuchten Zusammensetzungen in der Regel nicht kongruent erstarren, sind mehrere Erstarrungspeaks zu erkennen, die durch Untersuchung der Probe mit der Rasterelektronenmikroskopie (siehe auch Kap. 3.2) den einzelnen entstandenen Phasen zugeordnet werden können.

¹Dies ist wegen des hohen Dampfdrucks, insbesondere des Zinks, nötig.

3.2 Raster-Elektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die zu untersuchende Probe in einer Vakuumkammer mit einem Elektronenstrahl zeilenweise abgescannt und die Menge der von der Probe zurückgestreuten oder emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der Primärstrahlposition registriert. Durch Hell-Dunkel-Kodierung dieses Signals erhält man ein optisches Bild von der Probenoberfläche. Dabei unterscheidet man zwischen Rückstreu- und Sekundärelektronen: Bei der Elektronenrückstreuung werden einfallende Elektronen ein- oder auch mehrfach an Atomen aus der Probe gestreut und gelangen mit relativ hoher Energie in den Elektronendetektor („Rückstreubild“). Es werden aber auch Elektronen aus der Probe durch den einfallenden Strahl herausgeschlagen. Diese „Sekundärelektronen“ haben im allgemeinen eine deutlich niedrigere Energie als die Rückstreu-elektronen. Zur Unterscheidung kann der Elektronendetektor mit einigen Hundert Volt positiv oder negativ aufgeladen werden. Im Fall negativer Aufladung werden nur die Elektronen nachgewiesen, die genug Energie besitzen, um das Potential überwinden zu können. Man sieht nur die (schnelleren) Rückstreuelektronen. Im Fall positiver Aufladung werden zwar die Rückstreu-elektronen auch mitgezählt, dazu kommen aber auch die langsamen Elektronen, und zwar unabhängig von ihrer Emissionsrichtung, da sie wegen ihrer niedrigen Energie vom Detektorpotential angesaugt werden. Durch die Richtungsunabhängigkeit sind diese sehr zahlreich, man sieht das „Sekundärelektronenbild“. Dieses gibt wegen der geringen Durchdringungsfähigkeit langsamer Elektronen vor allem die äußerste Oberflächenstruktur der Probe wieder, wo hingegen im Rückstreubild bis zu einige Mikrometer in die Probe hineingeschaut werden kann.

Einen qualitativen Hinweis auf die chemische Zusammensetzung der Probe gibt bereits der sogenannte Z -Kontrast. Atome mit hoher Ordnungszahl Z haben einen deutlich höheren Wirkungsquerschnitt bzgl. der Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl. Somit erscheinen Stellen in der Probe, die überwiegend schwere Elemente enthalten, hell und solche mit leichten Elementen dunkel. Das ist bei der Analyse der Zn-Mg-SE-Verbindungen sehr hilfreich: SE-reiche Verbindungen erstarren tendenziell bei höheren Temperaturen als SE-arme Verbindungen. Im REM-Bild kann man so aus den Helligkeiten der sichtbaren Phasen auf die Erstarrungsreihenfolge schließen.

Für diese Arbeit wird ein Mikroskop vom Typ Zeiss DSM 940A verwendet. Der Elektronenstrahl wird durch eine Wolfram-Glühkathode erzeugt und kann mit einer Hochspannung von 1-30 kV beschleunigt werden. Im normalen Betrieb erhält man einen Strahlstrom von bis zu ungefähr 50 nA. Die Oberfläche der Probe wird zur Untersuchung mit Polierpapier bis zu einer Korngröße von 1 μm glattpoliert und senkrecht zum Strahleinfall ausgerichtet. Dadurch werden störende Effekte von Oberflächenrauhigkeit und -neigung vermieden.

3.2.1 Energiedispersive Röntgenanalyse

Zur Bestimmung der chemischen Probenzusammensetzung werden die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehenden charakteristischen Röntgenlinien ausgenutzt. Bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) wird von jedem Röntgenquant, das den Detektor trifft, die Energie bestimmt. Dies geschieht in einem gekühlten mit Lithium dotierten Silizium-Halbleiterdetektor. Die einfallende Röntgenenergie wird zum Anheben von Elektronen ins Leitungsband benutzt; aus der dabei entstehenden Ladungsmenge ergibt sich die Energie und damit das chemische Element, von dem das Röntgenquant stammt. Das hier verwendete EDX-System vom Typ EDAX PV 9802 kann bei geschlossenem Berylliumfenster² alle Elemente ab der dritten Periode nachweisen. Zum Detektieren von Elementen der zweiten Periode muß das Fenster geöffnet werden, was zum Schutz des Detektors erhöhte Anforderungen an die Vakuumfestigkeit der Probe stellt. Die besondere Stärke des EDX ist die hohe Meßgeschwindigkeit, so kann in wenigen Sekunden das gesamte Spektrum abgebildet werden. Es wird insbesondere zur qualitativen Analyse eingesetzt, wenn festgestellt werden soll, welche Elemente überhaupt in der Probe enthalten sind.

3.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenanalyse

Die Wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX) hat im Gegensatz zum EDX eine wesentlich feinere Auflösung, Abb. 3.1 zeigt einen direkten Vergleich. Die Röntgenstrahlung aus der Probe wird an einem Analysatorkristall gebeugt und der wellenlängenabhängige Glanzwinkel von einem beweglichen Detektor gemessen. Es stehen vier verschiedene Analysatorkristalle mit unterschiedlichen Gitterkonstanten zur Verfügung. Das WDX-System wird eingesetzt, wenn zwei Linien sehr dicht beieinanderliegen und sich mit dem EDX nicht trennen lassen oder zur quantitativen Analyse, wozu die qualitative Zusammensetzung jedoch bereits bekannt sein muß. Eine charakteristische Röntgenlinie wird zuerst von Standardproben bekannter Zusammensetzung gemessen³ und die Intensität anschließend mit der aus der Probe verglichen. Hierbei ist wichtig, daß die Probe und die Standards die selbe Neigung bzgl. des Strahls und eine glatte Oberfläche aufweisen, da die Intensität der emittierten Strahlung bei schrägem Strahleinfall steigt. Für die in dieser Arbeit präsentierten Analysen wurde das System Microspec WDX-3PC verwendet, womit sich Zusammensetzungen auf etwa ein Atomprozent genau messen lassen.

²Der gekühlte Detektor ist im Normalbetrieb durch ein Berylliumfenster vor Verunreinigung durch Restgase im Probenraum geschützt.

³Hier werden als Standardproben die reinen Elemente Zink, Magnesium und die Seltenen Erden verwendet.

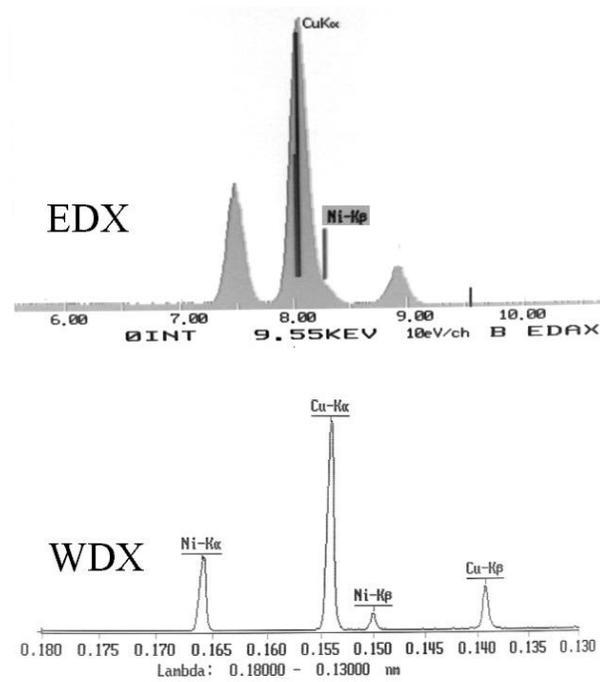


Abbildung 3.1: Vergleich eines EDX- und WDX-Spektrums anhand einer Kupfer/Nickel-Legierung: Das WDX kann die CuK_{α} -Linie deutlich von der NiK_{β} -Linie trennen.

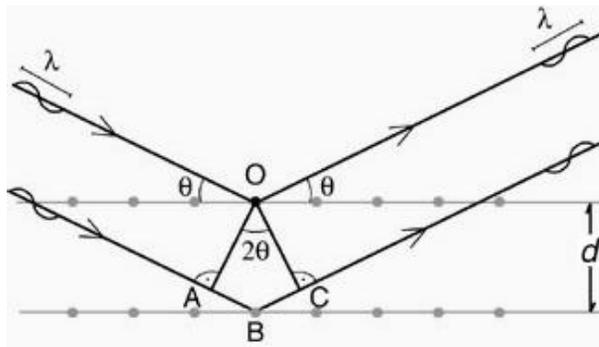


Abbildung 3.2: Bragg-Bedingung: Entstehung eines Beugungsreflexes am Kristallgitter

3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist in der Festkörperphysik zu einem unverzichtbaren Werkzeug zur Strukturuntersuchung geworden. Allen Techniken liegt die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallgittern zugrunde (Abb. 3.2), die Reflexpositionen ergeben sich nach der Bragg-Gleichung:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Um mit unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommene Diffraktogramme besser vergleichen zu können, ist es oft zweckmäßig, die Intensität nicht gegen den Beugungswinkel 2θ sondern gegen den Betrag des Streuvektors

$$Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$$

aufzutragen. Dadurch wird die Lage der Peaks auf der x-Achse von der verwendeten Wellenlänge unabhängig.

Im folgenden sollen verschiedene Verfahren zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen, sowohl an Einkristallen wie auch an Pulverproben, vorgestellt werden.

3.3.1 Einkristalldiffraktometrie

Die Röntgenbeugung an Einkristallen kann je nach Aufbau mit weißer oder monochromatischer Röntgenstrahlung durchgeführt werden. Als Mindestgröße für die Probe sind in der Regel wenige Zehntelmillimeter ausreichend. Anwendungsgebiet ist sowohl das Orientieren von Einkristallen als auch die Strukturanalyse durch präzises Ausmessen der Reflexpositionen (zur Bestimmung der Gittermetrik) und der Reflexintensitäten (zur Bestimmung der atomaren Dekoration des Gitters).

Laue-Methode

Bei der Lauemethode handelt es sich um ein Verfahren zur Einkristalldiffraktometrie, das sich besonders gut zum Orientieren von Proben eignet, da die Aufnahmezeiten relativ kurz sind und man leicht die Symmetrieachsen des Kristalls erkennt. Der zu untersuchende Kristall wird (hier in Reflexionsgeometrie) von weißen (polychromatischen) Röntgenstrahlen beleuchtet. Zu deren Erzeugung verwendet man z.B. eine Wolfram-Röhre, da ihre charakteristischen Linien bei den üblichen Betriebsspannungen (hier 12,5 kV) noch nicht angeregt werden. Das weiße Röntgenlicht ermöglicht die Erzeugung von Bragg-Reflexen, ohne die Probe oder den einfallenden Strahl bewegen zu müssen. Bei monochromatischem Licht entsteht ein Reflex nur für ganz bestimmte Einfallswinkel (Glanzwinkel, vgl. auch Abb. 3.2), was bei einem ortsfesten Einkristall jedoch recht unwahrscheinlich ist. Bei Verwendung von weißer Röntgenstrahlung gibt es jedoch zu jedem Reflex eine passende Wellenlänge, für die die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Die Detektion der Reflexe geschieht durch einen Film oder bei modernen Anlagen durch eine zweidimensionale Image-Plate.

Buerger-Precession-Methode

Im Gegensatz zur Laue-Methode verwendet man bei der Buerger-Precession-Methode in der Regel monochromatische (gefilterte) Röntgenstrahlung. Um die Bragg-Bedingung zu erfüllen, läßt man den Kristall und den Film Präzessionsbewegungen ausführen. Nach richtiger Kristalljustage liegt der Film immer parallel zur reflektierenden Netzebene, und man erhält ein unverzerrtes Bild des reziproken Gitters. Zur Intensitätssteigerung kann es manchmal jedoch sinnvoll sein, die Filterfolie zu entfernen und das Bremsspektrum mitzunutzen. Auf diese Weise finden sich auf dem Film statt punktförmiger Reflexe ausgedehnte Streifen.

Vierkreis-Einkristalldiffraktometrie

Ähnlich wie bei der Buerger-Precession-Methode wird hier monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Kristall und Detektor müssen zur Erfüllung der Bragg-Bedingung in je zwei Dimensionen bewegt werden. Die Vermessung der Reflexpositionen und -intensitäten kann in Verbindung mit einer Computersteuerung leicht automatisiert werden. Daher ist dieses Verfahren gut zur Strukturanalyse geeignet; bei bekannter Wellenlänge und Reflexposition läßt sich der dazugehörige Netzebenenabstand leicht ermitteln:

$$Q = 4 \sin^2 \theta_{hkl} / \lambda^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a$$

Um letztendlich die Dekorierung des Gitters mit Atomen $\rho(xyz)$ zu bestimmen und damit die Struktur vollständig zu beschreiben, muß die Phase ϕ für jedes

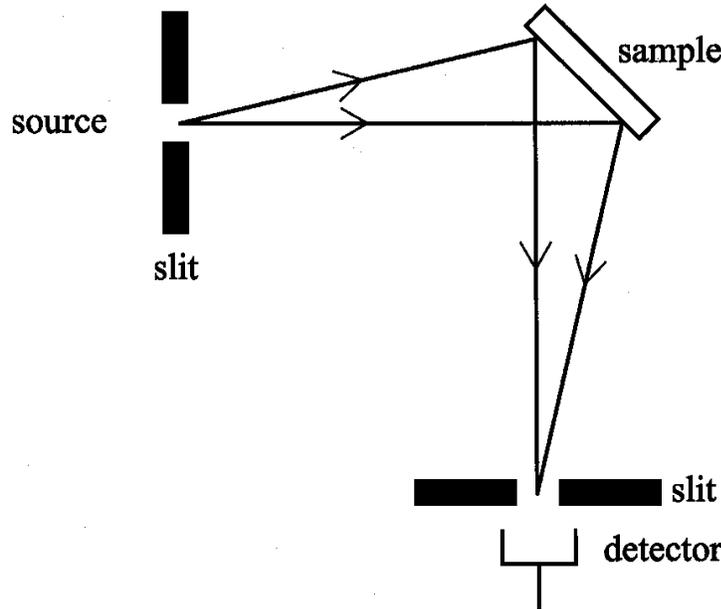


Abbildung 3.3: Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie [Egami03]

hkl aus den Reflexintensitäten $I_{hkl} = F_{hkl}^2$ ermittelt werden.

$$\rho(xyz) = 1/V \sum_{\text{alle } hkl} |F| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \phi]$$

Die in dieser Arbeit präsentierten Kristallstrukturen werden am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden mit einem Diffraktometer vom Typ Rigaku RX (Molybdän K_α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bestimmt.

3.3.2 Pulverdiffraktometrie

Zur Diffraktion an Pulverproben wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Im Vergleich zur Einkristalldiffraktometrie kommt durch die große Zahl an Partikeln in der Pulverprobe näherungsweise jede Orientierung bzgl. Strahl und Detektor vor. Dadurch lassen sich alle Reflexe durch das Abscannen nur einer Dimension erfassen. Hauptanwendungsgebiete der Pulverdiffraktometrie im Rahmen dieser Arbeit ist zum einen der Nachweis bestimmter Substanzen in Phasengemischen bzw. die Überprüfung auf Einphasigkeit, zum anderen die lokale Strukturbestimmung (siehe auch Kap. 3.3.4).

Bragg-Brentano-Diffraktometer

Zur qualitativen Analyse von Proben auf ihre Bestandteile wird ein Siemens D500 Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie (Abb. 3.3) mit Kupferröhre (K_α -Linie, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$, längere Wellen werden durch eine Nickelfolie absorbiert)

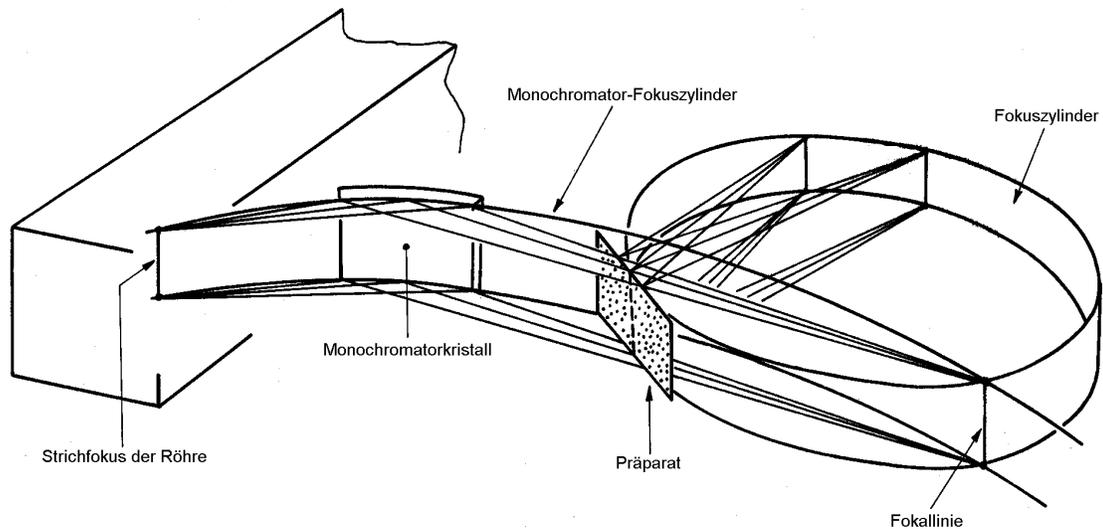


Abbildung 3.4: Diffraktometer in Guinier-Geometrie [Seifert]

verwendet. Die Detektion übernimmt wahlweise ein Szintillationszähler (Siemens) oder ein ortsempfindlicher Detektor (Braun), der einen 2θ -Winkelbereich von 6° gleichzeitig abtastet. Damit lassen sich in kurzer Zeit Diffraktogramme über einen größeren Winkelbereich aufnehmen. Die bei hohen Winkeln erkennbare Aufspaltung der Reflexe zu $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ kann durch Abziehen der $K_{\alpha 2}$ -Intensität durch die Software korrigiert werden.

Guinier-Diffraktometer

Das Guinier-Diffraktometer wird in dieser Arbeit insbesondere zur Aufnahme von Diffraktogrammen verwendet, die der Strukturanalyse dienen. Die durch einen Monochromatorkristall selektierte $K_{\alpha 1}$ -Strahlung einer Molybdänröhre ($\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$) kann auch dicht beieinanderliegende Reflexe noch trennen, und durch die kurze Wellenlänge der Molybdänstrahlung ist die Aufnahme bis zu hohen Streuvektoren möglich ($2\theta_{max} = 100^\circ$ bzw. $Q_{max} = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$). Durch die geringere Intensität sind allerdings längere Meßzeiten erforderlich. Für diese Arbeit kommt ein Diffraktometer vom Typ Seifert Guinier System 600 mit Huber-Goniometer zum Einsatz. Abb. 3.4 zeigt den Strahlengang in Guinier-Geometrie.

3.3.3 Synchrotronstrahlung

Sind die Anforderungen bzgl. Auflösung, Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Streuvektorbereich besonders hoch, empfiehlt es sich, statt Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre Synchrotronstrahlung zu verwenden. Diese zeichnet sich durch eine

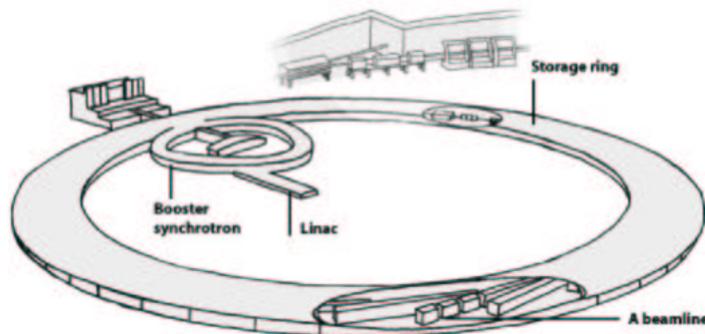


Abbildung 3.5: Aufbau einer Synchrotronstrahlenquelle [ESRF]

sehr hohe Brillianz⁴ bei durchstimmbarer Wellenlänge aus.

Zu ihrer Erzeugung wird die Tatsache ausgenutzt, daß beschleunigte Ladungen elektromagnetische Wellen abstrahlen. Die hier verwendeten Daten werden an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble aufgenommen. Ein Elektronenstrahl wird in einem Linearbeschleuniger erzeugt und auf 200 MeV vorbeschleunigt. Ein Synchrotron mit einem Umfang von 300 m (Booster) beschleunigt die Elektronen weiter auf eine Energie von 6 GeV und injiziert sie in einen Speicherring (Umfang ca. 840 m), der einen Strahlstrom von 200 mA aufnehmen kann (Abb. 3.5). Die relativistischen Elektronen bewegen sich im Speicherring in einzelnen Paketen (992 für einen quasi-kontinuierlichen Strahl) und werden von 64 Ablenkmagneten auf ihrer Pseudo-Kreisbahn gehalten. Dabei strahlen sie Röntgenstrahlung in einen schmalen Kegel ab. 320 Quadrupol- und 224 Sextupolmagnete fokussieren den Strahl auf einen Durchmesser von ca. 100 μm , der Energieverlust durch die Photonenabstrahlung wird durch Hochfrequenzkavitäten kompensiert. Zwischen den Ablenkmagneten befinden sich gerade Strecken zur Installation sogenannter „Insertion-Devices“, die neben den Ablenkmagneten auch der Erzeugung von Synchrotronstrahlung dienen. An der Beamline ID31, an der die hier verwendeten Daten aufgenommen werden, wird die Strahlung durch einen Undulator erzeugt. Dieser besteht aus mehreren hintereinanderliegenden gegensätzlich gepolten Permanentmagneten, so daß der Elektronenstrahl eine oszillierende Bewegung ausführt. Die dabei entstehende Röntgenstrahlung wird monochromatisiert und gelangt in den Experimentierraum, wo die Diffraktogramme aufgenommen werden können.

Das Diffraktometer am Synchrotron

Das Diffraktometer ist in Debye-Scherrer-Geometrie aufgebaut (Abb. 3.6). Die pulverförmige Probe befindet sich in einer schnell rotierenden 0,4 mm dünnen

⁴Intensität bezogen auf die Winkeldivergenz und den Strahlquerschnitt

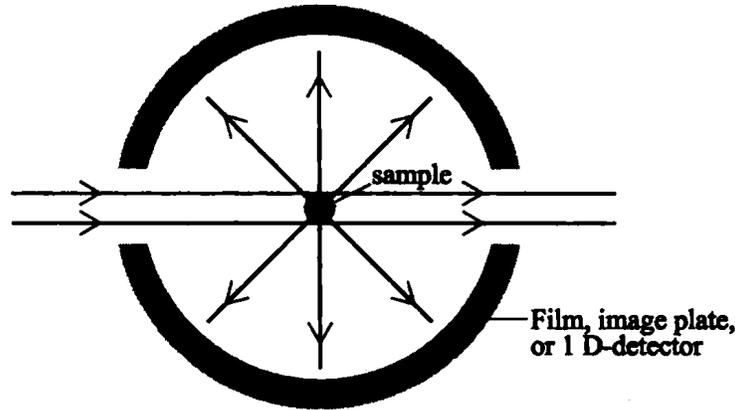


Abbildung 3.6: Aufbau eines Debye-Scherrer-Diffraktometers [Egami03]

Glaskapillare, die vom einfallenden Röntgenstrahl durchleuchtet wird. Die Bragg-Reflexe können von einem um die Probe beweglichen ortsempfindlichen Detektor bis zu einem Winkel $2\theta_{max} = 120^\circ$ aufgezeichnet werden. Die zur Aufzeichnung der Diffraktogramme verwendete Wellenlänge beträgt $\lambda = 0,30235 \text{ \AA}$, so daß Streuvektoren bis zu $Q_{max} = 33 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht werden können.

3.3.4 Paarverteilungsfunktionen

Seit ihrer Entdeckung haben sich die Quasikristalle recht erfolgreich der genauen Analyse ihrer Struktur widersetzt. Der Grund dafür ist das Fehlen von Periodizität. Die gängigen Strukturanalysemethoden bauen aber auf der Periodizität von Kristallen auf und scheitern daher an den (in drei Dimensionen) nicht-periodischen Quasikristallen. Die ikosaedrischen Quasikristalle lassen sich in sechs Dimensionen translationsperiodisch vollständig beschreiben. Das 6D-Hypergitter ist mit 6D-Hyperatomen dekoriert, ihre 3D-Oberflächen müssen bestimmt und geeignet in den dreidimensionalen physikalischen Raum projiziert werden. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig und wenig intuitiv. Eine Methode, die ohne Periodizität auskommt, ist die lokale Strukturanalyse mittels Paarverteilungsfunktionen (PDF), die bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zur Untersuchung amorpher Substanzen eingesetzt worden ist [Hendus42]. Die reduzierte Paarverteilungsfunktion $G(r)$ einer Verteilung von Punkten im Raum mit der Dichte ρ_0 kann durch Fouriertransformation der Streufunktion $S(Q)$ gewonnen werden:

$$G(r)_{Experiment} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

Die Paarverteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, von einem Punkt ausgehend im Abstand r einen weiteren Punkt anzutreffen, gemittelt über alle

Punkte [Egami03]. Die Streufunktion $S(Q)$ wird aus dem Pulverdiffraktogramm durch Normierung gewonnen [PDFgetX] und enthält sowohl Bragg- als auch diffuse Streuung. Ausgehend von einem Strukturmodell kann die PDF für dieses nach folgender Gleichung berechnet und mit der aus der Messung gewonnenen verglichen werden.

$$G(r)_{Modell} = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j (b_i b_j / \langle b \rangle^2) \delta(r - r_{ij}) - 4\pi r \rho_0$$

Dadurch erkennt man, wie gut das Modell die tatsächliche Struktur bereits beschreibt und nimmt an diesem dann durch Minimierung des Restwerts R (folgende Gleichung) entsprechende Verfeinerungen vor [PDFFIT].

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (G(r_i)_{Experiment} - G(r_i)_{Modell})^2}{\sum_{i=1}^N G^2(r_i)_{Experiment}}}$$

Kapitel 4

Untersuchung des Phasendiagramms

Für viele Bereiche der Materialentwicklung ist eine möglichst genaue Kenntnis des Phasendiagramms von zentraler Bedeutung. Für die Einkristallzüchtung aus der Schmelze muß sich der wachsende Kristall in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit der Schmelze befinden. Oft kann dafür eine Schmelze mit der gleichen Zusammensetzung, wie sie auch der Kristall hat, verwendet werden. Man spricht hierbei von „kongruenter Erstarrung“. Es gibt allerdings auch eine Vielzahl von Phasen, die nicht durch eine kongruente Erstarrung gebildet werden können. Dazu gehören auch alle bekannten Quasikristalle im System Zn-Mg-SE. So entsteht im Falle der ikosaedrischen Zn-Mg-Y-Quasikristalle bei Verwendung einer stöchiometrischen Schmelze¹ bei der Erstarrung zuerst eine hexagonale Phase mit einem deutlich höheren Yttriumgehalt (A-Phase); die quasikristalline Phase bildet sich dann anschließend in einer peritektischen Reaktion. Für die Züchtung großer Einkristalle ist jedoch wegen der Forderung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Schmelze und Kristall eine primäre Erstarrung der gewünschten Phase erforderlich. Zur Suche nach einer primären Erstarrung können verschiedene Parameter variiert werden, wie z.B. die Schmelzzusammensetzung oder der Druck; auch die Verwendung eines Katalysators ist denkbar. Ist die gewünschte Phase bei Normaldruck ohne Verwendung von Katalysatoren in irgend einer Erstarrungssequenz schon einmal beobachtet worden, so bietet sich als erstes die Variation der Schmelzzusammensetzung an. Dabei kann man, wie im folgenden Unterkapitel erläutert wird, systematisch vorgehen.

Hat man eine Zusammensetzung zur primären Erstarrung gefunden, so ist die nächste wichtige Frage die nach einem zur Züchtung geeigneten Temperaturprofil. Wichtige Parameter hierbei sind die Temperaturen, bei denen die Erstarrung der gewünschten Phase beginnt und endet, sowie bei welcher Temperatur die nächste Phase zu erstarren beginnt. Diese Daten können mit der Differenz-Thermoanalyse (Siehe Kap. 3.1) ermittelt werden.

¹Das bedeutet, daß die Schmelze die gleiche Zusammensetzung haben soll, wie der Kristall.

4.1 Primäre Erstarrung von si Zn-Mg-Ho

Ausgangspunkt der im folgenden erläuterten Experimente ist die Entdeckung einer hochgeordneten primitiv-ikosaedrischen Phase mit einer Zusammensetzung von $Zn_{75}Mg_{14}Er_{11}$ [Sterzel02a]. Da Holmium ein stärkeres magnetisches Moment als Erbium besitzt, was im Hinblick auf die potentiell interessanten magnetischen Eigenschaften wichtig ist, sollen Einkristalle der entsprechenden Phase im Zn-Mg-Ho-System hergestellt werden. Außerdem lagen zu Beginn der Untersuchungen bereits fci Zn-Mg-Ho-Einkristalle vor, so daß mit si Zn-Mg-Ho ein besserer Vergleich der physikalischen Eigenschaften zwischen den si und fci Quasikristallen möglich ist. Als Ausgangsmaterialien werden verwendet:

Material	Hersteller	Reinheit
Zink	Chempur	99,9999 %
Magnesium	Chempur	99,99 %
Holmium	Rare Earth Products Ltd.	99,9 %

Zur Suche nach einer primären Erstarrung wird als erstes eine Probe mit ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung aufgeschmolzen und nach dem Wiedererstarren mit REM/WDX und XRD untersucht. Das Röntgendiffraktogramm zeigt unter anderem die für den Quasikristall typischen Reflexe. Die Untersuchung im REM mit WDX ergibt, daß sowohl die primäre als auch die sekundäre Phase binär sind und kein Magnesium enthalten ($Zn_{83}Ho_{17}$ bzw. $Zn_{89}Ho_{11}$). Die als drittes erstarrte Phase hat eine Zusammensetzung von $Zn_{73}Mg_{18}Ho_9$, dabei handelt es sich um den Quasikristall. Abb. 4.1 und 4.2 zeigen das REM-Bild und das Röntgenpulverdiffraktogramm der erstarrten Probe.

Um nun eine Zusammensetzung zu finden, bei der der Quasikristall primär erstarrt, wird berücksichtigt, daß sich beim Erstarren der ersten beiden Phasen die Schmelzzusammensetzung ändert. Um eine primäre Erstarrung des Quasikristalls zu erreichen, muß die Zusammensetzung der Restschmelze nach dem Erstarren der beiden binären Zn-Ho-Phasen abgeschätzt werden. Dazu geht man analog zum tatsächlichen Prozeß vor und ermittelt zuerst eine Zusammensetzung zur primären Erstarrung der zweiten Phase ($Zn_{89}Ho_{11}$). Dies gelingt durch vektorielle Subtraktion der Phase 1 (die man umgehen möchte) „U“ von der ursprünglich eingewogenen Mischung „E“ (siehe folgende Gleichung, sowie Abb. 4.3).

$$\vec{c}_E - a \cdot \vec{c}_U = \begin{pmatrix} [Zn] \\ [Mg] \\ [Ho] \end{pmatrix}_E - a \begin{pmatrix} [Zn] \\ [Mg] \\ [Ho] \end{pmatrix}_U = \begin{pmatrix} 76 \\ 14 \\ 10 \end{pmatrix} - a \begin{pmatrix} 83 \\ 0 \\ 17 \end{pmatrix}$$

Die Konstante a ist ein Gewichtungsfaktor, der vom Anteil der ersten Phase an der Gesamtprobe abhängt. Dieser wird abgeschätzt, wobei im Zweifel kleine Werte angenommen werden. Durch einen zu klein angenommenen Faktor umgeht

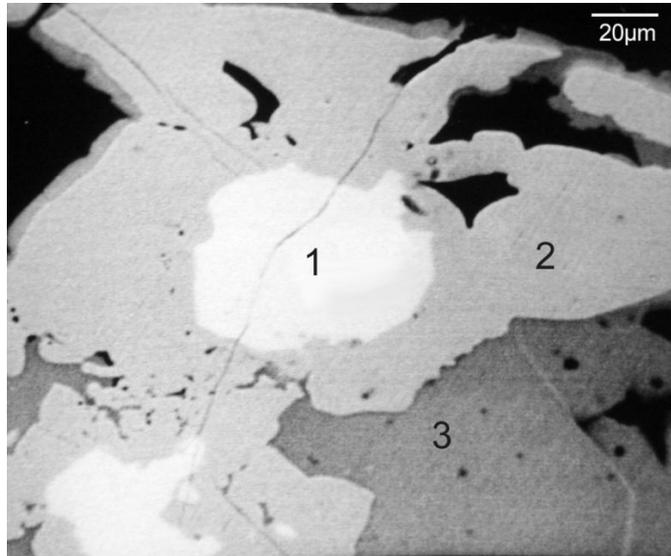


Abbildung 4.1: Aufschmelzversuch $\text{Zn}_{76}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{10}$, REM-Bild (Rückstreuelektronen). Als erstes erstarrt die binäre Phase $\text{Zn}_{83}\text{Ho}_{17}$ (1), anschließend eine weitere binäre Phase $\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$ (2). Bei der Phase (3) handelt es sich um den Quasikristall (Zusammensetzung $\text{Zn}_{73}\text{Mg}_{18}\text{Ho}_9$).

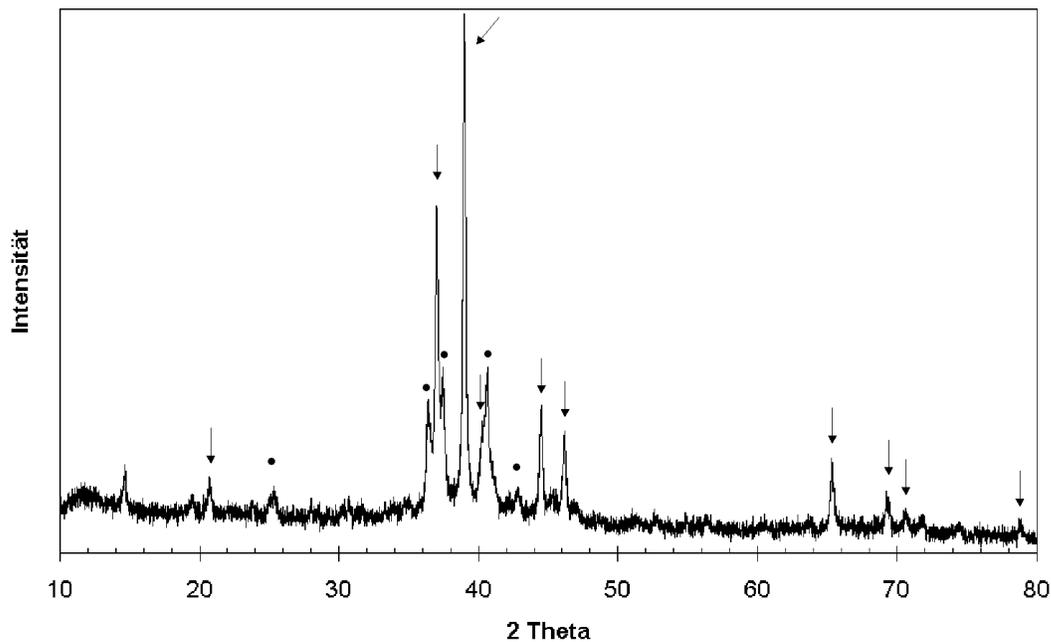


Abbildung 4.2: Aufschmelzversuch $\text{Zn}_{76}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{10}$: Röntgenpulverdiffraktogramm (CuK_α -Strahlung). Die aus [Sterzel02a] bekannten Reflexe des Quasikristalls sind vorhanden (Pfeile). Die anderen deutlichen Reflexe können der hexagonalen Phase $\text{Zn}_{83}\text{Ho}_{17}$ ($P63/mmc$, $a = 8,866 \text{ \AA}$, $c = 9,188 \text{ \AA}$) zugeordnet werden (Punkte). Es zeigt sich später, daß der Peak bei knapp 15° auch vom Quasikristall stammt.

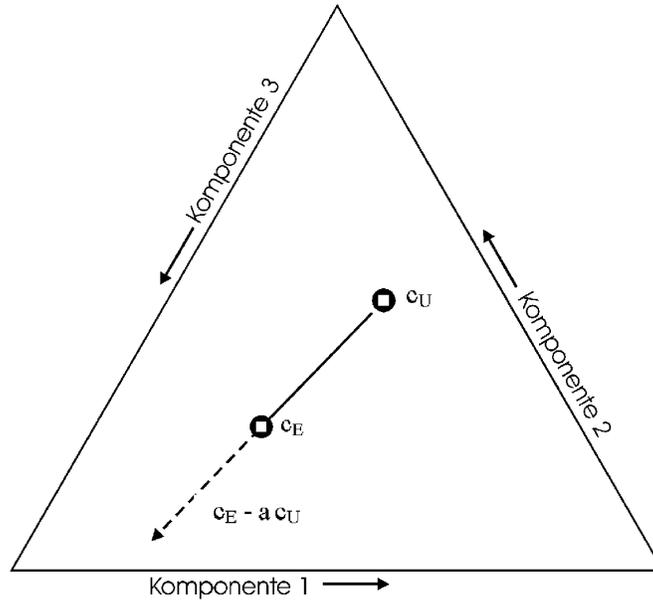


Abbildung 4.3: Verfahren zur Ermittlung der Restschmelzzusammensetzung nach dem Erstarren der ungewünschten, primär erstarrenden Phase U : Die Zusammensetzung der Phase U wird von der ursprünglich eingewogenen Mischung E mit der Gewichtung a abgezogen.

man die Erstarrung der ersten Phase noch nicht vollständig, was durch eine weitere Subtraktion jedoch erreicht werden kann. Wird a hingegen zu groß gewählt, so überspringt man einen Zusammensetzungsbereich, bei dem bereits primäre Erstarrung der gewünschten Phase vorliegen würde. Dies hätte eine geringere Ausbeute bei der Erstarrung dieser Phase zur Folge.

Hat man eine primäre Erstarrung der zweiten Phase ($\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$) erreicht, so wird das Verfahren entsprechend wiederholt, bis eine Zusammensetzung gefunden wird, bei der die ursprünglich dritte Phase, der Quasikristall, primär erstarrt. Es empfiehlt sich für eine spätere effektive Einkristallzüchtung, sich an den Punkt, ab dem der Quasikristall primär erstarrt, langsam heranzutasten, um den gesamten Erstarrungsbereich des Quasikristalls ausnutzen zu können und kein Material zu verschwenden. Kurz vor Erreichen einer solchen Zusammensetzung tritt eine weitere Phase $\text{Zn}_{81}\text{Mg}_2\text{Ho}_{17}$ auf, die aufgrund der gestiegenen Magnesiumkonzentration in der Schmelze die binäre Phase $\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$ verdrängt.

Tabelle 4.1 sowie Abb. 4.4 geben einen Überblick über die durchgeführten Erstarrungsexperimente.

Eine primäre Erstarrung der primitiv ikosaedrischen Phase tritt bei einer Zusammensetzung von $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{Ho}_{3,6}$ auf. Ausgehend von diesem Mischungsverhältnis sollte eine Einkristallzüchtung möglich sein. Die DTA-Abkühlkurve (Abb. 4.5) zeigt, daß die Erstarrung der si Phase bei etwa $640\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt und bereits

Einwaage	1. Phase	2. Phase	3. Phase
$\text{Zn}_{76}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{10}$	$\text{Zn}_{83}\text{Ho}_{17}$	$\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$	$\text{Zn}_{73}\text{Mg}_{18}\text{Ho}_9$ (si)
$\text{Zn}_{73,4}\text{Mg}_{19,6}\text{Ho}_7$	$\text{Zn}_{83}\text{Ho}_{17}$	$\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$	$\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{15}\text{Ho}_{10}$ (si)
$\text{Zn}_{68,7}\text{Mg}_{25,5}\text{Ho}_{5,8}$	$\text{Zn}_{89}\text{Ho}_{11}$	$\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{16}\text{Ho}_{10}$ (si)	
$\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{30,1}\text{Ho}_{4,9}$	$\text{Zn}_{81}\text{Mg}_2\text{Ho}_{17}$	$\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{15}\text{Ho}_{11}$ (si)	
$\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{Ho}_{3,6}$	$\text{Zn}_{73}\text{Mg}_{17}\text{Ho}_{10}$ (si)		

Tabelle 4.1: Erstarrungssequenz bei verschiedenen Schmelzzusammensetzungen

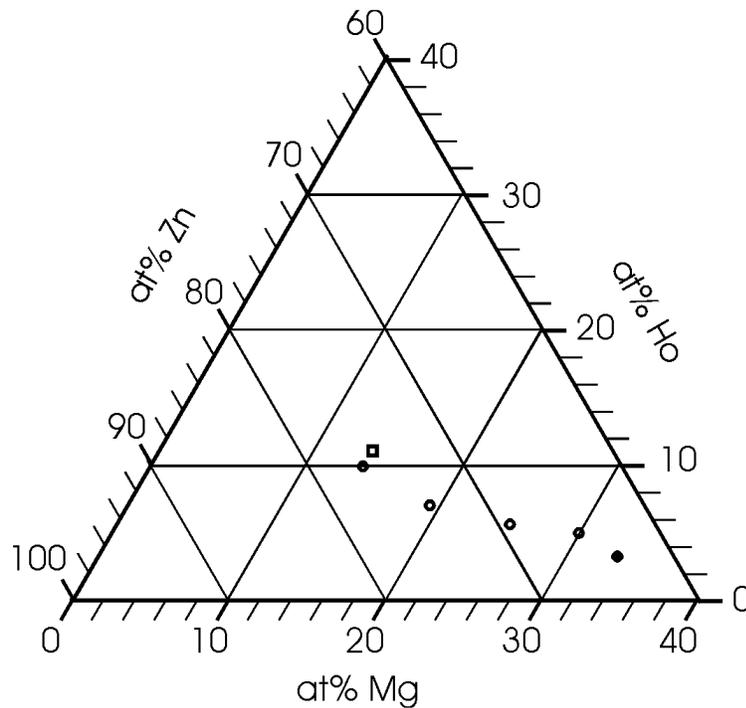


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus dem ternären Zn-Mg-Ho-Phasendiagramm. Offenes Quadrat: Zusammensetzung des si Quasikristalls, offene Kreise: durchgeführte Experimente (si Phase erstarrt noch nicht primär), gefüllter Kreis: ermittelte Schmelzzusammensetzung zur primären Erstarrung des si Quasikristalls.

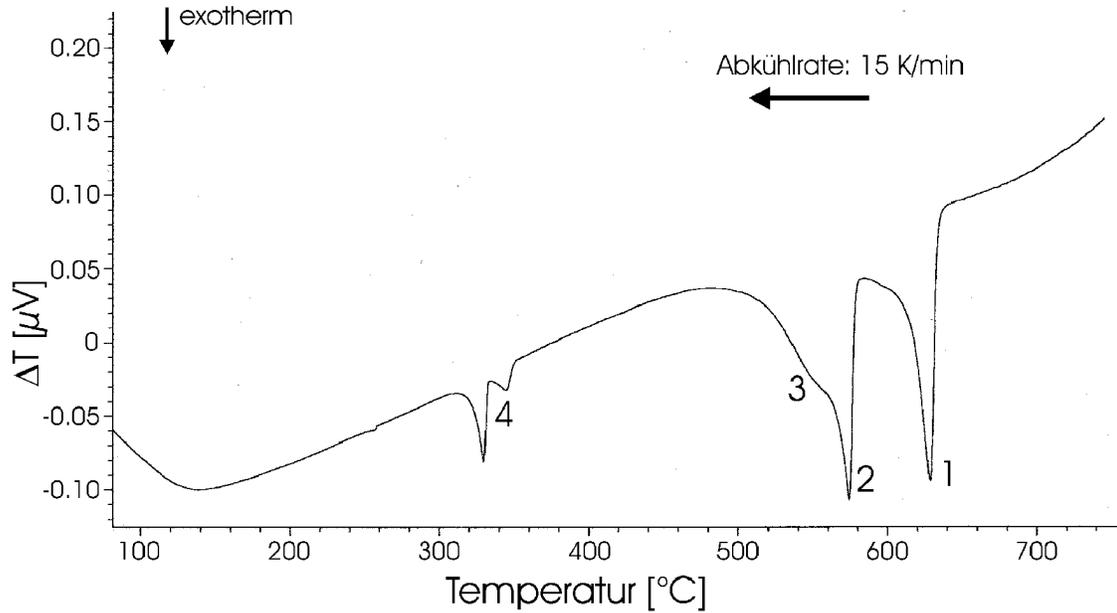


Abbildung 4.5: DTA-Abkühlkurve der Mischung $Zn_{62,8}Mg_{33,6}Ho_{3,6}$: Peak 1 stammt von der Erstarrung des si Quasikristalls, die Peaks 2 und 3 gehören zur P- und K-Phase [Sterzel00]. Die binären Phasen MgZn sowie das Eutektikum Mg_7Zn_3 (Peak 4) schließen die Erstarrungssequenz ab.

bei knapp $630^{\circ}C$ weitgehend abgeschlossen ist. Die nächste Phase (P-Phase, [Sterzel00]) beginnt bei $580^{\circ}C$ zu erstarren. Die Ergebnisse sind in [Uhrig03] publiziert, Details zur Einkristallzüchtung und zu dem dazu verwendeten Temperaturprofil werden in Kap. 5.3.1 erläutert.

4.2 Die si Phase mit anderen Seltene Erden

Von den flächenzentriert ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Quasikristallen ist bekannt, daß sie sich mit verschiedenen Seltenen Erden sowie mit Yttrium unter annähernd gleichen Bedingungen herstellen lassen. Es stellt sich nun die Frage, in wieweit dies auch für die primitiv-ikosaedrischen Quasikristalle im System Zn-Mg-SE gilt und welche Ursache für eine mögliche oder nicht-mögliche Substitution des Holmiums in Betracht kommt.

Dazu werden in einer Versuchsreihe alle Seltenen Erden (ausgenommen Promethium²) sowie Yttrium im für die primäre Erstarrung von si Zn-Mg-Ho ermittelten Verhältnis mit Magnesium und Zink in der DTA aufgeschmolzen und die erstarrten Proben mit REM/WDX sowie XRD untersucht [Uhrig05]. Anhand der mit WDX gemessenen Zusammensetzungen und der Röntgendiffraktogramme läßt

²Es existiert kein stabiles Pm-Isotop.

SE	SE-Atomradius [Å]	prim. Phase	sek. Phase
Lu	1,557	Zn ₆₉ Mg ₂₃ Lu ₈	Zn ₆₇ Mg ₂₇ Lu ₆
Tm	1,562	Zn ₇₃ Mg ₁₆ Tm ₁₀ (si) @648 °C	Zn ₆₇ Mg ₂₈ Tm ₅
Er	1,567	Zn ₇₂ Mg ₁₈ Er ₁₀ (si) @642 °C	Zn ₆₆ Mg ₃₀ Er ₄
Ho	1,58	Zn ₇₂ Mg ₁₈ Ho ₁₀ (si) @640 °C	Zn ₆₄ Mg ₃₃ Ho ₃
Dy	1,589	Zn ₈₆ Mg ₃ Dy ₁₁ (E) @645 °C	Zn ₇₁ Mg ₂₀ Dy ₉ (si)
Tb	1,592	Zn ₈₅ Mg ₄ Tb ₁₁ (E) @670 °C	Zn ₆₆ Mg ₂₈ Tb ₆ (Z)
Gd	1,614	Zn ₈₅ Mg ₄ Gd ₁₁ (E) @685 °C	Zn ₆₇ Mg ₂₆ Gd ₇ (Z)
Y	1,616	Zn ₈₅ Mg ₃ Y ₁₂ (E)	Zn ₆₇ Mg ₂₅ Y ₈
Nd	1,642	Zn ₈₃ Mg ₅ Nd ₁₁ (E) @715 °C	Zn ₆₅ Mg ₂₈ Nd ₇ (Z)
Ce	1,646	Zn ₈₃ Mg ₆ Ce ₁₂ (E) @732 °C	Zn ₆₅ Mg ₂₇ Ce ₈ (Z)
Pr	1,648	Zn ₈₄ Mg ₅ Pr ₁₁ (E) @725 °C	Zn ₆₅ Mg ₂₇ Pr ₈ (Z)
Sm	1,66	Zn ₈₄ Mg ₅ Sm ₁₁ (E) @695 °C	Zn ₆₄ Mg ₂₉ Sm ₇ (Z)
La	1,69	Zn ₈₂ Mg ₇ La ₁₁ @730 °C	Zn ₇₈ Mg ₁₃ La ₉
Yb	1,699	Zn ₆₈ Mg ₂₄ Yb ₈ (Z) @570 °C	Zn ₆₄ Mg ₃₅ Yb ₁
Eu	1,85	Zn ₇₉ Mg ₁₂ Eu ₉ @640 °C	Zn ₅₆ Mg ₃₅ Eu ₉

Tabelle 4.2: Primär und sekundär erstarrte Phasen, ausgehend von einer Schmelzzusammensetzung von Zn_{62,8}Mg_{33,6}SE_{3,6}. Die angegebenen Temperaturen sind Liquidustemperaturen (entnommen aus den DTA-Abkühlkurven). Atomradien nach [Pearson72]

sich die si Phase im Falle ihres Vorhandenseins eindeutig identifizieren. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die primär bzw. sekundär erstarrten Phasen. Eine primäre Erstarrung der primitiv-ikosaedrischen Phase kann für die Seltenen Erden Holmium, Erbium und Thulium nachgewiesen werden. Daher sollten sich auch hier Einkristalle züchten lassen. Im Fall des Dysprosiums erstarrt die si Phase als zweites, während sie in allen anderen untersuchten Systemen nicht nachgewiesen werden konnte. Sortiert man die Seltenen Erden nach ihrem Atomradius (wie in Tab. 4.2) fällt der Zusammenhang zur Erstarrung der si Phase auf: Zur deren Bildung muß offensichtlich der SE-Atomradius zwischen $(1,560 \pm 0,002)$ Å und $(1,591 \pm 0,001)$ Å liegen. Für größere Seltene Erden bildet sich eine andere Phase mit einer mittleren Zusammensetzung von Zn₈₄Mg₅SE₁₁ („E“ genannt), deren Existenzbereich bzgl. SE-Radius zwischen $(1,585 \pm 0,004)$ Å und $(1,67 \pm 0,01)$ Å liegt. Die E-Phase wird mit den Seltenen Erden Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium sowie Yttrium nachgewiesen. Die Diffraktionspeaks der E-Phase bei Verwendung der relativ großen Seltenen Erden Cer, Praseodym und Neodym sind zu kleineren Winkeln hin leicht verschoben, was eine etwas größere Gitterkonstante zum Ausdruck bringt.

4.3 Untersuchung zur Erstarrung von dekagonalem Zn-Mg-Dy

Dekagonale (d) Quasikristalle stellen durch ihre Kombination von Quasiperiodizität und echter Periodizität ein interessantes Untersuchungsobjekt dar. Nachdem im System Zn-Mg-Dy eine dekagonale Phase als Hauptkomponente durch Abschrecken und Tempern hergestellt [Sato98b] und Untersuchungen zu einer möglichen primären Erstarrung im System Zn-Mg-Y [Dahlmann99] durchgeführt worden sind, wird nun das Thema hier noch einmal aufgegriffen. Nach [Sato98b] ist die dekagonale Phase nur unterhalb von etwa 430 °C (ca. 700 K werden in der Arbeit angegeben) stabil. Zielt man für eine mögliche Kristallzüchtung auf eine primäre Erstarrung der d-Phase ab, so muß die Liquidustemperatur der gewählten Schmelze unterhalb dieser Temperatur liegen, da sich sonst andere Phasen primär bilden würden. Die Erfahrung mit Zn-Mg-SE-Legierungen zeigt, daß sich die Seltenen Erden in den erstarrten Phasen im Vergleich zur Schmelze konzentrieren, es müßte also für die Erstarrung der d-Phase eine stark SE-arme Schmelze verwendet werden. Geht man davon aus, daß das Beimischen von ein oder maximal zwei Prozent Seltene Erden zu einer Magnesium-Zink-Schmelze die Liquidustemperatur nicht extrem herabsetzt, so kommen — betrachtet man das Mg-Zn-Phasendiagramm in Abb. 1.10 — nur die Bereiche um die beiden eutektischen Punkte in Frage. Entsprechend werden Aufschmelzversuche in diesen Zusammensetzungsbereichen durchgeführt (jeweils mit 1 at% Dysprosium) und mit REM/WDX nach der d-Phase gesucht. Auch angrenzende Bereiche mit etwas höherer (binärer) Liquidustemperatur werden untersucht, da sich diese durch die Beimischung des Dysprosiums leicht ändern kann.³ Außerdem wäre auch eine nicht-primäre Erstarrung der d-Phase interessant: ausgehend von einer solchen Zusammensetzung könnte dann systematisch nach einer primären Erstarrung gesucht werden. Dabei findet sich jedoch keine Phase, die aufgrund ihrer Zusammensetzung als d-Phase in Frage kommt. Eine primäre Erstarrung von dekagonalem Zn-Mg-Dy aus der Schmelze kann also nicht erwartet werden.

³Details hierzu sind bisher noch nicht untersucht.

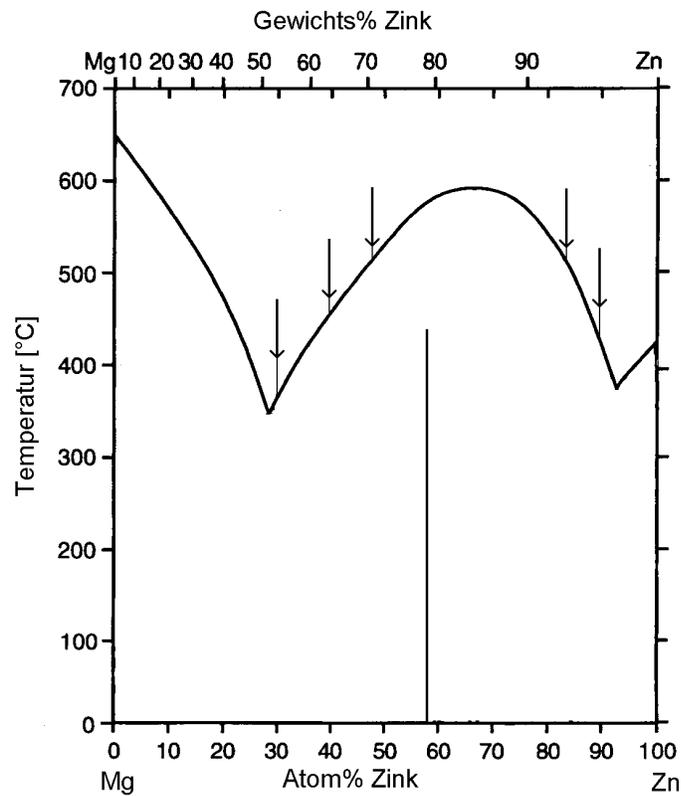


Abbildung 4.6: Erstarrungsversuche zur dekadagonalen Phase. Dargestellt ist die dem binären Mg-Zn-Phasendiagramm (Abb. 1.10) entnommene Liquiduskurve. Die senkrechte Linie kennzeichnet das Mg/Zn-Verhältnis der dekadagonalen Phase ($\text{Zn}_{58}\text{Mg}_{40}\text{Dy}_2$). Die Pfeile geben die untersuchten Schmelzzusammensetzungen an (jeweils mit 1 at% Dy).

Kapitel 5

Präparation von Zn-Mg-SE-Quasikristallen und verwandten Phasen

In diesem Kapitel werden die hergestellten Proben sowie die Details zu deren Präparation vorgestellt. Zur Synthese werden die folgenden Rohmaterialien verwendet:

Material	Hersteller	Reinheit
Zink	Chempur	99,9999 %
Magnesium	Chempur	99,99 %
Yttrium	Chempur	99,9 %
Holmium	Rare Earth Products Ltd.	99,9 %
Erbium	Metals Research Ltd.	99,9 %
Dysprosium	Chempur	99,9 %
Gadolinium	Rare Earth Products Ltd.	99,9 %

5.1 Flächenzentriert-ikosaedrisches Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er

Flächenzentriert-ikosaedrische Quasikristalle im System Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er werden mit der LETSSG-Methode (siehe auch Kap. 2.2) hergestellt. Dazu werden 100 g der Ausgangsmaterialien in der aus [Langsdorf97] bekannten geeigneten Startzusammensetzung $\text{Zn}_{46,5}\text{Mg}_{50,5}\text{SE}_3$ in einen Aluminiumoxidtiegel ($d_i = 3,6$ cm, $h_i = 5,8$ cm) eingewogen. Es zeigt sich, daß ein Vorreagieren der Komponenten Zink und Magnesium im Argonlichtbogen, wie es in früheren Arbeiten [Langsdorf98, Sterzel02] praktiziert wurde, nicht nötig ist; die

Materialien werden direkt in den Züchtungstiegel gegeben und schmelzen beim Aufheizen in einer leicht exothermen Reaktion gut zusammen. Dadurch erspart man sich das Ergänzen des durch Verdampfung beim Vorreagieren verlorenen Materials. Zu den Metallen werden etwa 20 g einer eutektischen LiCl/KCl-Mischung in den Tiegel mit dazugegeben. Diese Salzmischung ist bei Züchtungstemperatur flüssig und schwimmt auf der Metallschmelze. Dadurch wird ein Verdampfen größerer Mengen Zink vermieden. Der Tiegel wird zur Züchtung in einen elektrisch beheizbaren Quarzglasofen eingebaut. Dies muß relativ zügig erfolgen, da das LiCl aus der Salzabdeckung stark hygroskopisch ist. Der Ofen wird evakuiert und zum Schutz der Metalle vor Oxidation mit Argon (etwa 800 mbar bei Raumtemperatur) gefüllt. Der Tiegel wird auf 675 °C aufgeheizt, wobei die Metalle zusammenschmelzen. Anschließend wird eine gekühlte Wolframspitze durch die Salzschrift hindurch etwa 2 mm tief in die Metallschmelze eingetaucht und die Ofentemperatur mit einer Rate von 0,6 K/h abgesenkt. Auf die Homogenisierung der Schmelze bei hoher Temperatur (wie bisher praktiziert) kann auch, ohne Qualitätseinbußen bei den Kristallen hinnehmen zu müssen, verzichtet werden. Bei einer Temperatur von 545 °C werden die an der Wolframspitze gewachsenen Kristalle durch die Salzschrift aus der Schmelze herausgezogen. Die etwas frühere Beendigung der Kristallzüchtung als in [Sterzel02] (510 °C) stellt sicher, daß sich die Kristalle leicht aus der Schmelze herausziehen lassen. Bzgl. der Kristallgröße ergeben sich kaum Nachteile, da die Liquiduskurve am Ende sehr steil verläuft. Nach dem Abkühlen werden die gewachsenen Kristalle schnell unter fließendem Wasser von Salzablagerungen befreit, um einer Korrosion entgegenzuwirken. Die so erhaltenen Kristalle sind deutlich facettiert. Fci Zn-Mg-Ho-Quasikristalle zeigen pentagonal dodekaedrische Morphologie, bei fci Zn-Mg-Er erkennt man triakontaedrische Facettierung. Beide Morphologien weisen mit sechs fünfzähligen, zehn dreizähligen und 15 zweizähligen Drehachsen ikosaedrische Symmetrie auf. Die Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zeigen mit der LETSSG-Methode gezüchtete flächenzentriert-ikosaedrische Einkristalle im System Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er.

Die Untersuchung am REM mit WDX ergibt eine Zusammensetzung der Einkristalle von $Zn_{62}Mg_{28}Y_{10}$, $Zn_{65}Mg_{25}Ho_{10}$ bzw. $Zn_{65}Mg_{25}Er_{10}$ mit einer Genauigkeit von ± 1 at%. Kalium und Chlor aus der Salzabdeckung können mit WDX nicht in den Kristallen nachgewiesen werden, ihr Anteil an der Probe liegt demnach deutlich unter 1 at%. Untersuchungen zum Lithiumgehalt werden im Kap. 6.1 vorgestellt.¹ Es kann davon ausgegangen werden, daß sich diese Materialien nicht in den Kristall mit einbauen.

Die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme können alle der flächenzentriert-ikosaedrischen Phase zugeordnet werden. Abb. 5.4 zeigt die Diffraktogramme von fci Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er im Vergleich.

¹Lithium kann als sehr leichtes Element nicht mit WDX oder EDX detektiert werden.

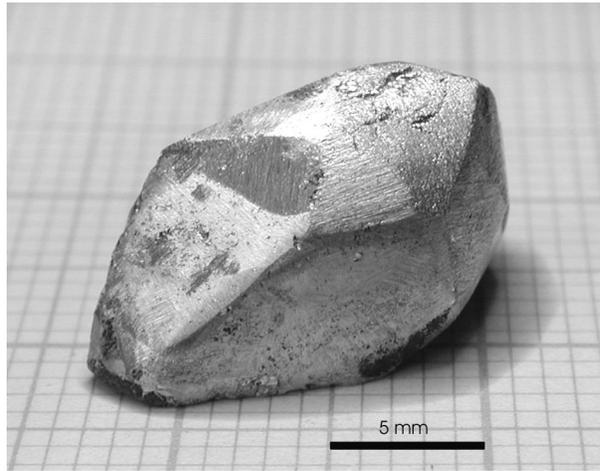


Abbildung 5.1: Fci Zn-Mg-Y-Quasikristall: Die Oberflächen wurden durch Abschleifen von einer durch das Salz hervorgerufenen Korrosionsschicht befreit.

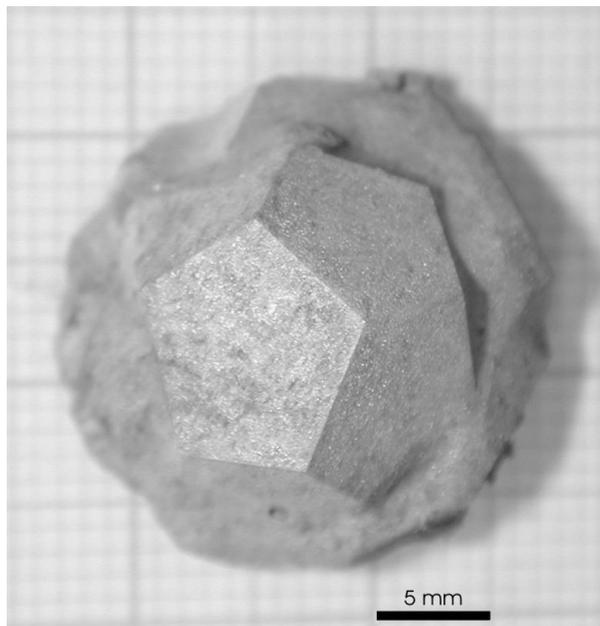


Abbildung 5.2: Fci Zn-Mg-Ho-Quasikristall mit pentagonal dodekaedrischer Facettierung



Abbildung 5.3: Fci Zn-Mg-Er-Quasikristall mit triakontaedrischer Facettierung

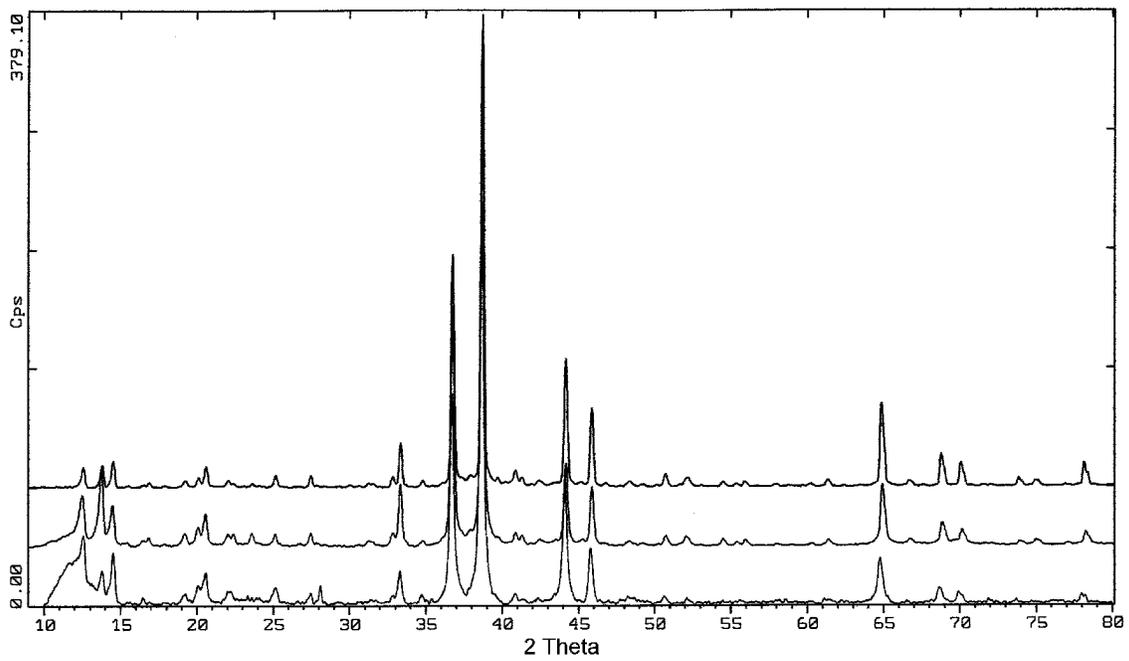


Abbildung 5.4: Röntgenpulverdiffraktogramme (CuK_α -Strahlung) von fci Zn-Mg-Y (unten), Zn-Mg-Er (Mitte) und Zn-Mg-Ho (oben) im Vergleich. Geräteuntergrund und diffuse Streuung wurden abgezogen. Alle Peaks können der fci Phase zugeordnet werden. Zur Indizierung der Reflexe siehe Abb. 5.7.

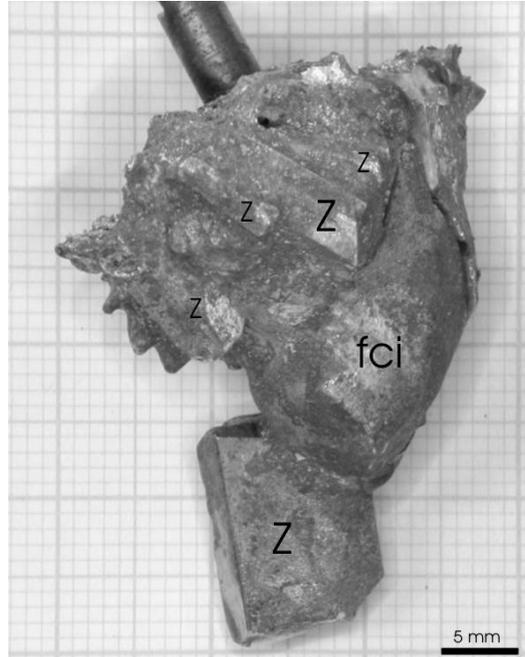


Abbildung 5.5: Mit der LETSSG-Methode gezüchtete Zn-Mg-Y-Kristalle: In der Mitte findet sich ein großes fci Korn, außen sind zahlreiche hexagonale Prismen (Z-Phase) zu erkennen.

5.2 Hexagonales Zn-Mg-Y (Z-Phase)

Die hexagonale Z-Phase hat mit $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{29}\text{Y}_7$ eine ähnliche Zusammensetzung wie der fci Quasikristall und tritt im Zn-Mg-Y-System bei der Kristallzüchtung häufig neben dem Quasikristall auf. In dem erstarrten Material finden sich innen direkt am Keim ein oder mehrere große Quasikristallkörner, an der Außenseite erkennt man zahlreiche deutlich facettierte hexagonale Prismen. Es zeigt sich, daß die Bildung dieser hexagonalen Kristalle durch ein Unterbrechen der Keimkühlung von ca. 30 Minuten bei einer Tiegeltemperatur von 540 °C und weiteres Absenken bis auf 510 °C besonders forciert werden kann. Abb. 5.5 zeigt das erstarrte Material mit fci und hexagonalen Körnern. Die Z-Phase ist wegen ihrer dem Quasikristall ähnlichen Zusammensetzung öfter schon von großem Interesse gewesen. Letzterem wurde aufgrund eines beobachteten Phasenübergangs eine der Z-Phase ähnliche Struktur nachgesagt [Abe99a]. Nähere Untersuchungen dazu werden in Kap. 6.3.1 vorgestellt.

5.3 Primitiv-ikosaedrisches Zn-Mg-Ho

Nach der Bestimmung einer geeigneten Schmelzzusammensetzung für die primäre Erstarrung von si Zn-Mg-Ho (siehe Kap. 4.1) wird im folgenden die Einkri-

stallzüchtung beschrieben. Zur Herstellung größerer Mengen Materials wird alternativ dazu auch die Synthese durch Meltspinning und Tempern vorgestellt.

5.3.1 Einkristallzüchtung

Zur Einkristallzüchtung von si Zn-Mg-Ho werden in dieser Arbeit zwei Verfahren benutzt. Die Bridgman-Methode ist einfach zu handhaben und wird daher für erste Züchtungsexperimente verwendet. Nachdem mit dem neuen Material einige Erfahrung gesammelt worden ist, können auch große si Zn-Mg-Ho -Einkristalle mit der LETSSG-Methode gezüchtet werden.

Züchtung mit der Bridgman-Methode

Zur Kristallzüchtung mit der Bridgman-Methode [Uhrig03] werden die reinen Elemente Zink, Magnesium und Holmium im Verhältnis $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{Ho}_{3,6}$ in ein auf der Unterseite zugeschweißtes Tantalrohr ($d = 1,5 \text{ cm}$) eingewogen. Um ein Verdampfen der Komponenten zu verhindern, wird das Rohr anschließend auch auf der Oberseite mit dem Argonlichtbogen zugeschweißt. Die Ampulle wird in eine evakuierbare Schmelzanlage eingebaut und unter Argonatmosphäre durch Induktionsheizung auf etwa $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Durch Absenken der Ampulle aus der Heizspule heraus mit einer Geschwindigkeit von $0,1 \text{ mm/h}$ erstarrt das Material im Tiegel langsam von unten nach oben. Nachdem dem vollständigen Absenken wird das Tantalrohr ausgebaut und mit einer Funkenerosionsanlage längs durchgeschnitten. Bereits mit bloßem Auge lassen sich die einzelnen Phasengrenzen erkennen. Das REM mit WDX vermag nun anhand der Zusammensetzungen die Phasen zu identifizieren. Zur Separation monokristalliner Körner wird die (polierte) Oberfläche mit einem dichten Netz von Laue-Aufnahmen abgescannt. Es lassen sich Einkristalle der si Phase mit einer Kantenlänge von 1 bis 2 mm herauspräparieren. Von diesen werden Einkristalldiffraktogramme mit der Precession-Methode aufgenommen (Abb. 5.6). Hier und im Pulverdiffraktogramm (Abb. 5.7) zeigen sich erwartungsgemäß keine fci -Überstrukturreflexe. Die Quasigitterkonstante ist mit $5,143(2) \text{ \AA}$ etwas kleiner im fci Quasikristall ($5,18 \text{ \AA}$), was durch den niedrigeren Gehalt an großen Magnesiumatomen plausibel ist.

Züchtung mit der LETSSG-Methode

Nachdem mit dem Bridgman-Verfahren gezeigt worden ist, daß die Einkristallzüchtung prinzipiell mit den ermittelten Parametern funktioniert, wird zur Züchtung großer Einkristalle analog zu den fci Quasikristallen die LETSSG-Methode angewendet. Das erforderliche Temperaturprofil ergibt sich aus der DTA-Erstarrungskurve (siehe Abb. 4.5). Im Gegensatz zur fci Phase ist der Temperaturbereich, der zur Züchtung verwendet werden kann, deutlich enger. Das

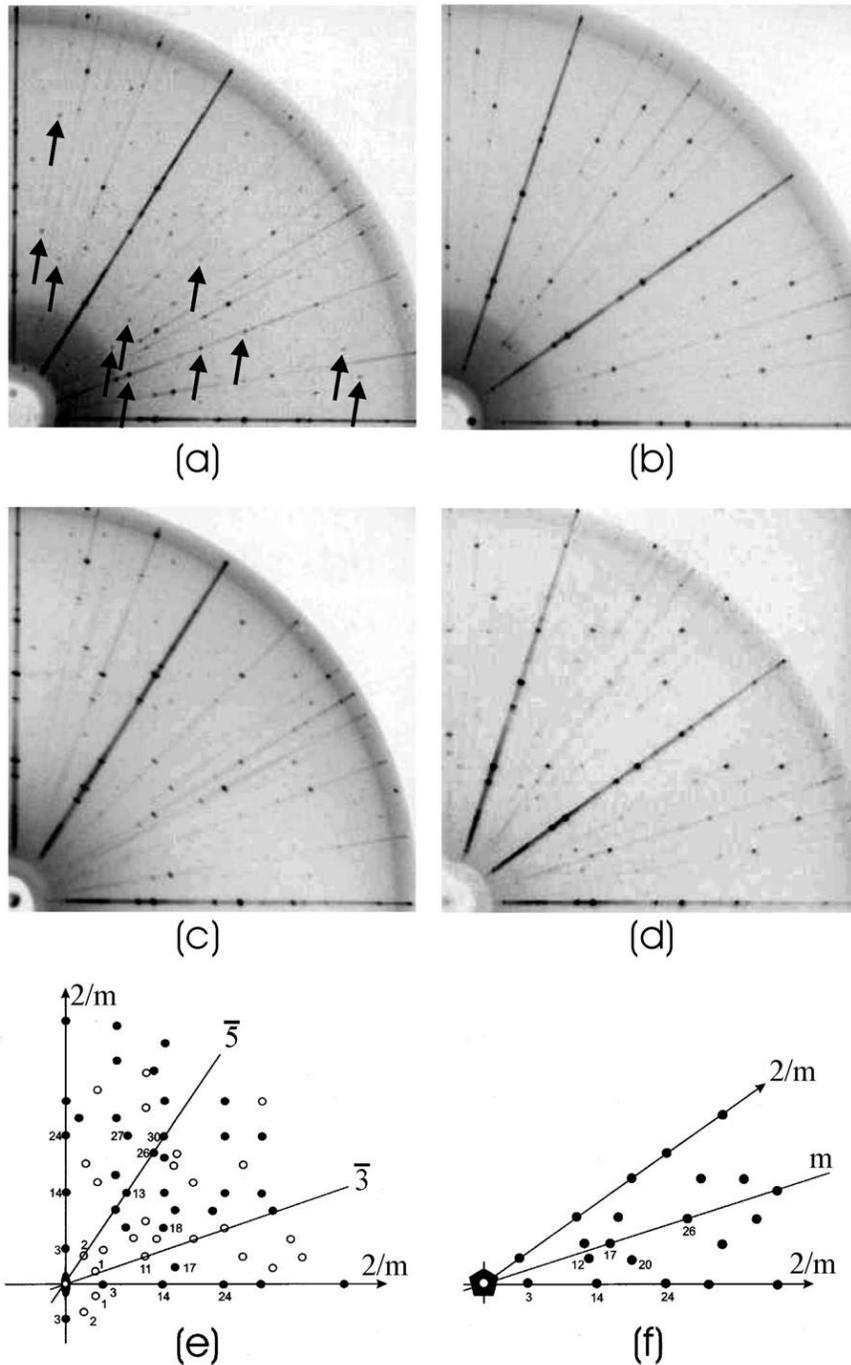


Abbildung 5.6: Precession-Aufnahmen (Quadranten) von si und fci Zn-Mg-Ho-Quasikristallen (Mo K-Strahlung, ungefiltert). (a) fci entlang 2-zähliger Achse, (b) fci entlang 5-zähliger Achse, (c) si entlang 2-zähliger Achse, (d) si entlang 5-zähliger Achse. Die Pfeile zeigen die stärksten fci Überstrukturreflexe. (e) und (f) zeigen schematisch die Position der Reflexe sowie die Symmetrieachsen (offene Symbole: Überstrukturreflexe). Die Zahlen beziehen sich auf Tab. 5.1.

Reflex									si Zn-Mg-Ho			fci Zn-Mg-Ho		
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	$N_{ }$	N_{\perp}	d (Å)	Δd (10^{-3} Å)	I_{rel} (%)	d (Å)	Δd (10^{-3} Å)	I_{rel} (%)
1											<i>7,0422</i>			<i>10,4</i>
2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	5,1	1,9				<i>6,4115</i>	5,3	11,2
3	1	1	0	0	0	0	5,3	3,3	6,0493	3,1	12,8	6,0948	2,1	11,6
4	1/2	3/2	1/2	1/2	1/2	1/2	7,1	4,4				<i>4,6110</i>	5,4	8,4
5												<i>4,4124</i>		8,8
6	1	1	1	0	1	0	7,6	4,7	4,2792	3,9	11,5	4,3104	2,2	10,6
7	3/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	8,2	1,2				<i>4,0317</i>	72,4	8,3
8	1	1	1	1	1	0	9,2	3,7	3,5134	1,2	11,1	3,5380	-1,2	8,9
9	3/2	1/2	1/2	1/2	1/2	3/2	10,0	2,8				<i>3,2459</i>	-0,3	8,7
10												<i>2,7267</i>		8,1
11	3/2	3/2	3/2	1/2	-1/2	1/2	12,1	1,1				<i>2,6899</i>	-3,6	14,5
12	2	2	1	0	0	0	12,6	4,3			< 5	2,5756	-3,3	7,5
13	2	1	1	1	1	1	13,3	0,7	2,4282	-0,1	51,2	2,4451	-1,9	51,1
14	2	2	1	0	0	1	14,0	1,3	2,3090	-0,4	100,0	2,3250	-2,2	100,0
15	2	2	1	1	0	1	14,3	3,4	2,2529	-1/2	8,7	2,2691	-1,6	8,3
16	5/2	3/2	3/2	1/2	1/2	1/2	14,9	2,3				<i>2,2081</i>	20,8	9,4
17	2	2	2	1	0	0	15,9	2,2	2,0360	-0,1	33,5	2,0501	-1,7	31,8
18	3	1	1	1	1	1	16,4	2,4	1,9645	0,0	23,4	1,9780	-1,6	22,6
19	3	2	1	1	0	1	17,3	4,1	1,8680	-0,4	7,5	1,8816	-1,1	6,9
20	3	2	1	1	1	1	18,1	3,0	1,7867	-1,2	8,0	1,7998	-1,9	7,9
21	3	2	2	1	0	1	19,3	3/2	1,6737	0,2	8,2	1,6839	-2,4	6,2
22	3	2	2	1	1	1	19,8	1,8	1,6332	0,2	8,1	1,6440	-1,6	6,4
23	3	3	2	1	0	1	21,6	2,7				1,5105	2,6	6,8
24	3	3	2	0	0	2	22,6	0,8	1,4272	-0,1	28,1	1,4367	-1,6	26,6
25	3	3	3	1	0	0	23,3	3,4				1,4020	2,2	6,6
26	3	3	3	1	0	1	23,8	1,9	1,3550	-0,1	16,0	1,3639	-1,6	13,1
27	4	2	2	2	1	1	24,2	2,2	1,3332	-0,2	14,1	1,3420	-1,6	11,2
28	4	3	2	0	0	2	25,4	2,8	1,2738	-0,1	7,9	1,2824	-1,3	6,9
29	4	3	2	1	0	2	25,7	3,0	1,2555	-0,3	6,7	1,2667	1,2	6,1
30	4	2	2	2	2	2	26,6	1,5	1,2142	0,1	11,0	1,2221	-1,4	10,4

Tabelle 5.1: Stärkste Reflexe von fci und si Zn-Mg-Ho (Indizierung mit der Elser-Methode [Elser85], Überstrukturreflexe kursiv). Die mit „1/2“ gekennzeichneten Reflexe ergeben sich dadurch, daß man die fci Struktur, die die doppelte Quasigitterkonstante wie die si Struktur zeigt, wegen der besseren Vergleichbarkeit trotzdem mit der einfachen Quasigitterkonstante indiziert. Dadurch ergeben sich Reflexe mit halbzahli- gen Indizes, die nur in der fci Phase, nicht jedoch in der si Phase zu sehen sind. Sie dienen als schnelles und eindeutiges Erkennungsmerkmal der fci Struktur.

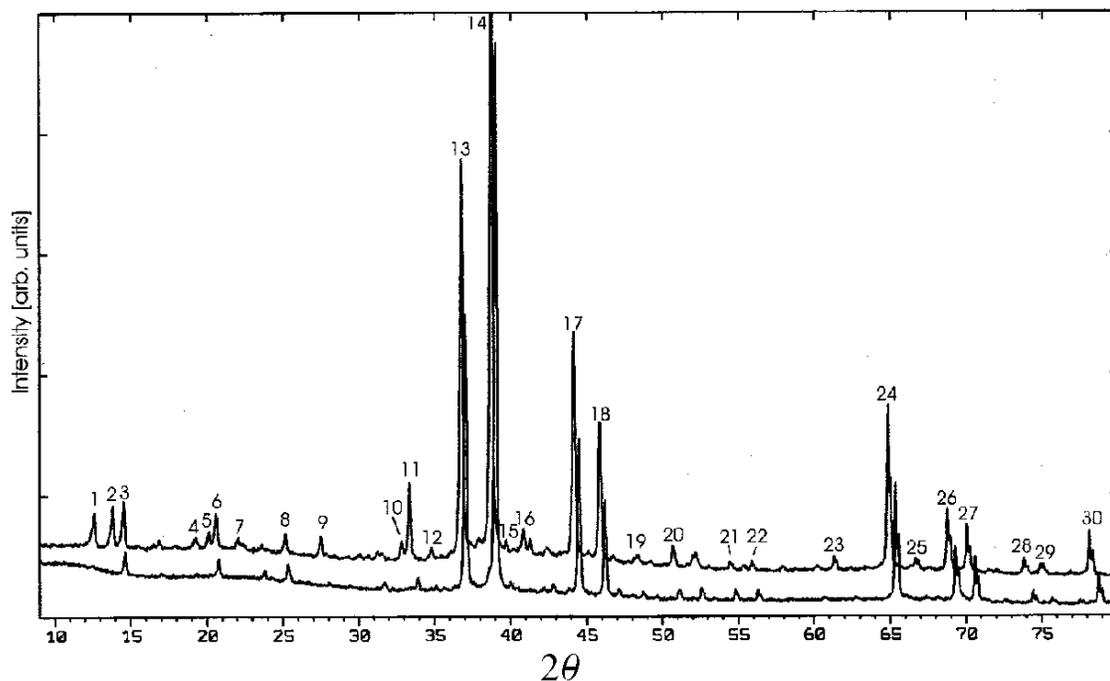


Abbildung 5.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von fci (oben) und si (unten, 4% der Maximalhöhe nach unten verschoben) Zn-Mg-Ho. Die Zahlen beziehen sich auf Tab. 5.1.

Kristallwachstum ist hauptsächlich zwischen 640 °C und knapp 630 °C zu erwarten. In Verbindung mit dem großen Zusammensetzungsunterschied zwischen Schmelze und Kristall ist hier eine sehr langsame Absenkung der Ofentemperatur besonders wichtig. Spätestens bei einer Temperatur von gut 580 °C muß der Kristall aus der Schmelze herausgezogen werden, da hier die nächste Phase der Erstarrungssequenz kristallisiert. Es zeigt sich, daß eine Temperaturrampe von 0,4 K/h ausreichend langsam und geeignet ist.

Analog zur Züchtung der fci Phase werden insgesamt 100 g der reinen Elemente Zink, Magnesium und Holmium sowie 20 g Salz in einen Aluminiumoxidtiegel gegeben, dieser in die Anlage eingebaut und unter Argon auf etwa 710 °C aufgeheizt. Als Keim dient auch hier eine gekühlte Wolframspitze. Die Kristalle werden nach gut einer Woche Züchtung bei einer Tiegeltemperatur von 630 °C aus der Restschmelze herausgezogen, die Temperatur an der Wachstumsfront liegt aufgrund der Keimkühlung etwas tiefer. Die höhere Temperatur im Vergleich zur Züchtung der fci Quasikristalle führt zur Verdampfung relativ großer Mengen Salz während des Prozesses und zu einer deutlich stärkeren Materialbelastung der Anlagenbauteile. Der Quarzglasbecher z.B. hält bestenfalls drei Züchtungsläufe aus und muß dann ersetzt werden. Die Methode (mit dem verwendeten Salz und den vorhandenen Materialien in der Anlage) stößt hier schon recht nahe an ihre Leistungsgrenze.

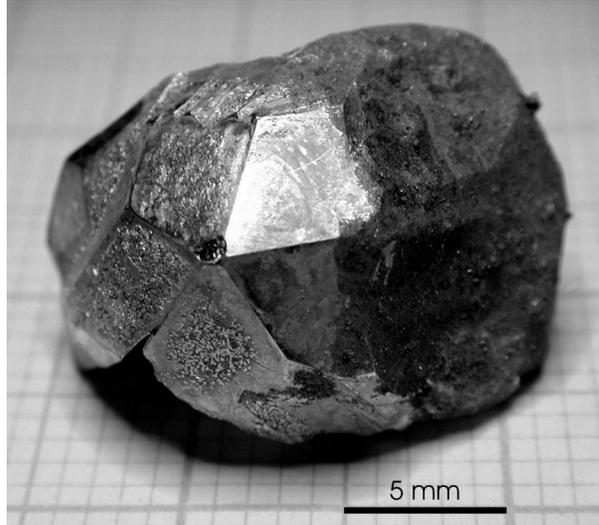


Abbildung 5.8: Triakontaedrisch facettierter $\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{15}\text{Ho}_{11}$ -Einkristall (gezüchtet mit der LETSSG-Methode)

Trotzdem ist die Methode auch bei diesem Material gut zur Züchtung großer Einkristalle geeignet, es werden Quasikristalle mit einem Einzelgewicht von mehreren Gramm hergestellt. Die chemische Zusammensetzung (gemessen mit WDX) beträgt $\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{15}\text{Ho}_{11}$. Die erhaltenen Einkristalle zeigen im Gegensatz zu den fci Zn-Mg-Ho-Quasikristallen triakontaedrische Facettierung, Abb. 5.8 zeigt einen gezüchteten Kristall.

5.3.2 Herstellung größerer Mengen polykristallinen Materials

Insbesondere zur Synthese größerer Mengen Materials ist die Einkristallzüchtung ein sehr aufwendiges und teures Verfahren. Ist für die geplante Untersuchung gar keine Einkristallinität erforderlich, wie z.B. bei der Pulverdiffraktion, so bietet sich das Abschrecken und Tempern als günstige Alternative an (vgl. Kap. 2.3). Dazu werden insgesamt 30 g Zink, Magnesium und Holmium im Verhältnis $\text{Zn}_{73}\text{Mg}_{17}\text{Ho}_{10}$ abgewogen² und in die Meltspinampulle (Tantal) eingefüllt. Zum Aufschmelzen und Homogenisieren der Schmelze wird die Düse am Boden der Ampulle zunächst mit einem kurzen Stück Stahldraht verschlossen, um ein Heraustropfen der Schmelze zu verhindern. Die Ampulle wird unter Argonatmosphäre induktiv auf etwa 800 °C erhitzt, wobei sich das Holmium in der Magnesium-Zink-Schmelze löst. Die Ampulle ist dabei durch ein geöffnetes Ventil oben mit dem Innenraum der Kammer verbunden; dadurch kann der sich beim

²Der Unterschied zur Kristallzusammensetzung von $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{11}$ berücksichtigt einen empirisch ermittelten Magnesiumverlust während des Prozesses.



Abbildung 5.9: Meltspinteller mit abgeschreckten Zn-Mg-Ho-Bändern (Dicke etwa $30 \mu\text{m}$)

Erwärmen aufbauende Druck entweichen, ohne die Schmelze aus der Ampulle herauszudrücken. Nach zehn Minuten wird die Heizung ausgeschaltet und der Stahldraht aus der Düse wieder herausgezogen. Nach erneutem Evakuieren und Befüllen der Anlage mit Argon wird die Ampulle zügig auf wieder etwa $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und der Meltspin-Kupferteller auf 4000 U/min beschleunigt. Um die Schmelze aufzuspritzen, wird das Druckausgleichsventil geschlossen und an die Ampulle $0,5 \text{ bar}$ Argonüberdruck angelegt. Der Vorgang dauert nur wenige Sekunden, anschließend werden Heizung und Tellerantrieb abgeschaltet. Abb. 5.9 zeigt den Kupferteller mit den abgeschreckten Zn-Mg-Ho-Bändern.

Zum anschließenden Tempern werden die Bänder unter Argon in ein Tantalrohr eingeschweißt. Dieses wird in Quarzglas eingeschmolzen und die Probe vier Wochen bei einer Temperatur von $610 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert³.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm lassen sich keine Fremdphasen erkennen, alle Peaks können der *si* Phase zugeordnet werden. Abb. 5.10 zeigt den Vergleich mit einem Einkristall.

Im REM zeigen sich vereinzelt kleine Tantalpartikel in der sonst einphasigen Probe (Abb. 5.11), die möglicherweise beim Aufsägen des Rohres, in dem die Probe während des Temperns eingeschlossen war, entstanden sind. Die Analyse mit WDX ergibt eine Zusammensetzung des quasikristallinen Materials von $\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{11}$.

³Bei der Auswahl der Temperatur wird berücksichtigt, daß diese für eine schnelle Konvertierung möglichst hoch sein aber unterhalb der Quasikristall-Schmelztemperatur liegen muß.

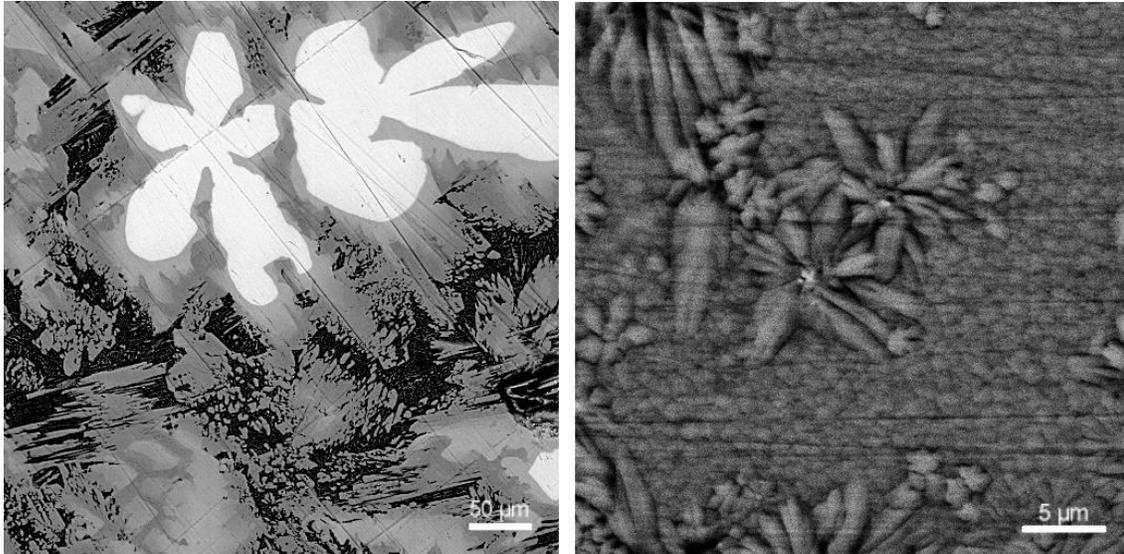


Abbildung 5.12: REM-Bild (Rückstreuelektronen): In der DTA erstarrtes (10 K/min, links) und per Meltspinning abgeschrecktes (rechts) $\text{Zn}_{58}\text{Mg}_{40}\text{Dy}_2$.

5.4 Dekagonales Zn-Mg-Dy und Zn-Mg-Ho

Zur Herstellung der dekagonalen Phase im System Zn-Mg-Dy und Zn-Mg-Ho kommt auch die Methode „Abschrecken und Tempern“ zum Einsatz. 5 g Material werden im Verhältnis $\text{Zn}_{58}\text{Mg}_{40}\text{SE}_2$ aufgeschmolzen und mit der Meltspin-Anlage abgeschreckt. Die Korngröße in den etwa 30 μm dicken Bändern liegt in der Größenordnung von wenigen Mikrometern, was erwartungsgemäß deutlich feiner als bei langsam erstarrtem Material ist. Abb. 5.12 zeigt einen Vergleich zwischen abgeschrecktem und in der DTA erstarrtem Material.

Die Bänder werden zur Bildung der dekagonalen Phase in einem Tantalrohr⁴ nach [Sato98b] zuerst 50 h bei 450 °C und anschließend vier Wochen bei 300 °C getempert. Das so erhaltene Material (Zn-Mg-Dy und Zn-Mg-Ho) zeigt im REM bei hoher Kontrasteinstellung teilweise offensichtlich einphasige Bereiche, teilweise auch strukturierte Gebiete (Abb. 5.13). Hier kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob es sich um ein Gemisch zweier Phasen mit sehr ähnlicher Zusammensetzung oder um eine einzige Phase mit Poren handelt. Die mit WDX bestimmte Zusammensetzung der Zn-Mg-Dy-Probe beträgt $\text{Zn}_{59}\text{Mg}_{39}\text{Dy}_2$ für die einphasige Fläche und die hellen Bereiche der Struktur und $\text{Zn}_{59}\text{Mg}_{40}\text{Dy}_1$ für die dunklen Bereiche der Struktur. Wenn man eine Meßgenauigkeit von ± 1 at% annimmt, sind die Unterschiede nicht wesentlich. Bei einer Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop der Technischen Universität Darmstadt durch G. Miehe kann die dekagonale Phase sowie amorphes oder nanokristallines

⁴Dieses wird zum Schutz vor Oxidation in Quarzglas eingeschmolzen.

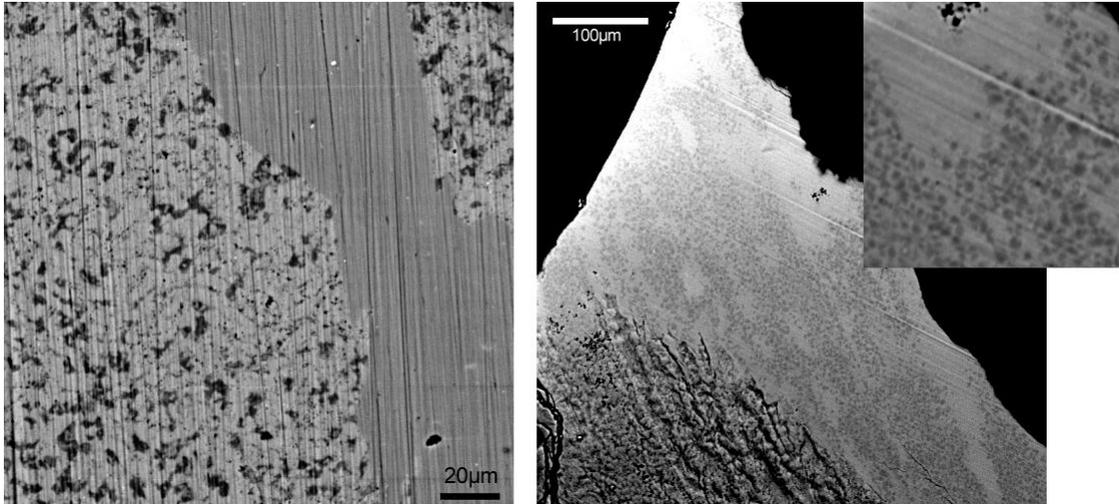


Abbildung 5.13: REM-Bild (Rückstreuelektronen) von dekadonalem Zn-Mg-Dy (links) und Zn-Mg-Ho (rechts). Bei hoher Kontrasteinstellung erkennt man einphasige und strukturierte Bereiche.

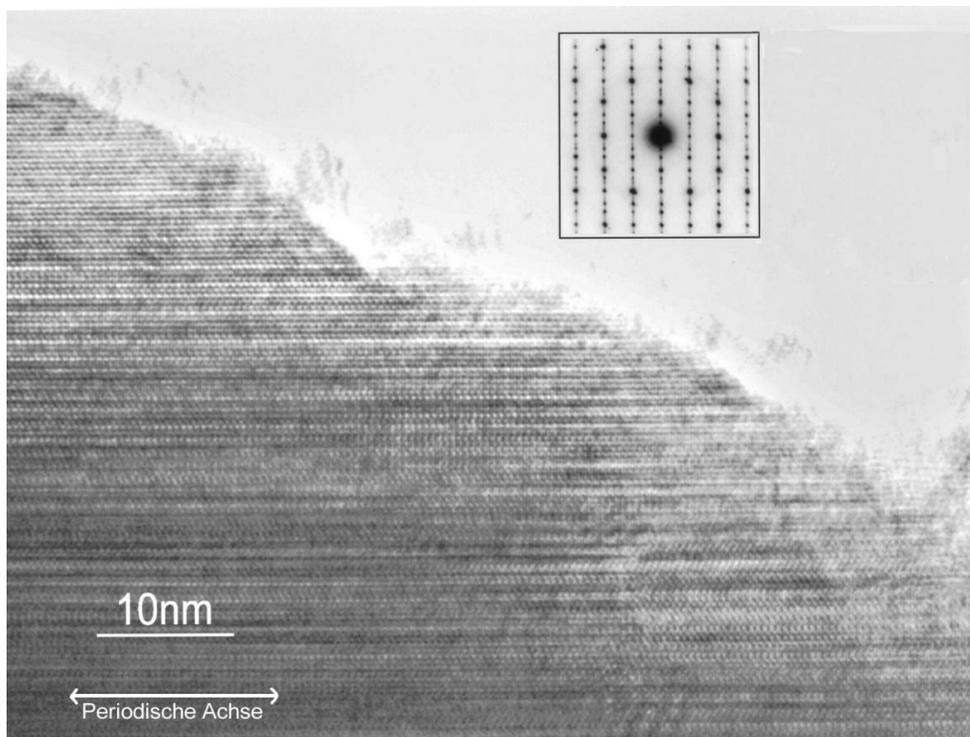


Abbildung 5.14: HRTEM-Bild von dekadonalem Zn-Mg-Dy senkrecht zu einer zweizähligen Achse (zehnzählige, periodische Achse liegt horizontal in der Papierebene). Man erkennt die Periodizität in der Horizontalen und die Quasiperiodizität senkrecht dazu (im Beugungsbild oben rechts besonders deutlich zu sehen).

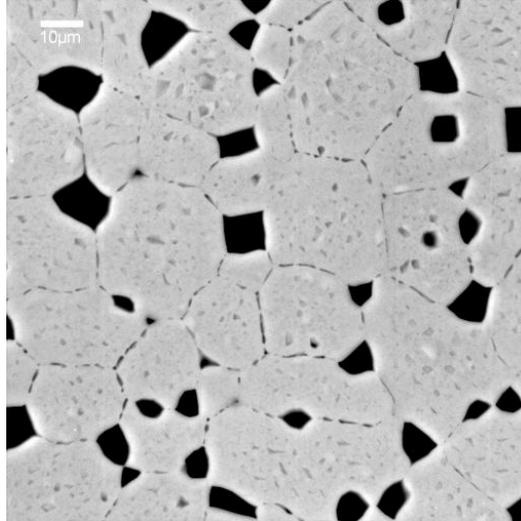


Abbildung 5.15: REM-Bild (Rückstreuelektronen) von $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$. Die graue Hauptphase hat eine gemessene Zusammensetzung (WDX) von $\text{Mg}_{50}\text{Zn}_{50}$, die dunklen Einschlüsse sind Magnesium.

Material nachgewiesen werden. In Abb. 5.14 ist das HRTEM⁵- und das Elektronenbeugungsbild dargestellt. Charakteristisch für die dekadonale Phase ist die Periodizität in Richtung der zehnzähligen Achse und die Quasiperiodizität senkrecht dazu, was im Bild deutlich zu erkennen ist.

5.5 Rhomboedrisches $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$

Die binäre Phase $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$, die vor der Strukturlösung [Cerný02] als MgZn (1:1) geläufig war, wird durch Abschrecken und Tempern hergestellt. Dazu werden 5 g Material im Verhältnis 1:1 aufgeschmolzen, abgeschreckt und die etwa $30\ \mu\text{m}$ dicken Bänder vier Wochen bei einer Temperatur von $320\ \text{°C}$ getempert. Abb. 5.15 zeigt die erhaltene Probe im REM. Die Analyse mit WDX ergibt, daß die im Bild graue Hauptphase eine Zusammensetzung von $\text{Mg}_{50}\text{Zn}_{50}$ besitzt. Die dunklen Einschlüsse bestehen aus Magnesium. Bei stark eingestelltem Kontrast (wie im Bild) erkennt man eine leichte Strukturierung der Hauptphase. Zusammensetzungsunterschiede lassen sich jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine erkennen. Das nach dem Tempern aufgenommene Röntgendiffraktogramm zeigt gute Übereinstimmung mit der Simulation, die anhand der Strukturdaten aus [Cerný02] berechnet wurde (Abb. 5.16). Es kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der Hauptkomponente ausschließlich um die Phase $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ handelt.

⁵HRTEM = High Resolution Transmission Elektron Microscopy

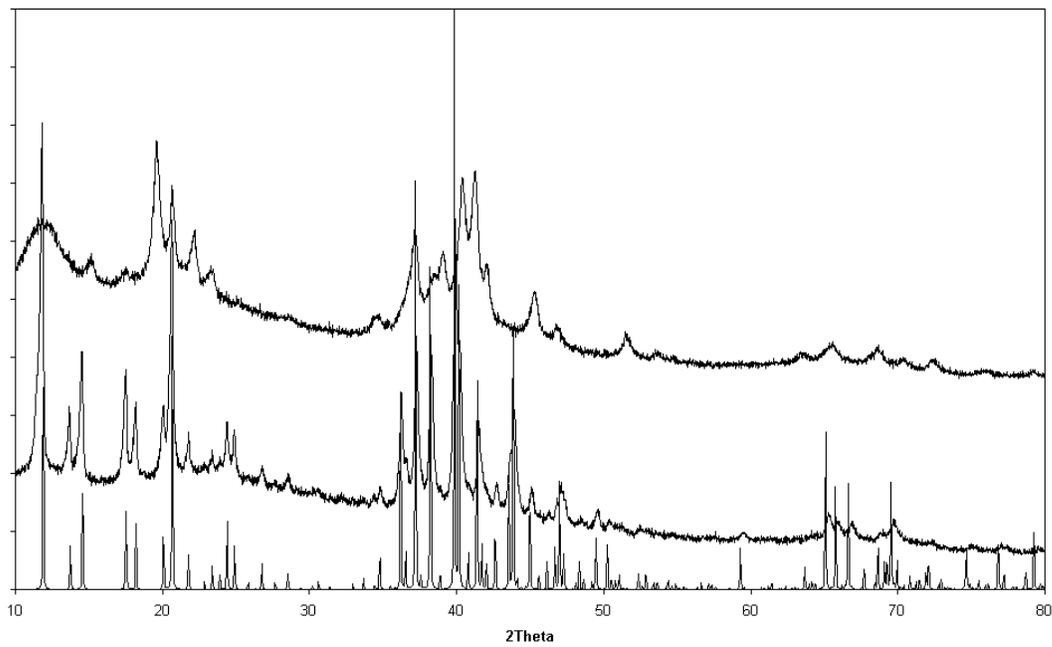


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramm von abgeschrecktem $Mg_{21}Zn_{25}$ (CuK_{α} -Strahlung) vor dem Tempern (oben) und nach dem Tempern (Mitte). Der Vergleich der Meßdaten nach dem Tempern mit der Simulation nach [Cerný02] (unten) zeigt gute Übereinstimmung.

5.6 Rhomboedrisches Zn-Mg-Gd (E-Phase)

Die E-Phase bildet sich alternativ zum primitiv-ikosaedrischen Quasikristall bei einer Schmelzzusammensetzung von $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{SE}_{3,6}$ mit den Seltenen Erden Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium sowie Yttrium [Uhrig05]. Es werden Einkristalle der E-Phase im System Zn-Mg-Gd mit der Bridgman-Methode gezüchtet. Dazu werden insgesamt 10 g Material in einen Tantaltiegel eingefüllt und dieser unter Argon zugeschweißt. Zur Züchtung wird der Tiegel unter Argon induktiv aufgeheizt (Temperatur oben: 830 °C, unten: 750 °C) und mit einer Rate von 0,25 mm/h aus der Heizzone abgesenkt. Anschließend wird der Tiegel mittels Funkenerosion längs durchgeschnitten und zur Identifikation der erstarrten Phasen im REM untersucht (Abb. 5.17).

Aus der primär erstarrenden E-Phase mit einer Zusammensetzung von $\text{Zn}_{85}\text{Mg}_4\text{Gd}_{11}$ werden einzelne Körner mit der Röntgen-Laue-Methode identifiziert und anschließend herauspräpariert. Man erhält so Einkristalle mit einer Kantenlänge von gut 1 mm.

Zur Analyse der Struktur wird ein Einkristall am MPI für chemische Physik fester Stoffe in Dresden von G. Kreiner und D. Grüner mittels Vierkreis-Einkristalldiffraktometrie untersucht. Tab. 5.2 zeigt die ermittelten Kristallstrukturdaten.

Bei umfassender Untersuchung einzelner Kristallkörner aus dem Bridgmantiegel stellt man fest, daß ab und zu auch sechszählige Symmetrieachsen in den Lauebildern auftauchen. Diese kommen nur in hexagonalen, nicht jedoch in rhomboedrischen Kristallen vor. Es existieren offensichtlich zwei verschiedene Stapelfolgen in dieser Verbindung (Strukturtyp der hexagonalen Modifikation: $\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$, nach [Pearson91]). Die simulierten Pulverdiffraktogramme der zwei Modifikationen sind sehr ähnlich. Vergleicht man die Peakintensitäten in den gemessenen und simulierten Diffraktogrammen (Abb. 5.18), so kann darauf geschlossen werden, daß die rhomboedrische Modifikation den Probenhauptbestandteil darstellt.

<i>Kristallklasse</i>	rhomboedrisch
<i>Raumgruppe</i>	$R\bar{3}m$
<i>Strukturtyp</i>	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$
<i>Pearson-Symbol</i>	hR19

<i>Atom</i>	<i>Position</i>	x/a	y/b	z/c
Zn1	18h	0,49526(4)	0,50474(4)	0,15274(5)
Zn2	18f	0,29775(8)	0	0
Zn3	9d	1/2	0	1/2
M4	6c	0	0	0,10357(13)
Gd5	6c	0	0	0,33773(3)

Tabelle 5.2: Kristallstrukturdaten von E- $\text{Zn}_{85}\text{Mg}_4\text{Gd}_{11}$. M4 = (0,612 Zn + 0,388 Mg)

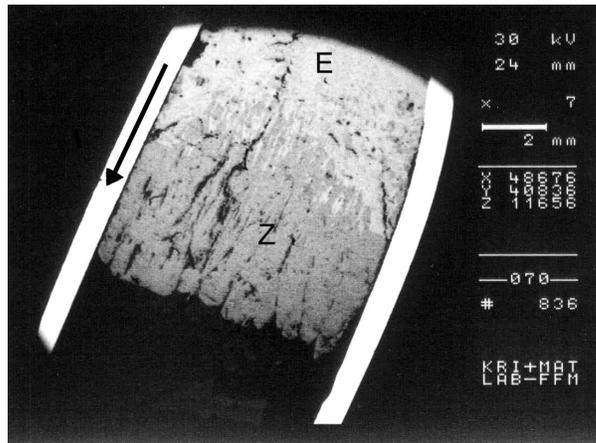


Abbildung 5.17: REM-Bild (Rückstreuelektronen): Bridgman-Lauf zur Züchtung von E-Zn-Mg-Gd. Der Pfeil zeigt die Erstarrungsrichtung. Zuerst erstarrt die E-Phase mit einer Zusammensetzung von $Zn_{85}Mg_4Gd_{11}$, gefolgt von der hexagonalen Z-Phase.

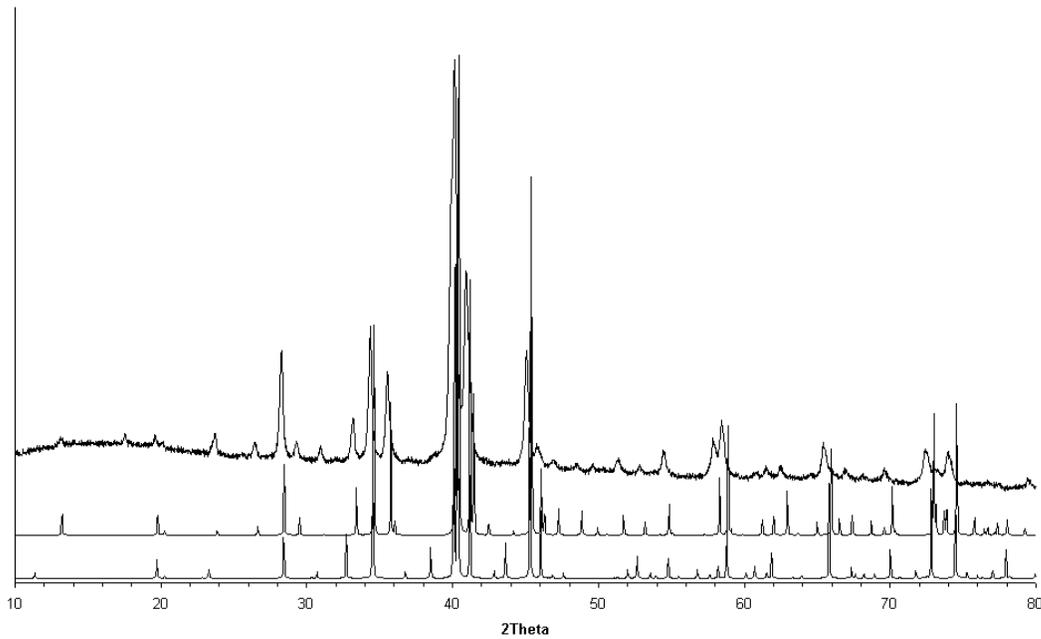


Abbildung 5.18: Röntgenpulverdiffraktogramm (CuK_{α} -Strahlung) der Zn-Mg-Gd-E-Phase: Simulation der hexagonalen (Strukturtyp $Ni_{17}Th_2$, unten) und rhomboedrischen Modifikation (Strukturtyp Th_2Zn_{17} , Mitte) sowie Meßdaten (oben). Strukturdaten nach [Pearson91].

Kapitel 6

Untersuchungen an den Proben

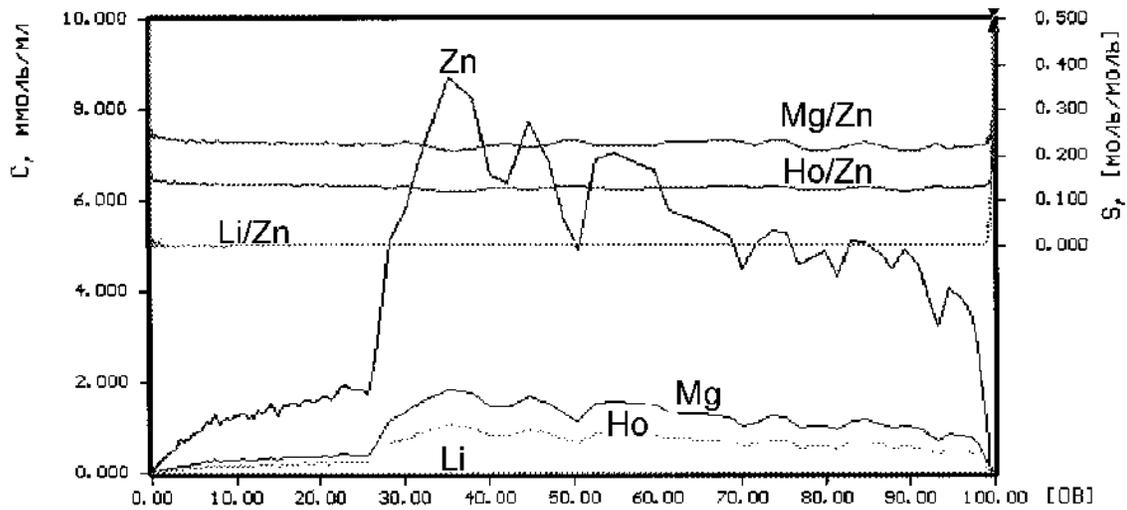
In diesem Kapitel werden die wichtigsten Untersuchungen an den hergestellten Proben präsentiert. Diese werden zum Teil an der Goethe-Universität selbst oder in Kooperation mit anderen Instituten durchgeführt. Dabei geht es zum einen um die Charakterisierung der Probenqualität sowie um die Strukturbestimmung und die Messung physikalischer Eigenschaften.

6.1 Lithiumanalyse

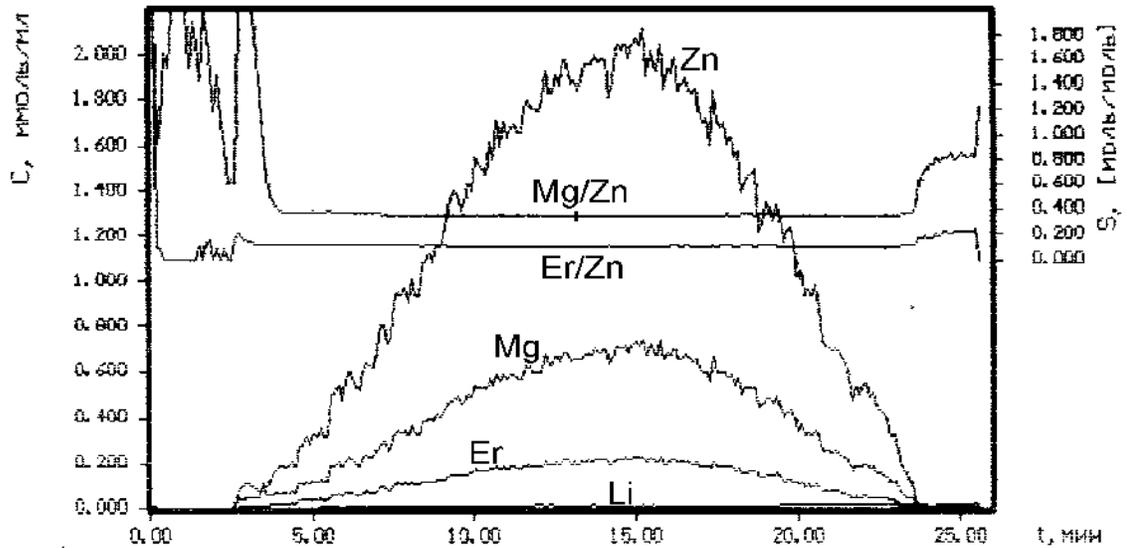
Zur Beantwortung der Frage, ob sich Lithium aus der Salzabdeckung der LETSSG-Züchtung in den Quasikristall einbaut, wird eine Analyse mit der Differential-Dissolution-Methode (DD) von I. Vasilieva am Institute of Catalysis in Novosibirsk, Rußland durchgeführt. Ein Nachweis im REM mit EDX oder WDX ist wegen der niedrigen Ordnungszahl des Lithiums nicht möglich. Bei der Differential-Dissolution-Methode wird die zu untersuchende Probe durch ein vorbeiströmendes geeignetes Lösungsmittel (z.B. eine Säure) langsam aufgelöst. Währenddessen wird die Konzentration der Probenbestandteile mit einem ICP-Spektrometer¹ gemessen. Auf diese Weise läßt sich neben der Analyse auf Lithium auch die Homogenität der chemischen Zusammensetzung untersuchen.

Abb. 6.1 zeigt die Meßkurven von si Zn-Mg-Ho und fci Zn-Mg-Er. Lithium kann weder in den Kristallen noch in der Restschmelze nachgewiesen werden. Es wird demnach nicht in den Kristall eingebaut. Außerdem zeigt die Probe eine gute Homogenität, Einschlüsse mit anderer Zusammensetzung sind nicht erkennbar. Die ermittelte Zusammensetzung von $Zn_{73}Mg_{17}Ho_{10}$ bzw. $Zn_{68}Mg_{24}Er_8$ entspricht im Rahmen eines Meßfehlers von ± 1 at% der mit WDX bestimmten Stöchiometrie ($Zn_{73}Mg_{16}Ho_{11}$ bzw. $Zn_{65}Mg_{25}Er_{10}$). Ein leichter Trend zu etwas niedrigeren SE-Anteilen bei der DD-Messung zeichnet sich jedoch ab.

¹ICP = Inductive Coupled Plasma



ZnMgHo+Li m=11.35mg



ZnMgEr+Li m=628mg

Abbildung 6.1: Differential-Dissolution-Analyse von si Zn-Mg-Ho (oben) und fci Zn-Mg-Er (unten). Lithium kann in den Kristallen nicht nachgewiesen werden, die Zusammensetzung beträgt $Zn_{73}Mg_{17}Ho_{10}$ bzw. $Zn_{68}Mg_{24}Er_8$

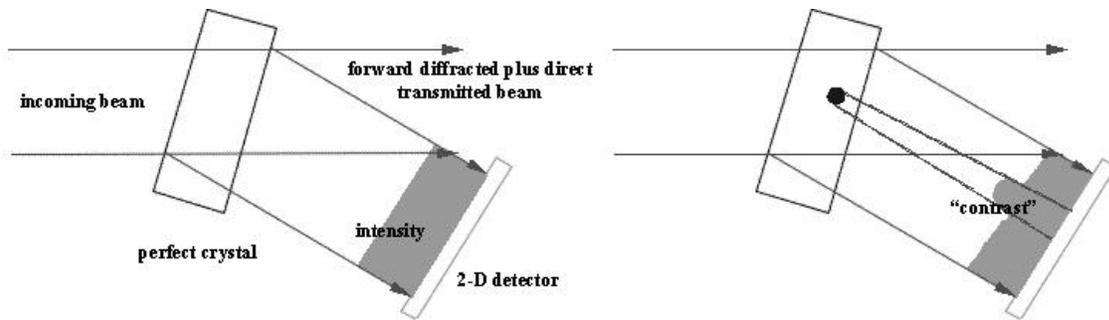


Abbildung 6.2: Röntgentopographie: Die Probe wird von einem breiten Röntgenstrahl durchleuchtet und das Bild eines ausgesuchten Beugungsreflexes aufgenommen. So zeigen sich z.B. Korngrenzen oder Fremdphaseneinschlüsse. [ESRF]

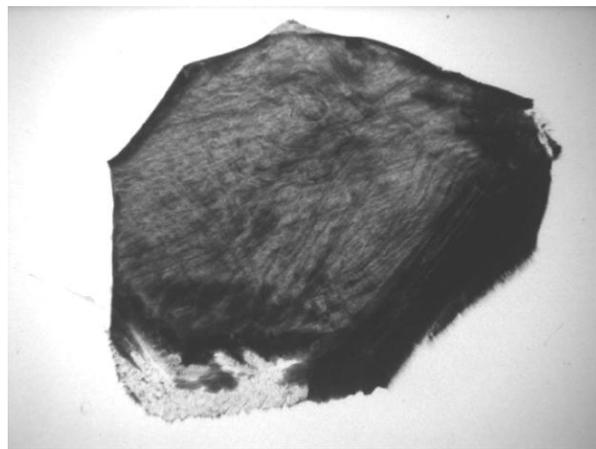


Abbildung 6.3: Röntgentopogramm eines si Zn-Mg-Ho-Einkristalls (1 mm dicke Scheibe mit ca. 7 mm Durchmesser). Unten erkennt man einen Einschluss, die sonstige Strukturierung ist auf Polierkratzer zurückzuführen.

6.2 Röntgentopographie

Bei der Röntgentopographie wird eine dünne einkristalline Probe von einem breiten Röntgenstrahl durchleuchtet und ein ortsempfindlicher Detektor auf einen bestimmten Reflex eingestellt. Befindet sich im Kristall ein Fehler, wie z.B. eine Korngrenze oder ein Fremdphaseneinschluss, so stimmt an dieser Stelle die eingestellte Bragg-Bedingung nicht mehr, und man sieht einen Kontrast auf dem Detektor (Prinzip in Abb. 6.2 dargestellt). Die Messung wird von J. Härtwig am ESRF (Beamline ID19) mit einer Strahlenergie von 48 keV durchgeführt. Das Topogramm eines si Zn-Mg-Ho-Kristalls (Abb. 6.3) zeigt an der Unterseite einen kleinen Einschluss, der Großteil der Probe ist frei von Korngrenzen oder Einschlüssen, die Strukturierung ist auf Polierkratzer in der Oberfläche zurückzuführen.

6.3 Strukturuntersuchungen

Die Strukturbestimmung bei Quasikristallen ist in letzter Zeit insbesondere durch die Bestimmung und Auswertung der Paarverteilungsfunktionen einen vergleichsweise großen Schritt voran gekommen. Insbesondere die Frage, ob es überhaupt ikosaedrische Cluster in Zn-Mg-SE-Quasikristallen gibt, ist noch vor ein paar Jahren intensiv diskutiert worden. Dabei spielt die hexagonale Z-Phase eine wichtige Rolle. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Verwandtschaft des Quasikristalls zur Z-Phase eingegangen und anschließend die Strukturbestimmung mittels der Paarverteilungsfunktion präsentiert.

6.3.1 Die Verwandtschaft zur hexagonalen Z-Phase

Im Jahr 1999 wird von einem reversiblen Festkörperphasenübergang zwischen der fci und der Z-Phase im System Zn-Mg-Y berichtet [Abe99a], wobei sich die beiden Phasen durch Tempern bei 500 °C bzw. 600 °C reversibel in einander umwandeln lassen. Daraus wird geschlossen, daß sich die Strukturen sehr ähnlich sein sollen. Da die Z-Phase aber keine Cluster enthält, wird auch für die fci Phase das Fehlen von Clustern angenommen. Die für dieses Experiment verwendeten Proben sind durch Abschrecken und Tempern hergestellt worden. Auf den REM-Bildern in [Abe99a] ist deutlich zu erkennen, daß die Proben nicht einphasig sind. In sofern ist eine Reaktion der fci bzw. Z-Phase mit den bei den verwendeten Temperaturen flüssigen Fremdphasen möglich, die beobachtete Änderung der Zusammensetzung spricht dafür. Es liegt also nahe, das Experiment mit „sauberen“ Proben zu wiederholen.

Dafür wird je ein Einkristall (hergestellt mit der LETSSG-Methode) mit REM/WDX und XRD untersucht und anschließend bei den angegebenen Temperaturen (500 °C für die fci Phase, 600 °C für die Z-Phase) in einem Tantalrohr getempert [Uhrig03a]. Wenn sich in Abwesenheit der flüssigen Fremdphasen ein Phasenübergang vollzieht, müßte sich dies deutlich im Diffraktogramm zeigen. Selbst nach der zehnfachen Temperzeit kann in beiden Kristallen kein Phasenübergang beobachtet werden (Diffraktogramme in Abb. 6.4). Das Experiment aus [Abe99a] kann also nicht als Indiz für eine strukturelle Ähnlichkeit von fci und Z-Phase herangezogen werden.

6.3.2 Bestimmung der lokalen Struktur über die PDF

Zur Strukturbestimmung über die Atompaarverteilungsfunktionen (PDF, siehe Kap. 3.3.4) werden Röntgenpulverdaten verwendet. Dabei ist es wichtig, bis zu möglichst hohen Streuvektoren messen zu können, um eine feine Auflösung der PDF zu erhalten. Dies kann durch die Verwendung einer kurzen Wellenlänge und Messung bis zu hohen Beugungswinkeln erreicht werden. Die verwendeten Diffraktogramme werden zum einen mit Molybdänstrahlung ($\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$,

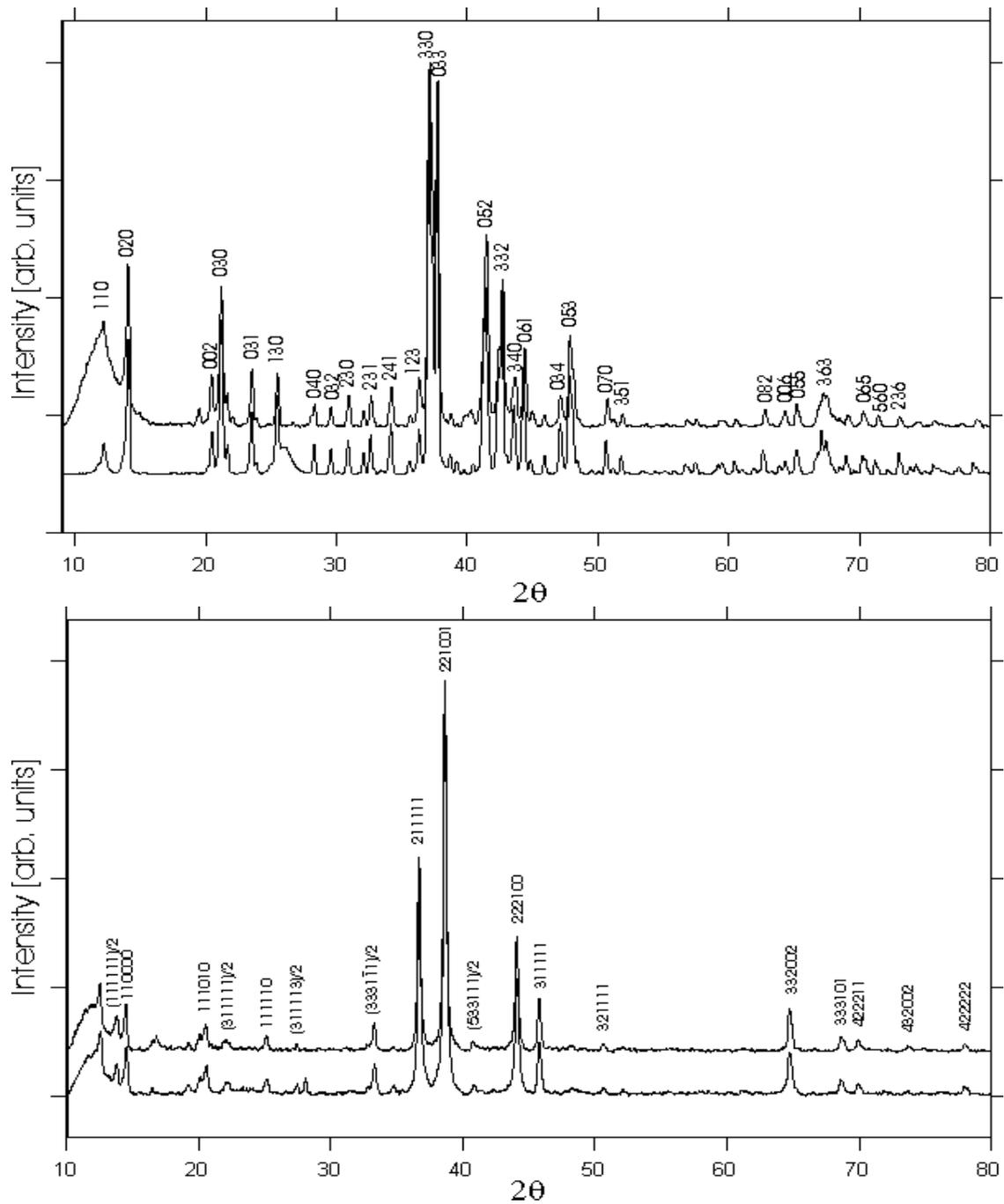


Abbildung 6.4: Röntgenpulverdiffraktogramme von hexagonalem Zn-Mg-Y (oberes Bild) und frei Zn-Mg-Y (unteres Bild) jeweils vor (unterer Graph) und nach (oberer Graph) dem Tempern. Ein Phasenübergang findet nicht statt.

Guinier-Diffraktometer) und Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,30235 \text{ \AA}$) aufgenommen. Abb. 6.5 zeigt einen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zn-Mg-Ho , aufgenommen mit Kupfer K_α -Strahlung und Synchrotronstrahlung. Aus den Pulverdiffraktogrammen werden nun die PDFs erzeugt. Diese können mit simulierten PDFs bekannter Strukturen verglichen werden; man sieht dann, ob sich die Strukturen lokal ähnlich sind. Die Arbeiten hierzu werden in enger Kooperation mit S. Brühne aus der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt. Es werden die PDFs von strukturell bekannten Zn-Mg-SE-Phasen mit einer dem fci Quasikristall ähnlichen Zusammensetzung (A-Zn₇₀Mg₁₄Y₁₆ [Kounis01], Z-Zn₆₅Mg₂₈Y₇ [Takakura98], M-Zn₆₅Mg₂₄Sm₁₀ [Abe99], μ_7 -Zn₆₅Mg₂₄Sm₁₁ [Sugiyama99]) sowie MgZn₂ berechnet. Eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Quasikristall wird jedoch bei keiner dieser Phasen beobachtet. Die Bergman-Phase (Al,Zn)₄₉Mg₃₂ ($cI160$, $Im\bar{3}$, $a = 14,217 \text{ \AA}$, [Bergman57, Spiekermann98]) ist als 1/1-Approximantstruktur für den i-Al-Mg-Zn-Quasikristall bekannt, und ihre PDF zeigt bis zu einem Radius von $r = 30 \text{ \AA}$ deutliche Ähnlichkeit mit den Zn-Mg-SE-Quasikristallen (Abb. 6.6).

Zur Erzeugung eines lokalen Strukturmodells für fci Zn-Mg-Ho wird ein „virtueller“ 1/1-Zn-Mg-Ho-Approximant² entwickelt. Dazu werden in einem ersten Schritt alle Aluminiumatome durch Zink ersetzt, da hier ähnliche Atomradien vorliegen. Nach [Charrier98] (EXAFS-Daten) sind im Quasikristall die SE-Atome 16-fach koordiniert. Ersetzt man einen Teil der 16-fach koordinierten Magnesiumatome durch Holmium³, erhält man eine theoretische Zusammensetzung des Approximanten von Zn₆₀Mg₃₀Ho₁₀, was der Zusammensetzung des Quasikristalls ungefähr entspricht. Von diesem Approximanten ausgehend wird nun die Struktur verfeinert bis beide PDFs möglichst gut zusammenpassen. Details hierzu können in [Brühne04] nachgelesen werden.

Als Struktureinheit ergibt sich dann ein Cluster, der im wesentlichen aus drei Schalen aufgebaut ist. Die innerste mit einem Radius von etwa $2,5 \text{ \AA}$ besteht aus ikosaedrisch angeordneten Zinkatomen. In der nächsten Schale finden sich auf den Ecken eines Dodekaeders Magnesium- und Holmiumatome sowie – wieder auf den Ecken eines Ikosaeders – zwölf Zinkatome (Radius etwa 5 \AA). Die äußerste Schale mit einem Radius von $7,5 \text{ \AA}$ besteht aus einem Fußball, der auf seinen Ecken Zink und Magnesium trägt (Abb. 6.7, oben). Um zu ermitteln, wie diese Cluster im Quasikristall angeordnet und verbunden sind, ist eine Strukturuntersuchung bis zu deutlich größeren Radien erforderlich. Da der 1/1-Approximant jedoch mit ungefähr 14 \AA periodisch ist, muß dazu auf ein Modell mit größerer Gitterkonstante zurückgegriffen werden. Der 2/1-Al-Mg-Zn-Approximant [Spiekermann98, Sugiyama02] mit einer Gitterkonstante von 23 \AA wird als eine geeignete Ausgangsbasis verwendet. Es zeigt sich, daß sich die einzelnen Cluster Kanten und hexagonale Flächen der äußersten Schale teilen. Die

²Wirkliche rationale Approximanten sind im System Zn-Mg-SE nicht bekannt

³Dafür gibt es in $Im\bar{3}$ zwei Plätze: 24g und 16f. Die 16f-Atome werden ersetzt.

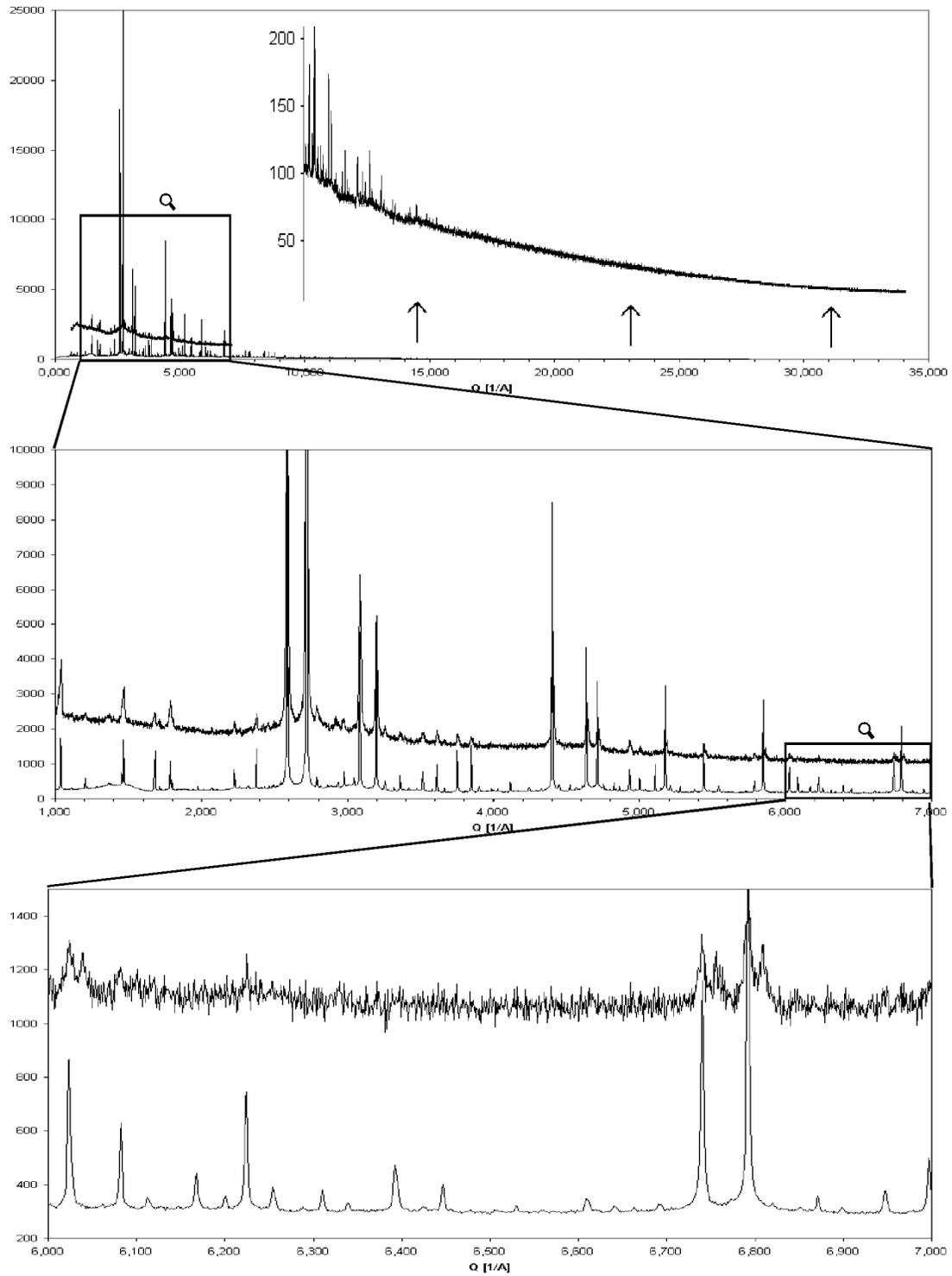


Abbildung 6.5: Röntgenpulverdiffraktogramm (*si* Zn-Mg-Ho) aufgenommen mit Kupfer K_α -Strahlung (obere Kurve) und Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,30235$ Å, untere Kurve).

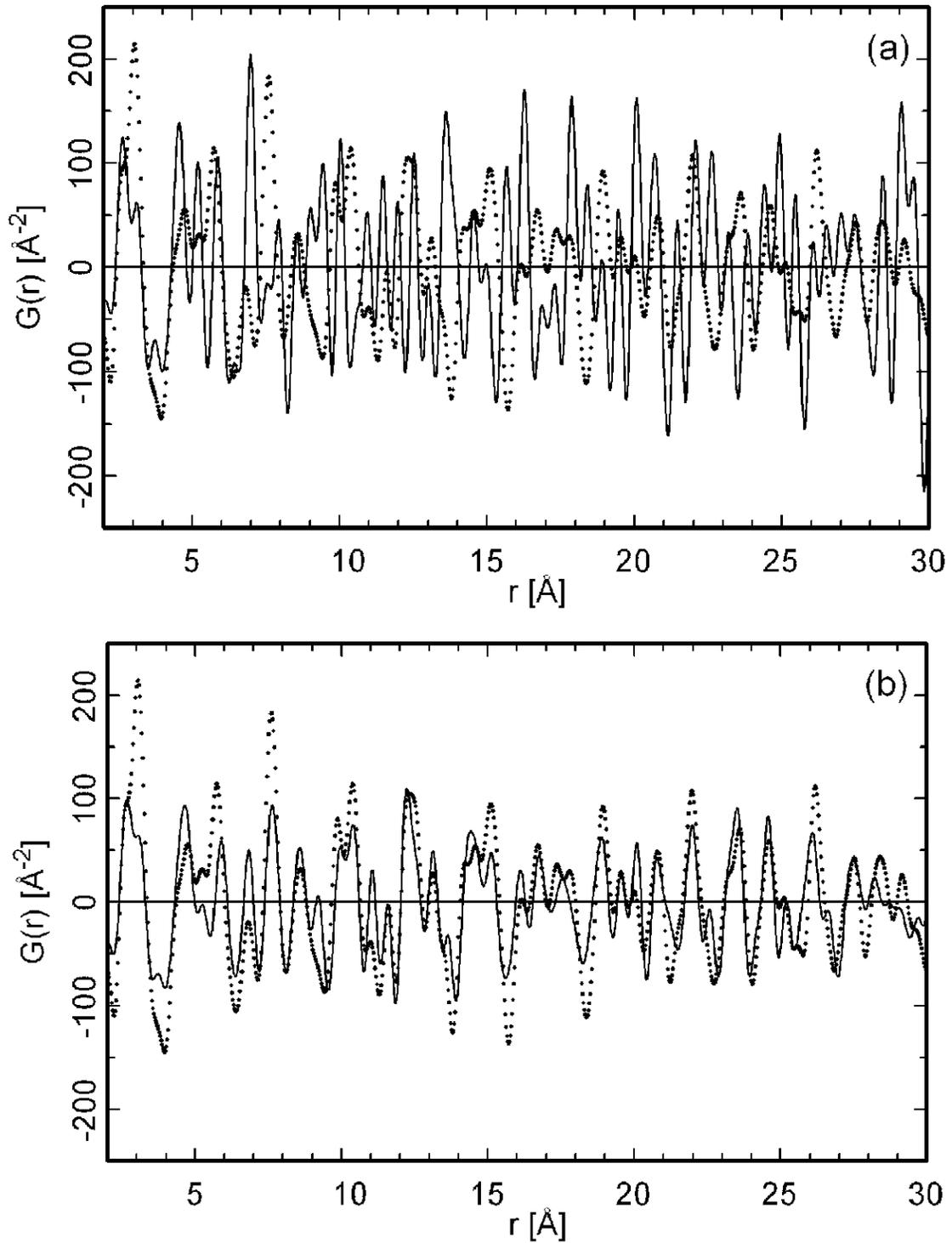


Abbildung 6.6: PDF von fci Zn-Mg-Ho (Punkte) im Vergleich zu MgZn₂ (Linie, oben) und 1/1-Zn-Mg-Al (Linie, unten). Die strukturelle Ähnlichkeit des Quasikristalls zum rationalen 1/1-Zn-Mg-Al-Approximanten ist im Vergleich zu MgZn₂ deutlich zu erkennen.

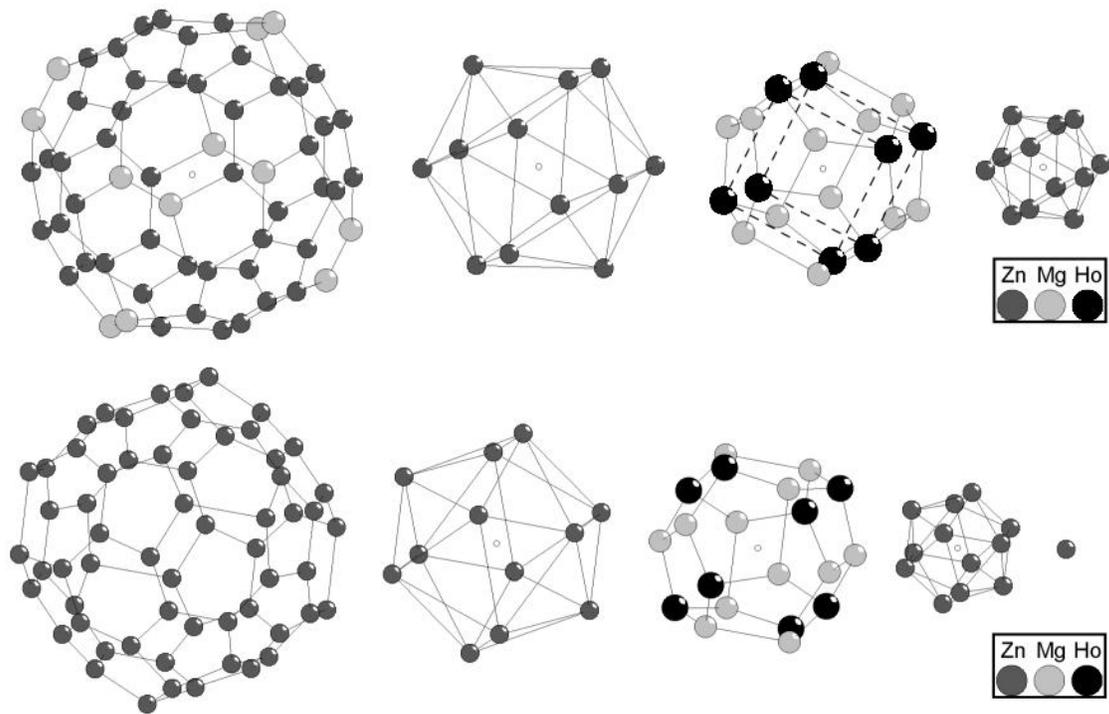


Abbildung 6.7: Lokale Struktur von fci (oben) und si (unten) Zn-Mg-Ho. Die ineinander geschichteten Schalen ergeben die für die i-Zn-Mg-Ho-Quasikristalle typischen Cluster

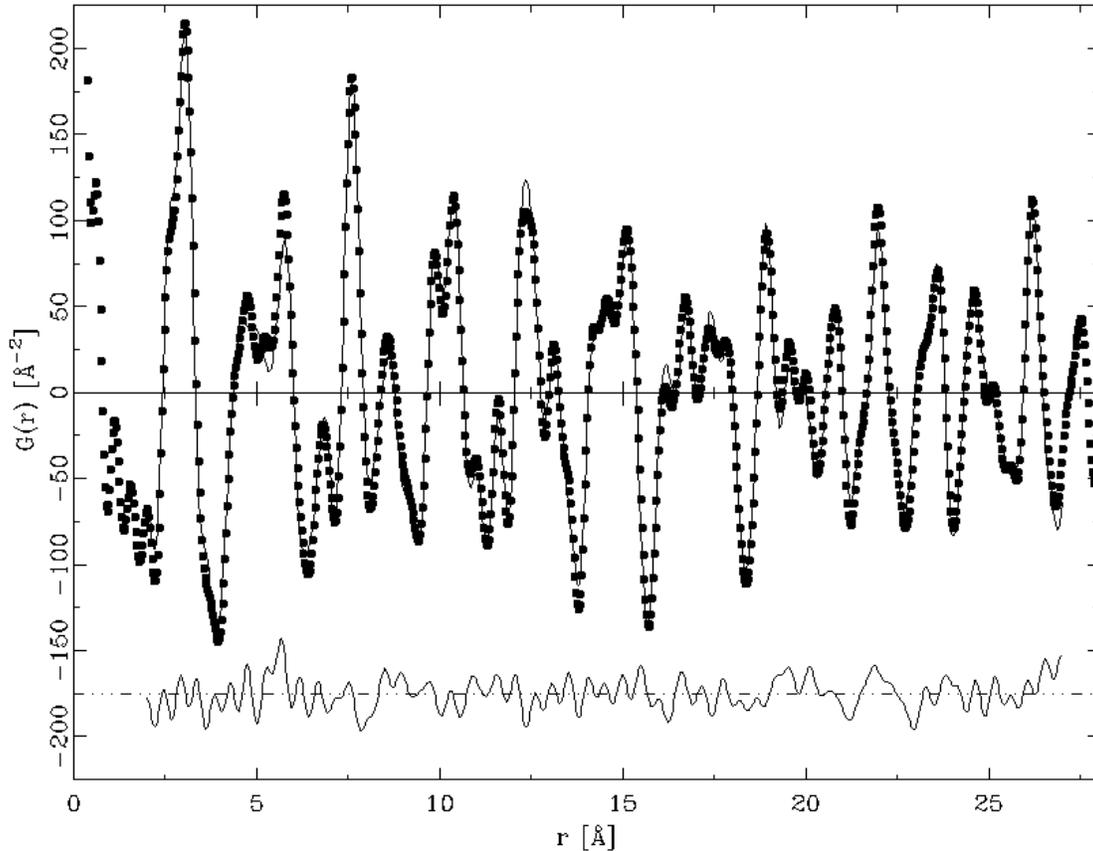


Abbildung 6.8: PDF des verfeinerten 2/1-Modells für fci Zn-Mg-Ho (Linie, oben) im Vergleich zu den Meßdaten (Punkte) sowie die Differenz (unten). Die gute Übereinstimmung bis zu einem Radius von 27 Å ist deutlich zu erkennen.

verbleibenden Lücken werden mit sogenannten „Glue-Atoms“ ausgefüllt, so daß sich annähernd eine tetraedrisch dichtgepackte Struktur ergibt. Abb. 6.8 zeigt die verfeinerte PDF aus dem 2/1-Modell im Vergleich zur Messung.

Zur Bestimmung der lokalen Struktur der si Zn-Mg-Ho-Phase wird analog vorgegangen [Brühne03]. Ausgangspunkt ist auch hier der virtuelle 1/1-Zn-Mg-Ho-Approximant, da wegen der ähnlichen Diffraktogramme auch eine ähnliche Struktur zu erwarten ist. Es zeigt sich, daß die Unterschiede im wesentlichen darin bestehen, daß die äußerste Clusterschale (der Fußball) ausschließlich mit Zinkatomen dekoriert ist, auch zwischen den Clustern (Glue-Atoms) findet sich ausschließlich Zink. Der Clustermittelpunkt ist mit einem einzelnen Zinkatom besetzt, der fci Quasikristall besitzt hier eine Leerstelle. Abb. 6.7 zeigt die Clusterschalen für fci und si Zn-Mg-Ho.

Vergleicht man die aus Molybdän- und Synchrotrondiffraktogrammen erzeugten PDFs, so fällt auf, daß bis zu den betrachteten Radien beide im wesentlichen gleichermaßen geeignet sind. Die Messung bis zu höheren Streuvektoren enthüllt

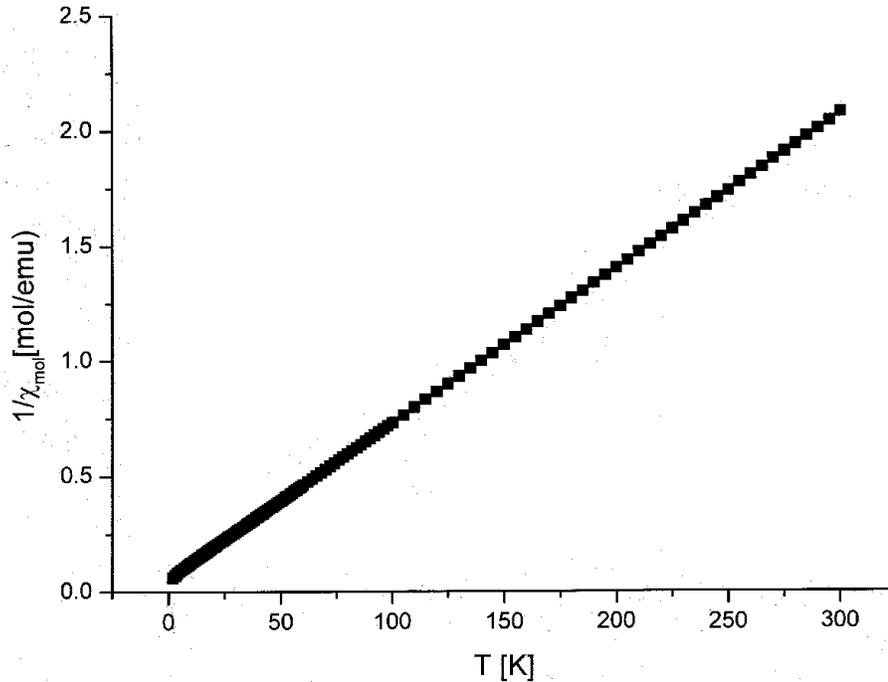


Abbildung 6.9: Inverse magnetische Suszeptibilität ($B = 500$ G) von einkristallinem si $\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{15}\text{Ho}_{11}$ in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K. Die Probe zeigt paramagnetisches Verhalten, die Weiß-Temperatur (Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse) beträgt $(-8,32 \pm 0,09)$ K.

keine wesentlich neuen Details; die deutlich feinere Auflösung der Synchrotrondaten wird erst bei der Betrachtung noch größerer Modelle voll ausgeschöpft werden können.

6.4 Magnetische Eigenschaften von si Zn-Mg-Ho

Die magnetische Charakterisierung wird von M. Lang, B. Wolf und K. Removic-Langer (Physikalisches Institut, Goethe-Universität) durchgeführt. Gemessen wird die Magnetisierung eines mit der LETSSG-Methode gezüchteten si Zn-Mg-Ho-Einkristalls in einem SQUID-Magnetometer bis zu einer Temperatur von 2 K. Die Suszeptibilitätskurve (inverse Suszeptibilität in Abb. 6.9) zeigt ein paramagnetisches Verhalten, eine langreichweitige Ordnung bildet sich nicht aus. Die Weiß-Temperatur beträgt $-8,3$ K, was auf eine leicht antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Seltenen Erden hinweist. Auch die Messung bis zu einer Temperatur von 50 mK (Top-Loading-Mischkryostat, AC-Suszeptibilität) zeigt keinen Übergang zu einer magnetischen Ordnung.

6.5 Diffusionsverhalten

Bei der Untersuchung des Diffusionsverhaltens steht die Frage im Mittelpunkt, ob Phasonen die Diffusion in Quasikristallen begünstigen. Nach [Kalugin93] würde ein solcher Phasonen-Diffusionsmechanismus im Gegensatz zur sonst in Metallen verbreiteten leerstelleninduzierten Diffusion ein nicht-lineares Arrhenius-Verhalten der Diffusionskonstante und deutlich niedrigere Aktivierungsenergien erwarten lassen.

Zur Messung kommt die Radio-Tracer-Methode zum Einsatz, die Experimente werden von R. Galler und H. Mehrer an der Universität Münster durchgeführt. Ein radioaktiver „Tracer“ wird auf die polierte Probenoberfläche aufgebracht und der Kristall anschließend getempert. Dabei diffundiert der Tracer in das Material hinein. Zur Analyse werden von der Probe dünne Schichten abgeschliffen oder abgesputtert und die Aktivität mit einem Zähler gemessen. Man erhält so die Tracer-Konzentration in Abhängigkeit von der Materialtiefe. Als Tracermaterial wird hier ^{65}Zn verwendet, was vergleichsweise preiswert ist. Da es sich dabei um eine Hauptkomponente der Zn-Mg-SE-Quasikristalle handelt, kann damit die Diffusion untersucht werden, ohne Fremdatome einbringen zu müssen, die sich ggf. in die Struktur gar nicht oder nur schlecht einbauen lassen.

In Abb. 6.10 sind die temperaturabhängigen Diffusionskonstanten von fci Zn-Mg-Ho, fci Zn-Mg-Y und hexagonalem Z-Zn-Mg-Y zum Vergleich dargestellt. Die Diffusion im Quasikristall kann sehr gut mit einem linearen Arrhenius-Gesetz beschrieben werden. Für die Aktivierungsenergie erhält man ungefähr 160 kJ/mol, was in der selben Größenordnung liegt, wie bei der hexagonalen Z-Phase (188 kJ/mol parallel und 152 kJ/mol senkrecht zur hexagonalen Achse). Ein phasonischer Beitrag kann demnach nicht nachgewiesen werden, die Diffusion läuft ausschließlich über einen leerstelleninduzierten Mechanismus ab.

6.6 Photoemission

Zur Untersuchung der Bandstruktur von fci Zn-Mg-SE-Quasikristallen werden Photoemissionsmessungen an der Synchrotronstrahlenquelle MAX-Lab (Beamline BL31) in Lund (Schweden) von V. Karpus und A. Suchodolskis (Semiconductor Physics Institute, Vilnius, Litauen) durchgeführt. Als Probe dient ein monokristallines Stäbchen, das parallel zur fünfzähligen Achse orientiert ist. Dieses wird unter UHV ($2 \cdot 10^{-10}$ mbar) bei einer Temperatur von 150 K abgebrochen, um an der Bruchfläche eine saubere nicht oxidierte Oberfläche zu erhalten. Der Photonenstrahl (20-120 eV) wird auf die Bruchfläche geleitet und die emittierten Elektronen spektroskopiert. Selbst unter UHV bei niedrigen Temperaturen bildet sich an der Oberfläche nach einigen Stunden eine Oxidschicht, die sich durch einen langsam wachsenden Sauerstoffpeak (O 2p) im Valenzbandspektrum zeigt (Abb. 6.11).

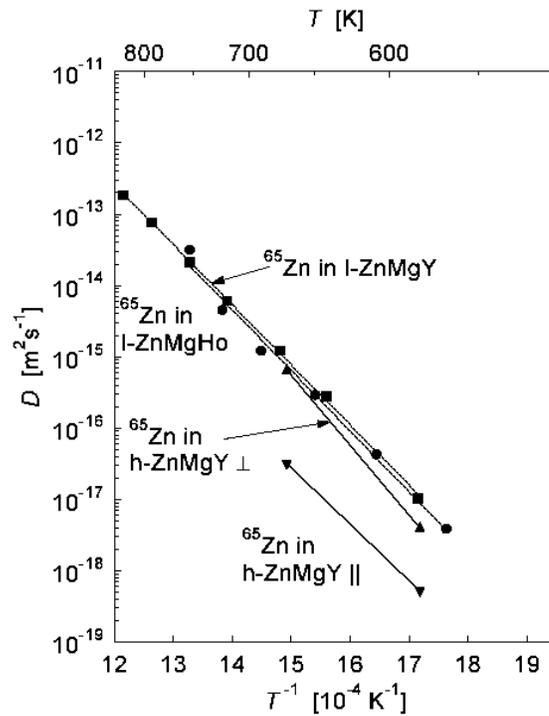


Abbildung 6.10: Diffusionskonstanten von fci Zn-Mg-Ho, fci Zn-Mg-Y und hexagonalem Z-Zn-Mg-Y (parallel und senkrecht zur hexagonalen Achse) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Es zeigt sich ein lineares Arrheniusverhalten.

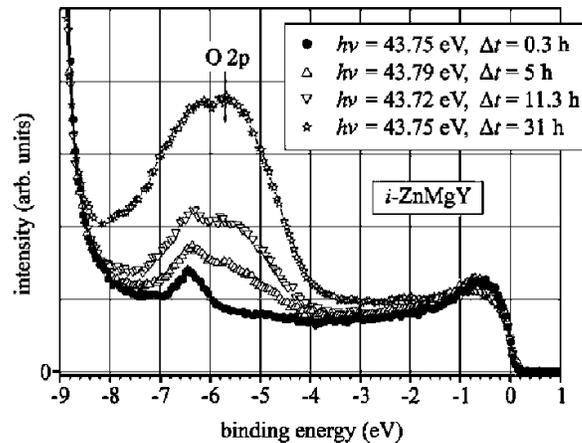


Abbildung 6.11: Photoemissionsspektrum von fci Zn-Mg-Y. Selbst unter UHV zeigt sich nach einigen Stunden eine Oxidschicht anhand des (O 2p)-Sauerstoffpeaks. [Suchodolskis03]

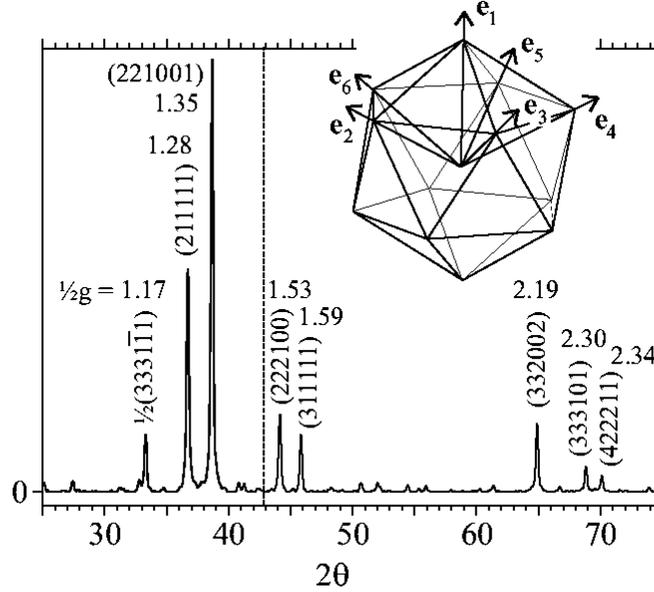


Abbildung 6.12: Röntgendiffraktogramm von fcc Zn-Mg-Er. Der Fermi-Wellenvektor (gestrichelte Linie) liegt in der Nähe der starken Reflexe 222100 und 311111.

Bei den drei untersuchten fcc Quasikristallen (Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er) kann ein für Metalle typisches Valenzband mit deutlicher Fermikante beobachtet werden. Bei genauer Betrachtung des Spektrums an der Fermikante erkennt man ein Pseudogap, das durch die Berührung von Bragg-Ebenen mit der Fermifläche erzeugt wird. Aus den Diffraktogrammen kann man die in Frage kommenden Reflexe ablesen (Abb. 6.12). Der Fermi-Wellenvektor ($k_F = 1,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$) liegt in der Nähe der Bragg-Ebenen 222100 ($1,53 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$) und 311111 ($1,59 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Die 60 222100- und zwölf 311111-Flächen bilden die Pseudo-Brillouinzone (auch Joneszone genannt, Abb. 6.13).

Mit dieser Information kann die Zustandsdichte bei bekannter Pseudogapbreite berechnet bzw. letztere an die experimentellen Daten angefügt werden. Abb. 6.14 zeigt das Photoelektronenspektrum an der Fermikante, Tab. 6.1 stellt die ermittelten Parameter zusammen. Details können in [Suchodolskis03, Suchodolskis03a, Suchodolskis04] nachgelesen werden.

	$\Delta_{222100}(\text{eV})$	$\Delta_{311111}(\text{eV})$	$\Gamma(\text{eV})$	$\epsilon_F(\text{eV})$
ZnMgY	0,63	1,16	0,23	9,31
ZnMgHo	0,61	0,98	0,22	9,32
ZnMgEr	0,64	1,25	0,24	9,32

Tabelle 6.1: Pseudogap-Daten von fcc Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er. $\Delta_{\vec{g}}$ = Pseudogapbreite bzgl. Gittervektor \vec{g} , Γ = intrinsischer Verbreiterungsparameter (Maß für die mittlere Zustandslebensdauer $\tau = \hbar/\Gamma$), ϵ_F = Fermienergie.

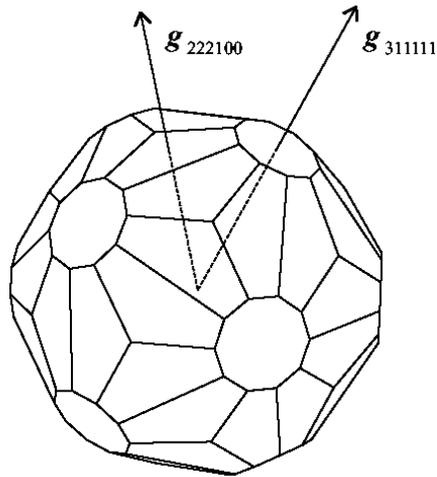


Abbildung 6.13: Die Pseudo-Brillouinzone der fci Zn-Mg-SE-Quasikristalle ist aus 60 222100- und zwölf 311111-Flächen aufgebaut.

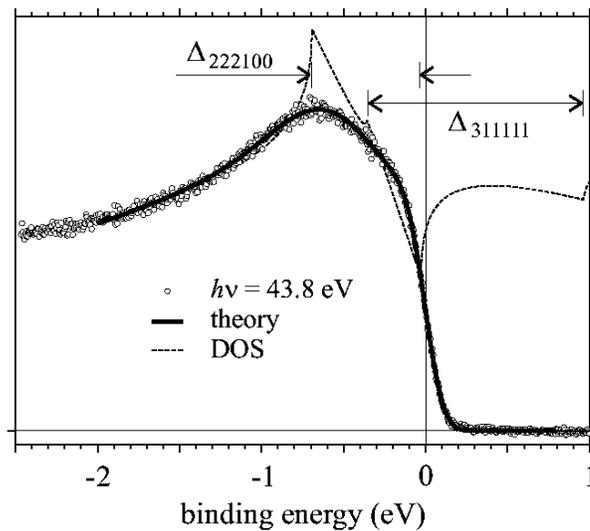


Abbildung 6.14: Photoemissionsspektrum von fci Zn-Mg-Er. Die gestrichelte Linie zeigt die berechnete Zustandsdichte, die durchgezogene Linie entsteht durch Einbeziehung der Fermi-Dirac-Verteilung, des intrinsischen Verbreiterungsparameters Γ und verschiedener apparatebedingter Korrekturen. Die Punkte geben die Meßdaten wieder.

Kapitel 7

Diskussion und Ausblick

Die hochgeordnete primitiv-ikosaedrische $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{14}\text{Ho}_{11}$ -Phase kann aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{Ho}_{3,6}$ primär erstarrt werden. Ähnlich wie bei den flächenzentriert-ikosaedrischen Zn-Mg-SE-Phasen ist auch hier der Anteil der Seltenen Erden in der Schmelze deutlich kleiner als im daraus gezüchteten Kristall. Eine sehr langsame Kristallzucht ist also auch hier erforderlich, um den nötigen Materialaustausch an der Wachstumsfront sicherzustellen. Während einer Züchtung verarmt die Schmelze schnell an Seltenen Erden. Dies führt dazu, daß – wenn keine Seltenen Erden nachgeliefert werden – nur ein geringer Teil der eingewogenen Materialmenge genutzt wird und die Kristalle im Vergleich dazu nur relativ klein werden können. Bezüglich der Kosten für einen Züchtungslauf spielt dies jedoch keine große Rolle, da in der Restschmelze überwiegend Zink und Magnesium verbleibt, was im Vergleich zu den Seltenen Erden sehr billig und vernachlässigbar ist.

Die Auswahl der Züchtungsmethode wird von der zugrundeliegenden Fragestellung beeinflusst. Geht es darum, überhaupt erst einmal irgendwelche Einkristalle von einem der hier beschriebenen Materialien zu erhalten, so bietet sich die Bridgman-Methode an. Die Verwendung eines geschlossenen Tiegels läßt keine Probleme durch Verdampfung der Komponenten entstehen. Als Tiegelmateriale hat sich Tantal bewährt, da es mit der Zn-Mg-SE-Schmelze nicht reagiert, temperaturbeständig und leicht verformbar ist. Die verwendeten Rohre lassen sich so oben und unten leicht zupressen und anschließend im Argonlichtbogen gasdicht verschweißen. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Bridgman-Methode ist, daß für eine einfache Kristallzucht kein präzises Temperaturprofil ermittelt werden muß. Der Tiegel mit den Rohmaterialien muß lediglich soweit aufgeheizt werden, daß alle Komponenten sich sicher zu einer homogenen Schmelze vermischen. Beim anschließenden Absenken aus der Heizzone fangen die Kristalle an der Stelle an zu erstarren, an der das Material ausreichen kalt ist. Der genaue Erstarrungsort spielt näherungsweise keine Rolle, sofern die Erstarrung in der Nähe des größten Temperaturgefälles stattfindet und der Tiegel ausreichend weit abgesenkt wird. Eine Überhitzung von 100 °C bis 200 °C über die Liquidustemperatur hinaus

schadet in der Praxis nicht. Nachteile dieser Methode sind jedoch zum einen der ständige, großflächige Kontakt zum Tiegelmaterial, was durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu Verspannungen und Rissen in den Kristallen führen kann. Außerdem ist eine gezielte Keimvorgabe schwierig, die Kristalle fallen mit ein bis zwei Millimeter entsprechen klein aus. Größter Schwachpunkt des hier verwendeten Aufbaus ist, daß sich die gewachsenen Kristalle nicht von der Restschmelze trennen lassen, solange diese noch flüssig ist. Man könnte sich einen Aufbau vorstellen, bei dem durch ein Abkippen der Schmelze diese von den Kristallen separiert wird, was von anderen Gruppen, z.B. in [Fisher98], auch realisiert wird.

Aufgrund der diskutierten Nachteile liegt die Züchtung in einem offenen Tiegel mit Keimvorgabe von oben nahe. Dabei stellen sich jedoch einige Schwierigkeiten, wie zum Beispiel der hohe Zink-Dampfdruck, was in Verbindung mit der langsamen Züchtung zu einem großen Materialverlust führt. Der Einschluß der Schmelze mit einer flüssigen Salzabdeckung (LETSSG-Methode) hat sich hier bereits vor mehreren Jahren als praktikable Lösung herausgestellt [Langsdorf99]. Zur Züchtung sind allerdings im Vergleich zur Bridgman-Methode gründlichere Vorarbeiten nötig. Zum einen muß, um den gewachsenen Kristall aus der Schmelze herausziehen zu können, ein geeignetes Temperaturprofil für die Züchtung ermittelt werden. Insbesondere der Erstarrungsbeginn der dem Quasikristall folgenden Phase ist wichtig, da der Quasikristall vor Erreichen dieser Temperatur herausgezogen werden muß. Diese läßt sich durch einen DTA-Lauf ermitteln. Die Temperaturmessung in der Züchtungsanlage erfolgt dabei direkt an der Ofenwicklung, die tatsächliche Temperatur im Tiegel wird durch eine Eichmessung bestimmt. Letztendlich muß dabei noch berücksichtigt werden, daß die Temperatur direkt am Keim durch die Kühlung niedriger ist als die mittlere Temperatur der Schmelze, daher ist ein gewisses Ausprobieren der besten Temperaturen erforderlich. Die so erhaltenen Kristalle mit einer Kantenlänge von über einem Zentimeter lassen sich leicht von der Wolframspitze abbrechen. Ist diese relativ weit in die Schmelze eingetaucht worden, zerbrechen die Kristalle beim Abkühlen leicht aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten. Das Salz ist sehr korrosiv und greift in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit die Kristalloberflächen schnell an. Selbst nach einer zügigen Entfernung unter fließendem Wasser sind die so gezüchteten Quasikristalle an ihrer Oberfläche grau. Die Korrosionsschicht läßt sich aber leicht abpolieren. Man muß dabei bedenken, daß auch bei anderen Methoden, wie z.B. dem Abkippen der Restschmelze, die (hier glänzende) Kristalloberfläche mit einer dünnen Schicht erstarrter Restschmelze bedeckt ist und diese für oberflächensensitive Messungen auch abpoliert werden muß. Man könnte befürchten, daß sich Ionen aus der Salzabdeckung in den Kristall mit einbauen und diesen verunreinigen. Messungen mit WDX bzw. DD können jedoch Kalium, Chlor und Lithium weder im Kristall noch in der Restschmelze nachweisen. Insbesondere durch die Möglichkeit einer gezielten Keimvorgabe stellt die LETSSG-Methode wohl das beste Züchtungsverfahren für diese Materialien dar; die erzielten Kristallgrößen legen dies nahe.

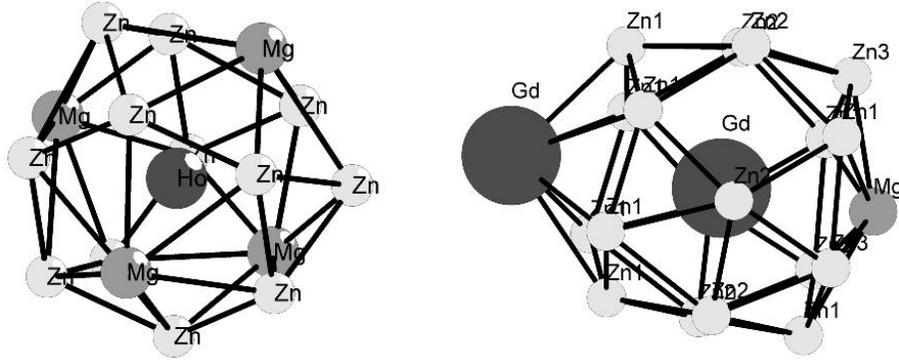


Abbildung 7.1: Lokale Umgebung der SE-Atome in der si Phase (links) und der E-Phase (rechts). Die Koordinationszahl der SE-Atome beträgt in der si Phase 16 und in der E-Phase 19 (bzw. 20, wenn man das nächste SE-Atom noch mitzählt).

Bei der Kristallzüchtung von fci Zn-Mg-Y tritt, wenn man die Züchtung bis zu vergleichsweise tiefen Temperaturen fortsetzt und die Gelegenheit zu einer erneuten Keimbildung gibt, die Erstarrung der hexagonalen Z-Phase auf. Diese Beobachtung ist mit der in [Abe99a] beschriebenen Bildung des Quasikristalls und der Z-Phase vereinbar. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine gezielte Kristallzüchtung unter Vermeidung der Quasikristallerstarrung aus einer stark Yttrium-armen Schmelze mit entsprechend niedriger Liquidustemperatur möglich ist.

Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten der primitiv-ikosaedrischen Phase $\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{15}\text{SE}_{11}$ ergeben, daß sich diese aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{62,8}\text{Mg}_{33,6}\text{SE}_{3,6}$ neben Holmium auch mit den Seltenen Erden Erbium und Thulium primär erstarran läßt. Bei Verwendung von Dysprosium wird eine Erstarrung als zweite Phase beobachtet. Es liegt nahe, daß der Atomradius der Seltenen Erden für die Entscheidung, welche Phase sich bildet, ausschlaggebend ist; die Radien der drei Elemente Erbium, Holmium und Thulium liegen dicht beieinander. Dysprosium ist etwas größer, damit bildet sich primär die rhomboedrische E-Phase mit einer Zusammensetzung von $\text{Zn}_{84}\text{Mg}_5\text{SE}_{11}$, der Quasikristall ist jedoch in der Probe noch vorhanden. Bei der Verwendung noch größerer SE-Atome bildet sich nach primärer Erstarrung der E-Phase der Quasikristall nicht mehr. Eine plausible Erklärung dafür ergibt sich durch die Betrachtung der lokalen Struktur des Quasikristalls und der E-Phase. Die SE-Atome zeigen in der si Phase eine Koordinationszahl von 16, in der E-Phase sind sie 19-fach koordiniert (Abb. 7.1). Durch eine größere Koordinationszahl ergibt sich für das Zentralatom (bei vergleichbaren Abständen zwischen den umgebenden Atomen) mehr Platz. Es ist also naheliegend, daß bei Verwendung der größeren Atome die Struktur bevorzugt wird, die den nötigen Platz auch bereitstellt. Die kleineren Atome lassen sich hingegen mit der engeren Struktur energetisch günstiger packen.

In manchen Situationen ist jedoch die Einkristallzüchtung nicht das optimale

Verfahren zur Materialsynthese. Dies liegt offensichtlich auf der Hand, da eine Einkristallzüchtung in der Regel sehr aufwendig ist. Ist für die beabsichtigte Anwendung Einkristallinität des Materials gar nicht erforderlich und werden große Mengen benötigt (wie z.B. für die Neutronen-Pulverdiffraktion), so bietet sich das Abschrecken einer Schmelze mit anschließendem Tempern bzgl. Materialverbrauch und Arbeitseinsatz als günstige Alternative an. Auch für Substanzen, die sich aus der Schmelze gar nicht direkt gewinnen lassen (wie z.B. die dekadagonale Zn-Mg-SE-Phase) kommt das Verfahren zum Einsatz. Das Erstarren der Schmelze muß sehr schnell erfolgen, damit ein möglichst feines Phasengemisch entsteht. Dafür kommen verschiedene Methoden in Frage. Im einfachsten Fall wird ein Ofen, in dem sich die Probe befindet, durch Ausschalten mit einer möglichst steilen Temperaturrampe abgekühlt. So lassen sich einfach große Substanzmengen herstellen, die erzielbaren Abkühlraten sind jedoch in der Regel zu niedrig. Die höchsten Abkühlraten erreicht man mit der Splat-Cool-Methode, bei der ein Schmelztropfen im freien Fall zwischen zwei Kupferstempeln zu einem dünnen Plättchen zusammengedrückt wird. Um mehrere Gramm Material herzustellen, ist die Methode allerdings wegen des hohen Aufwands ungeeignet. Ein guter Kompromiß aus hoher Abkühlrate und Herstellbarkeit größerer Materialmengen ist das Meltspinning, wobei die Schmelze auf ein rotierendes Kupferrad bzw. einen Teller gesprüht wird. Der für diese Arbeit verwendete Kupferteller macht einen sehr kompakten Aufbau möglich, da eine zur vollständigen Erstarrung ausreichend lange Kontaktzeit durch den ebenen Tellerboden trotz kleinem Durchmesser sichergestellt wird. Das Material wird nach dem Erstarren von der Fliehkraft in den Tellerrand gezogen, dabei zerbricht das entstandene Band in einige Zentimeter lange Streifen.

Bei der Herstellung von Zn-Mg-SE-Verbindungen durch Abschrecken und Tempern kommt einem zu gute, daß während des Temporns einige Phasen in der Mischung bereits geschmolzen sind. Dies beschleunigt die Diffusion und begünstigt eine schnelle Umsetzung des Materials zur gewünschten Zielphase.

Bei der Synthese der dekadagonalen Phase kann in der Probe im REM eine Strukturierung beobachtet werden. In Verbindung mit den TEM-Analysen wird angenommen, daß die Probe aus einer Mischung aus dekadagonaler Phase (2 at% Dy) und amorphem Material (1 at% Dy) besteht. Dies kann entweder durch eine nicht ausreichend lange Temperzeit erklärt werden, oder die dekadagonale Phase besitzt eine bzgl. des SE-Gehalts so kleine Phasenbreite, daß ein geringer Mangel an Seltenen Erden in der abgeschreckten Schmelze zu einer unvollkommenen Umsetzung während des Temporns führt. Ein sehr präzises Einstellen der Zusammensetzung ist unter Berücksichtigung von möglichen Verdampfungsverlusten beim Abschrecken oder leicht ungleichmäßiger Verteilung, insbesondere bei einer Sollkonzentration von nur 2 %, sehr schwierig.

Bei der Herstellung der binären Phase $Mg_{21}Zn_{25}$ zeigen sich deutliche Magnesium-Einschlüsse in der Probe. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß Magnesium und Zink im Verhältnis 1:1 eingewogen worden sind, die stöchiometrische

Zusammensetzung der Phase jedoch etwas magnesiumärmer ist. Dadurch würde bei der Reaktion während des Temperns etwas Magnesium übrigbleiben. Dennoch beträgt die gemessene Zusammensetzung der erzeugten Phase erstaunlicherweise genau 1:1. Der Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms mit den simulierten Daten zeigt sehr gute Übereinstimmung, weshalb davon ausgegangen wird, daß es sich tatsächlich um die $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ -Phase aus [Cerný02] handelt.

Den Quasikristallen mit ihren zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften ist bisher der große Durchbruch bzgl. industrieller Anwendungen noch nicht in dem Maße, wie zu Beginn ihrer Untersuchung erwartet worden ist, gelungen. Das mag mitunter daran liegen, daß das Verständnis der Mechanismen, die für deren physikalische Eigenschaften verantwortlich sind, trotz 20 Jahren intensiver Forschung noch sehr rudimentär ist. Die fehlende Periodizität in den drei physikalischen Dimensionen stellt sich doch als ein schwer zu überwindendes Hindernis dar. Dies führt dazu, daß ein systematisches Einstellen bestimmter Wunscheigenschaften aufgrund des unvollkommenen Verständnisses schwer ist. In den letzten Jahren sind, insbesondere auf dem Gebiet der Strukturanalyse, erhebliche Fortschritte erzielt worden; so ist mittlerweile die Existenz von Clustern in i-Zn-Mg-SE-Quasikristallen nachgewiesen worden. Trotzdem geht der Trend in der Forschung dahin, periodische Materialien mit sehr großen Einheitszellen zu untersuchen. Hier fehlt das prinzipielle Hindernis der Quasiperiodizität, und die klassischen Analyseverfahren sind anwendbar. Gelingt hier das Verständnis der Ursachen für ein bestimmtes Verhalten, so lassen sich, z.B. durch gezielt eingebaute Fehlorderungen, gewünschte Materialeigenschaften präzise einstellen. Möglicherweise kehren dann in einigen Jahren die Quasikristalle als Grenzfall einer unendlich großen Gitterkonstante wieder in die Forschungsschwerpunkte zurück.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Materialpräparation und Einkristallzüchtung von Quasikristallen und verwandten Verbindungen im System Zink-Magnesium-Seltene-Erden (Zn-Mg-SE).

Für eine Einkristallzüchtung der hochgeordneten primitiv-ikosaedrischen Phase (si Zn-Mg-Ho) wird zuerst eine geeignete Schmelzzusammensetzung ermittelt, aus der si Zn-Mg-Ho primär erstarrt. Es wird gezeigt, daß sich diese auch auf die Seltenen Erden Erbium und Thulium, die einen ähnlich großen Atomradius haben, übertragen läßt. Bei der Verwendung von Seltenen Erden mit größerem Atomradius bildet sich eine bisher unbekannte rhomboedrische Phase mit einer Zusammensetzung von $Zn_{84}Mg_5SE_{11}$, von der im Zn-Mg-Gd-System Einkristalle mit der Bridgman-Methode in einem geschlossenen Tantaltiegel gezüchtet werden. Die Kristallzüchtung von si Zn-Mg-Ho erfolgt sowohl mit der Bridgman-Methode als auch aus einem offenen Tiegel mit Keimvorgabe von oben, wobei die Schmelze mit einer Salzabdeckung vor Verdampfungsverlusten geschützt wird (LETSSG-Methode). Auf diese Weise werden facettierte Einkristalle mit einer Kantenlänge von über einem Zentimeter gezüchtet.

Auch von der flächenzentriert-ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Er sowie von der hexagonalen Zn-Mg-Y-Z-Phase werden mit dieser Methode ähnlich große Einkristalle hergestellt.

Zur Synthese von größeren Mengen polykristallinen Materials durch Abschrecken und Tempern wird eine Meltspinanlage aufgebaut, die durch die Verwendung eines ebenen Drehtellers (statt des sonst üblichen Rades) sehr kompakt ist und in eine vorhandene Metallschmelzanlage integriert werden kann. Mit diesem Gerät wird quasikristallines si Zn-Mg-Ho einphasig synthetisiert und dekadonales Zn-Mg-Dy, Zn-Mg-Ho und rhomboedrisches $Mg_{21}Zn_{25}$ als Probenhauptbestandteil hergestellt.

Die erzeugten Proben werden zur Untersuchung von Struktur und physikalischen Eigenschaften an Kooperationspartner weitergegeben.

Dabei wird ein lokales Strukturmodell der fci und si Quasikristalle mittels Analyse der Atompaarverteilungsfunktionen, die aus Röntgenpulverdaten (Molybdän- und Synchrotronstrahlung) gewonnen werden, entwickelt. Anhand dessen lassen sich erstmals ikosaedrische Cluster in den Quasikristallen eindeutig nachweisen. Die magnetische Suszeptibilität von si Zn-Mg-Ho zeigt bis zu einer Temperatur von 50 mK paramagnetisches Verhalten. Eine magnetische Fernordnung tritt bis zu dieser Temperatur nicht auf. Untersuchungen mit der Radio-Tracer-Methode zeigen, daß Phasonen an der Diffusion in fci Zn-Mg-Y und Zn-Mg-Ho nicht beteiligt sind.

Literaturverzeichnis

- [Abe98] E. Abe, T.J. Sato, A.P. Tsai: The structure of a Frank-Kasper decagonal quasicrystal in the Zn-Mg-Dy system: comparison with the Al-Ni-Co system, *Phil. Mag. Lett.* **77**, 205 (1998)
- [Abe99] E. Abe, H. Takakura, A. Singh and A.P. Tsai: Hexagonal Superstructures in the Zn-Mg-rare-earth Alloys, *J. Alloys Compd.* **283**, 169 (1999)
- [Abe99a] E. Abe, A.P. Tsai: Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 753 (1999)
- [Bendersky85] L.A. Bendersky: Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, *Phys.Rev.Lett* **55**, 1461 (1985)
- [Bergman57] G. Bergman, J.L.T. Waugh, L. Pauling: The crystal structure of the metallic phase $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$, *Acta Cryst.* **10**, 254 (1957)
- [Brühne03] S. Brühne, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus: Local 3D real space atomic structure of the simple icosahedral $\text{Ho}_{11}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{74}$ quasicrystal from PDF data, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 1023 (2003)
- [Brühne04] S. Brühne, R. Sterzel, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus: Medium range real atomic structure of face-centred icosahedral $\text{Ho}_9\text{Mg}_{26}\text{Zn}_{65}$, *Z. Krist.* **219**, 245 (2004)
- [Cerný02] R. Cerný, G. Renaudin: The intermetallic compound $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$, *Acta Cryst.* **C58**, i154 (2002)
- [Charrier97] B. Charrier, B. Ouladdiaf, D. Schmitt: Observation of Quasimagnetic Structures in Rare-Earth-Based Icosahedral Quasicrystals, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4637 (1997)
- [Charrier97a] B. Charrier, D. Schmidt: Magnetic properties of $R_8\text{Mg}_{42}\text{Zn}_{50}$ quasicrystals (R=Tb, Dy, Ho, Er), *J. Magn. Magn. Mat.* **171**, 106 (1997)
- [Charrier98] B. Charrier, J.L. Hazemann, D. Schmitt: An EXAFS investigation of the local structure of $R_8\text{Mg}_{42}\text{Zn}_{50}$ icosahedral quasicrystals (R = Y, Dy), *J. Alloys Comp.* **281**, 117 (1998)

- [Chernikov97] M.A. Chernikov, E. Felder, A.D. Bianchi, C. Wälti, M. Kenzelmann, H.R. Ott, K. Edagawa, M. de Boissieu, C. Janot, M. Feuerbacher, N. Tamura, K. Urban: Low-Temperature lattice excitations and dynamics of Quasicrystals from Specific Heat and Thermal Conductivity, Proceedings of the 6th international conference on quasicrystals (Tokyo), 563, World Scientific Singapore (1997)
- [Clark88] J.B. Clark, L. Zabdyr, Z. Moser: The Mg-Zn (Magnesium-Zinc) System; Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM International Metals Park (Ohio, 1988)
- [Dahlmann99] E. Dahlmann: Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten der de-kagonalen Phase im System Zn-Mg-Y, Staatsexamensarbeit am Physikali-schen Institut der Universität Frakfurt (1999)
- [Dubois89] J.M. Dubois, P. Weinland, CNRS: European patent EP 0 356 287 A1, depos. 2/8/89
- [Dubost86] B. Dubost, J.M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier: Large AlCuLi single quasicrystals with triacontrahedral solidification morphology, Nature **324**, 48 (1986)
- [Duneau85] M. Duneau, A. Katz: Quasiperiodic patterns, Phys. Rev. Lett. **54**, 2688 (1985)
- [Egami03] T. Egami, S.J.L. Billigne: Underneath the Bragg Peaks - Structure Analysis of Complex Materials, Pergamon (2003)
- [Elser85] V. Elser: Indexing problems in quasicrystal diffraction, Phys. Rev. B **32**, 4892 (1985)
- [ESRF] Homepage der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Gre-noble <http://www.esrf.fr> (9/2004)
- [Fisher98] I.R. Fisher, Z. Islam, A.F. Panchula, K.O. Cheon, M.J. Kramer, P.C. Canfield, A.I. Goldman: Growth of large-grain R-Mg-Zn quasicrystals from the ternary melt (R = Y, Er, Ho, Dy and Tb), Phil. Mag. B **77**, 1601 (1998)
- [Franz99] V. Franz, M. Feuerbacher, M. Wollgarten, K. Urban: Electron diffrac-tion analysis of plastically deformed icosahedral Al-Pd-Mn single quasicry-stals, Phil. Mag. Lett. **79**, 333 (1999)
- [Friedel88] J. Friedel: Do metallic quasicrystals and associated Frank and Kasper pases follow the Hume-Rothery rules?, Helv. Phys. Acta **61**, 538 (1988)

- [Grube29] G. Grube, A. Burckhardt: Die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung und die Härte der Magnesium-Zink-Legierungen, *Z. Elektroch.* **35**, 315 (1929)
- [Hattori95] Y. Hattori, A. Niikura, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, K. Fukamichi, H. Aruga-Katori, T. Goto: Spin-glass behaviour of icosahedral Mg-Gd-Zn and Mg-Tb-Zn quasi-crystals, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 2313 (1995)
- [Hendus42] H. Hendus, *Z. Phys.* **119**, 265 (1942)
- [Hume62] W. Hume-Rothery, G.V. Raynor: *The structure of metals and alloys*, London: Institute of Metals (1962)
- [Janot94] C. Janot: *Quasicrystals - A Primer*, Oxford Science Publications, Clarendon Press (1994)
- [Kalugin93] P.A. Kalugin, A. Katz: A mechanism for Self-Diffusion in Quasicrystals, *Europhys. Lett.* **21**, 921 (1993)
- [Kelton97] K.F. Kelton, A.M. Viano, R.M. Stroud, E.H. Majzoub, P.C. Gibbons, S.T. Mixture, A.I. Goldman, M.J. Kramer: *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, 272, World Scientific Singapore (1997)
- [Kittel83] Charles Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, 6. Auflage, Oldenbourg (1983)
- [Kounis01] A. Kounis, G. Miede, K. Saitoh, H. Fuess, R. Sterzel, W. Assmus: Structure analysis of a Zn-Mg-Er cubic phase (R-phase) and its relation to the icosahedral quasicrystal, *Phil. Mag. Lett.* **81(6)**, 395 (2001)
- [Langsdorf97] A. Langsdorf, F. Ritter, W. Assmus: Determination of the primary solidification area of the icosahedral phase in the ternary phase diagram of Zn-Mg-Y, *Philosophical Magazine Letters* **75**, 381 (1997)
- [Langsdorf97b] A. Langsdorf, W. Assmus, G.J. Babonas, A. Reza: Structural and optical properties of Bridgman-grown Zn-Mg-Y quasicrystals, *Lithuanian J. Physics* **37**, 40 (1997)
- [Langsdorf98] A. Langsdorf: *Zn-Mg-Y-Quasikristalle: Untersuchung des Phasendiagramms und Einkristallzüchtung der ikosaedrischen Phase*, Dissertation am Fachbereich Physik der Universität Frankfurt (1998)
- [Langsdorf98a] A. Langsdorf, W. Assmus: Growth of large single grains of the icosahedral quasicrystal ZnMgY, *J. Crystal Growth* **192**, 152 (1998)
- [Langsdorf99] A. Langsdorf, W. Assmus: Crystal Growth of Large Icosahedral Zn-Mg-Y Single Grains by a Liquid Encapsulated Top Seeded Solution Growth Method, *Crystal Research and Technology* **34**,261 (1999)

- [Lifshitz98] R. Lifshitz: Symmetry of Magnetically Ordered Quasicrystals, *Phys. Rev. Lett* **80**, 2717 (1998)
- [Lifshitz00] R. Lifshitz: Magnetic quasicrystals: what can we expect to see in their neutron diffraction data?, *Mater. Sci. Engng A* **294**, 508 (2000)
- [Luo93] Z.P. Luo, S. Zhang, Y. Tang, D. Zhao: Quasicrystals in as-cast MgZnRE Alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia* **28**, 1513 (1993)
- [Niikura94a] A. Niikura, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto: New class of Amorphous and Icosahedral Phases in Zn-Mg-Rare-Earth Metal Alloys, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1538 (1994)
- [Niikura94b] A. Niikura, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto: Stable Zn-Mg-rare-earth face-centred icosahedral alloys with pentagonal dodecahedral solidification morphology, *Phil. Mag. Lett.* **69**, 351 (1994)
- [PDFFIT] T. Proffen, S.J.L. Billinge: PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function, *J. Appl. Cryst.* **32**, 572 (1999)
- [PDFgetX] I.K. Jeong, J. Thompson, T. Proffen, A. Perez, S.J.L. Billinge: PDFgetX, a program for obtaining the Atomic Pair Distribution Function from X-ray diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 536 (2001)
- [Pearson72] W.B. Pearson: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley (New York), 147 (1972)
- [Pearson91] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (Second Edition)*, ASM International, 1991
- [Poon92] S.J. Poon: Electronic properties of quasicrystals; An experimental overview, *Adv. in Phys.* **41**, 303 (1992)
- [Rodewald97] M. Rodewald, A. Langsdorf, W. Assmus, H. Fuess: Structural investigation of icosahedral quasicrystals in the Zn-Mg-SE (SE=Y, Er) system, *Proceedings of the 6th international conference on quasicrystals (Tokyo)*, 51, World Scientific Singapore (1997)
- [Sato97] T.J. Sato, E. Abe, A.P. Tsai: A Novel Decagonal Quasicrystal in Zn-Mg-Dy System, *Jap. J. Appl. Phys. A* **36**, L1038 (1997)
- [Sato98] T.J. Sato, H. Takakura, A.P. Tsai: Single Crystal Growth of the Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystal, *Jap. J. Appl. Phys.* **37**, L663 (1998)
- [Sato98a] T. Sato, H. Takakura, A.P. Tsai, K. Shibata: Anisotropic Spin Correlations in the Zn-Mg-Ho Icosahedral Quasicrystal, *Phys. Rev. Lett* **81**, 2364 (1998)

- [Sato98b] T.J. Sato, E. Abe, A.P. Tsai: Composition and stability of decagonal quasicrystals in the Zn-Mg-rare-earth systems, *Phil. Mag. Lett.* **77**, 213 (1998)
- [Seifert] Handbuch zum Diffraktometer „Seifert Guinier System 600“
- [Shechtman84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn: Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett* **53**, 1951 (1984)
- [Shibuya90] T. Shibuya, T. Hashimoto, S. Takeuchi: Plastic deformation of Al-Ru-Co icosahedral quasicrystals, *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, L349 (1990)
- [Spiekermann98] S. Spiekermann: Zur Strukturchemie von Approximanten ikosaedrischer Quasikristalle. Dissertation, Universität Dortmund (1998)
- [Stadnik97] Z.M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A.P. Tsai, A. Inoue, S. Takeuchi: Electronic Structure of Quasicrystals Studied by Ultrahigh Energy Resolution Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, *Proceedings of the 6th international conference on quasicrystals (Tokyo)*, 563, World Scientific Singapore (1997)
- [Stephens91] P.W. Stephens, A.I. Goldman: Die Struktur der Quasikristalle, *Spektrum der Wissenschaft* **6**, 48 (1991)
- [Sterzel00] R. Sterzel, E. Dahlmann, A. Langsdorf, G. Bruls, W. Assmus: Preparation of Zn-Mg-RE quasicrystals and related phases, *Mater. Sci. Engng A* **294-296**, 124 (2000)
- [Sterzel02] R. Sterzel: Quasikristalle und verwandte Phasen im System Zn-Mg-SE, Dissertation am Fachbereich Physik der Universität Frankfurt (2002)
- [Sterzel02a] R. Sterzel, C. Gross, A. Kounis, G. Miehe, H. Fuess, S. Reutzel, D. Holland-Moritz, W. Assmus: A new well-ordered simple icosahedral quasicrystalline phase in the Zn-Mg-Er system, *Phil. Mag. Lett.* **82**, 443 (2002)
- [Suchodolskis03] A. Suchodolskis, W. Assmus, B. Cechavicius, J. Dalmas, L. Giovanelli, M. Göthelid, U.O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, R. Sterzel, E. Uhrig: Pseudogap structure in icosahedral ZnMgY and ZnMgHo quasicrystals, *Appl. Surface Science* **212**, 485 (2003)
- [Suchodolskis03a] A. Suchodolskis, W. Assmus, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, R. Sterzel, E. Uhrig: Indication of van Hove singularities in the density of states of ZnMg(Y, Ho) quasicrystals, *Phys. Rev. B* **68**, 054207 (2003)

- [Suchodolskis04] A. Suchodolskis: Photoelectron and Optical Spectroscopy of i -ZnMg(Y,Ho,Er) Quasicrystals, Doctoral Dissertation at the Semiconductor Physics Institute, Vilnius, Litauen (2004)
- [Suck02] J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Editors): Quasicrystals – an introduction to structure, physical properties, and applications, Springer (2002)
- [Sugiyama99] K. Sugiyama, K. Yasuda, Y. Horikawa, T. Ohsuna, K. Hiraga: Crystal structure of μ_7 -MgZnSm, *J. Alloys Comp.* **285**, 172 (1999)
- [Sugiyama02] K. Sugiyama, W. Sun, K. Hiraga: Crystal structure of a cubic $Al_{17}Zn_{37}Mg_{46}$; a 2/1 rational approximant structure for the Al-Zn-Mg icosahedral phase, *J. Alloys Comp.* **342**, 139 (2002)
- [Takakura98] H. Takakura, T.J. Sato, A. Yamamoto, A.P. Tsai: Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn-Mg-Y alloy, *Phil. Mag. Lett* **78**, 263 (1998)
- [Tsai87] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto: A stable quasicrystal in the AlCuFe system, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505 (1987)
- [Tsai90] A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto: New Icosahedral Alloy with Superlattice Ordering in the AlPdMn System Prepared by Rapid Solidification, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 9 (1990)
- [Tsai95] A.P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto: Proceedings of the 5th international conference on quasicrystals, 628, World Scientific Singapore (1995)
- [Uhrig03] E. Uhrig, S. Brühne, R. Sterzel, L. Schröpfer, W. Assmus: Growth of simple icosahedral single quasicrystals in the Zn-Mg-Ho system, *Phil. Mag. Lett.* **83**, 265 (2003)
- [Uhrig03a] E. Uhrig, R. Sterzel, S. Brühne, W. Assmus: Comment on „Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys“ *Phys. Rev. Lett.* **91**, 089601 (2003)
- [Uhrig05] E. Uhrig, S. Brühne, W. Assmus, D. Grüner, G. Kreiner: Quasicrystals in the Zn-Mg-RE system – Growth and new phases, *J. Cryst. Growth* **275**, e1987 (2005)

Eigene Publikationen

Publikationen zum Thema dieser Arbeit

E. Uhrig, S. Brühne, W. Assmus, D. Grüner, G. Kreiner: Quasicrystals in the Zn-Mg-RE system – Growth and new phases, *J. Cryst. Growth* **275**, e1987 (2005)

S. Brühne, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus, A.S. Masadeh, S.J.L. Billinge: The local atomic quasicrystal structure of the icosahedral $\text{Mg}_{25}\text{Y}_{11}\text{Zn}_{64}$ alloy, *J. Phys.: Cond. Mat.* **17**, 1561 (2005)

R. Galler, E. Uhrig, W. Assmus, S. Flege, H. Mehrer: Diffusion in Decagonal and Icosahedral Quasicrystals and a Related Hexagonal Phase, *Defect and Diffusion Forum* **237**, 358 (2005)

A. Suchodolskis, W. Assmus, G.-J. Babonas, L. Giovanelli, U.O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, A. Reza, E. Uhrig: Photoemission and Optical Spectroscopy of i-ZnMgEr Quasicrystal, *Acta Physica Polonica A* **107**, 412 (2005)

A. Suchodolskis, W. Assmus, L. Giovanelli, U.O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, E. Uhrig: Valence band structure of i-ZnMgEr quasicrystal: photoemission study, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9137 (2004)

S. Brühne, R. Sterzel, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus: Medium range real atomic structure of face-centred icosahedral $\text{Ho}_9\text{Mg}_{26}\text{Zn}_{65}$, *Z. Kristallogr.* **219**, 245-258 (2004)

F. Ye, W. Sprengel, X.Y. Zhang, E. Uhrig, W. Assmus, H.-E. Schaefer: High temperature vacancy studies of icosahedral $\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{25}\text{Er}_{10}$ quasicrystal, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1531 (2004)

A. Suchodolskis, W. Assmus, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, R. Sterzel, E. Uhrig: Indication of van Hove singularities in the density of states of ZnMg(Y,Ho) quasicrystals, *Phys. Rev. B* **68**, 054207 (2003)

S. Brühne, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus: Local 3D real space atomic structure of the simple icosahedral $\text{Ho}_{11}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{74}$ quasicrystal from PDF data, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 1023 (2003)

E. Uhrig, R. Sterzel, S. Brühne, W. Assmus: Comment on „Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys“, Phys. Rev. Lett. **91**, 089601 (2003)

E. Uhrig, S. Brühne, R. Sterzel, L. Schröpfer, W. Assmus: Growth of simple icosahedral single quasicrystals in the Zn-Mg-Ho system, Phil. Mag. Lett. **83**, 265 (2003)

R. Sterzel, E. Uhrig, E. Dahlmann, A. Langsdorf, W. Assmus: Preparation of Zn-Mg-RE quasicrystals and related compounds (RE=Y, Ho, Er, Dy) in „Quasicrystals – Structure and Physical Properties“, Editor H.-R. Trebin, Wiley-VCH (2003)

A. Suchodolskis, W. Assmus, B. Cechavicius, J. Dalmas, L. Giovanelli, M. Göthelid, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, R. Sterzel, E. Uhrig: Pseudogap structure in icosahedral ZnMgY and ZnMgHo quasicrystals, Applied Surface Science **212-213**, 485 (2003)

Sonstige Publikationen

U. Kuhlmann, C. Thomsen, A.V. Prokofiev, F. Büllersfeld, E. Uhrig, M. Anton, C. Gross, W. Assmus: Spin-phonon coupling in the high pressure phase of the low-dimensional spin compound $(VO)_2P_2O_7$, Phys. Stat. Sol. (a) **196(1)**, 185-188 (2003)

U. Kuhlmann, C. Thomsen, A.V. Prokofiev, F. Büllersfeld, E. Uhrig, M. Anton, C. Gross, W. Assmus: Phonon anomalies in the two phases of the low-dimensional spin compound $(VO)_2P_2O_7$, Phys. Rev. B **66**, 064420 (2002)

U. Kuhlmann, C. Thomsen, A.V. Prokofiev, F. Büllersfeld, E. Uhrig, W. Assmus: Polarized Raman and infrared vibrational analysis of $(VO)_2P_2O_7$ single crystals, Physica B **301**, 276 (2001)

S. Zherlitsyn, B. Wolf, B. Lüthi, M. Lang, P. Hinze, E. Uhrig, W. Assmus, H.R. Ott, D.P. Young, F. Fisk: Elastic properties of ferromagnetic EuB_6 , Eur. Phys. J. B **22**, 327 (2001)

U. Kuhlmann, C. Thomsen, A.V. Prokofiev, F. Büllersfeld, E. Uhrig, W. Assmus: Raman scattering of magnetic excitations of independent antiferromagnetic spin chains in $(VO)_2P_2O_7$, Phys. Rev. B **62**, 12262 (2000)

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Wolf Aßmus für die Betreuung dieser Arbeit, dabei insbesondere für den großen wissenschaftlichen Freiraum, die Forschungsarbeiten eigenverantwortlich zu planen, durchzuführen und auch die Ergebnisse selbst auf Konferenzen zu präsentieren. Außerdem danke ich ihm für das Interesse an der Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft trotz seiner vielen Verpflichtungen im Fachbereich und Institut.

Dr. Stefan Brühne danke ich besonders für die sehr gute und fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Quasikristalle. Für seine Bereitschaft, jederzeit mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, sei es am Diffraktometer oder bei Fragen zur Kristallographie gebührt ihm auch großer Dank.

Für die vorzügliche Einarbeitung in das Gebiet der Quasikristalle und in die Rasterlektronenmikroskopie danke ich Dr. Roland Sterzel. Auch danke ich ihm für die sehr gute Zusammenarbeit und das immer noch bestehende Interesse an der Thematik.

Dr. Franz Ritter danke ich für seine jederzeit spontane und nützliche Hilfe bei Problemen am Diffraktometer sowie für seine engagierte Unterstützung an der DTA-Anlage.

Dr. Christoph Gross danke ich für sein großes Engagement in Sachen EDV, angefangen von der politisch nicht immer ganz einfachen Forcierung neuer digitaler Medien sowie für die tatkräftige Unterstützung bei der Einrichtung meines PCs. Auch Klaus-Dieter Luther danke ich für seine Hilfe bei zahlreichen Fragen und Problemen rund um das PC-Netzwerk. Des weiteren danke ich ihm für viele nützliche Tipps und seine Unterstützung bzgl. der Labortechnik.

Für die schnelle Erledigung vieler Arbeiten im Labor danke ich Helga Lippert, insbesondere für die Wartung der Kristallzüchtungsanlage.

Mein besonderer Dank gilt auch allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, die durch ihr großes und kompetentes Engagement zum Gelingen zahlreicher Projekte beigetragen haben.

Den Mitarbeiterinnen der Sekretariate danke ich für die schnelle Erledigung zahlreicher Verwaltungsarbeiten.

Allen aktiven und ehemaligen Kollegen im Kristalllabor danke ich für die ausgesprochen nette Arbeitsatmosphäre und die (unter Physikern wohl nicht selbstverständlichen) Diskussionen zu fachfremden Themen.

Meinen Eltern danke ich für die Finanzierung des Physikstudiums und das ständige Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt auch meiner Freundin Alexandra Knapp für die vielen aufmunternden Worte und die jederzeit gute Unterstützung außerhalb des Labors.

Lebenslauf



Persönliche Daten

Name Paul Eckhard Uhrig
Geburtsdatum 20. Februar 1975
in Darmstadt
Wohnort Frankfurt am Main

Schulbildung

1994 Abitur am Gymnasium des Hochtaunuskreises in Oberursel

Hochschulausbildung

1995-2000 Physikstudium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main
September 1997 Vordiplom, Note „sehr gut“, Nebenfach: Chemie
10.1998-2.2000 Diplomarbeit im Kristall- und Materialentwicklungslabor
der Universität Frankfurt mit dem Thema „Einfluß des
Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre auf die Kristallzüchtung
von $(VO)_2P_2O_7$ “
(Betreuer: Prof. Dr. W. Aßmus)
9.2000 Diplom, Note „sehr gut“, Nebenfach: Astronomie
seit 10.2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut,
Arbeit an der vorliegenden Dissertation
(Betreuer: Prof. Dr. W. Aßmus)

Sonstiges

1994-1995 Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz in Bad Homburg v.d.H.
1998 Werkstudententätigkeit im Daimler-Benz-Forschungszentrum
in Frankfurt-Niederrad
Hobbies Segeln, Astronomie, Autos, Computer