

**Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der flüssigen Legierungen  
Cs-Pb, K-Sb, und K-Bi  
in Abhängigkeit von Druck und Temperatur**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaft

(Dr. rer. nat.)

eingereicht beim  
Fachbereich Chemie  
Der Universität Dortmund

von  
Roland Kurzhöfer  
aus Iserlohn

Dortmund 2000





Referent: Prof. Dr. R. Winter

Korreferent: Prof. Dr. J. P. Pohl

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 2000

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Roland Winter möchte ich hiermit für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit zur Teilnahme an Forschungsaufenthalten und seine ständige Diskussionsbereitschaft herzlich danken. Er stand mir immer mit Ratschlägen zur Seite und machte dadurch das Gelingen dieser Arbeit erst möglich.

Für die sehr gute Kooperation bei der Diskussion der Ergebnisse, der Durchführung der Messungen und vielem mehr gilt mein besonderer Dank Kai Hochgesand und Dr. Oliver Leichtweiß. Ich hoffe, daß ich vor allem für Kai manchmal so eine große Hilfe war, wie er für mich stets gewesen ist.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls PC I der Universität Dortmund, für die Hilfen und Anregungen bei zahlreichen Gelegenheiten.

Stellvertretend für die nichtwissenschaftlichen Mitarbeiter möchte ich mich bei Jost Zwalina und Klaus Lagner für ihre Mithilfe bei der Konstruktion und Herstellung diverser experimenteller Bauteile bedanken.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Uwe Schmitz für sein Verständnis danken, daß es mir erst ermöglicht hat, diese Arbeit in einem abschaubaren zeitlichem Rahmen fertig zustellen.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und meinem Bruder Joachim, die mir stets ein Vorbild waren, und meinen Freunden für ihre stetige Motivationsarbeit.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Neutronenstreuung .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Wirkungsquerschnitt und Streulänge .....	5
2.1.2	Der Streuprozess in monoatomaren Proben .....	7
2.1.3	Der Streuprozess in Zweikomponentensystemen .....	15
<b>2.2</b>	<b>Elektronische Leitfähigkeit in Flüssigkeiten und Festkörpern .....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Elektronen im Festkörper .....	18
2.2.2	Elektronische Leitfähigkeit im Festkörper .....	21
2.2.3	Leitfähigkeit im flüssigen Metall .....	25
2.2.4	Leitfähigkeit in flüssigen Legierungen.....	27
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Technik der Hochdruck-Hochtemperatur-Neutronenstreuung .....</b>	<b>31</b>
3.2.1	Hochtemperaturwerkstoffe .....	31
3.2.2	Aufbau des Hochtemperaturautoklaven und der Meßzellen.....	33
<b>3.3</b>	<b>Durchführung der Neutronenstreuexperimente .....</b>	<b>40</b>
3.3.1	Das Diffraktometer SLAD .....	41
<b>3.4</b>	<b>Technik der Leitfähigkeitsmessungen im unteren Temperaturbereich (T ≤ 1273K)....</b>	<b>43</b>
3.4.1	Aufbau des Autoklavs .....	43
3.4.2	Aufbau der Meßelektrode.....	46
3.4.3	Durchführung der Leitfähigkeitsexperimente .....	48
<b>3.5</b>	<b>Technik der Leitfähigkeitsmessung bei hohen Temperaturen (T ≥ 1273K) .....</b>	<b>50</b>
3.5.1	Aufbau der Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmeßzellen .....	51
3.5.2	Durchführung der Hochtemperaturleitfähigkeitsmessungen .....	52
<b>3.6</b>	<b>Technik der Hochtemperatur-DSC- Messung .....</b>	<b>53</b>

---

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Das System Cs-Pb.....</b>	<b>59</b>
4.1.1	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.....	60
4.1.2	Ergebnisse der DSC-Messungen .....	61
4.1.3	Diskussion .....	63
<b>4.2</b>	<b>Das System K-Sb .....</b>	<b>74</b>
4.2.1	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.....	75
4.2.2	Ergebnisse der DSC Messungen .....	76
4.2.3	Diskussion .....	76
<b>4.3</b>	<b>Das System K-Bi.....</b>	<b>82</b>
4.3.1	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.....	83
4.3.2	Diskussion .....	84
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>97</b>

## 1 Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen haben die Menschheit seit dem Altertum fasziniert. Die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit sind physikalische Eigenschaften, die durch die Strukturmerkmale der Metalle in der festen Phase bestimmt werden. Aber was geschieht, wenn man die feste Phase verläßt und in den Bereich der Flüssigkeit wechselt?

In der flüssigen Phase, die sich von Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt erstreckt, variiert die Dichte um Größenordnungen von der Festkörperdichte in der Nähe des Schmelzpunktes bis hin zu sehr kleinen Dichten in der Nähe des Flüssigkeit/Gasübergangs. Auch bleibt die Fernordnung der kristallinen Festkörper in der Schmelze nicht erhalten, aber im Gegensatz zu Gasen existiert eine Nahordnung im Bereich der ersten Koordinationssphären. Diese Nahordnung wird durch die Stärke der intermolekularen bzw. interatomaren Wechselwirkungen bestimmt.

Um diese Nahordnungsphänomene zu untersuchen, werden Strukturuntersuchungen durchgeführt. Besondere Vorteile gegenüber der gängigen Methode der Röntgenstrukturanalyse bietet hier die Neutronenstreuung. Neutronen durchdringen Materie wesentlich einfacher als Röntgenstrahlen und man kann somit massive Probenbehälter einsetzen, die den zur Untersuchung der flüssigen Metalle und Legierungen benötigten hohen Temperaturen und Drücken standhalten.

So war es mit einem von R. WINTER und T. BODENSTEINER entwickelten Autoklaven [Winter & Bodensteiner 88] zum ersten Mal möglich, Alkalimetalle bis in die Nähe des jeweiligen kritischen Punktes zu untersuchen [Winter et al. 88, Winter & Hensel 89].

Unter den komplexen molekularen Flüssigkeiten zeichnen sich die Legierungen der Alkalimetalle mit den Metallen der Gruppen XIII, XIV, XV und XVI durch besondere Eigenschaften aus. So besitzen diese Legierungen Verbindungszusammensetzungen, deren Schmelzpunkte deutlich über denen der reinen Komponenten liegen. Die Ursachen für diese Phänomene liegen in dem deutlichen Unterschied in der Elektronegativität der Metalle. So beträgt dieser Unterschied der Elektronegativitäten für Cs-Sb 1,26 auf der Pauling-Skala. In manchen Legierungen (z.B.  $\text{Li}_4\text{Pb}$ ) werden salzartige Oktettverbindungen gebildet, wogegen andere die äquimolare Zusammensetzung bevorzugen (K-Pb) [van der Lugt 96].

So erhält man für die Verbindungen A-M (A = Na, K, Cs, Rb; M = Pb, Sn, Tl, Si, Ge, Bi) bei den äquimolaren Zusammensetzungen Maxima oder Minima in thermodynamischen Größen und Transporteigenschaften [Saboungie et al. 88, Itami et al. 93 van der Lugt 96].

Diese Ergebnisse deuten auf eine Verbindungsbildung in der Schmelze hin. Erste Neutronenstreuexperimente für die Legierungen K-Pb, Rb-Pb und Cs-Pb zeigen einen ausgeprägten ersten Peak bei Impulsüberträgen  $Q$  von ca.  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , was als Anzeichen für die Existenz größerer Strukturelemente in der Flüssigkeit gewertet werden kann [Reijers et al. 89].

Diese Erkenntnisse weisen auf eine teilweise Erhaltung der Festkörperstruktur der Legierungen in der Flüssigkeit hin.

Die Festkörperstruktur dieser Legierungen wird durch das Konzept der Zintl-Phasen beschrieben. In der Legierung bilden sich durch partiellen Ladungstransfer vom elektropositiveren zum elektronegativeren Metall kovalent gebundene Polyanionen aus. Die gebildeten Polyanionen sind isoelektronisch zum jeweiligen Element der nächsthöheren Gruppe im Periodensystem der Elemente und zeigen dessen Strukturmerkmale. So findet man in den Alkali-Pb Legierungen  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Polyanionen, die isoelektronisch zum  $\text{P}_4$  sind und dessen tetraedrische Strukturmerkmale aufweisen.

Computersimulationen der Neutronenstreuexperimente zeigen aber, daß dieses Bild von definierten  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Tetraedern in der Flüssigkeit nicht korrekt ist. Es zeigt sich viel mehr eine Tendenz zur bevorzugten Bildung tetraedrisch koordinierter Pb-Cluster [Howe & McGreevy 91].

Neutronenstreuexperimente an den expandierten Zintl-Legierungen Na-Sn und K-Pb ergeben, daß der oben beschriebene Prepeak in  $S(Q)$  auch noch bei Temperaturen von  $T = 1873 \text{ K}$  vorhanden ist. Dies läßt auf die Existenz der Polyanionen bis hin in den expandierten Zustand niedriger Dichte und erhöhter Temperatur schließen [Stolz et al. 94]. Die Struktur in der Flüssigkeit kann durch ein offenes Cluster-Netzwerk beschrieben werden [Stolz et al. 95].

Somit erweisen sich flüssige Zintlphasen als äußerst komplexe molekulare Flüssigkeiten, die eine ausgeprägte Nahordnung bis in den expandierten Zustand besitzen. Neben der Stärke der Wechselwirkungen wird die Struktur zusätzlich auch durch die Größe des Alkalimetalls beeinflusst [van der Lugt 96]. Auch die thermodynamischen Eigenschaften und Transportgrößen, wie die elektrische Leitfähigkeit, werden von diesen Effekten beeinflusst.

Ziel dieser Arbeit war es, die elektrische Gleichstromleitfähigkeit ausgewählter äquimolarer Zintlphasen über einen großen Temperaturbereich zu beobachten und mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen zu verknüpfen, um umfassende Aussagen über die Korrelation zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Legierungen im expandierten Zustand treffen zu können.

Die Ergebnisse der Neutronenstreuung wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Oliver Leichtweiß und Herrn Dipl.-Chem. Kai Hochgesand diskutiert und sind bzw. werden in den jeweiligen Dissertationen [Leichtweiß 97 und Hochgesand 2000] veröffentlicht. Da sie einen unverzichtbaren Beitrag zum Verständnis der Leitfähigkeitsphänomene der flüssigen Legierungen darstellen, wird in der Theorie und im Experiment auch kurz auf die Neutronenstreuung eingegangen, um anschließend die Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen zur Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen heranziehen zu können.

## 2 Theoretische Grundlagen

Da für das Verständnis der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der zu untersuchenden flüssigen Legierungen einige Grundlagen der Streutheorie benötigt werden, werden diese im Folgenden kurz erläutert.

### 2.1 Neutronenstreuung

Neutronen wechselwirken mit Materie auf zwei unterschiedliche Arten: entweder werden sie von dem Kern absorbiert oder an ihm gestreut. Bei der Absorption nimmt der Kern ein Neutron auf. Ist der aufnehmende Kern instabil, so erhöht möglicherweise das Neutron seine Stabilität. Wahrscheinlich entsteht aber ein instabiler Kern, der durch Emission von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung wieder in seinen Grundzustand übergeht. Wenn die Summe der kinetischen Energie des Neutrons und der Bindungsenergie zwischen Kern und Neutron genau der Energie eines Kernniveaus entspricht, bildet sich ein sogenannter Zwischenkern [Gläser 72]. Zerfällt dieser, wird wieder radioaktive Strahlung freigesetzt. Bei den Aktiniden kann dieser Zerfall auch zur Kernspaltung führen, der dann nicht nur  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen, sondern auch Neutronen und Protonen emittiert.

Bei der Streuung unterscheidet man drei verschiedene Streuprozesse:

- die elastische Streuung, auch Kernstreuung genannt,
- die inelastische Streuung und
- die magnetische Streuung.

Bei der elastischen Streuung erfährt das Neutron bei der Wechselwirkung mit dem Kern nur eine Richtungsänderung, seine kinetische Energie bleibt erhalten. Nur bei sehr schnellen Neutronen ( $E_{\text{kin}} > 1\text{eV}$ ) oder bei schweren Kernen erhält man an gebundenen Kernen rein

elastische Streuung. Die elastische Streuung setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen, der Potentialstreuung und der Resonanzstreuung.

Während die Potentialstreuung sich als Wechselwirkung einer ebenen Neutronenwelle mit einer starren Kugel beschreiben lässt, wird bei der Resonanzstreuung ein Neutron absorbiert. Der entstandene Zwischenkern geht dann unter Emission eines Neutrons wieder in den Grundzustand über.

Bei der inelastischen Streuung erfährt das Neutron nicht nur eine Richtungsänderung, es ändert sich zusätzlich die kinetische Energie des Neutrons. Hierbei kann es zur Anregung von Translations-, Rotations- und Vibrationsbewegungen kommen, je nachdem ob es sich bei den Kernen um freie oder gebundene Atome handelt.

Da Neutronen über einen Eigendrehimpuls und dadurch über ein magnetisches Moment verfügen, kann es auch zu einer Wechselwirkung mit der Elektronenhülle kommen. Im Falle ungepaarter Elektronen beobachtet man eine magnetische Streuung.

### **2.1.1 Wirkungsquerschnitt und Streulänge**

Die Wechselwirkungsfläche, die ein Kern gegenüber einem Neutron besitzt, wird durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  beschrieben. Die Einheit für  $\sigma$  ist barn, wobei 1 barn  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> entspricht. Da verschiedene Wechselwirkungsprozesse existieren, kann man den Wechselwirkungsquerschnitt in die partiellen Anteile für die Absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  und für die Streuung  $\sigma_{\text{str}}$  zerlegen.

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  beinhaltet alle Absorptionsvorgänge und ist somit stark abhängig von der Energie des einfallenden Neutrons bzw. dessen Wellenlänge.

Der Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{str}}$  enthält kohärente und inkohärente Anteile (s. Kapitel 2.1.2).

Die Werte für beide Querschnitte sind für nahezu alle Isotope tabelliert [Sears 92]. Für den wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt beziehen sich die Werte auf eine

Neutronenwellenlänge von  $1,8 \text{ \AA}$ , entsprechend der thermischen Energie bei Raumtemperatur.

Um die Streuung von Neutronen an gebundenen Atomen zu beschreiben, wird der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  eingeführt. Man betrachtet den Raumwinkel  $d\Omega$  und zählt die Neutronen, die innerhalb eines Zeitintervalls um den Winkel  $2\theta$  gestreut werden. Die Teilchenzahl wird auf die Anzahl der Streuzentren  $N$  und die Flußdichte  $\Phi_0$  des einfallenden Neutronenstrahles normiert.

Wird nun der differentielle Streuquerschnitt über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  integriert, erhält man den totalen Streuquerschnitt  $\sigma_{str}$ :

$$\sigma_{str} = \frac{1}{N \cdot \Phi_0} \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad 2.1$$

Zur Beschreibung der Wechselwirkung der Neutronen mit den einzelnen Kernen wird die Kernstreulänge  $b$  eingeführt. Hierbei handelt es sich um die Kernstreuamplitude, die üblicherweise Werte zwischen 1 - 10 fm annimmt.

Im Gegensatz zu der Röntgenstreuung steigt die Streulänge nicht linear mit der Atommasse (d.h. Anzahl der Elektronen), sie kann selbst für Isotope eines Elementes deutlich unterschiedliche Werte annehmen (s. Abbildung 2.1).

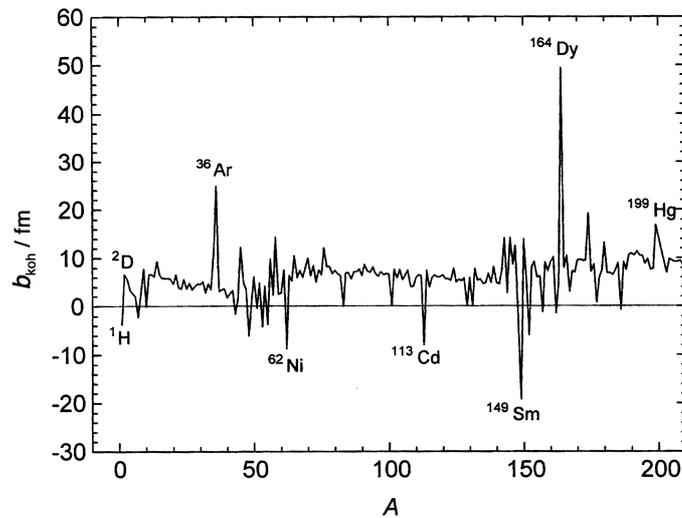


Abbildung 2.1: Die kohärente Streulänge  $b_{\text{koh}}$  in Abhängigkeit von der Massenzahl  $A$

Zum Beispiel hat  $^1\text{H}$  eine negative kohärente Streulänge von  $-3,7406$  fm,  $^2\text{D}$  eine positive von  $6,671$  fm. Diese unterschiedlichen Werte entstehen durch einen unterschiedlichen Anteil an Resonanzstreuung, der durch die Energieniveaus der Zwischenkerne bestimmt wird. Negative Werte von  $b$  treten auf, wenn keine Phasendifferenz zwischen einfallender und gestreuter Neutronenwelle besteht.

### 2.1.2 Der Streuprozess in monoatomaren Proben

Um die Kinetik des Streuprozesses in einer monoatomaren Probe zu verdeutlichen, werden die Welleneigenschaften des Neutrons betrachtet. Nach DE BROGLIE ist die Wellenlänge  $\lambda$  für ein Neutron der Masse  $m_N$  und der Geschwindigkeit  $v$  definiert als:

$$\lambda = \frac{h}{m_N \cdot v} \quad 2.2$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ .

Je nach Art der zu untersuchenden Probe werden Wellenlängen zwischen  $0,04$  und  $10 \text{ \AA}$  verwendet. Der einfallende Neutronenstrahl wird zu einem Bruchteil an der Probe gestreut,

der Hauptanteil passiert die Probe ungestört. Die Intensität des gestreuten Strahls ist durch den Streuwinkel  $2\theta$  und die Energie des Neutrons gegeben.

Die Energie, die ein gestreutes Neutron mit der Probe austauscht, ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta E = \frac{m_n}{2} (v_s^2 - v_0^2) = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_s^2 - k_0^2) = \hbar\omega \quad 2.3$$

Hierbei ist  $v_0$  die Geschwindigkeit der einfallenden Neutronenwelle,  $v_s$  die Geschwindigkeit der gestreuten,  $\vec{k}_0$  bzw.  $\vec{k}_s$  der zugehörige Wellenvektor.

Für die Wellenvektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_s$  gilt:

$$|\vec{k}_0| = 2\pi / \lambda_0 \quad 2.4$$

bzw.

$$|\vec{k}_s| = 2\pi / \lambda_s \quad 2.5$$

Somit findet zwischen Probe und Neutron ein Impulsübertrag statt:

$$h\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_s - \vec{k}_0) \quad 2.6$$

$$\hbar Q = \hbar(k_s^2 + k_0^2 - 2k_s k_0 \cos(2\theta))^{\frac{1}{2}}$$

Im Falle der elastischen Streuung findet kein Energietransfer statt. Die Geschwindigkeit des einfallenden und des gestreuten Neutrons sind identisch ( $v_0 = v_s = v$ ) und man erhält damit für  $Q$  den folgenden Ausdruck:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad 2.7$$

Weil die Wellenlänge der Neutronenwelle um einige Größenordnungen größer ist als der Durchmesser der Atomkerne, können diese als Punktstreuer betrachtet werden.

Für langsame Neutronen ist die Streuung isotrop und die gestreute Welle sphärisch. Betrachtet man nun eine ebene, homogene Neutronenwelle mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{k}_0$  und dem Ortsvektor  $\vec{r}'$ , so läßt sie sich durch folgende Wellenfunktion beschreiben:

$$\Psi_0(\vec{r}') = \frac{1}{\sqrt{v_0}} e^{-i\vec{k}_0 \vec{r}'} \quad 2.8$$

Die an einem ortsfesten Kern gestreute sphärische Neutronenwelle mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{k}_s$  wird durch die Wellenfunktion  $\Psi_s$  beschrieben:

$$\Psi_s(\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{v_0}} \frac{b}{|\vec{r}|} e^{-i\vec{k}_s \vec{r}} \quad 2.9$$

In Abbildung 2.2 ist eine Veranschaulichung des Streuprozesses zu sehen.

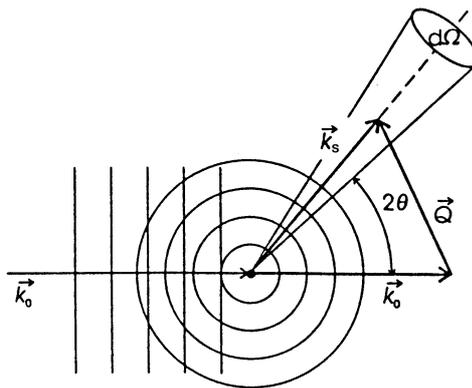


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Streuprozesses

Damit folgt für den differentiellen Streuquerschnitt folgender Ausdruck:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\Phi_s}{\Phi_0} = r^2 \frac{|\Psi_s|^2}{|\Psi_0|^2} = |b|^2 \quad 2.10$$

Man muß weiterhin beachten, daß Neutronen Teilchen mit einem Spin von  $\frac{1}{2}$  sind und somit mit Kernen, die eine Kernspinzquantenzahl  $I$  besitzen, unterschiedlich wechselwirken können. Der Kern kann einen der beiden Spinzustände  $I^+ = I + \frac{1}{2}$  oder  $I^- = I - \frac{1}{2}$  annehmen, die sich jeweils durch unterschiedliche Streulängen  $b^+$  bzw.  $b^-$  auszeichnen. Beachtet man nun noch die Zustandsentartung, so können die Wahrscheinlichkeiten  $p^+$  bzw.  $p^-$  für die Bildung eines Kerns mit den Spinzuständen  $I^+$  bzw.  $I^-$  berechnet werden. Man erhält für die kohärente Streulänge  $b_{\text{koh}}$  eines Isotops dann folgenden Ausdruck:

$$b_{\text{koh}} = \langle b \rangle = p^+ b^+ + p^- b^- = \frac{I+1}{2I+1} b^+ + \frac{I}{2I+1} b^- \quad 2.11$$

wobei  $\langle b \rangle$  der Mittelwert über alle Besetzungen der Spinzustände ist.

Im Normalfall, d.h., wenn kein externes B-Feld anliegt, die Probe nicht magnetisch und der Neutronenstrahl unpolarisiert ist, unterliegen die Spinzustände  $I^+$  und  $I^-$  einer zufälligen Verteilung. Auch die Isotope eines Elementes sind statistisch in der Probe verteilt. Diese statistischen Verteilungen bedingen den inkohärenten Streuanteil in der Probe.

Betrachtet man nun 2 Streuzentren  $i$  und  $j$ , deren Streulängen  $b_i$  und  $b_j$  nicht miteinander korreliert sind, so gilt:

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \langle b \rangle^2 \quad 2.12$$

Ist aber  $i$  gleich  $j$ , dann gilt auch:

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b^2 \rangle \quad 2.13$$

Faßt man nun Gleichung 2.12 und 2.13 zusammen, erhält man für den allgemeinen Fall:

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{ij} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad 2.14$$

wobei hier  $\langle \dots \rangle$  den Mittelwert über alle Spinzustände und Isotopen angibt.

Der kohärente Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{koh}}$  wird definiert über:

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad 2.15$$

Die mittlere kohärente Streulänge  $\langle b \rangle$  wird über alle Isotope gemittelt:

$$\langle b \rangle = \sum_i c_i b_{\text{koh}_i} \quad 2.16$$

mit der relativen Isotopenkonzentration  $c_i$ .

Der totale Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}}$  ist definiert als

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad 2.17$$

mit der mittleren quadratischen totalen Streulänge

$$\langle b^2 \rangle = \sum_i c_i (b_{\text{inkoh}_i})^2 + \sum_i c_i (b_{\text{koh}_i})^2 \quad 2.18$$

Somit erhält man für den inkohärenten Streuquerschnitt folgenden Ausdruck:

$$\sigma_{\text{inkoh}} = \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{koh}} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad 2.19$$

Je nach Element zeigen sich unterschiedliche inkohärente Streuanteile. Natrium und Kobalt bestehen nur aus einem Isotop, d.h. der Anteil durch Isotopeninkohärenz ist Null, es liegt die

Spininkohärenz vor. Bei Argon hat jedes seiner drei Isotope nur einen Spinzustand beim Streuprozeß, so daß die Spininkohärenz gleich Null ist [Sears 84].

Im allgemeinen bildet der inkohärente Anteil einen isotropen flachen Untergrund im Diffraktogramm, der bei der Auswertung von den Streuintensitäten subtrahiert wird.

Betrachtet man nun ein System von  $N$  ortsfesten Atomen, so ist die Intensität des gestreuten Neutronenstrahls durch die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der Partialwellen in der Probe gegeben. Entsprechend dem HUYGENS'schen Prinzip geht von dem Streuzentrum  $i$  eine primäre Kugelwelle aus. Trifft sie auf ein anderes Streuzentrum  $j$ , geht von diesem eine Sekundärwelle aus, die je nach Phasendifferenz konstruktiv oder destruktiv mit der Primärwelle interferiert (siehe Abbildung 2.3).

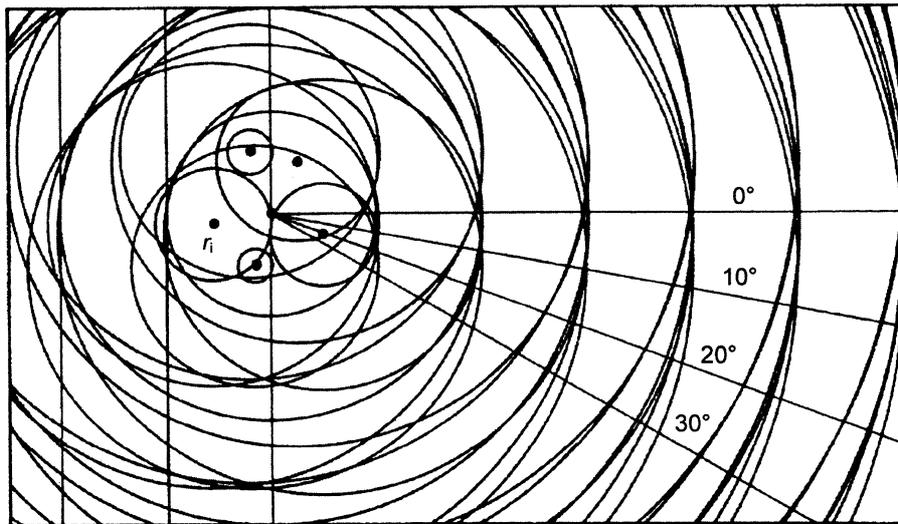


Abbildung 2.3: Interferenzbild von Partialwellen einer an verschiedenen Teilchen gestreuten ebenen Neutronenwelle [Windsor 81]

Aus der Mittelung aller Partialwellen des Systems erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad 2.20$$

Nun ist es sinnvoll, den differentiellen Streuquerschnitt in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil aufzuteilen. Setzt man Gleichung 2.14 in Ausdruck 2.20 ein, erhält man:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle + N \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inkoh}} \quad 2.21$$

Der erste Summand wird als kohärenter differentieller Streuquerschnitt bezeichnet, der zweite ist der inkohärente differentielle Streuquerschnitt.

Wird nun der Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  eingeführt:

$$S(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad 2.22$$

so erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt folgenden Ausdruck:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle b \rangle^2 S(\vec{Q}) + \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) = \frac{\sigma_{\text{koh}}}{4\pi} S(\vec{Q}) + \frac{\sigma_{\text{inkoh}}}{4\pi} \quad 2.23$$

Um die Verteilung von Teilchen im realen Raum, wie z.B. in Flüssigkeiten, Gläsern oder amorphen Festkörpern, zu beschreiben, wird die Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  eingeführt:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \quad 2.24$$

Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit  $\rho_0 g(\vec{r}) d\vec{r}$  (mit der Teilchenzahldichte  $\rho_0 = \frac{N}{V}$ ), ein Teilchen in einem bestimmten Abstand  $\vec{r}$  bis  $\vec{r} + d\vec{r}$  von einem Teilchen im Ursprung zu finden.

Aus dieser Definition ergibt sich, daß  $g(\vec{r})$  für kleine  $\vec{r}$  Werte Null sein muß, da sich die Teilchen nicht durchdringen dürfen. Für große Werte von  $\vec{r}$  geht für eine Flüssigkeit die Korrelation zwischen den Atomen verloren und  $g(\vec{r})$  strebt gegen 1.

Der Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  und die Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  sind mittels einer FOURIER-Transformation miteinander verknüpft:

$$S(\vec{Q}) - 1 = \rho_0 \int_0^\infty (g(\vec{r}) - 1) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad 2.25$$

und

$$g(\vec{r}) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^\infty (S(\vec{Q}) - 1) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{Q} \quad 2.26$$

mit  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ .

Gleichungen 2.25 und 2.26 sind für jedes Einkomponentensystem gültig.

Für isotrope Systeme vereinfacht sich dieser Ausdruck, da durch die fehlende Vorzugsrichtung nur die Beträge von  $\vec{r}$  und  $\vec{Q}$  relevant sind und nicht deren Richtung. Man erhält somit:

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad 2.27$$

und

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad 2.28$$

Eine wichtige Größe, die mit Hilfe durch die Paarkorrelationsfunktion bestimmt werden kann, ist die mittlere Koordinationszahl  $Z$ :

$$Z = 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) dr \quad 2.29$$

Hiermit hat man die Möglichkeit, mikroskopische Daten, wie die Teilchenverteilung in einer isotropen Probe, mittels eines Streuexperimentes zu bestimmen.

### 2.1.3 Der Streuprozess in Zweikomponentensystemen

Werden nun Streuexperimente an Proben mit zwei Komponenten durchgeführt, so enthält die Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  nicht nur Beiträge der Korrelation gleicher Teilchen, sondern auch die verschiedener Teilchen. Damit erhält man die sogenannte totale Paarkorrelationsfunktion bzw. den totalen Strukturfaktor.

Nach T. E. FABER und J. M. ZIMAN [Faber & Ziman 65] lassen sich die totalen Funktionen für ein isotropes System in partielle Anteile aufteilen. Für ein Zweikomponentensystem mit den Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  ergibt sich für den partiellen Strukturfaktor  $S_{\alpha\beta}(Q)$  folgender Ausdruck:

$$S_{\alpha\beta} = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad 2.30$$

mit  $g_{\alpha\beta}(r)$  der partiellen Paarkorrelationsfunktion, welche die mittlere Verteilung von Teilchen der Komponente  $\beta$  um ein Teilchen  $\alpha$  im Ursprung beschreibt (s. Abbildung 2.4).

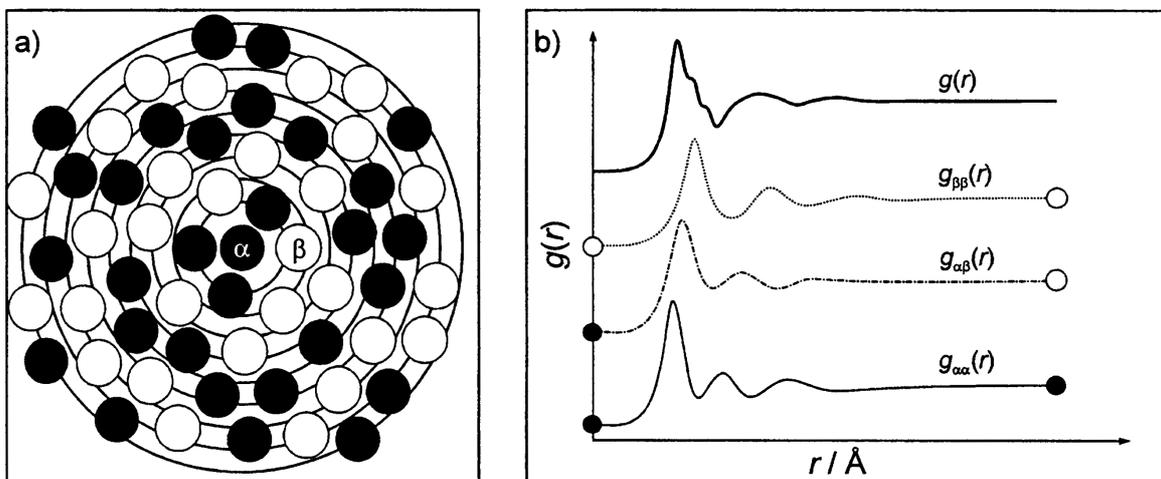


Abbildung 2.4: Schematische zweidimensionale Darstellung der Paarkorrelationsfunktionen einer binären Flüssigkeit der Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$ : a) zeigt die radiale Verteilung der Atome um ein Zentralatom  $\alpha$  und b) die totale und die zugehörigen partiellen Paarkorrelationsfunktionen

Für  $g_{\alpha\beta}(r)$  erhält man nach Gleichung 2.28 den folgenden Ausdruck:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad 2.31$$

Der differentielle Streuquerschnitt für die verschiedenen Komponenten, gewichtet nach Konzentration und Streulänge, beträgt:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha \langle b_\alpha \rangle c_\beta \langle b_\beta \rangle (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum c_\alpha \langle b_\alpha^2 \rangle = F(Q) + \langle b^2 \rangle \quad 2.32$$

wobei  $\langle b_\alpha \rangle$  bzw.  $\langle b_\beta \rangle$  die mittleren kohärenten Streulängen der Komponenten  $\alpha$  bzw.  $\beta$  und

$c_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}$  bzw.  $c_\beta = \frac{N_\beta}{N}$  die jeweiligen Molenbrüche sind.  $\langle b^2 \rangle$  ist nicht nur über die

Isotopen und Spinzustände, sondern auch über die Komponenten gemittelt.

Den totalen Strukturfaktor  $F(Q)$  erhält man dann aus der Summe über die verschiedenen Atome:

$$F(Q) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha \langle b_\alpha \rangle c_\beta \langle b_\beta \rangle (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad 2.33$$

Gleichungen 2.32 und 2.33 sind allgemein für Mehrkomponentensysteme gültig.

Betrachtet man nun ein binäres System mit den Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$ , so erhält man für den sogenannten FABER-ZIMAN totalen Strukturfaktor:

$$\begin{aligned}
S_{\text{FZ}}(Q) - 1 &= \frac{F(Q)}{\langle b \rangle^2} \\
&= \frac{1}{\langle b \rangle^2} \left( c_\alpha^2 \langle b_\alpha \rangle^2 S_{\alpha\alpha}(Q) + c_\beta^2 \langle b_\beta \rangle^2 S_{\beta\beta}(Q) + 2c_\alpha c_\beta \langle b_\alpha \rangle \langle b_\beta \rangle S_{\alpha\beta}(Q) \right)
\end{aligned} \tag{2.34}$$

und die zugehörige Faber-Ziman totale Paarkorrelationsfunktion:

$$g_{\text{FZ}}(r) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \left( c_\alpha^2 \langle b_\alpha \rangle^2 g_{\alpha\alpha}(r) + c_\beta^2 \langle b_\beta \rangle^2 g_{\beta\beta}(r) + 2c_\alpha c_\beta \langle b_\alpha \rangle \langle b_\beta \rangle g_{\alpha\beta}(r) \right) \tag{2.35}$$

Für die Koordinationszahl  $Z_{\alpha\beta}$  einer Teilchensorte  $\beta$  um ein Zentralatom  $\alpha$  erhält man entsprechend:

$$Z_{\alpha\beta} = \frac{c_\beta}{w_{\alpha\beta}} 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) dr \tag{2.36}$$

$$\text{mit } w_{\alpha\beta} = \frac{c_\alpha \langle b_\alpha \rangle c_\beta \langle b_\beta \rangle}{\langle b \rangle^2}.$$

## 2.2 Elektronische Leitfähigkeit in Flüssigkeiten und Festkörpern

Verschiedene wichtige Eigenschaften der Metalle und Halbleiter werden durch das Verhalten ihrer Elektronen bestimmt. Davon sollen nur die Transporteigenschaften, wie Strom- und Wärmetransport, erwähnt werden. Es werden in diesem Kapitel zunächst auf das Verhalten der Elektronen im Festkörper und die daraus resultierende elektrische Leitfähigkeit eingegangen werden.

### 2.2.1 Elektronen im Festkörper

Nach der Theorie von SOMMERFELD befinden sich die Leitungselektronen eines Metalls innerhalb eines Potentialtopfs, den sie bei Raumtemperatur nicht verlassen können. Innerhalb dieses Potentialtopfes können sich die Elektronen wie Moleküle eines in einem Behälter eingeschlossenes Gases frei bewegen - man spricht auch von dem NFE-Modell (Nearly-Free-Electron) oder dem Modell fast freier Elektronen [Kopitzki 93].

Da Elektronen Fermionen mit einem halbzahligen Spin sind, wird ihre Statistik mit Hilfe der FERMI-Verteilungsfunktion beschrieben:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F(0)}{k_B T}} + 1} \quad 2.37$$

mit der FERMI-Energie  $E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3}$  ( $m_e$  : Masse des Elektrons,  $N_e$ : Anzahl der Elektronen).

Die Elektronen bewegen sich innerhalb des Festkörpers in einem Kraftfeld, das durch das periodische Potential der positiv geladenen Atomrümpfe erzeugt wird. Stellt man nun die Wellengleichung für ein Elektron auf, so erhält man das BLOCHsche Theorem (s. Abbildung 2.5):

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_k(\vec{r}) \quad 2.38$$

mit der zugehörigen BLOCH-Funktion:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad 2.39$$

wobei  $\vec{k}$  ein beliebiger Wellenvektor im reziproken Raum ist und für  $u_k(\vec{r})$  bei Translation um die Gitterperiode  $\vec{R}$  gilt:

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad 2.40$$

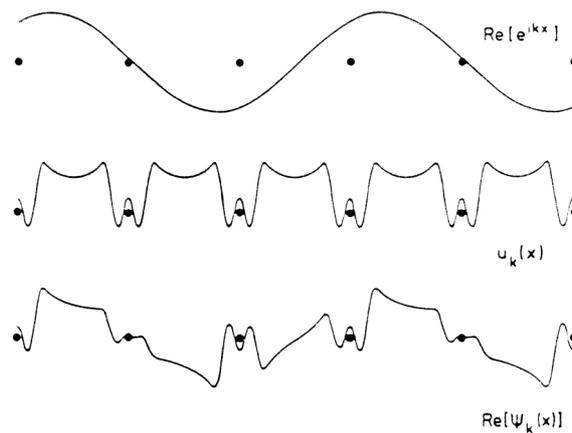


Abbildung 2.5: Konstruktion einer BLOCH-Funktion für ein eindimensionales Gitter aus einer Wellenfunktion  $e^{ikx}$  und einem periodischen Potential  $u_k(\vec{x})$  [Kopitzki 93]

Betrachtet man nun die Lösung der Schrödingergleichung für den gesamten  $\vec{k}$ -Raum, so erhält man ein periodisches Energieschema für die freien Elektronen (s. Abbildung 2.6).

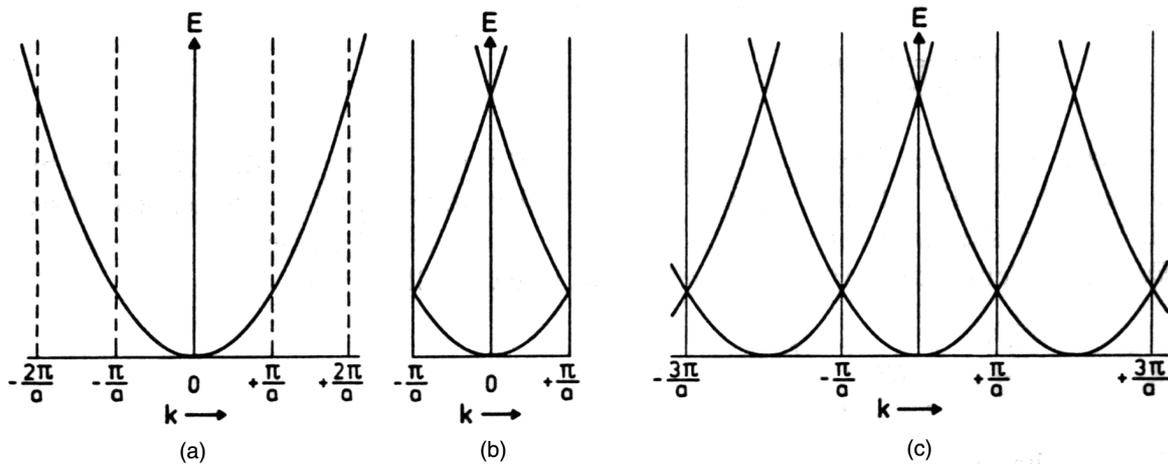


Abbildung 2.6: (a) ausgedehntes, (b) reduziertes und (c) periodisches Energieschema freier Elektronen in eindimensionaler Darstellung [Kopitzki 93]

Aus diesem Ansatz entwickelt sich das Bändermodell für die Elektronen im Festkörper mit drei verschiedenen Möglichkeiten für die Anordnung von Valenz- und Leitungsband:

- für Metalle findet sich ein leeres Leitungsband und ein halb besetztes Valenzband, die Elektronen können sich frei bewegen,
- bei einem Halbmetall überlappen ein leeres Leitungsband und ein voll besetztes Valenzband und
- bei Isolatoren und Halbleitern befindet sich zwischen Leitungs- und Valenzband eine Zone von Energiewerten, die quantenmechanisch verboten sind. Für Halbleiter liegt die Energielücke im Bereich von 1 eV bzw.  $1 k_B T$ , für Isolatoren beträgt sie  $\geq 10 k_B T$ .

Als wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen Metallen und Halbleitern wird neben der Leitfähigkeit am absoluten Nullpunkt - Metalle leiten auch am absoluten Nullpunkt, während für Halbleiter keine Energie zur Verfügung steht, um Elektronen von dem Valenzband in das Leitungsband zu promovieren - auch der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes herangezogen. Halbleiter sind sogenannte NTC-Widerstände (Negative Temperature Coefficient), da mit höherer Temperatur mehr Elektronen in das Leitungsband promoviert werden, und somit die Leitfähigkeit zu- bzw. der Widerstand abnimmt.

Metalle weisen einen erhöhten Widerstand bei steigender Temperatur auf, was auf den erhöhten Anteil der Phononenstreuung (siehe Kapitel 2.2.2) zurückzuführen ist. Sie werden als PTC-Widerstände (Positive Temperature Coefficient) bezeichnet.

### 2.2.2 Elektronische Leitfähigkeit im Festkörper

Um die Phänomene der elektrischen Leitfähigkeit zu beschreiben, wurde Anfang dieses Jahrhunderts von DRUDE ein Modell aufgestellt, daß auf der klassischen Mechanik beruht [Kopitzki 93]. Die Elektronen im Festkörper werden wie ein klassisches Gas in einem geschlossenen Behälter behandelt. Auf sie wirken innere und äußere Kräfte.

Die inneren Kräfte sind die Trägheitskraft und die Reibungskraft, die äußere Kraft ist ein angelegtes elektrisches Feld  $\vec{E}$ . Durch dieses Feld werden die Elektronen beschleunigt und erhalten eine Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_D$ . Die Elektronen werden beschleunigt, bis sie auf einen positiv geladenen Atomrumpf stoßen. Man erhält für die Stromdichte  $\vec{j}$  und die Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_D$ :

$$\vec{j} = ne_0\vec{v}_D \quad 2.41$$

$$\vec{v}_D = \frac{e_0}{m_e}\vec{E}\tau \quad 2.42$$

mit der Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit  $n = N_e/V$ ,  $e_0$  der Ladung des Elektrons,  $m_e$  der Masse des Elektrons und der Stoßzeit  $\tau$ . Die Stoßzeit  $\tau$  ist die Zeit zwischen zwei Stößen. Setzt man Gleichung 2.42 in 2.41 ein, erhält man das Ohmsche Gesetz:

$$\vec{j} = \frac{ne_0^2}{m_e}\tau\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad 2.43$$

Somit ergibt sich für die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  folgender Ausdruck:

$$\sigma = \frac{ne_0^2}{m_e} \tau \quad 2.44$$

Eine quantenstatistische Herleitung für die Leitfähigkeit  $\sigma$  benutzt den Ansatz der linearisierten BOLTZMANN-Gleichung. Hierzu wird die zeitliche Änderung der FERMI-Verteilungsfunktion (Gleichung 2.73) betrachtet.

Für den stationären Zustand gilt:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = 0 \quad 2.45$$

Die Änderung der Verteilungsfunktion durch das äußere Feld bei konstanter Temperatur ist:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} = \frac{e_0}{\hbar} \vec{E} \text{grad}_{\vec{k}} f(\vec{k}) \quad 2.46$$

Für die Auswirkung der Streuprozesse auf die Verteilungsfunktion wird die Relaxationszeitnäherung benutzt:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad 2.47$$

Hiernach ist die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch Streuprozesse umso größer, je größer die Differenz zwischen der aktuellen Verteilung und der Gleichgewichtsverteilung ist.  $\tau(\vec{k})$  ist die Relaxationszeit der Streuung der Elektronen an den Phononen bzw. an Kristallgitterfehlern.

Geht man nun davon aus, daß das elektrische Feld nur eine Verschiebung der Fermi-Verteilung im  $\vec{k}$ -Raum bewirkt, erhält man aus Gleichung 2.45, 2.46 und 2.47 die linearisierte BOLTZMANN-Gleichung:

$$f(\vec{k}) - f_0(\vec{k}) = \frac{e_0}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{E} \operatorname{grad}_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) \quad 2.48$$

Aus dem OHMSchen Gesetz erhält man für die Stromdichte  $\vec{j}$ :

$$\vec{j} = -\frac{e_0^2}{4\pi^3 \hbar} \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{E} \operatorname{grad}_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) dk^3 \quad 2.49$$

und für die Leitfähigkeit  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{ne_0^2}{m_e^*} \tau(\vec{k}) \quad 2.50$$

Gleichung 2.50 sieht der DRUDE-Lösung aus Gleichung 2.44 sehr ähnlich, nur wird nicht die Masse des Elektrons, sondern die effektive Masse  $m_e^*$  verwendet, und die Relaxationszeit  $\tau(\vec{k})$  berücksichtigt nicht nur die Streuung der Elektronen an den Phononen, sondern auch an den Störstellen des Kristallgitters.

In einem Halbleiter tragen nicht nur die Elektronen im Leitungsband zu der elektrischen Leitfähigkeit bei, sondern auch die Löcher im Valenzband. Somit beeinflusst die Bandlücke  $E_g$  zwischen Leitungs- und Valenzband die elektrische Leitfähigkeit [Kopitzki 93].

Für die Dichte der Elektronenzustände im Leitungsband erhält man folgenden Ausdruck:

$$Z_e(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \quad 2.51$$

mit dem Kristallvolumen  $V$ .

Für die Dichte der Lochzustände im Valenzband gilt:

$$Z_p(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{-E} \quad 2.52$$

mit der einheitlichen effektiven Masse  $m_p^*$  der Löcher im Valenzband.

Für die Ladungsträgerkonzentrationen  $n$  der Elektronen im Leitungsband und  $p$  der Löcher im Valenzband ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$n = 2 \left( \frac{2m_e^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_g - E_F)/k_B T} \quad 2.53$$

bzw.

$$p = 2 \left( \frac{2m_p^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_F/k_B T} \quad 2.54$$

Im Falle der Eigenleitung gilt:

$$n = p \quad 2.55$$

und man erhält aus Gleichung 2.53 und 2.54 für die Lage des FERMI-Niveaus:

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p^*}{m_e^*} \quad 2.56$$

Somit folgt für die Ladungsträgerkonzentration für den Fall der Eigenleitung:

$$n = p = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g / 2k_B T} \quad 2.57$$

Die Ladungsträgerkonzentration hängt somit exponentiell von  $E_g/2k_B T$  ab und ist um so größer, je höher die Temperatur bzw. je kleiner die Bandlücke ist. Für die Leitfähigkeit erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_e}{m_e^*} + \frac{pe^2\tau_p}{m_p^*} \quad 2.58$$

### 2.2.3 Leitfähigkeit im flüssigen Metall

In einem flüssigen Metall liegt kein festes Kristallgitter mehr vor, und somit kann die Leitfähigkeit nicht mehr über die Phononenstreuung erklärt werden. In der Nähe des Schmelzpunktes liegt die Dichte des flüssigen Metalls noch im Bereich der Festkörperdichte. Die Theorie von ZIMAN basiert auf der Annahme, daß in der Schmelze nahe des Schmelzpunktes noch ein fast freies Elektronengas vorhanden ist [Faber & Ziman 65].

Die Elektronen werden nun nicht mehr an den Phononen, sondern an den positiv geladenen Ionenrümpfen, die durch sogenannte Pseudopotentialen beschrieben werden, gestreut.

Sind die Wechselwirkungspotentiale im Vergleich zu der kinetischen Energie der freien Leitungselektronen relativ gering, so kann man die Wechselwirkung zwischen Elektron und Ionenrumpf durch eine Störung des freien Elektronenzustandes beschreiben. Das Modell des Pseudopotentials wurde von HARRISON aufgestellt, um die komplizierten und nicht unerheblichen Wechselwirkungen zwischen dem aus Kern und kernnahen Elektronen bestehenden Ion und den Valenzelektronen mittels eines abgeschwächten, effektiven Potentials zu beschreiben [Harrison 66].

Betrachtet man nun die Summe der Ionenpotentiale im reziproken Raum, so kann man sie in zwei Anteile aufteilen: den Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  und den Formfaktor  $w_k(\vec{Q})$ .

Für den Formfaktor  $w_k(\vec{Q})$  gilt:

$$w_{\vec{k}}(\vec{Q}) = \langle \vec{k} + \vec{Q} | w | \vec{k} \rangle \quad 2.59$$

mit dem einzelnen Ionenseudopotentialoperator  $w$ .

Für die elektrische Leitfähigkeit gilt laut Gleichung 2.50 :

$$\sigma = \frac{ne_0^2}{m_e^*} \tau(\vec{k}) = \frac{1}{3} e_0^2 v_F^2 N_{FE}(F_E) \tau(\vec{k}) \quad 2.60$$

mit der FERMI-Geschwindigkeit  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e^*}$ , der FERMI-Wellenzahl  $k_F = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}$  und der

Zustandsdichte der freien Elektronen  $N_{FE}(F_E) = \frac{m_e^* k_F}{\pi^2 \hbar^2}$ .

Für den spezifischen Widerstand erhält man:

$$\rho_\ell = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{e_0^2 v_F^2 m_e^* k_F} \frac{1}{\tau(\vec{k})} \quad 2.61$$

Für die Stoßrate  $\frac{1}{\tau(\vec{k})}$  erhält man aus der Streutheorie folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int P(\theta)(1 - \cos\theta) d\Omega / 4\pi \quad 2.62$$

Mit der Streuwahrscheinlichkeit  $P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \langle \vec{k} + \vec{Q} | w | \vec{k} \rangle \right)^2 \frac{1}{2} N_{FE}(E_F)$ , die die

Pseudopotentiale beinhalten, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\vec{k})} &= \frac{V k_F m_e^*}{2\pi\hbar^3} \int_0^\pi \left( \langle \vec{k} + \vec{Q} | w | \vec{k} \rangle \right)^2 (1 - \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta \\ &= \frac{V k_F m_e^*}{2\pi\hbar^3} \int_0^\pi (w_{k_F}(Q))^2 (1 - \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad 2.63$$

Aus der BRAGG'schen Reflexionsbedingung

$$k_F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{Q}{2} \quad 2.64$$

folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{V k_F m_e^*}{2\pi\hbar^3} \int_0^1 (w_{k_F}(Q))^2 S(Q) 4 \left( \frac{Q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{Q}{2k_F} \right) \quad 2.65$$

Damit erhält man die ZIMAN-Formel, die den spezifischen Widerstand eines flüssigen Metalls beschreibt:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi (m_e^*)^2 V}{\hbar^3 e_0^2 k_F^2} \int_0^1 S(Q) (w_{k_F}(Q))^2 4 \left( \frac{Q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{Q}{2k_F} \right) \quad 2.66$$

#### 2.2.4 Leitfähigkeit in flüssigen Legierungen

Für flüssige binäre Legierungen mit den Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  wurde von FABER und ZIMAN die Gleichung 2.55 wie folgt erweitert [Faber & Ziman 65]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi (m_e^*)^2 V}{\hbar^3 e_0^2 k_F^2} \int_0^1 F(Q, k_F) 4 \left( \frac{Q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{Q}{2k_F} \right) \quad 2.67$$

mit

$$F(Q, k_F) = c_\alpha S_{\alpha\alpha}(Q)(w_{k_F}^\alpha(Q))^2 + c_\beta S_{\beta\beta}(Q)(w_{k_F}^\beta(Q))^2 + 2\sqrt{c_\alpha c_\beta} S_{\alpha\beta}(Q)w_{k_F}^\alpha(Q)w_{k_F}^\beta(Q) \quad 2.68$$

Zu beachten ist, daß die FABER-ZIMAN-Gleichung nur Gültigkeit besitzt, wenn ein fast freies Elektronengas vorliegt. Dies wird für viele Legierungen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte gelten. Mit steigender Temperatur verringert sich die Dichte der Flüssigkeit, und man kann sicherlich kein freies Elektronengas in der Flüssigkeit im weit expandierten Zustand erwarten.

Bei den hier behandelten flüssigen ZINTL-Phasen handelt es sich um verbindungs bildende Systeme mit relativ starken chemischen Bindungen. Die Ladungsverteilung bei diesen Legierungen weicht im allgemeinen stark von der eines NFE-Metalls ab und durch die ausgeprägte Nahordnung der nächsten Nachbarn sind Korrelationen höherer Ordnung zu berücksichtigen, so daß die Leitfähigkeit dieser Legierungen nicht befriedigend über die FABER-ZIMAN-Gleichung beschrieben werden kann [v. d. Lugt & Geertsma 87]. Zur Zeit können die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen daher nur qualitativ im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Strukturuntersuchungen diskutiert werden.

### **3 Experimenteller Teil**

#### **3.1 Probenpräparation und Charakterisierung**

Die Proben für die Experimente werden im eigenen Labor hergestellt, da sie nicht käuflich zu erwerben sind. Als Edukte für die Legierungen wurden Cäsium (Reinheitsgrad 99,98 %), Kalium (Reinheitsgrad 99,95 %) und Rubidium (Reinheitsgrad 99,9+ %) der Firma Strem, Kehl, verwendet. Bleigranulat (Reinheitsgrad 99,9999%), Antimon (Reinheitsgrad 99,999 %) und Wismut (Reinheitsgrad 99,999 %) werden von der Firma Alfa, Karlsruhe, geliefert.

Die Probenpräparation findet in einem Handschuhkasten MB 100B/20-G der Firma Braun, München, statt, da sowohl Edukte als auch Produkte teilweise eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff zeigen.

Der Handschuhkasten arbeitet mit einem Kupferkatalysator und einer Umwälzpumpe. Dabei wird das eingesetzte Argon mit einem Reinheitsgrad von 99,996 Vol% ständig über den Katalysator geleitet, um die Restanteile von Wasser und Sauerstoff aus dem Argon zu filtern. Mit diesem Verfahren werden Sauerstoffkonzentrationen von weniger als 2 ppm und Wasserkonzentrationen von weniger als 1 ppm in der Argonatmosphäre erreicht.

Da die Präparation einer Legierungsprobe ca. 60 Minuten benötigt, kann eine Hydrolyse oder Oxidation des Alkalimetalls nahezu ausgeschlossen werden.

Die Ampullen mit dem jeweiligen Alkalimetall werden innerhalb des Handschuhkasten mit einem Glasschneider geöffnet und in einem speziellen Aluminiumblock auf einer Heizplatte erhitzt. In diesem Aluminiumblock befinden sich Löcher für die Ampulle, eine Glasspritze und eine Stahlkanüle. Diese werden auch erwärmt, damit das Alkalimetall während des Abfüllvorgangs in der Spritze nicht zu sehr abkühlt und erstarrt. Das flüssige Alkalimetall wird in ein vorher ausgewogenes Becherglas überführt und anschließend gewogen. Dann wird die äquimolare Menge des jeweiligen polyvalenten Metalls vorsichtig in kleinen Portionen hinzugegeben.

Dabei werden bei den verschiedenen Legierungen unterschiedliche Beobachtungen gemacht:

Bei Cs-Pb hat es den Anschein, daß das Bleigranulat in einer exothermen Reaktion das flüssige, goldfarbene Cäsium wie ein Schwamm aufsaugt. Es bildet sich ein schwammartiges, beige-weiß farbenes Gebilde, welches nach ca. 5 Minuten zu einem dunkelgrauen, groben Pulver zerfällt. Dieser Vorgang kann durch vorsichtiges Rühren mit einem Spatel beschleunigt werden. Das Pulver wird anschließend 30 Minuten auf dem Heizblock getempert und in einem Achatmörser gemörsert.

Bei K-Sb ist eine stark exotherme Reaktion zu beobachten. Auch hier bildet sich ein schwammartiges Gebilde, welches grünlich-grau gefärbt ist. Nach der Beendigung des Tempervorgangs und dem anschließenden Mörsern der Legierung erhält man ein grünlich graues Pulver.

Auch bei der Herstellung der jeweiligen Wismutlegierung findet eine stark exotherme Reaktion statt. Man erhält ein festes bis bröseliges Gebilde, welches zu einem dunklen Pulver zerfällt. Es zeigt sich ein metallischer Glanz, der nach dem Mörsern verschwindet. Man erhält dann ein schwarzes Pulver.

Anschließend werden die Proben in die Meßzellen gefüllt. Um die präparierten Legierungen zu charakterisieren, werden Mikroanalysen mittels eines Rasterelektronenmikroskops der Firma Cambridge Instruments durchgeführt. Das Elektronenmikroskop ist sowohl mit einem wellenlängendispersiven als auch mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet. Bei dieser Methode wird ein Elektronenstrahl, dessen Energie auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante des zu untersuchenden Elementes liegt, auf der Probe fokussiert. Gemessen wird die Intensität der von dem untersuchten Element emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung gegen einen internen Titanstandard.

Um die Homogenität der Proben zu gewährleisten, werden die Proben ca. 30 Minuten lang oberhalb des Legierungsschmelzpunktes unter Argon innerhalb des jeweiligen Autoklaven temperiert.

### 3.2 Technik der Hochdruck-Hochtemperatur-Neutronenstreuung

Da die zu untersuchenden ZINTL-Phasen Schmelzpunkte von bis zu 873 K besitzen, und bei den Experimenten Temperaturen von über 2000 K bei einem gleichzeitigen Druck von über 120 bar erreicht werden sollen, muß eine besondere experimentelle Technik eingesetzt werden. Diese Technik ist bereits 1988 von WINTER und BODENSTEINER [Winter & Bodensteiner 88] entwickelt worden und soll im Folgenden erläutert werden.

#### 3.2.1 Hochtemperaturwerkstoffe

Werkstoffe, die zur Untersuchung von Alkalilegierungen für Probenbehälter und Heizungen eingesetzt werden, müssen folgenden Anforderungen genügen:

- die Materialien müssen sich auch bei hohen Temperaturen chemisch inert gegenüber den Alkalilegierungen verhalten,
- diese Materialien müssen auch bei hohen Temperaturen einer Druckbelastung standhalten können und
- zusätzlich sollten für die Neutronenstreuexperimente Materialien verwendet werden, die eine hohe Transmission für Neutronen besitzen und deren Streusignal nicht mit dem Signalbereich der Probe überlappt.

Besonders geeignet sind die Metalle der 5. bis 7. Gruppe des Periodensystems, da sie sich durch eine hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Sie besitzen einen hohen Schmelzpunkt von jenseits 2700 K und auch der Dampfdruck ist bei 2300 K kleiner als  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Zudem gehen sie bei Temperaturen bis ca. 1500 K keine Verbindungen mit den Alkalimetallen ein.

<i>Werkstoff</i>	$T_m / K$	<i>Dampfdruck bei 2300 K / mbar</i>	$\sigma_{\text{str}} / \text{barn}$	$\sigma_{\text{abs}} / \text{barn}$ bei $\lambda_n = 1.8 \text{ \AA}$
Vanadium	2170	$1.0 \times 10^{-4}$ (1770 K)	5.106	5.08
Niob	2770	$2.5 \times 10^{-6}$	6.255	1.16
Molybdän	2880	$2.0 \times 10^{-5}$	5.714	2.48
Tantal	3270	$2.2 \times 10^{-8}$	6.011	20.65
Rhenium	3450	$2.3 \times 10^{-8}$	11.530	89.71
Wolfram	3680	$1.1 \times 10^{-9}$	4.606	18.32

Tabelle 3.1: Experimentell relevante physikalische Daten ausgewählter Hochtemperaturwerkstoffe (Schmelzpunkte aus [Winter & Bodensteiner 88], Streu- und Absorptionsquerschnitte aus [Sears 92])

Als wichtige Materialeigenschaft ist die Streckgrenze  $\sigma_{0.2}$  zu beachten, welche die Zugfestigkeit und somit die mechanische Belastbarkeit des verwendeten Materials beschreibt. Für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Materialien ist die Streckgrenze meist höher und über einen großen Temperaturbereich konstanter als bei den meisten Stahllegierungen, aber bei Temperaturen über 1300 K nimmt auch sie drastisch ab. Dies macht es nötig, bei zu erwartenden Drücken von über 100 bar bei Temperaturen von über 2000 K den Druckteil von dem Temperaturteil innerhalb des Autoklavens zu trennen (s. Kapitel 3.2.2).

Aus den Streu- und Absorptionsquerschnitten der aufgeführten Materialien sieht man, daß Molybdän, Niob und Vanadium gut geeignet sind, um daraus Probenbehälter und Meßzellen zu fertigen. Aufgrund der Festkörperstruktur zeigen sich aber Bragg-Reflexe dieser Materialien im Streubild der Probe, so daß Korrekturen an den Streudaten nötig sind.

Es gibt Werkstoffe, die keine Bragg-Reflexe in dem zu untersuchenden  $Q$ -Bereich erzeugen, wie Vanadium oder die sogenannte Null-Legierung aus 34 % Titan und 66 % Zirkon. Die Schmelzpunkte beider Materialien ( $T_m(\text{V}) = 2170 \text{ K}$  und  $T_m(\text{TiZr}) = 1970 \text{ K}$ ) liegen aber innerhalb oder knapp außerhalb des zu untersuchenden Temperaturbereiches von bis zu 2000 K, so daß sich ihr Einsatz verbietet.

Als Werkstoff für die Hochtemperaturteile wie Meßzellen und Heizungen wird deswegen Molybdän verwendet, da es sowohl bis 2000 K gegen Alkalimetalle resistent ist, einen geringen Absorptionsquerschnitt aufweist und nicht so spröde und somit leichter mechanisch zu bearbeiten ist als z. B. Wolfram.

Für die thermische und elektrische Isolierung werden Keramikteile aus Bornitrid und Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet.

### **3.2.2 Aufbau des Hochtemperaturautoklaven und der Meßzellen**

Bei der Konstruktion des Autoklaven (s. Abbildung 3.1), der für Neutronenstreuexperimente an flüssigem Cäsium konzipiert wurde ([Winter & Bodensteiner 88, Winter & Hensel 89], wurde darauf Wert gelegt, daß die von dem Temperaturteil freiwerdende Wärme nicht an die Autoklavenwand und somit an den Druckteil abgeben wird.

Somit kann mit einer relativ geringen Wandstärke für den Druckteil gearbeitet werden. Als Material wird eine Aluminiumlegierung mit geringen Anteilen an Magnesium und Silizium eingesetzt. Der Arbeitsdruck bei 300 K beträgt 190 bar und die Abschwächung eines Neutronenstrahls einer Wellenlänge  $\lambda_N = 1.8 \text{ \AA} \cdot 10 \%$  [Winter & Bodensteiner 88].

Der Aufbau des Autoklaven ist in Abbildung 3.1 dargestellt und soll nun erläutert werden. Der zylindrische Körper des Autoklaven ist aus der oben beschriebenen Aluminiumlegierung gefertigt und besitzt einen Innendurchmesser von 80 mm und eine Höhe von 350 mm. Die Wandstärke auf Höhe des Neutronenstrahlfensters (Abb. 3.1: Nr. 4) beträgt 5 mm.

Ober- und unterhalb dieses Fensters befinden sich miteinander über einen Schlauch verbundene Kühlmäntel (Abb. 3.1: Nr. 6). An den Autoklavenkörper ist oben und unten jeweils ein Flansch aus hochwarmfesten Stahl (Werkstoffnr. 1.4122) angeschraubt, auf denen jeweils ein Stahldeckel aus dem gleichen Material mit je 12 Stahlschrauben (M10) befestigt wird. Als Dichtung zwischen Flansch und Deckel wird ein O-Ring aus Viton verwendet, der mit einem Sprengling aus Messing gesichert wird.

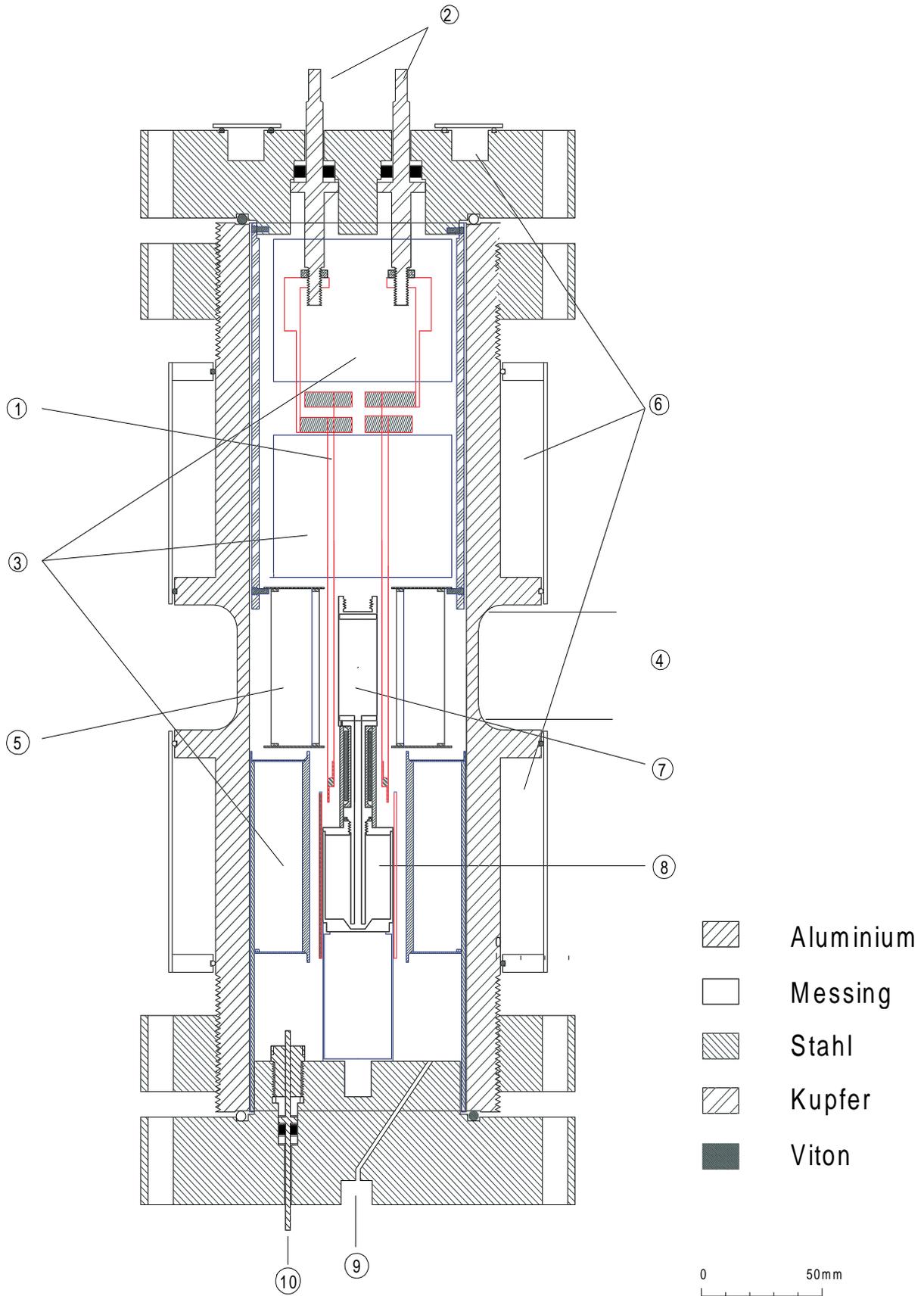


Abbildung 3.1: Konstruktionszeichnung des Hochtemperaturautoklaven

Durch den oberen Deckel werden Starkstromanschlüsse aus Kupfer mit einem Durchmesser von 8 mm für die Hauptheizung geführt (Abb. 3.1: Nr. 2). Sie sind für eine Stromstärke von 250 A ausgelegt, und werden über eine Vitonscheibe, die zwischen zwei Teflonscheiben eingebettet ist und mittels einer Überwurfmutter gegen die Durchführungen gepreßt wird, gedichtet. Sowohl der Deckel als auch die Durchführungen werden in den Kühlkreislauf integriert, um thermische Beschädigungen der Dichtungen zu verhindern. An der Unterseite des Deckels ist an den Heizungsdurchführungen die Hauptheizung befestigt. Sie besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Molybdänfolien der Stärke 0,05 mm (Abb. 3.1: Nr. 1). Die innere Folie hat einen Durchmesser von 20 mm und wird mittels eines feinen Molybdändrahtes (Durchmesser 0,125 mm) an einen Molybdänring gepreßt. Die zweite Folie wird auch an diesem Ring mit einem Draht befestigt. Um zu verhindern, daß die beiden Folien sich ihrer Länge nach berühren, wird um die innere Folie ein Abstandsring aus Bornitrid gelegt. Am anderen Ende werden die Heizungen auch durch zwei Bornitridkörper getrennt. Bornitrid wird verwendet, da es im Gegensatz zu Korund bei Temperaturen von 2400 K noch einen hohen elektrischen Durchtrittswiderstand besitzt. An die freien Stellen der beiden Folien werden zwei Befestigungsmanschetten aus Molybdän geschraubt, die über zwei L-Halter mit den Hauptheizungsdurchführungen verbunden werden (s. Abbildung 3.2).

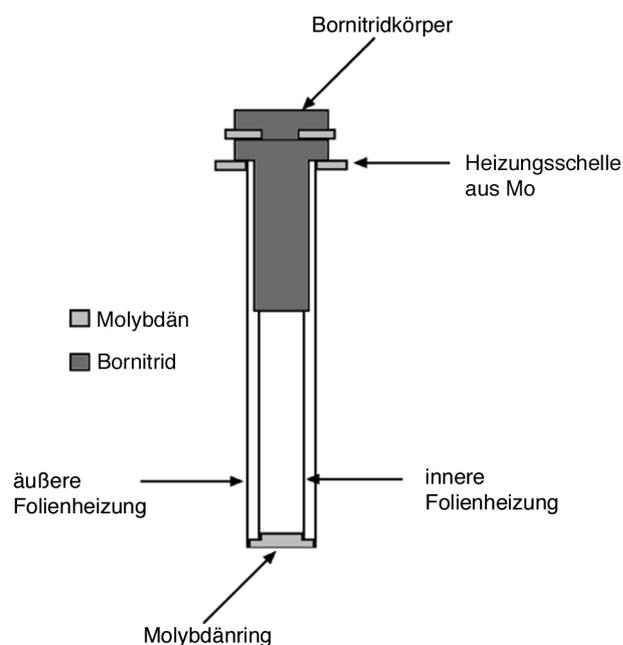


Abbildung 3.2 : schematische Zeichnung der Folienhauptheizung aus Molybdän

Die Leistungsaufnahme dieser Heizung beträgt bis zu 2,5 kW und es werden Zelltemperaturen von 2000 K erreicht. Der Abstand zwischen Zelle und innerer Heizungsfolie beträgt 2 mm. Um die Zelle gegen die Hauptheizung elektrisch zu isolieren, wird auf die Zelle eine Bornitridkappe gesetzt. Man muß beachten, daß sich keine Bornitridteile im Neutronenstrahl befinden, da Bor einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  von 767,8 barn besitzt. Deswegen sind die Abstandhalter so dimensioniert, daß sich kein Bornitrid im Neutronenstrahl befindet. Diese etwas aufwendige Bauart der Hauptheizung besitzt einen großen Vorteil, denn man kann diese Heizung innerhalb kürzester Zeit auswechseln, falls sie während des Betriebes ausfällt.

Um die Autoklavenwand vor der thermischen Strahlung der Hauptheizung zu schützen und den Gasraum innerhalb des Autoklavens zu verringern, wird der Raum zwischen Wand und Heizung durch einen Korundfüllkörper ausgefüllt. Dieser Füllkörper ist an den Deckel angeschraubt (Abb. 3.1: Nr. 3).

In dem Bereich des Neutronenfensters wird ein Strahlenschild aus 3 konzentrischen Molybdänfolien der Stärke 0,05 mm an dem Füllkörper befestigt (Abb. 3.1: Nr. 5). Die Molybdänfolien reflektieren die thermische Strahlung in Richtung der Zelle. Durch dieses Prinzip in Kombination mit der Wasserkühlung werden bei Zelltemperaturen von 2000 K Wandtemperaturen von maximal 330 K erreicht.

Der Deckel für den unteren Flansch ist mit elektrischen Durchführungen für Thermoelemente, Schaft- und Vorratsheizung (Abb. 3.1: Nr. 10) und mit einem Hochdruckanschluß für eine ¼“ Hochdruckkapillare (Abb. 3.1: Nr. 9) versehen. Auf den Deckel sind ein Korundfüllkörper und ein Zellenhalter montiert. Diese Halterung verhindert, daß das Vorratsgefäß der Meßzelle den Deckel zu sehr erwärmt.

Für die Messungen werden Meßzellen benutzt, wie sie in Abbildung 3.3 zu sehen sind. Sie besteht aus drei Komponenten - dem Vorratsgefäß (Abb. 3.1: Nr. 8), dem Schaft und dem Zellkopf (Abb. 3.1: Nr. 7). Der Zellkopf ist über den Schaft mit dem Vorratsgefäß verbunden und hat einen Innendurchmesser von 15,6 mm und eine Höhe von 40 mm. Somit beträgt das Zellvolumen  $7,64 \text{ cm}^3$  und der Anteil der Mehrfachstreuung innerhalb der Probe wird dadurch klein gehalten, so daß Korrekturen zur Mehrfachstreuung bei der Auswertung der Daten gering sind. Da über das offene Vorratsgefäß ein Druckausgleich gewährleistet ist, ist

eine Wandstärke des Zellkopfs von nur 0,3 mm möglich. Diese geringe Wandstärke verringert den Streuanteil des Zellenmaterials. Als Material wird vakuumerschmolzenes Molybdän verwendet, da es sich gut verarbeiten läßt. Die Einzelteile werden im Hochvakuum mit Hilfe der Elektronenstrahlschweißtechnik zusammengeschweißt. Der Schaft reicht fast bis zum Boden des Vorratsgefäßes, um sicherzustellen, daß sich die Öffnung immer unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der flüssigen Legierung befindet. Der Innendurchmesser des Schaftes beträgt 3 mm, um zu verhindern, daß sich die Kapillare bei niedrigen Temperaturen und daraus resultierenden hohen Viskositäten der Legierung verschließt. An dem Schaft befindet sich ein Gewinde, mit dem man die Zelle in das Vorratsgefäß einschrauben kann. Als Dichtung wird ein Kupfferring verwendet (s. Abbildung 3.3).

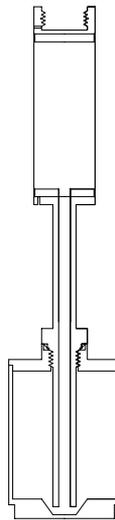


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung der Hochtemperaturmeßzelle für die Neutronenstreuung

Die Zelle wird in dem Handschuhkasten befüllt, indem die Legierung gemörsert wird und anschließend in das Vorratsgefäß überführt wird. Dann wird der Schaft mit dem Zellkopf eingeschraubt und die Dichtungsschraube im Vorratsgefäß gut verschlossen. So ist die Legierung im Innern der Zelle gegenüber der Luft geschützt.

Die so verschlossene Zelle wird auf den Zellenhalter gesetzt und die zusätzlichen Heizungen und die Thermolemente werden angebracht.

Obwohl die Hauptheizung so dimensioniert ist, daß sie über die volle Länge des Zellkopfs geht, würde ohne Zusatzheizung am Schaft sich ein Temperaturgradient von 100 K und mehr an dem Zellkopf einstellen.

Deswegen wird unterhalb des Zellkopfs am Schaft eine drahtgewickelte Heizung angebracht. Sie sorgt zusätzlich dafür, daß die Legierung innerhalb der Kapillare immer flüssig und somit ein Druckausgleich gewährleistet ist. Auch an dem Vorratsgefäß wird eine drahtgewickelte Heizung befestigt, um sicherzustellen, daß die Legierung im Vorratsgefäß und im Schaft auch bei Druck- und Temperaturänderungen immer flüssig ist (s. Abbildung 3.4).

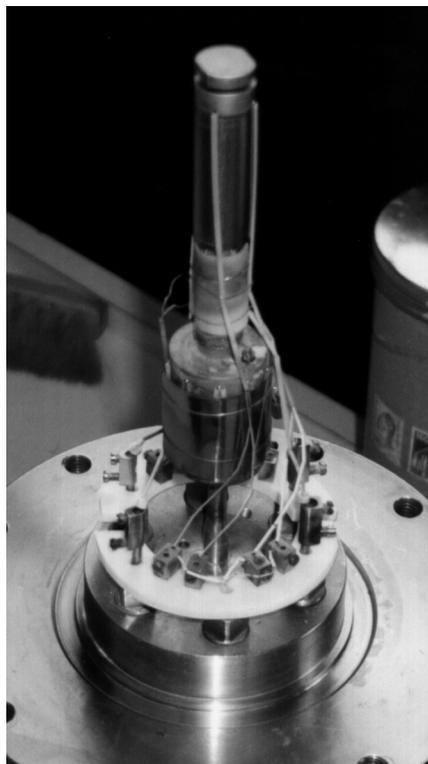


Abbildung 3.4: Meßzelle mit angebrachter Vorrats- und Schaftheizung

Um die Zelle für eine Messung zu füllen, wird die Legierung bei geöffneter Dichtungsschraube bis ca. 100 K oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt. Da sich im Zellkopf von der Befüllung in der Glovebox noch 1 bar Argon befinden, wird der Autoklav mehrere Minuten auf einen Druck knapp oberhalb des Dampfdrucks des Alkalimetalls bei dieser Temperatur evakuiert. Nun bringt man die Zelle durch Schaft- und Hauptheizung auf

Meßtemperatur und füllt anschließend durch Einleiten von Argon den Zellkopf mit flüssiger Legierung.

Die Temperaturmessung erfolgt direkt mit drei W-Rh 3% / W-Rh 25% Thermoelementen ober- und unterhalb des Probenkopfs und an dem Vorratsgefäß. Die drei Heizungen werden von drei unabhängigen PID-Reglern Typ 902S der Firma Eurotherm, Limburg, gesteuert. Die Regler besitzen auf eine Temperatur von 293K kompensierte Eingänge für die Thermoelemente. Sie führen einen Sollwertabgleich zwischen gemessener und eingestellter Temperatur durch und regeln dementsprechend die Leistung der Transformatoren, die an die Heizungen abgegeben wird. Der Hauptheizungstransformator liefert maximal eine Stromstärke von 250 A bei einer Spannung von 14 V, die beiden Transformatoren für Schaft- und Vorratsheizung liefern maximal 40 A bei 30 V. Trotz dieser enormen Heizleistung ist die maximal erreichbare Temperatur auf 2000 K begrenzt, da :

- ein Materialverlust durch Verdampfen bei Temperaturen oberhalb von 1700 K und Standzeiten von mehreren Tagen einsetzt,
- der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung ab Temperaturen von 1000 K stark zunimmt,
- der elektrische Durchtrittswiderstand von Korund mit steigender Temperatur abnimmt; dieser Effekt wird durch zusätzliche Einlagerungen von Alkalimetall, welches bei sehr hohen Temperaturen aus dem Vorratsgefäß verdampft, deutlich erhöht,
- mit jeder Druckerhöhung mehr Argon in den Autoklaven gefüllt wird und der Wärmeverlust durch Konvektion sich erhöht und
- der spezifische Widerstand von Molybdän mit der Temperatur ansteigt, so daß bei maximaler Spannung nicht die maximale Stromstärke und somit nicht die maximale Heizleistung erreicht werden kann.

Um den Autoklaven vor der Überhitzung durch Ausfallen der Kühlung oder durch Ausfall eines Thermoelementes zu schützen, werden folgende Sicherheitsmaßnahmen vorgenommen:

- ein Durchflußmesser kontrolliert die Durchflußmenge des Kühlwassers. Wird ein Wert von 7 L/min unterschritten, werden alle drei Regler und damit alle Heizungen über ein Relaischalter ausgeschaltet und
- es wird ständig die Temperatur des Strahlfensters kontrolliert; sollte sie 333 K überschreiten, werden alle Heizungsregler sofort abgeschaltet.

Damit ist auch ein mehrtägiger Betrieb der Apparatur gewährleistet.

### 3.3 Durchführung der Neutronenstreuexperimente

Die Neutronenstreuexperimente wurden am Reaktor des Neutron Forsknings Laboriet (NFL) der Universität Upsala in Studsvik bei Nyköping, Schweden, durchgeführt.

Der dortige Forschungsreaktor R2 ist ein sogenannter Leichtwasserreaktor („Swimming Pool“-Reaktor) mit einer Leistung von 50 MW und einer Neutronenflußdichte von  $2,4 \cdot 10^{18} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Neutronen werden durch die Spaltung von  $^{235}\text{U}$  in der Brennzzone (auch Spaltkammer genannt) des Reaktors erzeugt. Bei der Spaltung eines  $^{235}\text{U}$  Kerns werden durchschnittlichen 2,5 Neutronen freigesetzt, wobei ein Neutron benötigt wird, um eine weitere Kernspaltung auszulösen. Bei dem Forschungsreaktor R2 befindet sich die Spaltkammer in der Mitte eines Wassertanks, der neben der Kühlung des Reaktors auch die Aufgabe besitzt, die Neutronen thermisch zu moderieren. Durch die Moderation ergibt sich für die Neutronen eine MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung und für die Neutronenflußdichte  $\Phi(E)$ :

$$\Phi(E) = \Phi_0 \frac{E}{(k_B T)^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad 3.1$$

Die Neutronen gelangen durch sechs radial und zwei tangential angeordnete Strahlrohre zu den einzelnen Instrumenten.

### 3.3.1 Das Diffraktometer SLAD

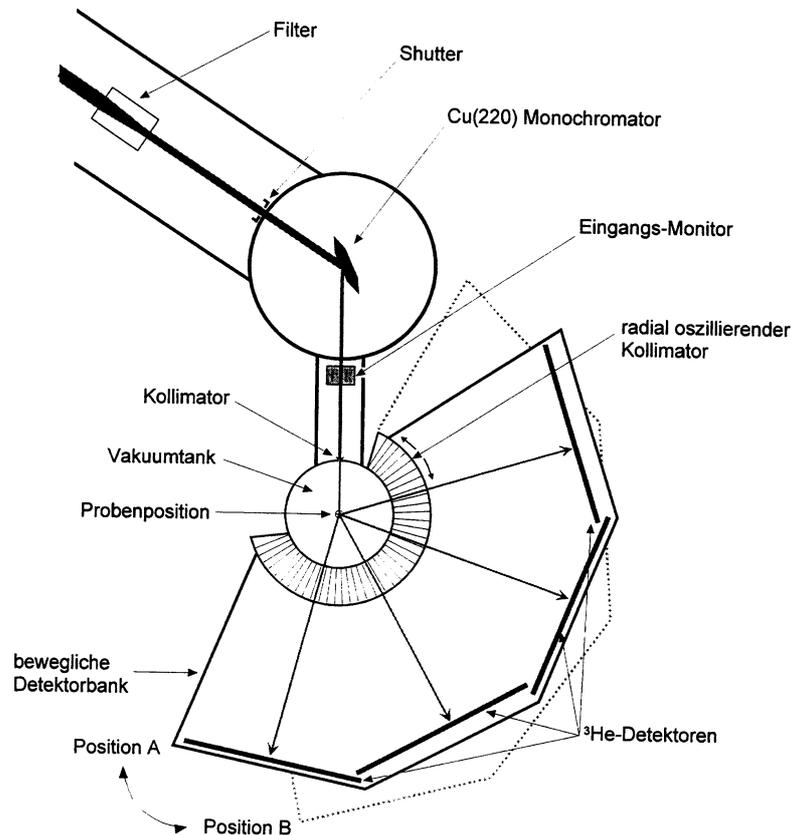


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung des Diffraktometers SLAD

Das für diese Messungen eingesetzte Instrument ist das „Stodvik Liquid and Amorphous Materials Diffractometer“, kurz SLAD genannt. Es handelt sich um ein Zweiachsen-Spektrometer zur Untersuchung isotroper Materie (s. Abbildung 3.5). Der aus dem Strahlrohr kommende Neutronenstrahl kann mittels eines Shuttters an bzw. abgeschaltet werden. Nach dem Shutter wird der Neutronenstrahl durch einen Cu(220)-Einkristall monochromatisiert und anschließend wird seine Intensität über ein Monitor ermittelt. Die Zählrate des Monitors wird zur Normierung der Zählraten der Detektoren benötigt. Der Kollimator aus Cadmium bzw. Bornitrid fokussiert den Strahl auf eine maximale Fläche von  $1 \times 5 \text{ cm}^2$ . Die zu untersuchende Probe befindet sich im Mittelpunkt einer evakuierbaren Kammer, dem Vakuumtank. An der Außenseite des Vakuumtanks ist ein radial oszillierender Kollimator

---

aus Cadmium-Sollerblenden angebracht. Er soll verhindern, daß Neutronen, die außerhalb von einem Radius von ca. 30 mm um den Mittelpunkt der Vakuumkammer gestreut werden, in die Detektoren gelangen. Somit wird die Apparatur aus dem detektierten Signal ausgeblendet, und durch die Oszillation erhält man fast ausschließlich Signale der Probe.

Die Detektorbank besteht aus vier nebeneinanderliegenden Detektorgruppen à drei Elementen und ist um die Vertikalachse schwenkbar. Verwendet werden positionssensitive REUTER-STOKES  $^3\text{He}$  Detektoren, die ca. 60 cm lang sind. Es werden während einer Messung zwei unterschiedliche Detektorpositionen angefahren, um einen Winkelbereich  $2\theta$  von  $3^\circ$  bis  $135^\circ$  abzudecken.

Während einer Messung in den beiden unterschiedlichen Detektorpositionen A und B werden eine bestimmte Anzahl von Signalen (Counts) gemessen. Üblicherweise wird pro Position 10000 Counts lang gemessen. Ist die Messung bei beiden Positionen beendet, ist ein Run beendet. Je zu untersuchender Temperatur werden durchschnittlich 8 Runs durchgeführt. Aus diesen Daten werden mittels des Programms CORRECT die Strukturaktoren für die verschiedenen Proben berechnet [Leichtweiß 97, Howe & McGreevy 95].

### **3.4 Technik der Leitfähigkeitsmessungen im unteren Temperaturbereich ( $T \leq 1273\text{K}$ )**

Um die Gleichstrom-Leitfähigkeiten der zu untersuchenden Legierungen zu messen, müssen folgende Aspekte beachtet werden:

- aufgrund der Anfälligkeit der Legierungen gegenüber Wasser und Sauerstoff müssen die Experimente in einer Schutzgasatmosphäre erfolgen,
- das Material für die Meßelektroden und Probenbehälter muß sich gegen über der Legierung inert und temperaturstabil verhalten,
- die Anordnung der Meßelektroden muß fixiert sein und
- eine Veränderung der Zusammensetzung der Legierung, z.B. durch Verdampfen des Alkalimetalls, muß verhindert werden.

Somit müssen die Experimente in einem Autoklaven erfolgen, der diese Voraussetzungen gewährleistet.

#### **3.4.1 Aufbau des Autoklavs**

Die Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen im Temperaturbereich von 500 bis 1300 K werden in einem für diese Experimente konstruierten Autoklav durchgeführt. Für den Druckkörper gelten hierbei die gleichen Überlegungen wie für den Hochtemperaturautoklaven, d.h. der Druckteil wird von dem Temperaturteil isoliert. In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau des Autoklaven zu sehen.

Als Material für den Druckkörper wird hochwarmfester Stahl (Werkstoffnummer 1.4122) eingesetzt. Das Verhältnis von Außen- zu Innenradius (62 mm zu 125 mm) ist so gewählt, daß der Druckkörper einer Druckbelastung von mindestens 1 kbar standhält.

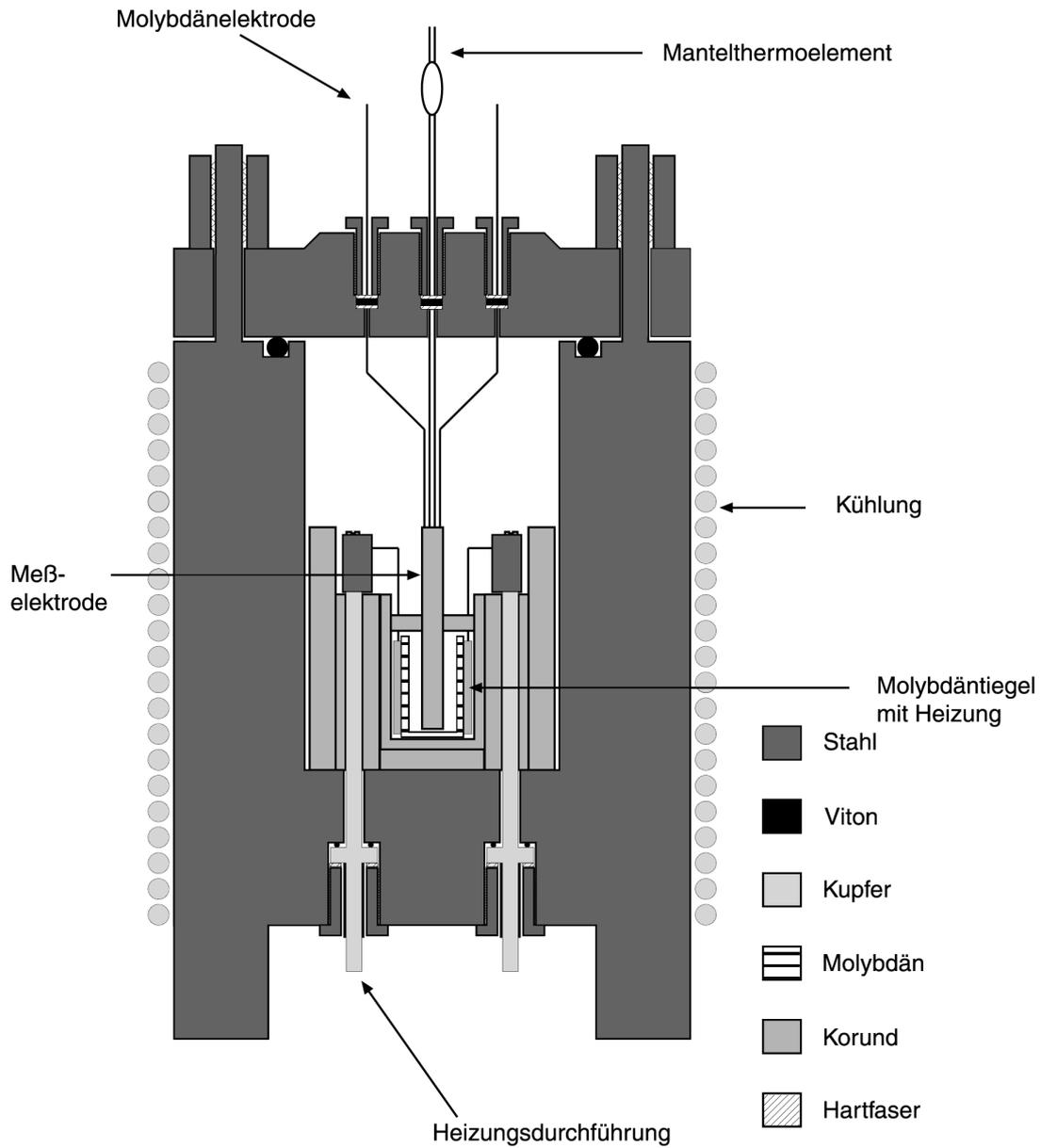


Abbildung 3.5: Aufbau des Autoklaven für die Leitfähigkeitsmessungen im unteren Temperaturbereich

In dem Boden des Autoklaven befinden sich zwei Heizungsdurchführungen aus Kupfer. Innerhalb des Autoklavs werden die Heizungsdurchführungen durch Korundröhrchen

elektrisch isoliert, außerhalb durch Schrumpfschlauch. Die Abdichtung erfolgt über eine Vitonscheibe, die zwischen zwei Hartfaserplättchen gelegt wird. Die Heizungsdurchführung wird dann durch eine Überwurfmutter gegen den Dichtungssitz der Durchführungsbohrung gedrückt. Der Autoklavendeckel ist aus dem gleichen Material gefertigt wie der Druckkörper. In ihm befinden sich eine Mittelbohrung für das Mantelthermoelement, vier Bohrungen auf einem Kreis mit dem Radius  $r = 13$  mm und sechs Bohrungen auf einem Kreis mit dem Radius  $r = 46$  mm. Die vier inneren Bohrungen sind für die Durchführungen der Meßelektrode, und die äußeren sechs für die Verschraubung des Autoklavs. In dem Boden des Deckels befindet sich eine Bohrung für den Gaseinlaß, die seitlich in einem Anschluß für eine  $\frac{1}{4}$ " Hochdruck-Kapillare endet.

Der Autoklav wird mit Hilfe einer Viton O-Ring-Dichtung gedichtet. In dem Druckkörper sind ein Sitz für einen  $68 * 4$  mm O-Ring und sechs Gewindestangen mit einem  $M12 * 1,25$  mm Gewinde eingelassen. Zum Abdichten wird der Deckel von sechs Überwurfmuttern, die auf die Gewindestangen geschraubt werden, gegen den O-Ring gedrückt.

Die Durchführungen im Deckel werden wie die Heizungsdurchführungen mit Hilfe einer Vitonscheibe zwischen zwei Hartfaserplättchen gedichtet, die durch eine Schraube mit M8-Gewinde gegen den Sitz gedrückt werden. Innerhalb des Autoklavs werden Korundröhrchen zur elektrischen Isolierung von Mantelthermoelement und Meßelektrode verwendet, außerhalb kommen PTFE-Schläuche zum Einsatz.

Der Gasraum wird durch Korundfüllkörper verkleinert, die gleichzeitig auch zur thermischen Isolierung des Autoklavens dienen. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Molybdäntiegel, der mit einem Molybdän- oder einem Korunddeckel verschlossen wird. Dieser Deckel hat eine ovale Öffnung für die Meßelektrode (s. Kapitel 3.4.2). Um den Tiegel befindet sich eine gewickelte Heizung aus 0,6 mm starkem Molybdändraht, der mit Hilfe von Korundkapillaren elektrisch isoliert wird. Diese Anordnung befindet sich innerhalb eines Korundtiegels. Die Heizung wird an die Heizungsdurchführungen angeschlossen.

Während der Experimente wurden mit dieser Anordnung Temperaturen von bis zu 1373 K erreicht.

### 3.4.2 Aufbau der Meßelektrode

Als Meßmethode wird die Vier-Punkt-Methode angewendet, um sicherzustellen, daß nur der Ohmsche Widerstand der Legierung gemessen wird. Hierzu werden vier Elektroden in einer Linie fixiert (s. Abbildung 3.6).

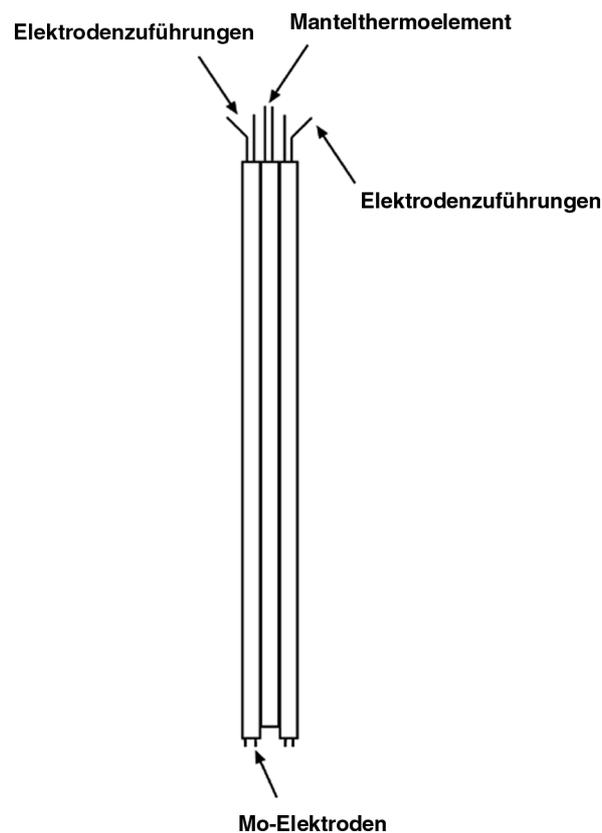


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Leitfähigkeitsmesselektrode; die drei Korundröhren werden mit Hilfe eines Keramikklebers fixiert

Durch die äußeren Kontakte fließt ein Gleichstrom  $I_0$ , und der Potentialabfall an den inneren Kontakten gemessen. Um hierbei Polarisierungs- und Thermokrafteffekte auszuschließen, wird die Stromrichtung umgekehrt und aus beiden Messungen der Mittelwert gebildet.

Man erhält dann für die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  folgenden Ausdruck:

$$\sigma = f \frac{I_0}{\left| \frac{U^+ - U^-}{2} \right|} \quad 3.8$$

mit der Zellkonstanten  $f$ .

Als Elektrodenmaterial wird Molybdändraht der Stärke 0,6 mm verwendet, da Molybdän die Anforderungen an die thermische und chemische Stabilität erfüllt. Je zwei Drähte werden in eine Korunddoppelkapillare eingeklebt. Als Kleber kommt der Keramik-Metall-Kleber Ceramabond 569 der Firma T-E-Klebertechnik, Hannover, zum Einsatz. Er zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- eine hohe thermische Stabilität bis zu 1930 K,
- einen hohen spezifischen Widerstand  $\rho$  von  $10^9 \Omega \text{ cm}$  bei 300 K und  $10^5 \Omega \text{ cm}$  bei 873 K und
- eine gute bis sehr gute Beständigkeit gegen alkalische und saure Medien.

In eine einzelne Korundkapillare wird ein Mantelthermoelement Thermocoax Typ K (NiCrNi) der Firma Philips, Hamburg, eingeklebt. Dieses Thermoelement hat einen Meßbereich von 73 K bis 1443 K und ist somit für den zu untersuchenden Temperaturbereich gut geeignet. Nun wird die Elektrode aus zwei Doppelkapillaren und der Einzelkapillare mit dem Thermoelement zusammengebaut. Um eine starre Fixierung zu gewährleisten, werden die drei Kapillaren über die gesamte Länge gleichmäßig verklebt. Somit ist eine Invarianz des Elektrodenabstandes und die elektrische Isolierung von Elektroden und Thermoelement gewährleistet. Die Meßelektrode wird durch den Deckel in den Autoklaven eingebracht und wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben mit einer Viton-Quetschdichtung abgedichtet.

### 3.4.3 Durchführung der Leitfähigkeitsexperimente

Vor Beginn des Experimentes wird die Zellkonstante mittels Referenzmessungen an Quecksilber bei Raumtemperatur bestimmt. Innerhalb des Handschuhkastens wird die pulverförmige Legierungsprobe in den Molybdäntiegel gefüllt und mit dem Molybdändeckel abgedeckt. Anschließend wird er in den Korundtiegel gesetzt, der auch die Heizung beinhaltet. Nun wird der Autoklav vorsichtig verschlossen, wobei gewährleistet wird, daß die Meßelektrode ausreichend tief in die Legierung eintaucht. Anschließend wird ein Absperrhahn an den Gaseinlaß geflanscht und geschlossen. Der Autoklav wird dann ausgeschleust und in den Druckstand überführt. Dort wird der Absperrhahn an eine 1/8" Kapillare angeflanscht und anschließend der Teil der Apparatur, der mit Luft gefüllt ist, über eine Vakuumpumpe auf  $10^{-4}$  Torr evakuiert.

Dann wird die Apparatur mit Argon gespült. Der Vorgang des Evakuierens und der Spülung wird zweimal wiederholt. Anschließend wird das Absperrventil geöffnet und die Anlage wird mit Argon befüllt. Wird ein Druck von 10 bar erreicht, wird das Ventil geschlossen und der Druckmesser über einen Zeitraum von 30 Minuten beobachtet. Verändert sich der Druck nicht, ist die Apparatur dicht und mit der Messung kann begonnen werden.

Die Elektrodendrähte werden außerhalb des Autoklaven an eine Kontaktierungsscheibe befestigt, so daß die Meßanordnung fixiert und während der Messung nicht mechanisch belastet ist. Das Mantelthermoelement wird über Thermoelementausgleichskabel mit dem Heizregler P902 der Firma Eurotherm verbunden. Der Heizungsausgang des Spannungsgebers wird mit der Heizungszuführung des Autoklaven verbunden und die Wasserkühlung wird angeschlossen. Zum Schluß werden die vier Elektrodenzuführungen auf der Kontaktierungsscheibe mit der Stromquelle und dem Digitalmultimeter verbunden.

Als Stromquelle dient ein Präzisionsstromgeber der Firma Knick, Berlin, Modell J42, der Ströme von  $1 \mu\text{A}$  bis zu  $99,9999 \text{ mA}$  liefert. Als Voltmeter wurde das Digital Multimeter 5017 der Firma Prema, Mainz, verwendet. Dieses besitzt einen minimalen Meßbereich von  $10 \text{ nV}$ . Die Meßwerte werden dabei über ein Zeitintervall von  $400 \text{ ms}$  gemittelt und der Mittelwert angezeigt.

Um Meßfehler auszuschließen bzw. die Unversehrtheit der Meßzelle zu überprüfen, werden drei Meßwerte bei unterschiedlichen Stromstärken gemessen. Aus diesen drei Meßwerten wird dann ein Mittelwert für den Ohmschen Widerstand berechnet. Die Abweichungen der

verschiedenen Messungen bei einer Temperatur lagen im Schnitt unter 5 Prozent. Durch Multiplizieren mit der Zellkonstante erhält man dann den spezifischen Widerstand und als Kehrwert die spezifische Leitfähigkeit.

Die Elektrode wird nach Beendigung der Messung auf eingedrungene Legierung und Eintauchtiefe in die Legierung überprüft.

Für den Temperaturbereich 923 bis 2023 K muß eine andere Methode der Leitfähigkeitsmessung angewendet werden, da der Molybdäntiegel nicht gasdicht ist. Somit ist bei Temperaturen oberhalb von 1273 K ein Ausdampfen des Alkalimetalls nicht zu verhindern. Auch ist der Einsatzbereich durch die Wahl des verwendeten Thermoelementes beschränkt.

### 3.5 Technik der Leitfähigkeitsmessung bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1273\text{K}$ )

Für den Temperaturbereich 923 bis 2023 K findet der Meßaufbau des Neutronenstreuexperimentes Verwendung. Durch den geschlossenen Zellkopf kann keine Änderung der Legierungszusammensetzung bei höheren Temperaturen eintreten.

Da es keine Möglichkeiten gibt, die Legierung direkt zu kontaktieren, wird der Widerstand des gefüllten Kopfes der Zelle nach der Vier-Punkt-Methode gemessen. Als Elektroden dienen die „+“-Schenkel der W-Rh 3% / W-Rh 25% Thermoelemente am Deckel und Boden des Zellkopfes. Zusätzlich wird eine Elektrode am Zellkopf befestigt, durch die der Gleichstrom fließt. Als Gegenelektrode fungiert der Autoklav selbst, da die Meßzelle über den Zellenhalter (s. Kapitel 3.2.2) elektrisch leitend mit dem Autoklaven verbunden ist.

Der gemessene Widerstand besteht aus den parallel geschalteten Widerständen von Zelle und Legierung:

$$\frac{1}{R_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{R_{\text{Zelle}}} + \frac{1}{R_{\text{Legierung}}} \quad 3.9$$

Für den Legierungswiderstand erhält man:

$$R_{\text{Legierung}} = \frac{R_{\text{Gesamt}} R_{\text{Zelle}}}{R_{\text{Gesamt}} - R_{\text{Zelle}}} \quad 3.10$$

Man muß also sowohl den Gesamtwiderstand als auch den Widerstand der leeren Zelle kennen. Da der spezifische Widerstand von Molybdän in dem zu untersuchenden Temperaturbereich linear ist [CRC Handbook], wird der Widerstand der Leerzelle innerhalb eines Temperaturbereiches von 973 K bis 1273 K in Abständen von 50 K gemessen. Mit Hilfe einer linearer Regression werden die Zellwiderstände für höhere Temperaturen extrapoliert.

Um nun den spezifischen Widerstand der Legierung zu erhalten, werden die gemessenen Widerstände der Hochtemperaturmessung mit denen der Niedertemperaturmessung normiert. Somit erhält man den spezifischen Widerstand bzw. die spezifische Leitfähigkeit der Legierung.

### 3.5.1 Aufbau der Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmeßzellen

Die Meßzellen für die Neutronenstreuung (s. Kapitel 3.2.2) werden für die Leitfähigkeitsexperimenten modifiziert. Da man nicht beachten muß, daß sich möglichst wenig Zellenmaterial im Strahlgang befindet, kann bei der Konstruktion des Zellkopfes eine Modifikation eingeführt werden. Vom Deckel und Boden der Zelle geht jeweils noch eine Molybdänhülse in das Innere des Zellkopfes (s. Abbildung 3.7).



Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer Hochtemperaturleitfähigkeitsmeßzelle.

Somit erhöht man die Elektrodenoberfläche und verringert Meßfehler aufgrund einer schlechten Benetzung des Zellkopfdeckels. Da der Zellkopf nicht vollständig evakuiert wird, befindet sich immer eine Restgasblase Argon im Zellkopf. Je nach Druck und Füllstand kann

---

somit eine unterschiedliche Fläche des Zellkopfes benetzt sein. Dies könnte zu erheblichen Fehlern führen. Durch die sich überlappenden Hülsen ist bei einer Änderung der Füllhöhe die Varianz des Benetzungsgrades nicht mehr signifikant. Somit kann man Meßfehler aufgrund unterschiedlicher Füllhöhen und Arbeitsdrücke ausschließen.

### **3.5.2 Durchführung der Hochtemperaturleitfähigkeitsmessungen**

Aufgrund der indirekten Meßmethode muß bei diesem Verfahren mit wesentlich höheren Stromstärken von 200 mA bis 1 A gearbeitet werden, um meßbare Spannungsdifferenzen zu erhalten. Als Stromquelle dient ein 20V/20A PE 1642 Netzgerät von Philips. Zum Messen der Potentialdifferenz wird das Digitalmultimeter Prema 5017 verwendet. Wieder wurde bei jeder Temperatur bei drei unterschiedlichen Stromstärken und jeweiliger Umkehrung der Stromrichtung gemessen und anschließend der Mittelwert gebildet. Die mittlere Abweichung bei diesen Messungen liegt bei 5 % .

### 3.6 Technik der Hochtemperatur-DSC- Messung

Die Hochtemperatur-DSC-Messungen wurden in der Hochtemperatur-DSC-Apparatur DSC 404 C der Firma Netzsch Gerätebau, Selb, durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine geschlossene Anlage, die unter Schutzgas betrieben werden kann (s. Abbildung 3.10)

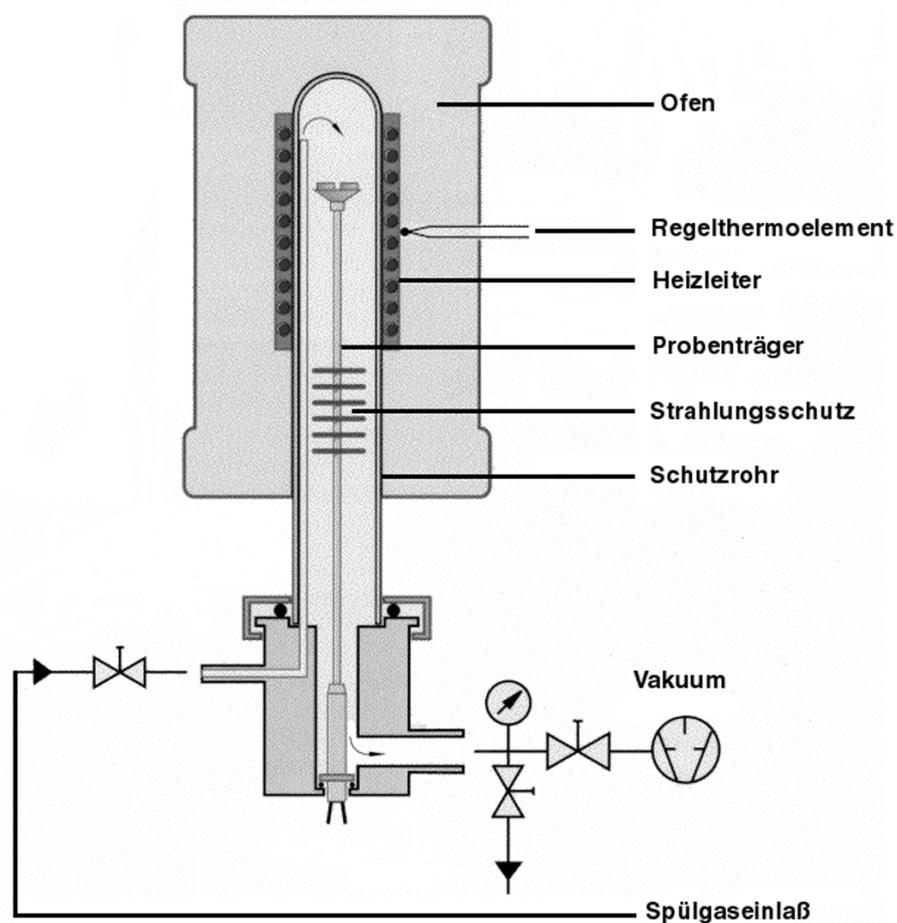


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Hochtemperatur DSC-Anlage von Netzsch

Als Material für den Probenträger wird ein Thermoelement vom Typ S (Pt-10%Rh/Pt) eingesetzt, das Messungen im Temperaturbereich von 293 K bis 1773 K ermöglicht. Der Ofen wird von oben über den Probenträger gestülpt. Die Proben werden in kleinen Quarzglasampullen in den Probenträger eingesetzt.

Dazu wird eine kleine Probenmenge von 350 – 400 mg in eine Quarzglasampulle unter Argon in dem Handschuhkasten abgefüllt. Die Proben werden anschließend evakuiert und die Ampullen abgeschmolzen. Bei den DSC-Messungen werden die Proben in einem Aufheiz- und einem Abkühlzyklus untersucht. Als Aufheizrate wurden 10 K/min gewählt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die hier untersuchten Legierungen gehören zu den sogenannten ZINTL-Phasen. E. ZINTL stellte in den dreißiger Jahren eine neue Klasse von metallischen Legierungen dar. Er ließ elektropositive Metalle aus der I. und II. Gruppe (Alkali- und Erdalkalimetalle) mit den Metallen der Gruppen XIII bis XVI reagieren [Zintl & Dullenkopf 32, Zintl & Bauer 33 und Zintl 39]. Die aus diesen Versuchen resultierenden Legierungen weisen ungewöhnliche Eigenschaften auf. So erhält man bei ZINTL-Phasen mindestens eine stabile Verbindung, deren Schmelzpunkt deutlich über denen der reinen Komponenten liegt. Auch die niedrige Leitfähigkeit dieser Legierung befindet sich in dem für Halbleiter üblichen MOTT-Regime II [Mott & Davis 79].

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an den kristallinen Festkörpern fand ZINTL heraus, daß das Atomvolumen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in den Legierungen drastisch abnimmt. Er folgerte daraus, daß das elektropositive Metall Elektronen an das elektronegative Metall abgibt. Weiterhin beobachtete er, daß die elektronegativen Metalle Cluster-Strukturen eingehen, wie sie für neutrale Atom mit gleicher Anzahl von Valenzelektronen gefunden werden.

Um Vorhersagen über die Struktur des Polyanions machen zu können, kann man die Koordinationszahl mit Hilfe der PEARSON-Regel [Pearson 64] ermitteln:

$$\frac{e_{\text{Val}} + e_{\text{Anion}} + e_{\text{Kation}}}{n_{\text{Anion}}} = 8 \quad 4.1$$

mit der Anzahl der Valenzelektronen  $e_{\text{Val}}$ , der Anzahl der Elektronen in Anion-Anion-Bindungen  $e_{\text{Anion}}$ , der Anzahl der Elektronen in Kation-Kation-Bindungen  $e_{\text{Kation}}$  und der Anzahl der Anionen  $n_{\text{Anion}}$ .

Somit erhält man z.B. für KTI ein  $\text{Ti}_6^{6-}$  Polyanion mit einer Koordinationszahl  $Z = 5$  und oktaedrischer Struktur und für KPb ein  $\text{Pb}_4^{4-}$  Polyanion mit einer Koordinationszahl  $Z = 3$  und tetraedrischer Struktur.

Bandstrukturrechnungen an der Legierung Na-Sn ergeben ein ähnliches Termschema wie man es für  $\text{P}_4^-$  oder  $\text{As}_4^-$ -Tetraeder erhält [Springelkamp et al. 85, Brundle et al. 72, Wang et al. 90].

Die Alkali-Bleiverbindungen zeigen eine starke Abhängigkeit des spezifischen Gleichstrom-Widerstandes von der Zusammensetzung der Legierung. Messungen an den homologen Alkali-Bleilegerungen knapp oberhalb des Schmelzpunktes bei Variation der Zusammensetzung [Avci & Flynn 79, van der Marel et al. 82, van der Marel et al. 83, Meijer et al. 85, Meijer et al. 86, v. d. Lugt & Geertsma 87, Xu 93] ergeben folgendes Bild:

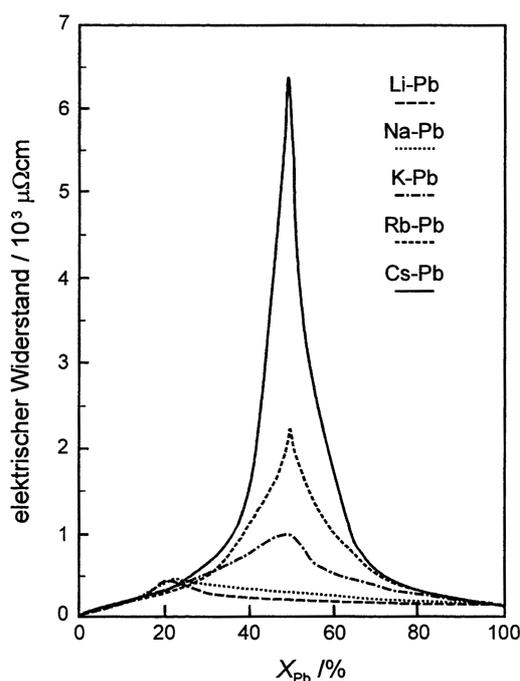


Abbildung 4.1: Spezifischer Widerstand der flüssigen Alkali-Blei-Legierungen Li-Pb, Na-Pb, K-Pb, Rb-Pb und Cs-Pb

Für Li-Pb und Na-Pb erhält man einen maximalen Widerstand von ca.  $500 \mu\Omega\text{cm}$  für die Zusammensetzung  $\text{Li}_4\text{Pb}$  bzw.  $\text{Na}_4\text{Pb}$ . Sie zeigen metallisches Verhalten und die Kationen umgeben das Anion in oktaedrischer Koordinierung. Bei Na-Pb findet man aber bei äquimolarer Zusammensetzung im Festkörper tetradrische Koordination.

Für K-Pb, Rb-Pb und Cs-Pb findet man ein Widerstandsmaximum bei der äquimolaren Zusammensetzung und rein tetraedrische Koordination für die Bleiatome.

Die Größe des Alkalikations, die vom Lithium zum Cäsium um ein Fünffaches zunimmt, hat also einen großen Einfluß auf die Eigenschaften und Struktur der Legierung. Eine Erklärung bietet W. VAN DER LUGT [W. van der Lugt 96]:

Durch die geringe Größe des Lithiumkations kann sich ein breites Leitungsband zwischen den Blei-Atomen ausbilden, welches die metallische Leitfähigkeit erklärt. Wird das Kation größer, so werden die Abstände zwischen den Bleiatomen vergrößert und die Ausbildung eines breiten Leitungsbandes wird verhindert. Hier ist die Bildung von  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Clustern und die damit verbundene Verringerung der Abstände energetisch günstiger. Dadurch wird das 6p-Niveau in bindende und antibindende Orbitale aufgespalten und innerhalb der entstehen Bandlücke befindet sich das Fermi-Niveau. Somit erklärt sich sowohl die deutliche Änderung des spezifischen Widerstandes von Cs-Pb im Vergleich zu der Li-Pb-Legierung als auch das veränderte Temperaturverhalten der Leitfähigkeit zu der eines NTC-Widerstandes.

Auch die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme zeigen interessante Phänomene. Messungen der Wärmekapazität  $C_P$  der Legierungen bei hohen Temperaturen haben ergeben, daß die  $C_P$ -Werte vom Schmelzpunkt an zwar stark abnehmen, aber sie trotzdem deutlich oberhalb der Werte liegen, die man für die Einzelkomponenten erhält [Saboungi et al. 87,88]. Somit kann keine Phasentrennung auftreten, sondern es müssen auch bei hohen Temperaturen Korrelationen zwischen den Bleiatomen und den Alkalimetallen vorhanden sein.

Neutronenstreuexperimente an den flüssigen Zintl-Phasen A-M (A: Na, K, Rb und Cs; M: Pb und Sn) [Alblas et al. 83, Reijers et al. 89, Reijers et al. 90] und A-Tl (A: K, Cs) [Xu et al. 93] in der Nähe der jeweiligen Schmelzpunkte zeigen einen ausgeprägten Peak in  $S(Q)$  in einem  $Q$ -Bereich von 0,7 bis 1,2  $\text{\AA}^{-1}$ . Die Umrechnung der Peaklage in den realen Raum liefert für den Abstand  $d$  mit Hilfe der Näherung [Richter 60, Lamparter et al. 83]:

$$d \cdot Q \approx 7,7 \quad 4.2$$

Werte von 6 – 11  $\text{\AA}$ , welche den Abständen der Polyanionen im jeweiligen Festkörper entsprechen. Dieser Peak, der aufgrund des Auftretens bei signifikant kleineren  $Q$ -Werten im Vergleich zu einfachen Flüssigkeiten auch Prepeak genannt wird, ein Hinweis für die Existenz von Clustern in der Flüssigkeit.

Reverse-Monte-Carlo-Simulationen (RMC-Simulationen) von M. A. HOWE und R. L. MCGREEVY [Howe & McGreevy 91] an dem experimentellen Strukturfaktor von K-Pb [Reijers 90] zeigen, daß der Prepeak in den Bleilegierungen hauptsächlich durch die Pb-Pb Korrelation bestimmt wird. Weiterhin zeigt sich, daß die Struktur der Legierung aus einem Netzwerk von Bleiatomen bestehen muß, welches mit zunehmender Temperatur zerfällt. Dies

bestätigen Neutronenstreuexperimente an den Zintl-Phasen K-Pb und Na-Sn im expandierten flüssigen Zustand [Stolz et al. 94, Leichtweiß et al. 95, Winter et al. 96] (s. Abbildung 4.2).

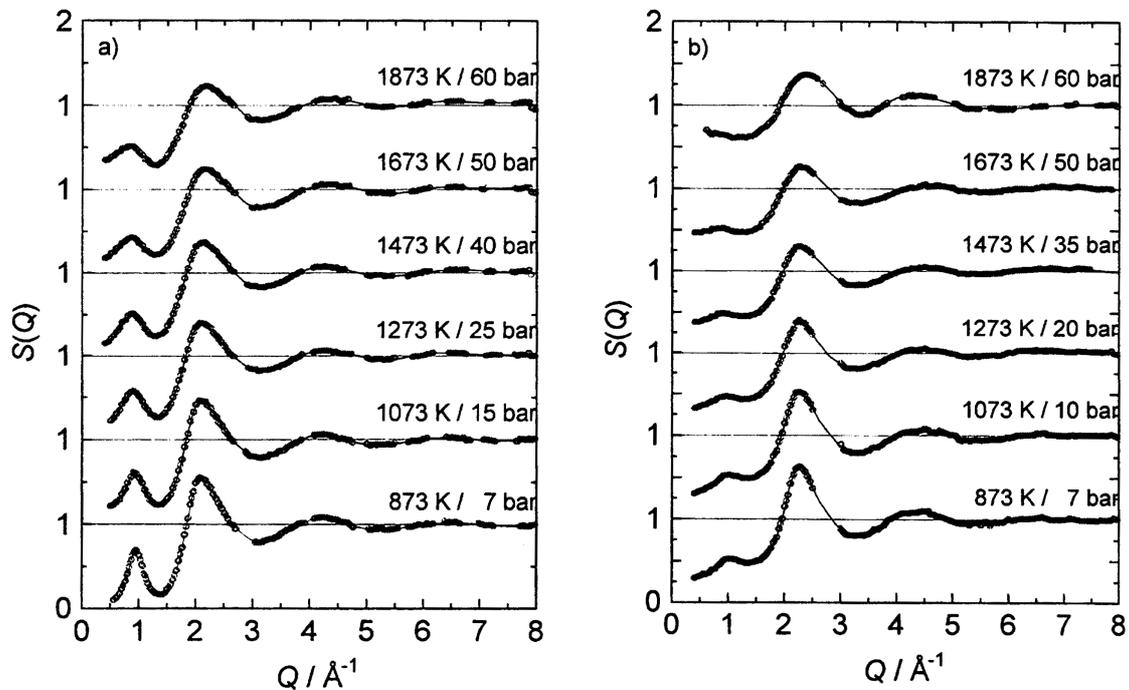


Abbildung 4.2: Statischer Strukturfaktor a) der flüssigen Legierung K-Pb [Stolz et al. 94] und b) der flüssigen Legierung Na-Sn [Leichtweiß et al. 95, Winter et al. 96]

Ein Prepeak ist in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich zu sehen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Lage des Maximums zu kleineren  $Q$ -Werten und der Peak verbreitert sich. Mit Hilfe der RMC-Simulation konnte gezeigt werden, daß der Prepeak über den untersuchten Temperaturbereich durch Pb-Pb- bzw. Sn-Sn-Korrelationen hervorgerufen wird [Stolz et al. 95]. Betrachtet man die Konfigurationen aus den RMC-Simulationen, so zeigt sich ein offenes Netzwerk aus Pb- bzw. Sn-Atomen, welches mit steigender Temperatur zunehmend zerfällt. Man sieht Bruchstücke von drei-, vier- und zum Teil auch fünffach koordinierten Pb- bzw. Sn-Clustern.

#### 4.1 Das System Cs-Pb

Die äquimolare Cs-Pb Legierung gehört zu den klassischen und intensivst untersuchten ZINTL-Phasen. Bereits 1964 wurde die Kristallstruktur von Cs-Pb durch WEISSENBERG- und Drehkristallaufnahmen durch I. F. HEWAIDY, E. BUSMANN und W. KLEMM aufgeklärt [Hewaidy 64]. Sie weist das sogenannte Na-Pb Gitter auf, welches von R. E. MARSH und D. P. SHOEMAKER beschrieben worden ist [Marsh & Shoemaker 53].

Die aus jeweils 32 Pb- und Cs-Atomen bestehende Elementarzelle ist tetragonal und besitzt folgende Gitterkonstanten:  $a=b=12,26 \text{ \AA}$  und  $c=19,99 \text{ \AA}$ . Die Pb-Anionen bilden nahezu gleichmäßige  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Tetraeder, die Cs-Kationen ordnen sich senkrecht auf den Tetraederflächen an, wo sich die größte Elektronendichte befindet [van der Lugt 96].

Die Pb-Pb-Abstände innerhalb eines Tetraeders betragen  $3,074$  bzw.  $3,086 \text{ \AA}$ , die Cs-Cs – Abstände  $3,978 - 4,136 \text{ \AA}$ . Für den Abstand zweier benachbarter Pb-Tetraeder erhält man  $4,691 \text{ \AA}$ .

1988 wurde von M.-L. SABOUNGI und H. T. J. REIJERS durch kalorimetrischen Messungen ein Phasenübergang ca.  $50 \text{ K}$  unterhalb des Schmelzpunktes ( $T_m = 923\text{K}$ ) entdeckt [Saboungi et al. 88]. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, daß genau bei dieser Temperatur die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt [Fortner et al. 95]. Diese neue Phase zwischen Festkörper und Flüssigkeit wurde von D. L. PRICE, M.-L. SABOUNGI und W. SPENCER HOWELLS mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung als plastische Phase im Festkörper charakterisiert [Saboungi & Price 92, Price et al. 95a, Price et al. 95b].

In der festen kristallinen und in der plastischen Phase wird eine Gruppe von drei Peaks bei Energien von  $6,2$ ,  $8,3$  und  $10,2 \text{ meV}$  in dem dynamischen Strukturfaktor beobachtet, die den internen Pb-Pb-Schwingungen zuzuordnen sind. In der Flüssigkeit sind die drei Peaks nicht mehr zu sehen. Diese Beobachtungen deuten auf eine plastische Phase hin, in der die Pb-Tetraeder auf ihren Gitterplätzen eine Sprung-Rotationsbewegung durchführen.

Ziel dieser Arbeit war es nun, die Gleichstromleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zu untersuchen und mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen zu korrelieren.

#### 4.1.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Im Festkörper steigt die elektrische Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  linear von  $0,2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 553 \text{ K}$  auf  $5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 800 \text{ K}$  an. In dem Temperaturbereich von  $T = 800 \text{ K}$  bis  $T = 860 \text{ K}$  ist ein drastischer, fast sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit auf  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  zu beobachten (s. Abbildung 4.3).

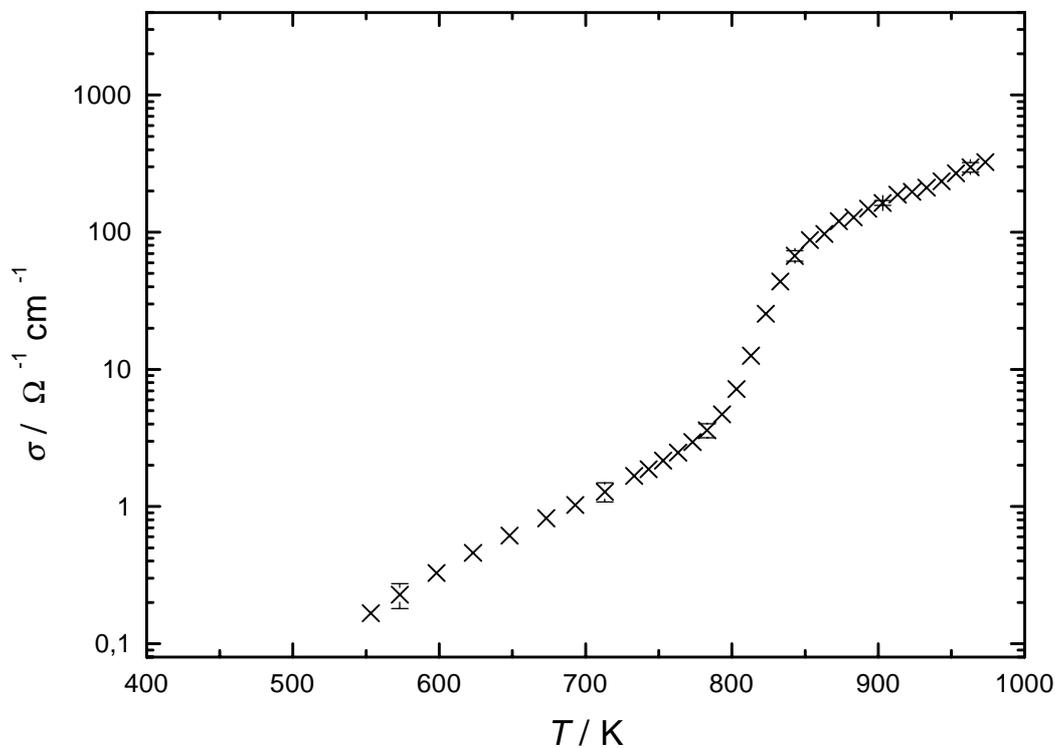


Abbildung 4.3: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  im Temperaturbereich von 550 bis 1000 K

Diese signifikante Änderung beginnt ca. 50 K unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes der Cs-Pb Legierung ( $T_m = 870 \text{ K}$ ). Der sprunghafte Anstieg bestätigt die Annahme, daß Cs-Pb einen zweiphasigen Schmelzprozeß durchläuft, wie er von Price et al. beschrieben wird [Price et al. 95a, Price et al. 95b, Fortner et al. 95].

Bei 870 K schmilzt die Legierung (s. Kapitel 4.1.3) und die Leitfähigkeit  $\sigma$  steigt kontinuierlich auf einen Wert von  $1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1423 \text{ K}$  an. Bis zu einer Temperatur

von  $T = 1900$  K ändert sich die Leitfähigkeit dann nicht mehr signifikant, ab dieser Temperatur beginnt sie geringfügig zu sinken (s. Abbildung 4.4).

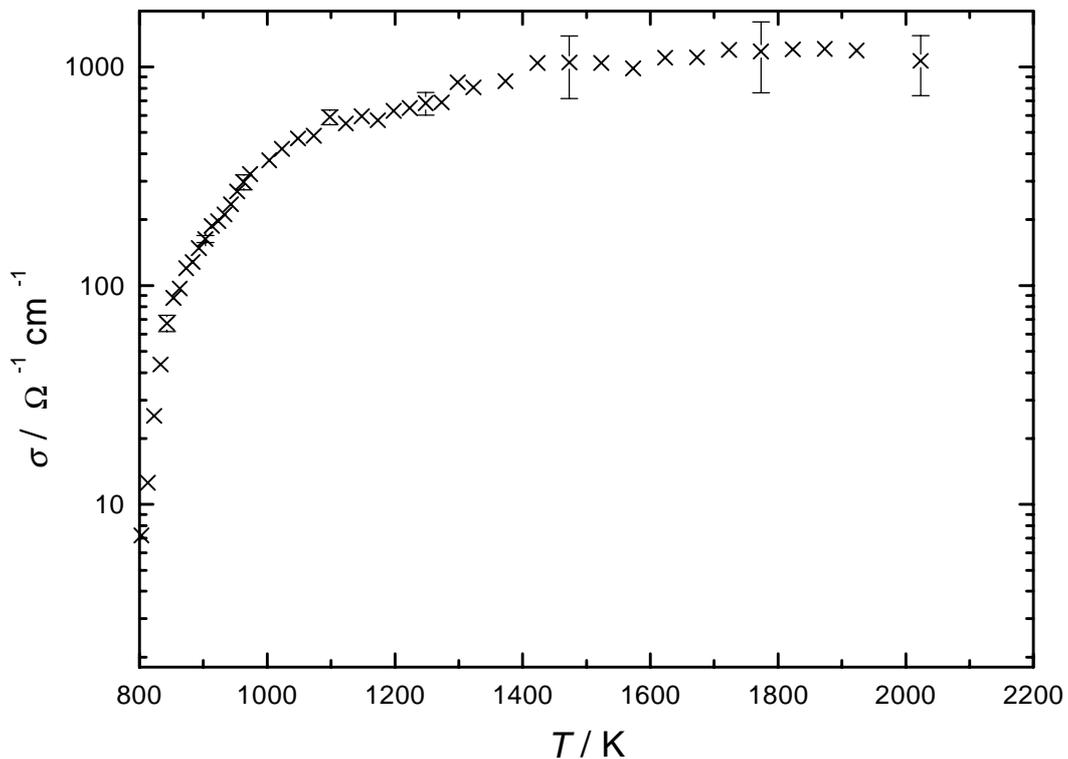


Abbildung 4.4: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  im Temperaturbereich von 800 bis 2050 K

#### 4.1.2 Ergebnisse der DSC-Messungen

Die DSC-Messungen ergeben für Cs-Pb einen Schmelzpunkt  $T_m = 870$  K (s. Abbildung 4.5). Bei  $T = 830$  K sieht man einen kleinen Peak. Bei dieser Temperatur ist auch der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten.

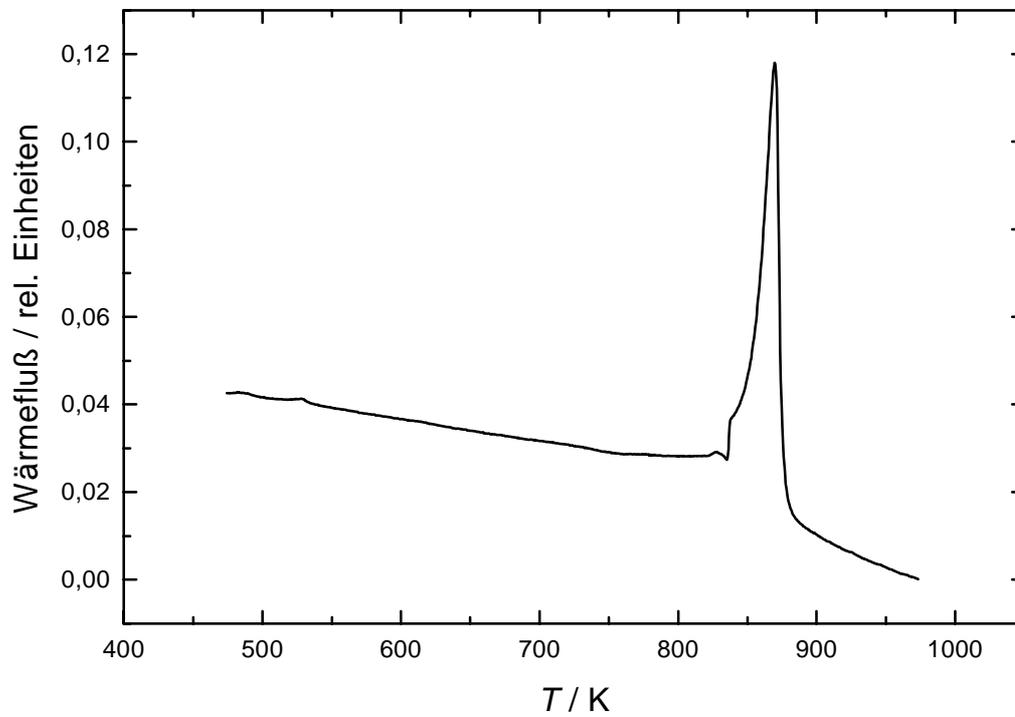


Abbildung 4.5: DSC-Diagramm von Cs-Pb gemessen mit der Hochtemperaturanlage DSC 404 von Netzsch.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen bestätigen somit die Annahme eines zweiphasigen Schmelzprozesses.

## 4.1.3 Diskussion

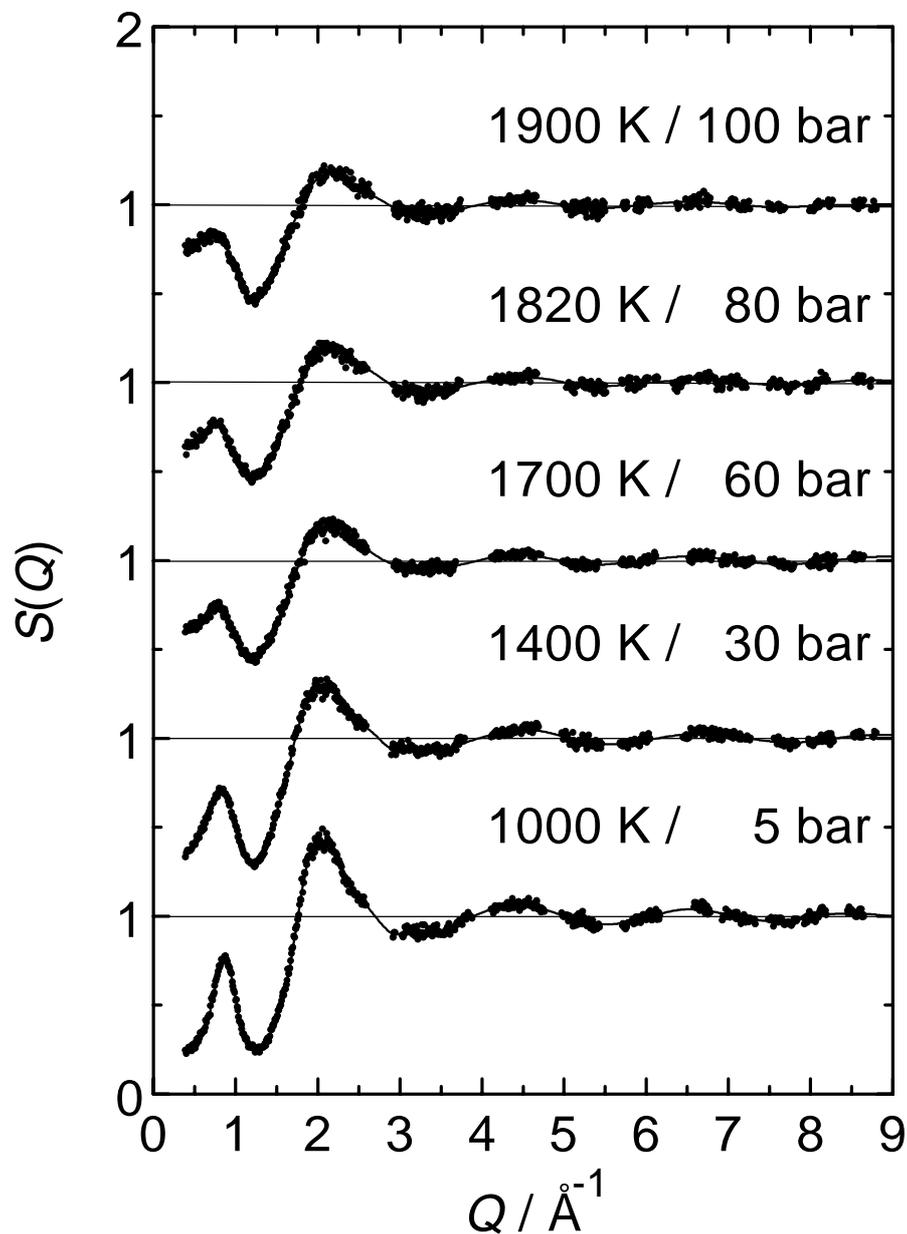


Abbildung 4.6: Statischer Strukturfaktor für Cs-Pb [Leichtweiß 97]

In Abbildung 4.6 sieht man die Temperaturabhängigkeit des statischen Strukturfaktors  $S(Q)$  der flüssigen Cs-Pb Legierung. Hier dargestellt ist der totale Faber-Ziman Strukturfaktor

$$S(Q) = 1 + \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \quad 4.3$$

$$\text{mit } w_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} \langle b_{\alpha} \rangle c_{\beta} \langle b_{\beta} \rangle}{\langle b \rangle^2}.$$

Für Cs-Pb erhält man folgende Werte:

$$\langle b_{\text{Cs}} \rangle = 5,42 \text{ fm}, \langle b_{\text{Pb}} \rangle = 9,41 \text{ fm}, \langle b_{\text{CsPb}} \rangle^2 = 0,55 \text{ barn}, w_{\text{CsCs}} = 0,13, w_{\text{PbPb}} = 0,40 \text{ und } 2 w_{\text{CsPb}} = 0,46.$$

Anhand der Gewichtungsfaktoren  $w_{\alpha\beta}$  sieht man, daß sich der Strukturfaktor  $S(Q)$  hauptsächlich von den partiellen Struktur Faktoren  $S_{\text{PbPb}}(Q)$  und  $S_{\text{CsPb}}(Q)$  ableitet.

Ein wie in Kapitel 4.1 erwähnter Prepeak ist in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich zu sehen. Mit zunehmender Temperatur wandert das Maximum des Prepeaks zu kleineren  $Q$ -Werten und der Peak selbst wird breiter. Die Kleinwinkelstreuung nimmt im gleichen Maße zu wie bei den expandierten flüssigen Legierungen K-Pb und Na-Sn [Winter 97], aber nicht so stark wie bei Cs-Tl [Leichtweiß et al. 97].

Das Vorhandensein des Prepeaks über den gesamten Temperaturbereich zeigt, daß man die Existenz von Pb-Pb-Clustern auch bei den Temperaturen von  $T = 1900 \text{ K}$  annehmen kann. Die Oszillationen des Struktur factors  $S(Q)$  in einem  $Q$ -Bereich  $> 3 \text{ \AA}^{-1}$  sind bei  $T = 1000 \text{ K}$  stark ausgeprägt, flachen aber mit steigender Temperatur ab. Dennoch sind sie bei  $T = 1900 \text{ K}$  deutlich sichtbar. Bei dieser Temperatur ist die Legierung noch immer nicht stark expandiert, die Dichte hat nur um 19 % abgenommen. Eine Messung des Struktur factors bei  $T = 1700 \text{ K}$  und bei zwei unterschiedlichen Drücken ( $p_1 = 60 \text{ bar}$  und  $p_2 = 100 \text{ bar}$ ) ergab innerhalb des experimentellen Fehlers keine signifikante Unterschiede für die beiden Struktur factors. Für ein stark expandiertes System würde man drastische Unterschiede durch die veränderte isotherme Kompressibilität erwarten.

Die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  wird mit Hilfe des MCGR-Programms [McGreevy & Pusztai 97] berechnet. Die Methode der reversen Monte-Carlo-Fourier-Transformation wird verwendet, um mögliche Abschneidefehler, die durch den limitierten gemessenen  $Q$ -Bereich entstehen können, zu vermeiden.

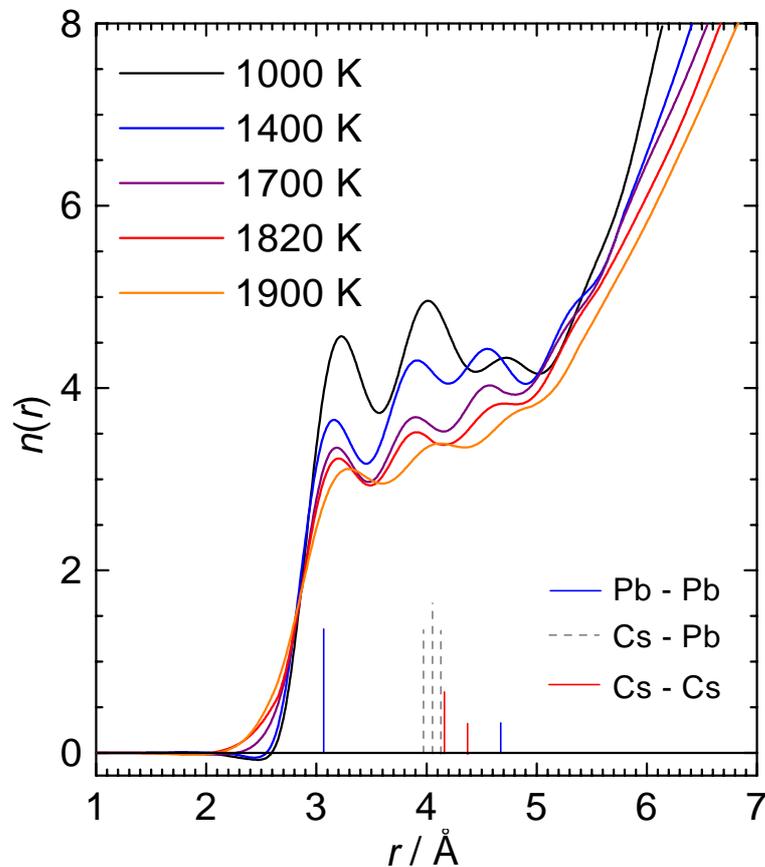


Abbildung 4.7: Die radiale Paarverteilungsfunktion  $n(r)$  für verschiedene Temperaturen. Unten sind die Abstände von Pb-Pb, Cs-Pb und Cs-Cs im Festkörper dargestellt [Leichtweiß 97]

In Abbildung 4.7 ist die radiale Paarverteilungsfunktion  $n(r) = 4\pi r^2 n_0 g(r)$  (mit der Teilchenzahldichte  $n_0$ ) für alle untersuchten Temperaturen dargestellt. In allen Paarverteilungsfunktion sieht man einen breiten Peak, der eine Triplet-Struktur aufweist. Bei ca. 3,1 Å wird das erste Maximum durchlaufen, es folgt ein Minimum bei ca. 3,6 Å und anschließend das Hauptmaximum bei ca. 4,0 Å. Bei 4,7 Å ist eine Schulter sichtbar. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Kristalldaten, so ist das erste Maximum auf die Pb-Pb Korrelationen der ersten Koordinationssphäre und die Schulter auf die Pb-Pb Korrelationen der zweiten Koordinationssphäre zurückzuführen. Das Maximum bei 4,0 Å korrespondiert mit den Cs-Cs und Cs-Pb Korrelationen im Festkörper. Da der Abstand

zwischen erstem und zweitem Maximum mit ca. 0,9 Å für alle Temperaturen relativ groß ist, kann man die mittlere Pb-Pb Koordinationszahl bestimmen.

Dazu wird eine GAUSS-Funktion an die linke Flanke der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  angefitet. Aus Gleichung 2.36 erhält man dann durch Integration die mittlere Koordinationszahl  $Z_{\text{PbPb}}$ . Sie nimmt mit steigender Temperatur ab. Für  $T = 1000$  K ist  $Z_{\text{PbPb}} = 3,1 \pm 0,2$  im Rahmen des Fehlers gleich der Koordinationszahl des perfekten  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Tetraeders im Festkörper von  $Z_{\text{PbPb}} = 3$ , bei  $T = 1900$  K erhält man für  $Z_{\text{PbPb}}$  einen Wert von  $2,6 \pm 0,2$ . Dies zeigt, daß die im Festkörper die Struktur bestimmenden Pb-Polyanionen auch in der Flüssigkeit bei Temperaturen bis 1900 K noch vorhanden sind.

Um Aussagen über die partiellen Strukturfaktoren in der Legierung treffen zu können, werden Reverse-Monte-Carlo Simulationen (RMC-Simulationen) durchgeführt. Die RMC-Simulation ist eine Methode, mit der dreidimensionale Strukturmodelle für geordnete und ungeordnete Systeme generiert werden, die eine quantitative Beschreibung der experimentellen Streudaten ermöglichen [McGreevy 93, Leichtweiß 97].

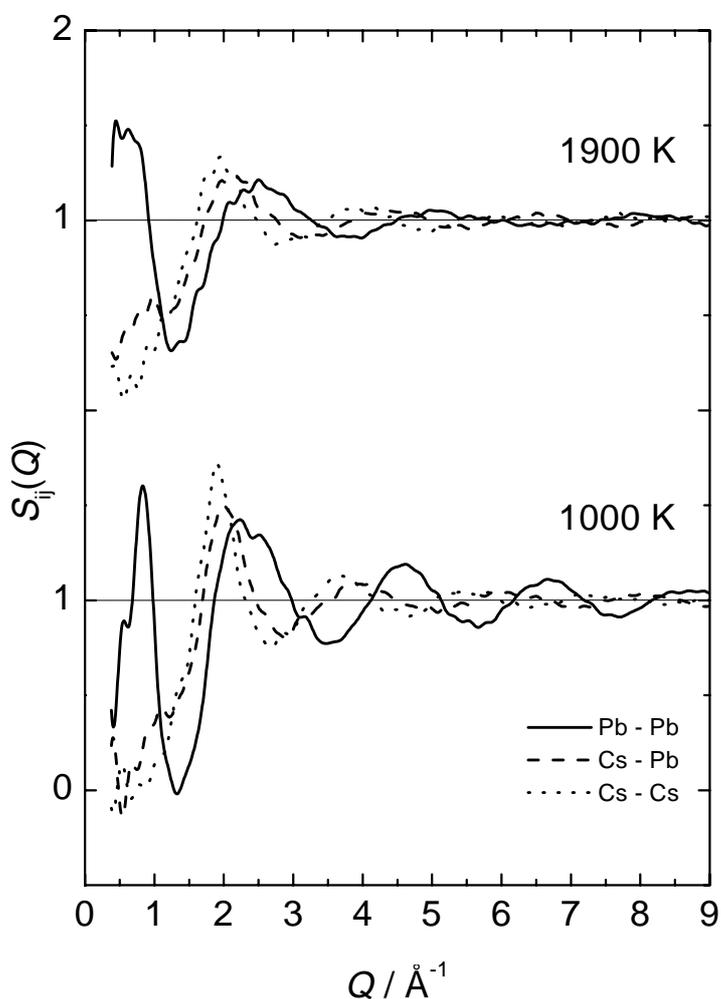


Abbildung 4.8: Darstellung der partiellen Strukturformfaktoren  $S_{\text{CsCs}}(Q)$ ,  $S_{\text{CsPb}}(Q)$  und  $S_{\text{PbPb}}(Q)$  für  $T = 1000 \text{ K}$  und  $T = 1900 \text{ K}$  [Leichtweiß 97]

Aus Abbildung 4.8 geht eindeutig hervor, daß der Prepeak des totalen Strukturformfaktors  $S(Q)$  durch die Pb-Pb Korrelationen hervorgerufen wird. Da diese Korrelationen auch noch bei  $T = 1900 \text{ K}$  sichtbar sind, kann gefolgert werden, daß die lokale Struktur in der Flüssigkeit in dem gesamten untersuchten Temperatur- und Dichtebereich durch markante Pb-Pb Wechselwirkungen bedingt wird. Diese Annahme wird durch den Verlauf der partiellen Korrelationsfunktionen  $g_{\text{CsCs}}(r)$ ,  $g_{\text{CsPb}}(r)$  und  $g_{\text{PbPb}}(r)$  in Abbildung 4.9 gestützt.

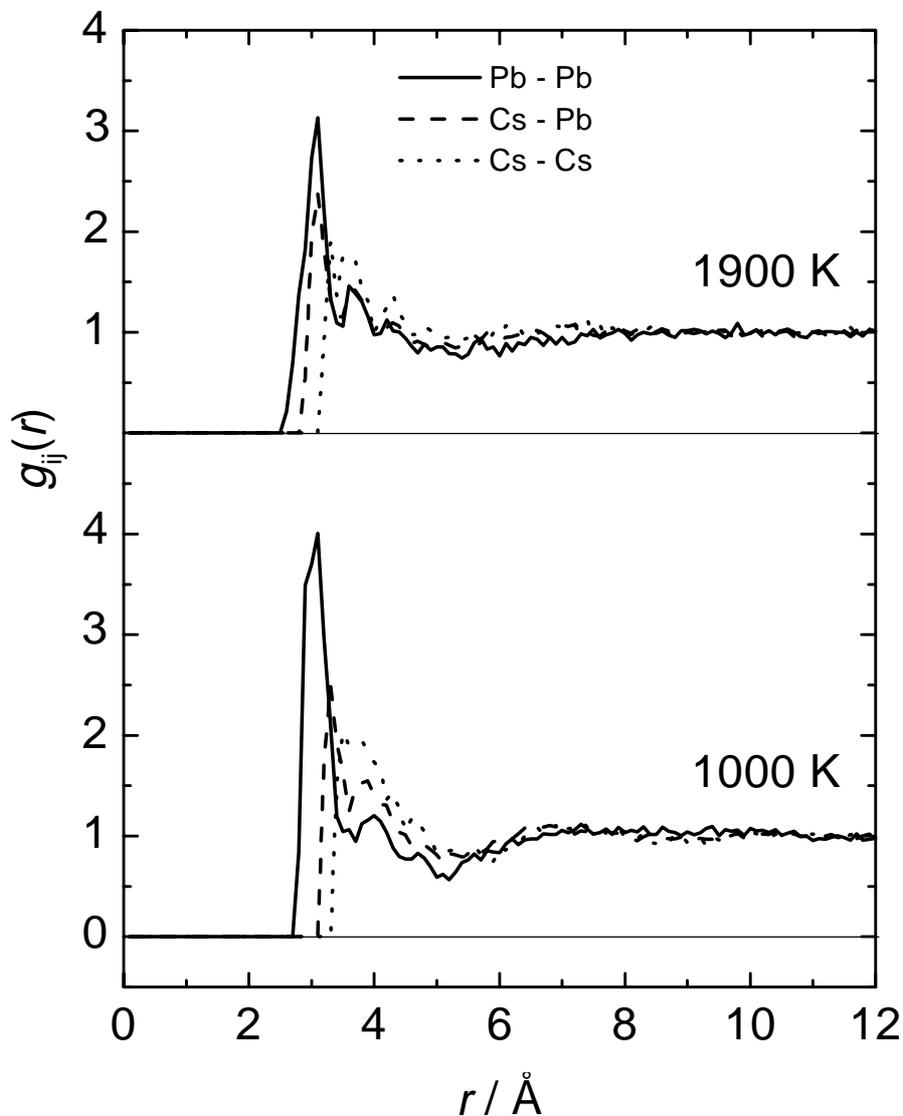


Abbildung 4.9: Darstellung der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\text{CsCs}}(r)$ ,  $g_{\text{CsPb}}(r)$  und  $g_{\text{PbPb}}(r)$  für  $T = 1000$  K und  $T = 1900$  K [Leichtweiß 97]

In  $g_{\text{PbPb}}(r)$  ist sowohl bei  $T = 1000$  K als auch bei  $T = 1900$  K ein scharfes Maximum bei einem Abstand  $r = 3,1$  Å zu sehen. Zwar nimmt die Dominanz des Peaks von  $T = 1000$  K auf  $T = 1900$  K etwas ab, aber aufgrund der Form des Peaks kann man davon ausgehen, daß in der Flüssigkeit die Bildung von Pb-Clustern gegenüber einer rein statistischen Verteilung der Pb-Atome bevorzugt ist.

Um die Struktur der Cluster zu ermitteln, werden weitergehende Analysen der RMC-Ergebnisse durchgeführt. Mit der Annahme, daß alle Pb-Atome, deren Abstand zueinander kleiner als  $3,5 \text{ \AA}$  ist, eine kovalente Bindung untereinander ausbilden, werden die Bindungsanzahl pro Pb-Atom und die zugehörigen Bindungswinkel ermittelt.

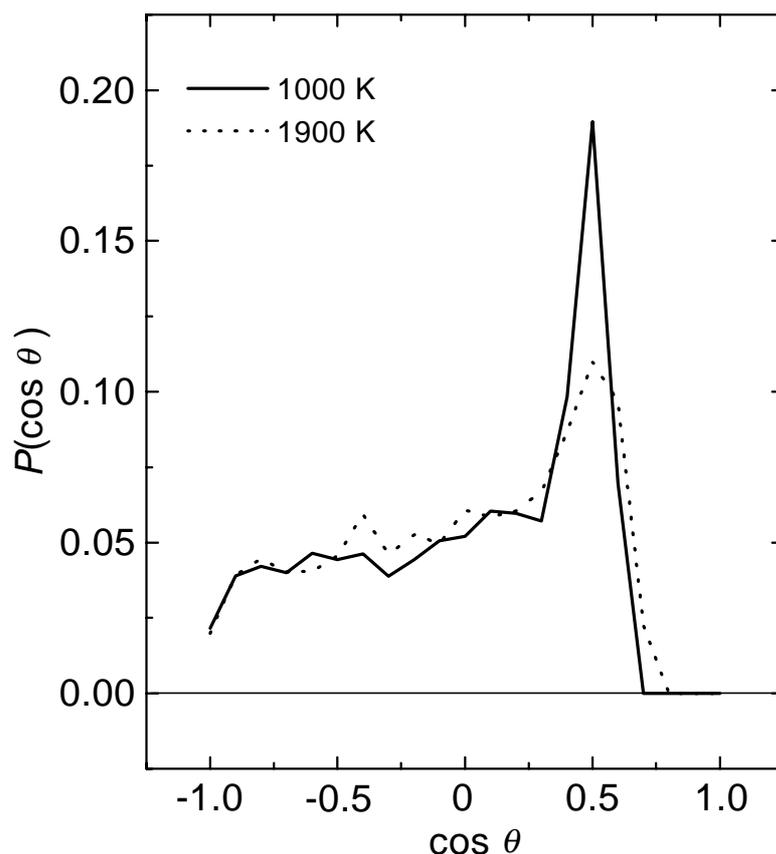


Abbildung 4.10: Winkelverteilungsfunktion  $P(\cos \theta)$  in Abhängigkeit des Bindungswinkels  $\theta$  in flüssigen Cs-Pb [Leichtweiß 97]

In Abbildung 4.10 ist die Winkelverteilungsfunktion  $P(\cos \theta)$  dargestellt. Man erhält für  $T = 1000 \text{ K}$  einen ausgeprägten Peak bei  $\cos \theta = 0,5$ , was einem Winkel  $\theta = 60^\circ$  entspricht. Dies ist der Bindungswinkel in den  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Tetraedern. Alle anderen Bindungswinkel sind gleichmäßig über den Winkelbereich verteilt.

Bei  $T = 1900$  K ist der Peak weit weniger ausgeprägt, dominiert aber immer noch die Winkelverteilung. Dieses Ergebnis zeigt, daß tetraedrische Pb-Cluster auch bei höheren Temperaturen vorhanden sind, auch wenn ihre Anzahl mit steigender Temperatur abnimmt.

Aus den Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente kann somit eindeutig geschlossen werden, daß Pb-Cluster in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich existieren.

Das Vorhandensein des Prepeaks bei allen untersuchten Temperaturen deutet stark ausgeprägte Pb-Pb Wechselwirkungen an, da mit Hilfe von RMC-Simulationen gezeigt wird, daß die Existenz des Prepeaks wie auch bei anderen Alkali-Bleilegerungen (K-Pb [Stolz 94]) hauptsächlich auf Pb-Pb Korrelationen zurückzuführen ist. Dafür sprechen auch das Vorhandensein der Oszillationen des Strukturfaktors für  $Q$ -Werte größer  $3 \text{ \AA}^{-1}$  in dem gesamten Temperaturbereich und die ausgeprägte Triplettstruktur in der radialen Paarverteilungsfunktion  $n(r)$ . Die Lage der drei Maxima verändert sich mit steigender Temperatur nur geringfügig und die durch Integration der Peakfläche des ersten Maximums ermittelte Koordinationszahl nimmt von  $3,1 \pm 0,2$  bei  $T = 1000$  K auf  $2,6 \pm 0,2$  bei  $T = 1900$  K ab. In der Schmelze sind also eindeutig Bruchstücke der Festkörperstruktur vorhanden, die mit steigender Temperatur in kleinere Fragmente zerfallen.

Um die Struktur zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.11 die Ergebnisse der RMC-Simulation für  $T = 1000$  K und  $T = 1900$  K dargestellt, wobei Pb-Atome, die einen Abstand  $d$  kleiner  $3,0 \text{ \AA}$  zueinander besitzen, miteinander verbunden sind.

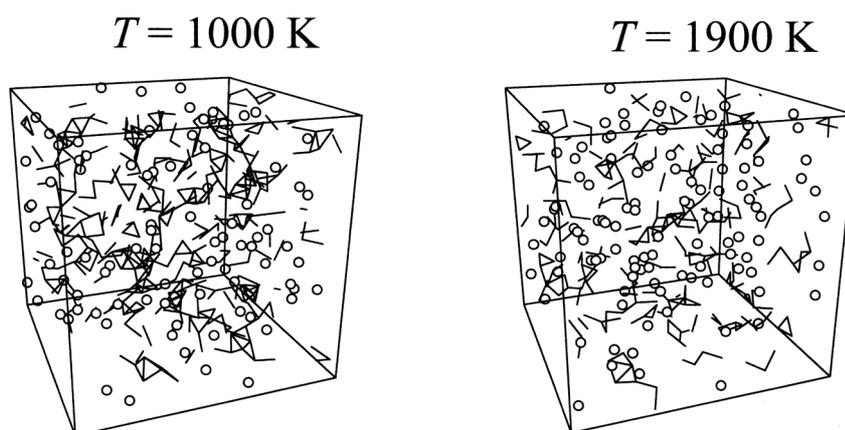


Abbildung 4.11: Ergebnisse der RMC-Simulation für Cs-Pb. In jedem Ausschnitt ( $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$ ) sind aus Übersichtlichkeitsgründen nur die Pb-Atome gezeigt. Pb-Atome, deren Abstand  $d$  kleiner als  $3,0 \text{ \AA}$  ist, werden

miteinander verbunden. Links ist die Konfiguration für  $T = 1000$  K und rechts für  $T = 1900$  K zu sehen [Leichtweiß 97]

Man sieht, daß bei  $T = 1000$  K eine Vielzahl an verschiedenen Clusterformen und –größen existieren. Bei  $T = 1900$  K dominieren ein-, zwei- und dreifach koordinierte Pb-Atome, was zu kleineren Clustern und einer großen Anzahl nicht geclusteter Pb-Atome führt.

Auch aus *Ab-initio*-Molekular-dynamik-Simulationen an flüssigen Cs-Pb in der Nähe des Schmelzpunktes ergibt sich für die Struktur eine mehr statistische Anordnung für die Pb-Atome als man es aufgrund des Zintl-Modells erwarten würde [Wijs et al. 94, Wijs et al. 95, van der Lugt 96].

Durch die Leitfähigkeitsmessungen und die DSC-Messungen wird bestätigt, daß die Cs-Pb Legierung einen zweistufigen Schmelzvorgang durchläuft. Der Festkörper besteht aus Pb-Tetraedern, die beim Phasenübergang in die plastische Phase Rotationsbewegungen auf ihren Gitterplätzen ausführen [Price et al. 95b]. An dieser dynamischen Umorientierung sind auch die  $\text{Cs}^+$ -Kationen beteiligt. Sie werden womöglich durch einen von J. E. FORTNER und M.-L. SABOUNGI vorgeschlagenen, sogenannten „Paddlewheel“-Mechanismus durch die rotierenden Tetraeder transportiert [Fortner et al. 95]. Die beweglichen Ionen besitzen aber auf jeden Fall einen großen Einfluß auf die elektronische Struktur der Legierung, der sowohl die Beweglichkeit als auch die Bandlücke betrifft. Damit ist der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit in der plastischen Phase zu erklären.

In der Schmelze steigt die Leitfähigkeit, wie man es für einen Halbleiter erwartet, kontinuierlich durch Promotion der Elektronen in das Leitungsband an, bis bei ca.  $T = 1400$  K ein Maximum von  $\sigma = 1000 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  erreicht wird. Bei  $T = 1900$  K nimmt  $\sigma$  leicht ab. Dies ist durch die Abnahme der Dichte zu erklären, da sich dadurch die Bandlücke vergrößert.

Für die Leitfähigkeit eines Halbleiters in der Hochtemperaturregion gilt folgende kanonische Gleichung [Fortner et al. 95]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad 4.4$$

mit der Aktivierungsenergie  $\Delta E = \frac{E_g(0) + \beta T}{2}$ , der Bandlücke  $E_g(0)$  und der Konstanten  $\beta$ , die für typische Halbleiter  $3 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$  beträgt [Fortner et al. 95].

Trägt man  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  auf, so kann man aus der Steigung einer an die Werte angefitzten Gerade die Bandlücke bestimmen.

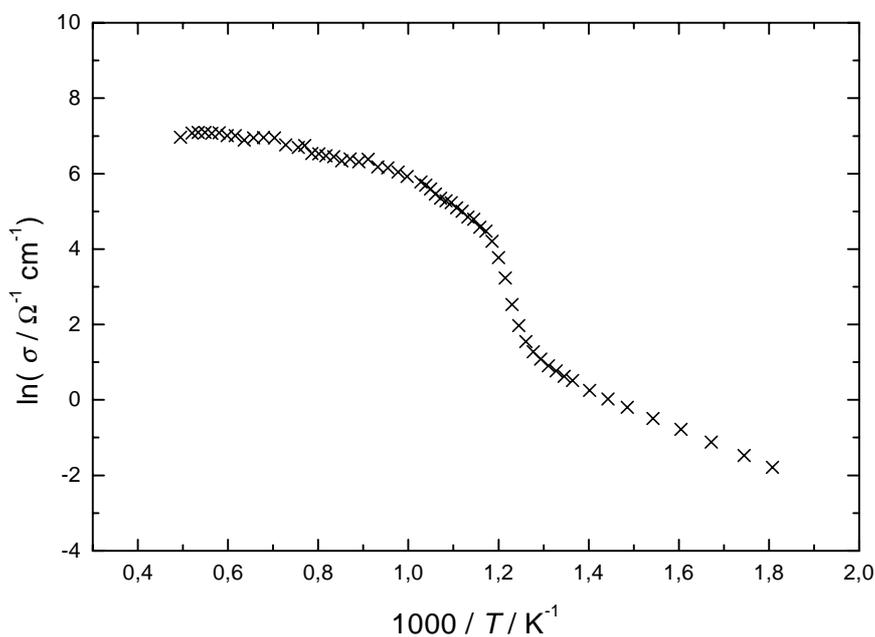


Abbildung 4.12: Auftragung von  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  für Cs-Pb

Man erhält für die feste Phase bei  $T = 823 \text{ K}$  eine Bandlücke  $E_g(0) = 1,18 \text{ eV}$ , und für die flüssige Legierung bei  $T = 873 \text{ K}$  einen Wert  $E_g(0) = 1,79 \text{ eV}$ . Beide Werte liegen in einer für Halbleiter typischen Größenordnung.

Die Deutungen der Strukturuntersuchungen stimmen mit denen der Leitfähigkeitsmessungen gut überein. Das Vorhandensein eines Clusternetzwerkes auch bei höchsten Temperaturen korreliert mit der sich nicht signifikant ändernden Leitfähigkeit im beobachteten Temperaturbereich. Interessant wären Messungen bei noch höheren Temperaturen, bei denen eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit ab  $2000 \text{ K}$  erwartet wird, doch ist dieser Temperaturbereich mit diesem experimentellen Aufbau technisch nicht erreichbar.

Warum eine Temperaturdifferenz von 50 K für den Schmelzpunkt und die Phasenumwandlungstemperatur im Festkörper im Vergleich zu den Messungen von M.-L. Saboungi et al. [Saboungi et al. 88] auftritt, war abschließend nicht zu klären.

## 4.2 Das System K-Sb

Betrachtet man das Phasendiagramm von K-Sb, so erkennt man zwei Maxima bei den Zusammensetzungen  $K_3Sb$  und  $KSb$ .  $K_3Sb$  ist die sogenannte Oktettverbindung, bei der durch den Ladungstransfer die Oktettschale des Sb-Atoms vervollständigt wird. Diese Verbindung ist ionisch und weist eine  $Bi_3F$ -Struktur in der festen und eine salzartige Schmelze in der flüssigen Phase auf. Somit erklärt sich auch der hohe Schmelzpunkt von 1085 K.

Das zweite Maximum bei  $T = 878$  K repräsentiert die äquimolare Verbindung  $KSb$ . Da hier die zur Erfüllung der Oktettregel nötigen Valenzelektronen nicht durch das Alkalimetall vollständig bereitgestellt werden, bilden sich polyanionische Cluster. Nach der PEARSON-Regel bilden sich für Sb-Polyanionen im Festkörper unendlich lange helixartige Ketten, wie man sie von den Chalkogeniden (S, Se) her kennt [von Schnering 79]. Aus den Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten an flüssigen Cs-Pb Legierungen in der Nähe des Schmelzpunktes postuliert LAMPARTER et al. solche kettenartigen Strukturen für die Sb-Polyanionen in der Flüssigkeit [Lamparter et al. 84]. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse von Kernspinresonanzexperimenten gestützt [Dupree 82]. BERGMAN et al. haben Neutronenstreuexperimente und *Ab-Initio*-Molekulardynamik-Simulationen an der Legierung K-Sb durchgeführt [Bergman et al. 98] und kommen zu dem gleichen Schluß, daß in der Oktettverbindung die Nahordnung durch den Ladungstransfer dominiert und dadurch eine ionische Flüssigkeit entsteht. Bei der äquimolaren Verbindung sind Polyanionen, die aus kettenartigen Sb-Clustern bestehen, das beherrschende Strukturelement.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergeben für K-Sb ein Minimum der Leitfähigkeit bei der Oktett- und der äquimolaren Verbindung [Redslob et al. 82, Bernard & Freyland 96]. Ziel dieser Arbeit war es, die Gleichstromleitfähigkeit der Legierung K-Sb über einen weiten Temperatur- und Dichtebereich zu verfolgen und mit dem statischen Strukturfaktor zu korrelieren, um Aussagen über die Struktur und die elektrischen Eigenschaften der Legierung im expandierten Zustand treffen zu können.

### 4.2.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

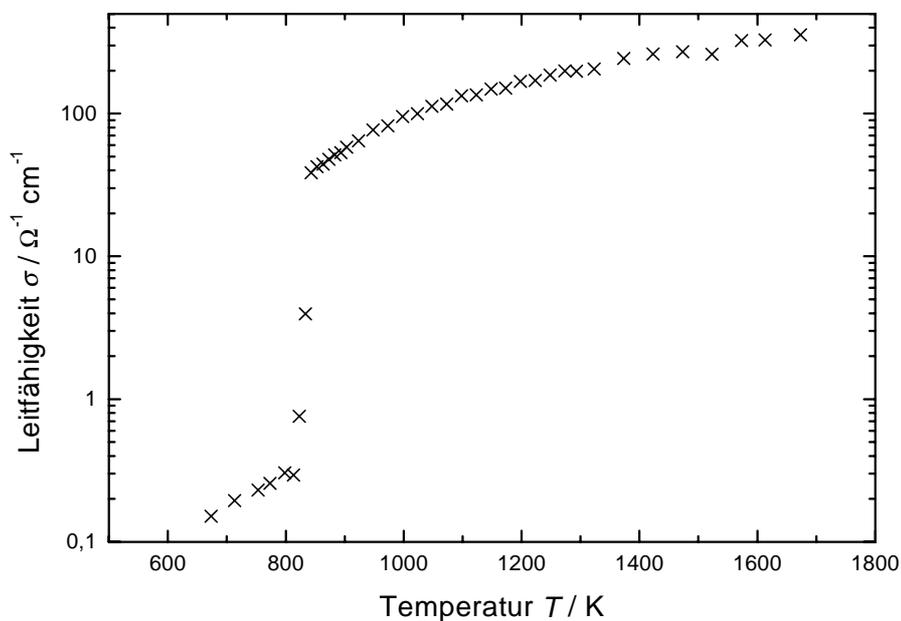


Abbildung 4.13: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von K-Sb in Abhängigkeit der Temperatur

Im Festkörper steigt die elektrische Leitfähigkeit von  $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 673 \text{ K}$  bis auf  $0,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 823 \text{ K}$ . Innerhalb des Temperaturbereichs von  $823 \text{ K}$  bis  $843 \text{ K}$  ändert sich die Leitfähigkeit drastisch von  $0,8$  auf  $40 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , um dann in der Flüssigkeit kontinuierlich bis auf einen Wert von  $350 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 1673 \text{ K}$  anzusteigen (s. Abbildung 4.13).

Diese Ergebnisse stimmen gut mit Leitfähigkeitsmessungen von Redslob et al. [Redslob et al. 82] überein, in der die Legierung im Temperaturbereich von  $573 \text{ K}$  bis  $1173 \text{ K}$  untersucht wurde.

### 4.2.2 Ergebnisse der DSC Messungen

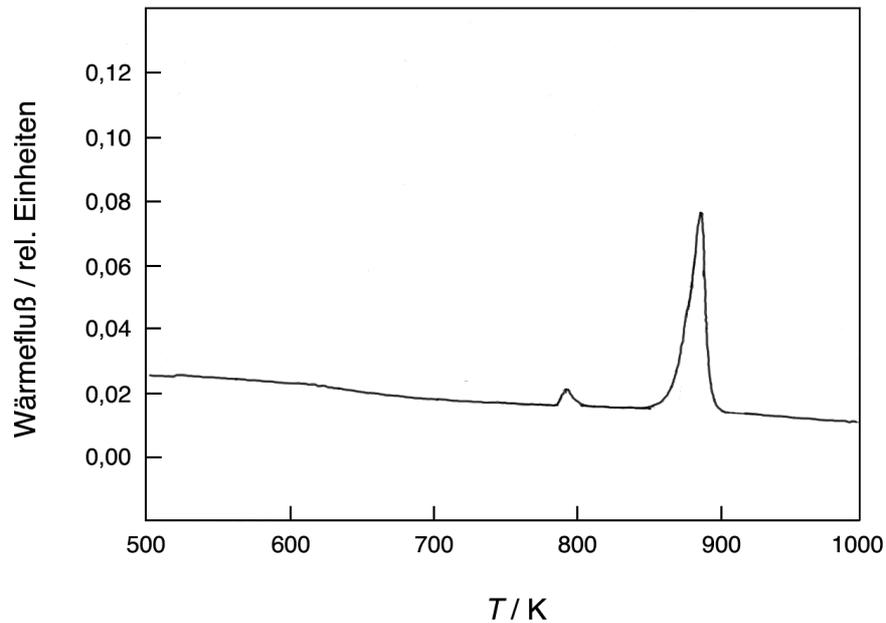


Abbildung 4.14: DSC-Messung einer K-Sb Probe mit der Hochtemperatur DSC 404 der Firma Netzsch

Die DSC-Messungen ergeben für K-Sb einen einzelnen ausgeprägten Peak bei  $T = 881$  K, was innerhalb des experimentellen Fehlers dem von der Literatur her bekannten Schmelzpunkt  $T_m = 878$  K entspricht (s. Abbildung 4.14). Der kleine Peak bei  $T = 791$  K konnte keiner Phase zugeordnet werden

### 4.2.3 Diskussion

In Abbildung 4.15 sind die Strukturfaktoren für alle fünf gemessenen Temperaturen dargestellt. Die durchgezogene Linien entsprechen dabei dem jeweils besten Fit der experimentellen Daten.

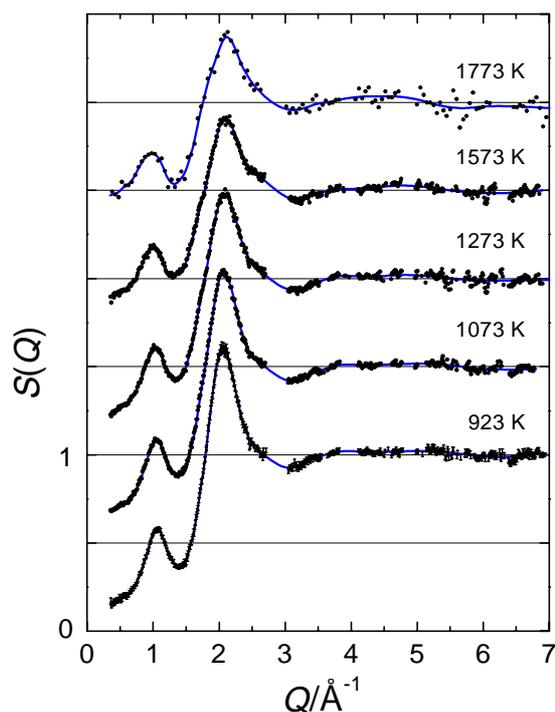


Abbildung 4.15: Statischer Strukturfaktor  $S(Q)$  für K-Sb im Temperaturbereich von  $T = 923$  K bis  $T = 1773$  K [Hochgesand et al. 99]

Bei  $T = 1773$  K war die Laufzeit eines Runs kürzer und jeweils fünf Datenpunkte wurden gemittelt. Man sieht hier wie für die Cs-Pb Legierung einen sehr deutlich ausgeprägten Prepeak, der die Annahmen über eine bestehende Nahordnung in der Flüssigkeit bestätigt. Mit steigender Temperatur nimmt er leicht ab und verbreitert sich etwas, aber ist trotzdem deutlich sichtbar.

Die durch Fourier-Transformation ermittelten Paarkorrelationsfunktionen sind in Abbildung 4.16 aufgetragen.

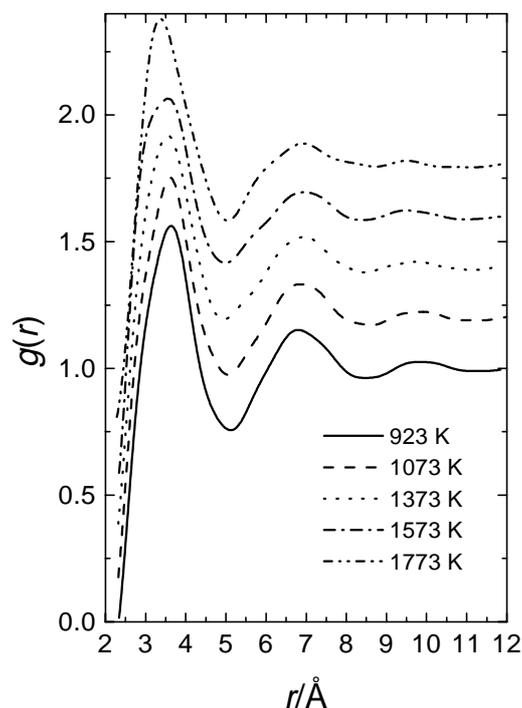


Abbildung 4.16: Die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  für K-Sb für die gemessenen Temperaturen [Hochgesand et al. 99]

Die Lage der Peaks ist im beobachteten Temperaturbereich nahezu konstant, so daß man davon ausgehen kann, daß die Struktur der Legierung in der Flüssigkeit innerhalb dieses Bereiches nahezu temperaturunabhängig ist. In der Paarkorrelationsfunktion erkennt man zwei ausgeprägte Peaks bei  $r \approx 3,7 \text{\AA}$  und  $r \approx 6,8 \text{\AA}$ , ein dritter, schwacher Peak ist bei  $r \approx 9,5 \text{\AA}$  sichtbar. Der erste Peak nimmt bei unveränderter Position mit steigender Temperatur ab, der zweite Peak driftet mit steigender Temperatur gegen größere  $r$ -Werte. Dies läßt auf eine Vergrößerung der intermolekularen Abstände schließen. Für Cs-Sb findet man geringfügig größere Abstände [Lamparter et al. 83], aber bei  $r \approx 2,84 \text{\AA}$  erhält man einen zusätzlichen Peak. Dieser Peak repräsentiert die Sb-Sb Korrelationen innerhalb kovalent gebundener Sb-Cluster.

Für K-Sb ist dieser Peak nicht sichtbar, da er nur in dem partiellen Strukturfaktor  $g_{\text{SbSb}}(r)$  auftritt und somit von dem Hauptpeak in der Paarkorrelationsfunktion überdeckt wird. Es ist zwar eine leichte Schulter auf der linken Seite (bei kleinen  $r$ -Werten) des 1. Peaks zu sehen, aber eine weitergehende Datenanalyse ist nicht möglich.

Aus diesem Grunde wird eine RMC-Simulation mit den experimentellen Daten durchgeführt, um die partiellen Strukturfaktoren und Paarkorrelationsfunktionen zu erhalten. Der Prepeak bei einem  $Q$ -Wert von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  ist nur in dem partiellen Strukturfaktor  $S_{\text{SbSb}}(Q)$  des Antimons sichtbar.

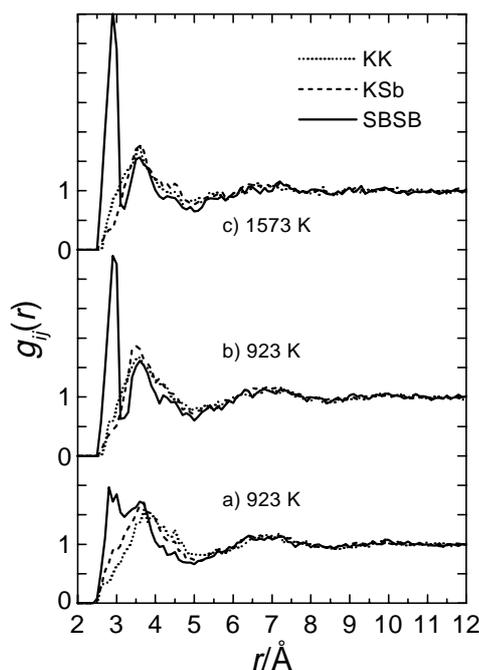


Abbildung 4.17: Ergebnis der RMC-Simulation für die partielle Paarverteilungsfunktion für K-Sb bei  $T = 923 \text{ K}$  und  $T = 1573 \text{ K}$ ; (a): Simulation ohne Randbedingung und einem minimalen Teilchenabstand von  $2.5 \text{ \AA}$ ; b) und c): Simulation mit der Randbedingung, daß Sb-Atome eine Koordinationszahl von zwei bevorzugen [Hochgesand et al. 99]

In Abbildung 4.17 sieht man die partiellen Paarkorrelationsfunktionen, die die drei Peaks aus der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  wiedergeben. Für  $g_{\text{SbSb}}(r)$  spaltet sich der erste Peak wie erwartet in zwei getrennte Peaks auf. Der erste Peak liegt ähnlich wie beim Cs-Sb bei  $r = 2,85 \text{ \AA}$ , der zweite, breitere liegt bei  $r = 3,6 \text{ \AA}$ . Die Aufspaltung des ersten Peaks wird ausgeprägter, wenn man die RMC-Simulation mit einer Randbedingung durchführt. Diese Randbedingung beinhaltet, daß Sb-Atome sich mit zwei weiteren Sb-Atomen mit einem Abstand von nicht mehr als  $3,0 \text{ \AA}$  umgeben sollen. Sie führt dazu, daß die Abstände innerhalb

einer kovalent gebundenen Sb-Kette in einem engen Rahmen begrenzt werden [Hochgesand et al. 99].

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Simulation mit denen des Streuexperimentes, so stellt man fest, daß die Daten gut übereinstimmen, wenn 42 % der Sb-Atome diese Randbedingung erfüllen. Nimmt man nun noch den Anteil der Sb-Atome mit nur einem Nachbar von 24 %, erhält man für die durchschnittliche Kettenlänge einen Wert von sechs Sb-Atomen pro Kette. BERGMAN et al. erhalten aus Neutronenstreuexperimenten und *Ab-Initio*-Molekulardynamik-Simulationen für die Koordinationszahl von Antimon einen Wert von ungefähr zwei und eine mittlere Kettenlänge von sechs in der Flüssigkeit [Bergman et al. 98].

Hiermit bestätigt sich das Bild, daß für K-Sb die im Festkörper vorhandenen polyanionische Sb-Ketten in der Schmelze in kleine Fragmente aufbrechen. Diese Strukturen in der Flüssigkeit bleiben innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs nahezu unverändert, was für die ZINTL-Legierungen atypisch ist [Winter 97].

K-Sb verhält sich über den gemessenen Temperaturbereich von 673 bis 1673 K wie ein Halbleiter. Bei  $T = 823$  K steigt die elektrische Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  drastisch von 0,8 auf  $40 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  an. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt  $\sigma$  kontinuierlich bis zu einem Wert von  $350 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1673$  K an.

Um die Bandlücke in der festen und der flüssigen Phase zu bestimmen, wird  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  aufgetragen.

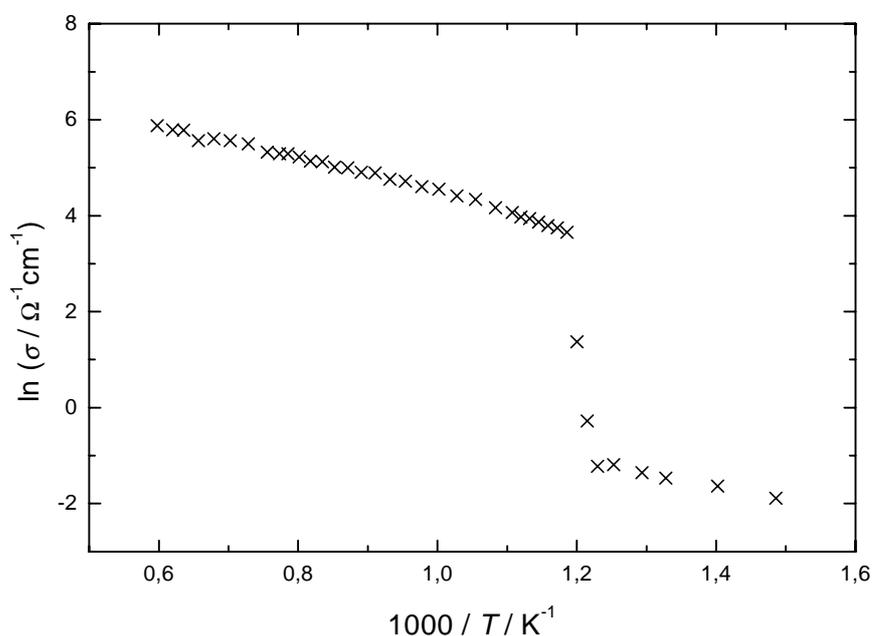


Abbildung 4.18: Auftragung von  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  für die Legierung K-Sb

Man erhält in der festen Phase bei  $T = 833 \text{ K}$  eine Bandlücke von  $0,72 \text{ eV}$ , was innerhalb des experimentellen Fehlers gut mit den Ergebnissen von TEGZE und HAFNER [Tegze & Hafner 92] übereinstimmt. Sie finden für die Bandlücke im festen K-Sb einen Wert von  $0,69 \text{ eV}$  und für die Struktur eine Anordnung von unendlich langen Ketten der  $\text{Sb}^-$ -Anionen.

Für die flüssige Phase erhält man für die Bandlücke bei  $T = 883 \text{ K}$  einen Wert von  $1,10 \text{ eV}$ .

Aus dem Streuexperiment geht hervor, daß diese Ketten während des Schmelzvorgangs in wesentlich kleinere Fragmente aufbrechen. Dieses Phänomen könnte die Hauptursache für den starken Anstieg der Leitfähigkeit sein.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen korrelieren damit gut mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen. Auch bei K-Sb findet man einen Prepeak im gesamten untersuchten Temperaturbereich, der auf das Vorhandensein von Sb-Kettenfragmenten hindeutet. In der Flüssigkeit steigt die Leitfähigkeit kontinuierlich an, was durch eine erhöhte Promotionsrate der Elektronen von dem Valenz- in das Leitungsband erklärt werden kann.

### 4.3 Das System K-Bi

Für die Alkali-Wismut-Verbindung findet man wie für die Alkali-Antimon-Legierungen kongruent schmelzende Oktettverbindungen  $M_3Bi$ . Im Gegensatz zu den Antimon-Zintlphasen erhält man für K-Bi, Rb-Bi und Cs-Bi auch kongruent schmelzende Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M_2Bi$  [Dorn & Klemm 61]. Diese Verbindungen kristallisieren in der  $Cu_2Mg$ -Struktur, einer Laves-Phase, in der das Anionengitter aus miteinander verbundenen Tetraedern, welche ein Atom mit den jeweiligen vier benachbarten Tetraeder teilen, besteht [Meijer 87].

Betrachtet man die flüssigen Legierungen, so erhält man unerwartete Ergebnisse:

Bei Messungen des spezifischen Widerstands zeigt sich ein Maximum für die  $M_3Bi$ -Verbindungen; dieses Maximum ist ausgeprägt für die Alkalimetalle Li, Na und K, und schwächer für Rb und Cs. Man findet aber für die  $M_2Bi$ -Verbindungen keine Maxima. Dafür erhält man bei einer Zusammensetzung von 40 mol-% Wismut für Rb-Bi, Cs-Bi und K-Bi einen Widerstandspeak [Meijer & van der Lugt 89, Xu et al. 91].

Messungen der Darken-Zustandsfunktion von flüssigen Cs-Bi zeigen dagegen eine stabile äquimolare Verbindung, was inkonsistent mit den Ergebnissen der Widerstandsmessungen ist [Egan 85].

Wegen dieser Ungereimtheiten im Alkali-Wismut System werden Strukturuntersuchungen an Rb-Bi und K-Bi durchgeführt. Leitfähigkeitsmessungen an K-Bi werden durchgeführt, um einen Einblick in die elektronischen Eigenschaften der Verbindung zu erhalten.

### 4.3.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

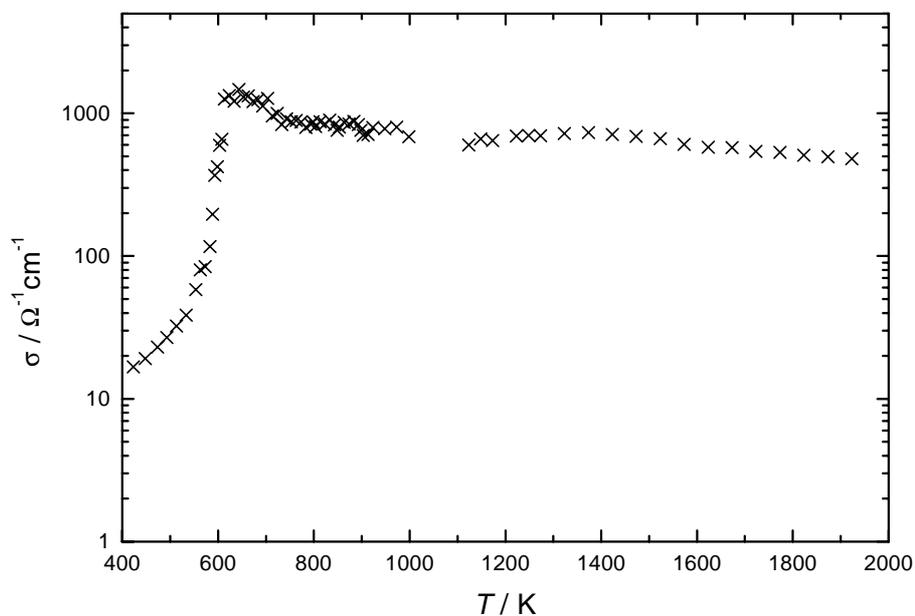


Abbildung 4.19: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von K-Bi in Abhängigkeit der Temperatur

Die Gleichstromleitfähigkeitsmessungen werden für K-Bi in einem Temperaturbereich von 423 K bis 1923 K durchgeführt.

Man sieht in Abbildung 4.19 für die feste Phase einen kontinuierlichen Anstieg der Leitfähigkeit, wie man es für einen Halbleiter erwartet. Ist die Legierung bei  $T = 643$  K vollständig geschmolzen, erreicht die Leitfähigkeit einen maximalen Wert von  $1460 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Anschließend fällt die Leitfähigkeit kontinuierlich auf einen Wert von  $480 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1923$  K.

Im Temperaturbereich von 1023 K bis 1123 K weichen die Meßwerte deutlich von den restlichen Meßwerten ab, weshalb sie in Abbildung 4.19 nicht dargestellt sind. Diese Abweichung ist wahrscheinlich auf eine kurzzeitige Veränderung der Zellkontaktierung und somit der Zellengeometrie zurückzuführen. Eine physikalische Erklärung für die Abweichung ist nicht gegeben.

### 4.3.2 Diskussion

Strukturuntersuchungen wurden an den Zintl-Phasen Rb-Bi und K-Bi durchgeführt [Hochgesand et al. 2000].

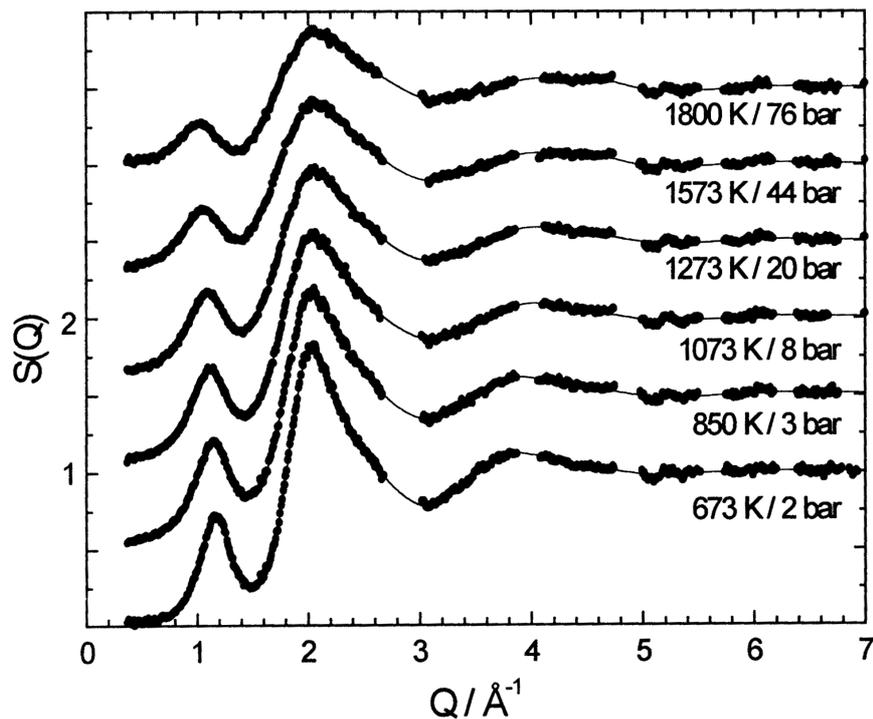


Abbildung 4.20: Statischer Strukturfaktor  $S(Q)$  für K-Bi im Temperaturbereich von  $T = 673$  K bis  $T = 1800$  K [Hochgesand et al. 2000]

In Abbildung 4.20 ist der statische Strukturfaktor der flüssigen K-Bi Legierung dargestellt. Man sieht einen ausgeprägten Prepeak bei einem  $Q$ -Wert von ungefähr  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ , der mit steigender Temperatur abnimmt und zu kleineren  $Q$ -Werten driftet, und ein Hauptpeak bei  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Prepeak ist ein deutliches Anzeichen für das Vorhandensein von Bi-Bi Korrelationen, welche analog zu den Ergebnissen der Messungen an K-Pb [Stolz et al. 94], Cs-Pb und K-Sb auf die Existenz von Bi-Polyanionen in der Flüssigkeit schließen lassen.

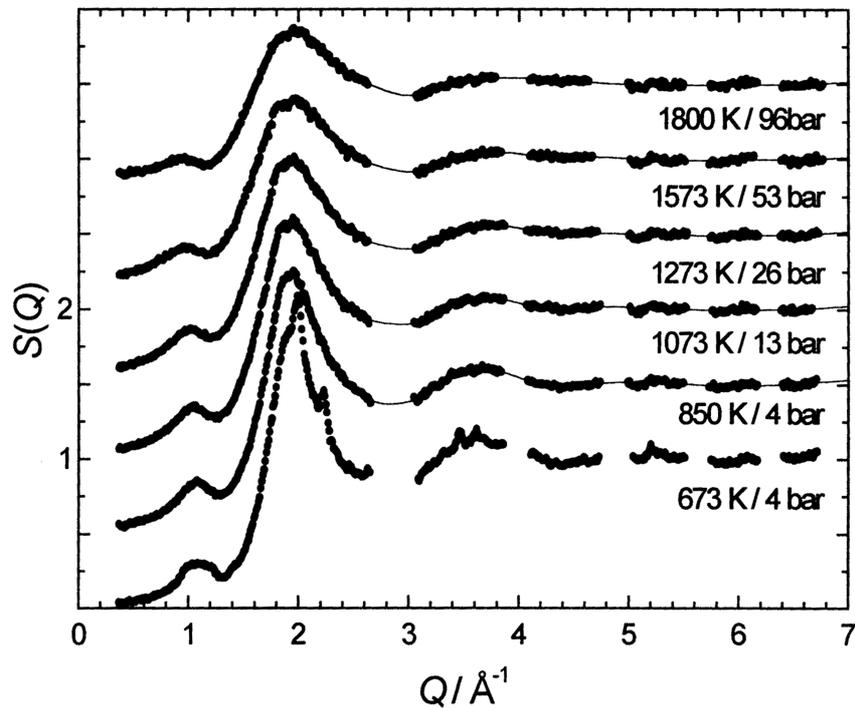


Abbildung 4.21: Statischer Strukturfaktor  $S(Q)$  für Rb-Bi im Temperaturbereich von  $T = 673$  K bis  $T = 1800$  K [Hochgesand et al. 2000]

Für Rb-Bi ist der statische Strukturfaktor in Abbildung 4.21 dargestellt. Bei  $T = 673$  K sind einige scharfe Reflexe zu sehen, welche auf einen nicht vollständigen Schmelzvorgang der Legierung bei dieser Temperatur schließen lässt. Da diese Reflexe keine zeitliche Abhängigkeit zeigten, ist davon auszugehen, daß flüssige und feste Phase nebeneinander vorgelegen haben. Man sieht aber auch, daß die allgemeine Form des Strukturfaktors sich nicht wesentlich von der des Strukturfaktors der geschmolzenen Legierung unterscheidet.

Ein Prepeak ist auch bei dieser Legierung bei einem  $Q$ -Wert von  $1,08 \text{ \AA}^{-1}$  und der Hauptpeak bei  $Q = 2,05 \text{ \AA}^{-1}$  zu sehen.

Die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente zeigen sowohl für K-Bi als auch für Rb-Bi einen definierten Prepeak, der auf Polyanionen in der Schmelze hindeutet. Aus der Lage des Prepeaks erhält man für den Abstand  $d = 7,7/Q$  dieser Bi-Bi Korrelationen für K-Bi einen Wert von  $6,6 \text{ \AA}$  und für Rb-Bi  $7,1 \text{ \AA}$ .

Aus diesen Abständen läßt sich auf die Existenz von Polyanionen schließen, wobei für Rb-Bi der mittlere Abstand der Cluster größer ist als der für K-Bi. Die Vergrößerung der

Clusterabstände ist auf die unterschiedlichen Größen der Alkalimetallionen zurückzuführen; für die Legierung mit dem größten Alkalikation (Cs-Bi) erhält man sogar einen Abstand  $d = 7,3 \text{ \AA}$  [van der Aart 98].

Ein weiterer Hinweis für die Existenz von Polyanionen ist die zunehmende Höhe des Prepeaks in der Reihenfolge Rb-Bi, Cs-Bi und K-Bi. Der Anteil des partiellen Strukturformfaktors  $S_{\text{BiBi}}(Q)$  von Wismut an dem totalen Strukturformfaktor  $S(Q)$  nimmt mit steigendem Streuquerschnitt der Alkalimetalle (K - Cs - Rb) ab.

In Abbildung 4.20 und 4.21 sieht man deutlich, daß der Prepeak, wie erwartet, für K-Bi deutlich ausgeprägter ist als für Rb-Bi.

Je weiter rechts das polyanionische Metall sich innerhalb des Periodensystems der Elemente befindet, desto mehr wird der Prepeak zu größeren  $Q$ -Werten verschoben. In Tabelle 4.1 sind die Werte für verschiedene polyanionische ZINTL-Phasen aufgelistet:

<i>Flüssige Legierung</i>	$Q / \text{\AA}^{-1}$	<i>Referenz</i>
Cs-Tl	0,74 / 0,72	[van der Aart 98, Leichtweiß et al. 99]
K-Tl	0,80	[van der Aart 98]
Cs-Pb	0,92	[van der Aart 98, Hochgesand et al. 98]
K-Pb	0,96	[van der Aart 98, Stolz et al. 94]
Cs-Bi	1,06	[van der Aart 98]
K-Bi	1,17	[Hochgesand et al. 2000]
R-Bi	1,08	[Hochgesand et al. 2000]

Tabelle 4.1:  $Q$ -Werte für den Prepeak in verschiedenen flüssigen Alkali-ZINTL-Legierungen

Man sieht, daß sich K-Bi und Rb-Bi nahtlos in diesen Trend einreihen - ein weiteres Indiz für die Existenz von Polyanionen in den flüssigen Alkali-Wismutlegierungen.

Im Gegensatz zu K-Sb, wo der Strukturformfaktor nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (siehe Kapitel 4.2.3) zeigt, erkennt man für K-Bi und Rb-Bi eine Verschiebung des Prepeaks zu kleineren  $Q$ -Werten mit steigender Temperatur, was auf einen vergrößerten mittleren Abstand der polyanionischen Cluster schließen läßt.

Auch nehmen die Höhen von Prepeak und Hauptpeak mit steigender Temperatur ab, welches ein Indiz für den Verlust an Ordnung in der Flüssigkeit bei hohen Temperaturen ist.

Wegen der geringen Größe des Kaliumatoms ist es nicht möglich, für K-Bi den ersten Peak reinen Bi-Bi Korrelationen zuzuordnen, wahrscheinlich setzt er sich aus Anteilen von K-K, K-Bi und Bi-Bi Wechselwirkungen zusammen. Für Rb-Bi ist zwar der erste Peak größer, aber die verschiedenen Wechselwirkungen können auch nicht in unterscheidbare Peaks zerlegt werden.

Aus diesem Grunde werden RMC-Simulationen (mit 5200 Atomen) durchgeführt, um Aussagen über die Struktur der flüssigen Legierungen und ihre Dichten bei den untersuchten thermodynamischen Bedingungen treffen zu können. Als Randbedingung für die Simulation wird für K-Bi ein einheitlicher minimaler Abstand von 2,7 Å für K-K, K-Bi und Bi-Bi gewählt. Bei der Rb-Bi Legierung wurden drei verschiedene minimale Abstände benutzt: 2,8 Å für Rb-Bi, 2,9 Å für Rb-Rb und 2,7 Å Bi-Bi [Hochgesand et al. 2000]. In Tabelle 4.2 sind die Teilchenzahldichten der beiden Legierungen aufgelistet.

Temperatur / K	K-Bi		Rb-Bi	
	Druck / bar	Dichte / Å <sup>-3</sup>	Druck / bar	Dichte / Å <sup>-3</sup>
673	2	0,0210	4	-
830	3	0,0195	4	0,0195
1073	8	0,0185	13	0,0185
1273	20	0,0170	26	0,0175
1573	44	0,0140	53	0,0155
1800	76	0,0115	96	0,0130

Tabelle 4.2: Teilchenzahldichten für K-Bi und Rb-Bi aus RMC-Simulationen der Streudaten [Hochgesand et al. 2000]

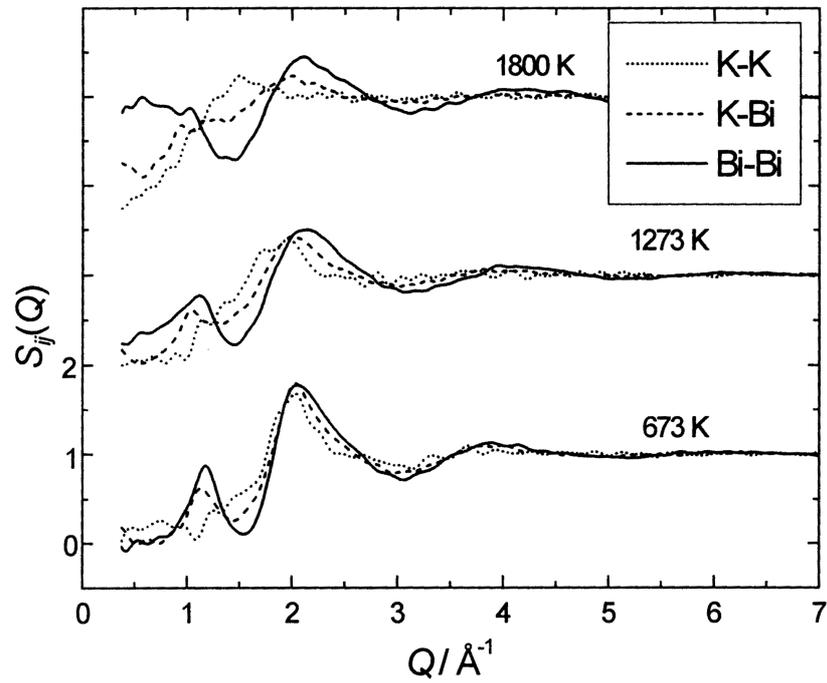


Abbildung 4.22: Partielle Strukturfaktoren  $S_{ij}(Q)$  für K-Bi bei  $T = 673$  K,  $T = 1273$  K und  $T = 1800$  K [Hochgesand et al. 2000]

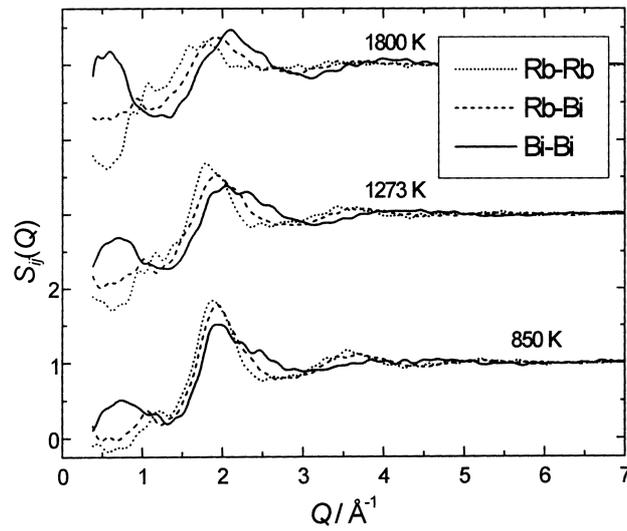


Abbildung 4.23: Partielle Strukturfaktoren  $S_{ij}(Q)$  für Rb-Bi bei  $T = 850$  K,  $T = 1273$  K und  $T = 1800$  K [Hochgesand et al. 2000]

Aus den partiellen Struktur Faktoren  $S_{ij}(Q)$  für K-Bi und Rb-Bi (s. Abbildung 4.22 und 4.23) kann man ableiten, daß der Prepeak in den jeweiligen totalen Struktur Faktoren sich fast ausschließlich aus Bi-Bi Korrelationen ableiten läßt. Der Anteil von K-Bi bzw. Rb-Bi Korrelationen ist in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich relativ gering.

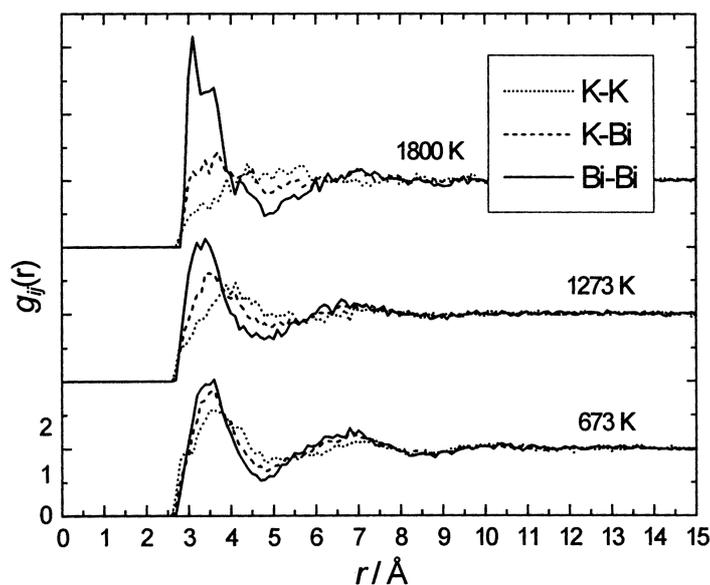


Abbildung 4.24: Partielle Paarkorrelationsfunktion  $g_{ij}(r)$  für K-Bi bei  $T = 673$  K,  $T = 1273$  K und  $T = 1800$  K

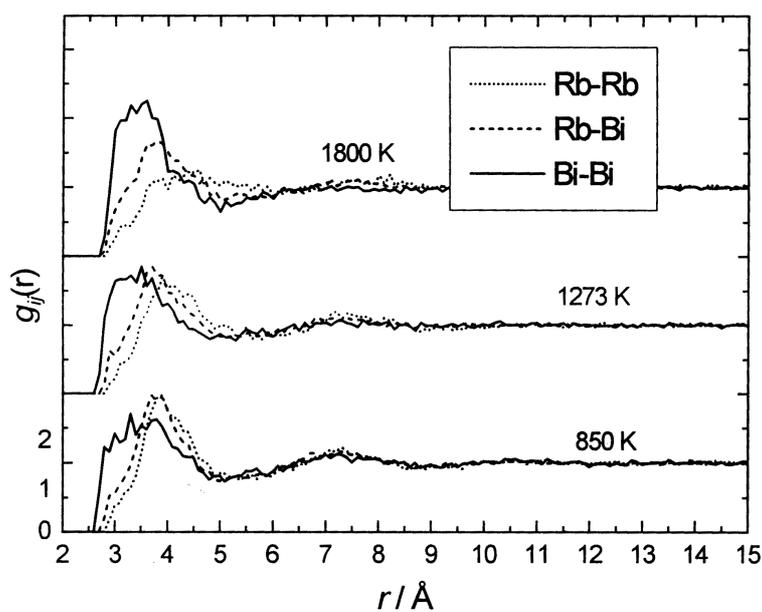


Abbildung 4.25: Partielle Paarkorrelationsfunktion  $g_{ij}(r)$  für Rb-Bi bei  $T = 850$  K,  $T = 1273$  K und  $T = 1800$  K [Hochgesand et al. 2000]

Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen zeigen einen ausgeprägten Peak in der ersten Koordinationssphäre, die mit zunehmender Größe des Alkalimetallions zu größeren Abständen  $r$  verschoben werden (s. Abbildung 4.24 und 4.25).

Für beide Legierungen sieht man, daß dieser Peak in der partiellen Paarkorrelationsfunktion für Bi-Bi  $g_{\text{BiBi}}(r)$  im gesamten Temperaturbereich scharf ausgeprägt ist, während der Peak in  $g_{\text{RbRb}}(r)$  stark abflacht. Betrachtet man die partielle Paarkorrelationsfunktion für K-K  $g_{\text{KK}}(r)$ , so kann man bei  $T = 1800$  K keinerlei geordnete Struktur für die Kaliumkationen mehr erkennen.

Um das aus den RMC-Simulationen erhaltene Strukturmodell näher zu untersuchen, wird der Anteil von Atomen mit einer konstanten Anzahl von Nachbarn bestimmt. Als Randbedingung wird hierbei ein „Cutoff“-Abstand von  $d = 3,4$  Å gewählt, um nur die kovalent gebundenen Atome innerhalb der Wismut-Clustern zu erhalten.

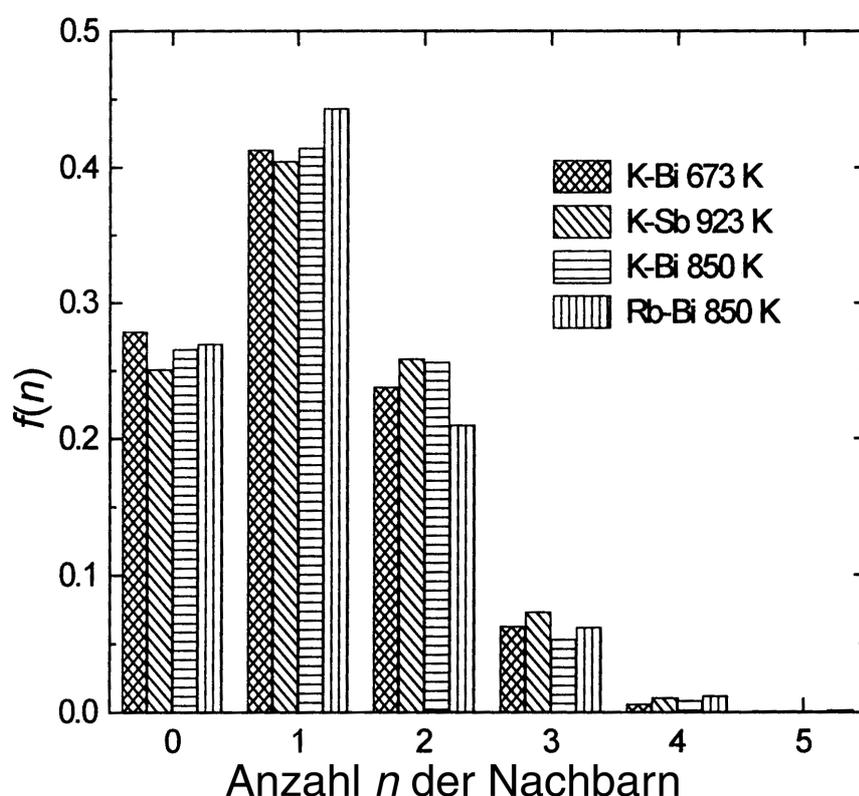


Abbildung 4.26: Anteil der Wismut-Atome in verschiedenen Alkali-Wismutlegierungen, die  $n$  Nachbarn innerhalb von  $3,4$  Å besitzen. Zum Vergleich sind auch die Anteile für K-Sb angegeben [Hochgesand et al. 2000]

Wie man in Abbildung 4.26 sieht, erhält man ein Maximum für Bi-Atome mit nur einem Nachbarn. Man sieht keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Wismutlegierungen und auch keine zwischen K-Bi und den Ergebnissen der RMC-Simulation an K-Sb (siehe Kapitel 4.2.3). Da die kovalente Bindungslänge in K-Sb ungefähr 0,1 bis 0,2 Å geringer ist als die von K-Bi, wird hier als Randbedingung ein „Cutoff“-Abstand  $d$  von 3,3 Å gewählt. Anhand der Ergebnisse der RMC-Simulationen erkennt man, daß in beiden Wismutlegierungen der Anteil an netzartigen Strukturen bzw. dreidimensionalen Cluster sehr gering ist, da nur wenige Atome drei oder mehr Nachbarn besitzen. Die Struktur der flüssigen Legierungen wird dominiert durch Ketten (Atome mit zwei Nachbarn) und Dimeren (Atome mit einem Nachbarn) [Hochgesand et al. 2000].

Die Ergebnisse der Neutronenstreuung lassen darauf schließen, daß in der Schmelze die Korrelation der Alkalimetalle mit steigender Temperatur abnimmt. Für die Bi-Atome sind jedoch Korrelationen bis zu den höchsten Temperaturen erkennbar. Somit kann man davon ausgehen, daß die Bi-Polyanionen in einen See aus statistisch verteilten Alkalikationen eingebettet sind.

Für die Leitfähigkeit ergibt sich ein unklares Bild. Im Festkörper verhält sich die K-Bi Legierung wie ein Halbleiter. In der Nähe des Schmelzpunktes ( $T_m = 623$  K [Meijer 87]) erreicht die Leitfähigkeit einen maximalen Wert von  $1460 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , um anschließend auf einen Wert von  $480 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (bei  $T = 1923$  K) zu fallen. Das Verhalten der Leitfähigkeit in der Schmelze entspricht dem eines Metalls. Um die Bandlücke in der festen Phase zu bestimmen, wird  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  aufgetragen.

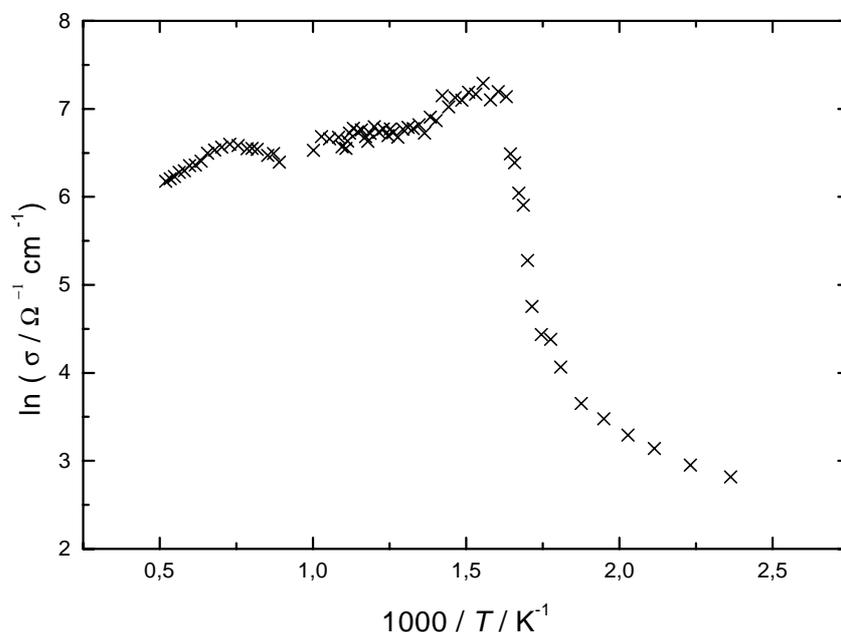


Abbildung 4.27: Auftragung von  $\ln(\sigma)$  gegen  $1/T$  für die Legierung K-Bi

Man erhält einen Wert von 0,49 eV für die Bandlücke bei  $T = 523$  K. Aus Abbildung 4.27 erkennt man, daß sich das Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Schmelze ändert. Somit ist eine Bestimmung der Bandlücke in der Flüssigkeit nicht sinnvoll, da sich der Leitfähigkeitsmechanismus von Halbleiterverhalten in metallisches Verhalten ändert. Diese Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimente von J. A. Meijer [Meijer 87]. Er findet für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes einen Wert nahe bei Null.

Interessant ist, daß die Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich absinkt, in dem der Anteil an K-K Korrelationen deutlich abnimmt. Somit geht das eigentümliche Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit der Legierung womöglich mit dem Verlust der Alkalimetallionenkorrelationen einher. Bei Cs-Pb hat sich gezeigt, daß die Metallkationen einen Einfluß auf die elektronische Struktur besitzen (s. Kap. 4.1.3). Vielleicht verändert sich durch die abnehmende Korrelation die Breite der verbotenen Zone derart, daß trotz zunehmender thermischer Energie der Elektronen weniger Ladungsträger in das Leitungsband promoviert werden und dadurch die Leitfähigkeit sinkt.

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Untersuchungen der Gleichstromleitfähigkeit der äquimolaren ZINTL-Legierungen Cs-Pb, K-Sb und K-Bi, und die Ergebnisse werden mit denen aus Neutronen-Strukturuntersuchungen diskutiert. Es werden Leitfähigkeitsmessungen im Temperaturbereich von bis zu 1000 K oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes durchgeführt. Für die Messungen im unteren Temperaturbereich bis maximal 1000 K wird eine Meßanordnung entwickelt und der für die Experimente notwendige Autoklav konstruiert und gebaut. Für die Hochtemperaturexperimente wird die bei der Hochtemperatur-Neutronenstreuung angewandte experimentelle Technik weiterentwickelt, um den besonderen Anforderungen der Leitfähigkeitsmessungen gerecht zu werden.

Die hier untersuchten Legierungen gehören zu den sogenannten Zintl-Phasen. E. ZINTL stellte in den dreißiger Jahren eine neue Klasse von metallischen Legierungen aus den elektropositiven Metallen der I. und II. Gruppe (Alkali- und Erdalkalimetalle) und den Metallen der Gruppen XIII bis XVI dar [Zintl & Dullenkopf 32, Zintl & Bauer 33 und Zintl 39]. Das elektropositive Metall gibt Elektronen an das elektronegative ab, und es bilden sich polyanionische Cluster-Strukturen, wie sie für ungeladene Atome mit gleicher Anzahl von Valenzelektronen gefunden werden. So weist K-Tl ein  $Tl_6^{6-}$ -Polyanion mit oktaedrischer und K-Pb ein  $Pb_4^{4-}$  Polyanion mit tetraedrischer Koordination auf.

Messungen des elektrischen Gleichstromwiderstandes der Alkali-Bleilegierungen ergeben für Li-Pb und Na-Pb einen maximalen Widerstand von ca. 500  $\mu\Omega\text{cm}$  für die Zusammensetzung  $Li_4Pb$  bzw.  $Na_4Pb$ ; für K-Pb, Rb-Pb und Cs-Pb findet man ein Widerstandsmaximum bei der äquimolaren Zusammensetzung und rein tetraedrische Koordination der Bleiatome [Avci & Flynn 79, van der Marel et al. 82, van der Marel et al. 83, Meijer et al. 85, Meijer et al. 86, v. d. Lugt & Geertsma 87, Xu 93]. Die Größe des jeweiligen Alkalikations hat einen großen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften und Struktur der Legierung.

Neutronenstreuexperimente an den flüssigen Zintl-Phasen A-M (A: Na, K, Rb und Cs; M: Pb und Sn) [Ablas et al. 83, Reijers et al. 89, Reijers et al. 90] und A-Tl (A: K, Cs) [Xu et al. 93] in der Nähe des jeweiligen Schmelzpunktes zeigen einen ausgeprägten Peak in  $S(Q)$  in einem  $Q$ -Bereich von 0,7 bis 1,2  $\text{\AA}^{-1}$ . Dieser auch Prepeak genannte Peak ist aufgrund seines

Auftretens bei relativ kleineren  $Q$ -Werten ein Hinweis für die Existenz von Clustern in der Flüssigkeit.

Reverse-Monte-Carlo-Simulationen (RMC-Simulationen) von M. A. HOWE und R. L. MCGREEVY [Howe & McGreevy 91] an dem experimentellen Strukturfaktor von K-Pb [Reijers 90] zeigen, daß der Prepeak in den Bleilegierungen hauptsächlich durch die Pb-Pb Korrelation bestimmt wird und daß die Struktur der Legierung aus einem Netzwerk von Bleiatomen besteht, welches mit zunehmender Temperatur zerfällt. Neutronenstreuexperimente an den Zintl-Phasen K-Pb und Na-Sn im expandierten flüssigen Zustand bestätigen diese Ergebnisse [Stolz et al. 94, Leichtweiß et al. 95, Winter et al. 96].

Die untersuchte Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  der Zintl-Phase Cs-Pb zeigt das Verhalten eines Halbleiters und steigt linear von  $0,2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 553 \text{ K}$  auf  $5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 800 \text{ K}$  an. In dem Temperaturbereich von  $T = 800 \text{ K}$  bis  $T = 860 \text{ K}$  ist ein steiler, fast sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit auf  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  zu beobachten, welcher ca.  $50 \text{ K}$  unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes der Cs-Pb Legierung beginnt. Dieser sprunghafte Anstieg bestätigt die Annahme, daß Cs-Pb einen zweiphasigen Schmelzprozeß durchläuft. Dies wird auch durch die DSC-Messungen bestätigt, die einen Schmelzpunkt  $T_m = 870 \text{ K}$  ergibt. Oberhalb des Schmelzpunktes steigt die Leitfähigkeit  $\sigma$  kontinuierlich auf einen Wert von  $1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1423 \text{ K}$  an. Bis zu einer Temperatur von  $T = 1900 \text{ K}$  ändert sich die Leitfähigkeit nicht mehr signifikant, beginnt danach aber zu sinken. Dies kann durch eine abnehmende Dichte und damit verbundene Vergrößerung der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband begründet werden.

Für die Energielücke in der festen Phase bei  $T = 823 \text{ K}$  erhält man einen Wert von  $1,18 \text{ eV}$ , und für die flüssige Legierung bei  $T = 873 \text{ K}$  einen Wert von  $1,79 \text{ eV}$ . Beide Werte liegen in einer für Halbleiter typischen Größenordnung.

Die Strukturuntersuchungen und RMC-Simulationen liefern für Cs-Pb ein Pb-Cluster Netzwerk, welches mit steigender Temperatur zerfällt. Ein signifikanter Prepeak ist bis zu den höchsten untersuchten Temperaturen sichtbar, welches ein Hinweis auf das Vorhandensein des Clusternetzwerkes bei diesen Temperaturen ist. Diese Beobachtungen korrelieren mit den Schlußfolgerungen aus den Leitfähigkeitsmessungen.

In der Legierung K-Sb steigt die elektrische Leitfähigkeit von  $0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 673 \text{ K}$  bis  $0,8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 823 \text{ K}$ . Innerhalb des Temperaturbereichs von  $T = 823 \text{ K}$  bis  $T = 843 \text{ K}$  ändert sich die Leitfähigkeit drastisch von  $0,8$  auf  $40 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , um dann in der flüssigen Phase kontinuierlich bis auf einen Wert von  $350 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1673 \text{ K}$  anzusteigen. Für die Bandlücke erhält man in der festen Phase für  $T = 833 \text{ K}$  einen Wert von  $0,72 \text{ eV}$  und in der flüssigen Phase einen Wert von  $1,10 \text{ eV}$  bei  $T = 883 \text{ K}$ .

Die DSC-Messungen ergeben für K-Sb einen Schmelzpunkt  $T_m = 881 \text{ K}$ . Die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit kann mit dem beginnenden Aufbrechen der „unendlich“ langen Sb-Ketten begründet werden. Die Ergebnisse der Neutronenstreuung ergeben, daß in der Schmelze Sb-Kettenfragmente mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 6 Atomen vorliegen. Diese sind über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nachweisbar. Dieses Ergebnis korreliert gut mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen, die in der flüssigen Phase eine kontinuierlich ansteigende Leitfähigkeit ergeben.

Die Gleichstromleitfähigkeitsmessungen werden für K-Bi in einem Temperaturbereich von  $T = 423 \text{ K}$  bis  $T = 1923 \text{ K}$  durchgeführt. In der festen Phase steigt die Leitfähigkeit, wie man es für einen Halbleiter erwartet, kontinuierlich an. Ist die Legierung bei  $T = 643 \text{ K}$  vollständig geschmolzen, erreicht die Leitfähigkeit einen maximalen Wert von  $1460 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung kontinuierlich auf einen Wert von  $480 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $T = 1923 \text{ K}$ . Für die Bandlücke in der festen Phase erhält man einen Wert von  $0,49 \text{ eV}$ . In der flüssigen Phase ändert sich der Leitfähigkeitsmechanismus von Halbleiterverhalten zu metallischem Verhalten.

Die Ergebnisse der Neutronenstreuung ergeben, daß in der Wismutlegierung der Anteil an netzartigen Strukturen bzw. dreidimensionalen Clustern sehr gering ist; die Polyanionenstruktur der Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus kurzen Ketten und Dimeren. In der Schmelze geht die Korrelation zwischen den K-Atomen mit steigender Temperatur verloren, während die der Bi-Atome bis zu den höchsten Temperaturen bestehen bleibt. Daraus läßt sich auf ein Strukturmodell in der Flüssigkeit schließen, das durch Bi-Polyanionen, die in einen See aus statistisch verteilten Alkalikationen eingebettet sind.

Die Leitfähigkeit in der Schmelze sinkt in einem Temperaturbereich ab, in dem auch der Anteil an K-K Korrelationen für den ersten Peak in der partiellen Paarkorrelationsfunktion abnimmt. Somit geht das eigentümliche Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit der Legierung

womöglich mit dem Verlust der Alkalimetallionenkorrelationen einher, wodurch sich vielleicht die Breite der verbotenen Zone derart ändert, daß trotz zunehmender thermischer Energie der Elektronen weniger Ladungsträger in das Leitungsband promoviert werden und dadurch die Leitfähigkeit sinkt.

## 6 Literatur

- [Alblas et al. 83] B. P. Alblas, W. van der Lugt, J. Dijkstra, W. Geertsma und C. van Dijk, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** (1983) 2465
- [Avci & Flynn 79] R. Avci und C. P. Flynn, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 5967
- [Bernard & Freyland 96] J. Bernard und W. Freyland, *J. Non-Crystal. Sol.* **205 – 207** (1996) 62
- [Bergman et al. 98] C. Bergman, K. Seifert-Lorenz und J. Hafner, *Europhys. Lett.* **43** (1998) 539
- [Brundle et al. 72] C. R. Brundle, N. A. Kübler, M. B. Robin und H. Basch, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 20
- [CRC Handbook] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75. Edition*  
Editor David. R. Lide, CRC Press, Boca Raton USA 1994
- [Dorn & Klemm 61] F. W. Dorn und W. Klemm, *Anorg. Allg. Chem.* **309** (1961) 189
- [Dupre 82] R. Dupree, D.J. Kirby und W. Freyland, *Philos. Mag.* **46** (1982) 595
- [Egan 85] J. J. Egan, *High Temp. Sci.* **19** (1985) 111
- [Faber & Ziman 65] T. E. Faber und J. M. Ziman, *Phil. Mag* **11** (1965) 153
- [Fortner et al. 95] J. Fortner, M.-L. Saboungi und J. E. Enderby, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1415
- [Gläser 72] W. Gläser, *Einführung in die Neutronenphysik*, Verlag Karl Thieme, München 1972
- [Harrison 66] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York 1966
- [Hewaidy et al. 64] I. F. Hewaidy, E. Busmann und W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **328** (1964) 283
- [Hochgesand et al. 98] K. Hochgesand, R. Kurzhöfer, O. Leichtweiß und R. Winter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 1259
- [Hochgesand et al. 99] K. Hochgesand, R. Kurzhöfer, C. Biermann und R. Winter, *J. Non-Crystal. Sol.* **250 – 252** (1999) 245

- 
- [Hochgesand et al. 2000] K. Hochgesand, R. Kurzhöfer und R. Winter, *Neutron diffraction studies of liquid alloys at high temperatures and pressures in Physica / BC / Proc. 17<sup>th</sup> AIRAPT Int. High Press. Conf. on Res. in High Press. Sci. And Technology* (in Vorbereitung)
- [Hochgesand 2000] K. Hochgesand, *Dissertation*, Universität Dortmund (in Vorbereitung)
- [Howe & McGreevy 91] M. A. Howe und R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 577
- [Howe & McGreevy 95] M. A. Howe und R. L. McGreevy, *CORRECT: A correction programme for neutron diffraction data*, Version 2.18, 1995
- [Itami et al. 93] T. Itami, K. Izumi, und N. Iwaoka, *J. Non-Crystal. Sol.* **156 – 158** (1993) 285
- [Kopitzki 93] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart 1993
- [Lamparter et al. 83] P. Lamparter, W. Martin, S. Steeb und W. Freyland, *Z. Naturforsch.* **38a** (1983) 329
- [Lamparter et al. 84] P. Lamparter, W. Martin, S. Steeb und W. Freyland, *J. Non-Crystal. Sol.* **61-62** (1984) 279
- [Leichtweiß 97] O. Leichtweiß, *Dissertation*, Universität Dortmund 1997
- [Leichtweiß et al. 95] O. Leichtweiß, C. Biermann, R. Winter, M.-L. Saboungi und W. S. Howells, *Anual Report ISIS* (1995)
- [Leichtweiß et al. 97] O. Leichtweiß, K. Hochgesand und R. Winter, *Physica B* **234-236** (1997) 367
- [Leichtweiß et al. 99] O. Leichtweiß, K. Hochgesand, C. Biermann und R. Winter, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 497
- [Marsh & Shoemaker 53] R. E. Marsh und D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 197
- [McGreevy 93] R. L. McGreevy, *J. Non-Crystal. Sol.* **156-158** (1993) 949
- [McGreevy & Pusztai 97] R. L. McGreevy und L. Pusztai, *Physica B* **234-236** (1997) 357
- [Meijer 87] J. A. Meijer, *Dissertation*, Universität Groningen (NL) 1987
- [Meijer et al. 85] J. A. Meijer, W. Geertsma und W. van der Lugt, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** (1985) 899

- [Meijer et al. 86] J. A. Meijer, G. J. B. Vinke und W. van der Lugt, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) 845
- [Meijer & van der Lugt 89] J. A. Meijer und W. van der Lugt, *J. Phys.: Condes. Matter* **1** (1989) 9779
- [Mott & Davis 79] N. F. Mott und E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Solids*, Carendon Press, Oxford 1979
- [Pearson 64] W. B. Pearson, *The Crystal Structures of Semiconductors and a General Valence Rule*, *Acta Crystallogr.* **17** (1964)
- [Price et al. 95a] D. L. Price, M.-L. Saboungi und W. S. Howells, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14923
- [Price et al. 95b] D. L. Price, M.-L. Saboungi und W. S. Howells, *Physica B* **213 & 214** (1995) 547
- [Redslob et al. 82] H. Redslob, G. Steinleitner und W. Freyland, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 587
- [Reijers et al. 89] H.T.J. Reijers, M.-L. Saboungi, D.L. Price, J.W. Richardson jr., K.J. Volin und W. van der Lugt, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6018
- [Reijers et al. 90] H.T.J. Reijers, W. van der Lugt und M.-L. Saboungi, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 3395
- [Reijers 90] H.T.J. Reijers, *Dissertation*, Universität Groningen (NL) (1990)
- [Richter 60] H. Richter, *Fortschr. Fys.* **8** (1960) 493
- [Saboungi et al. 88] M.-L. Saboungi, H. T. J. Reijers, M. Blander und G. K. Johnson, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5869
- [Saboungi & Price 92] M.-L. Saboungi und D. L. Price, *J. Non-Crystal. Sol.* **150** (1992) 260
- [Sears 84] V. F. Sears, *Thermal Scattering Lengths and Cross Sections for Condensed Matter Research*, Chalk River Nuclear Laboratories, Ontario 1984
- [Sears 92] V. F. Sears, *Neutron News* **3** (1992) 26
- [Springelkamp et al. 85] F. Springelkamp, R. A. de Groot, W. Geertsma, W. van der Lugt und F. M. Müller, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 2319
- [Stolz 94] M. Stolz, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1994.

- [Stolz et al. 94] M Stolz, O. Leichtweiß, R. Winter, M.-L. Saboungi, J. Fortner und W. S. Howells, *Europhys. Lett.* **27** (1994) 221
- [Stolz et al. 95] M Stolz, R. Winter, W. S. Howells und R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 5733
- [Tegze & Hafner 92] M. Tegze und J. Haffner, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 2449
- [van der Aart 98] S. van der Aart, *Dissertation*, Universität Delft (NL) (1990)
- [van der Lugt 96] W. van der Lugt, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 6115
- [v. d. Lugt & Geertsma 87] W. van der Lugt und W. Geertsma, *Can. J. Phys.* **65** (1987) 326
- [van der Marel et al. 82] C. van der Marel, A. B. van Oosten, W. Geertsma und W. van der Lugt, *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** (1982) 2349
- [van der Marel et al. 83] C. van der Marel, P. C. Stein und W. van der Lugt, *Phys. Lett.* **95A** (1983) 451
- [von Schnering 79] H. G. von Schnering, W. Hönle, G. Krogull, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979) 1678
- [Wang et al. 90] L.-S. Wang, B. Niu, Y. T. Lee, D. A. Shirley, E. Ghelichkhani und E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6318
- [Wijs et al. 94] G. A. Wijs, G. Pastore, A. Selloni und W. van der Lugt, *Europhys. Lett.* **27** (1994) 667
- [Wijs et al. 95] G. A. Wijs, G. Pastore, A. Selloni und W. van der Lugt, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 5031
- [Windsor 81] C. G. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering*, Taylor & Francis, London 1981
- [Winter et al. 88] R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner und W. Gläser, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 7171
- [Winter et al. 96] R. Winter, O. Leichtweiß, C. Biermann, M.-L. Saboungi, R. L. McGreevy und W. S. Howells, *J. Non-Crystal Sol.* **205-207** (1996) 66
- [Winter 97] R. Winter, *Neutron Diffraction Studies of Liquid Alloys with Chemical Short-Range Order up to Temperatures of 2000 K*, in Y.A. Chang und F. Sommer (Eds.), *Thermodynamics of Alloy Formation*, The Minerals, Metals and Materials Society 1997
- [Winter & Bodensteiner 88] R. Winter und T. Bodensteiner, *High Pres. Res.* **1** (1988) 23

- [Winter & Hensel 89] R. Winter und F. Hensel, *Phys. Chem. Liq.* **20** (1989) 1
- [Xu 93] R. Xu, *Dissertation*, Universität Groningen (NL) 1993
- [Xu et al. 91] R. Xu, R. Kindermann und W. van der Lugt,  
*J. Phys.: Codens. Matter* **3** (1991) 127
- [Xu et al. 93] R. Xu, P. Verkerk, W. S. Howells, G. A. de Wijs, F. van Horst  
und W. van der Lugt, *J. Phys.: Codens. Matter* **8** (1993) 6115
- [Zintl 39] E. Zintl, *Angew. Chem.* **52** (1939) 1
- [Zintl & Brauer 33] E. Zintl und G. Brauer, *Z. phys. Chem.* **B20** (1933) 245
- [Zintl & Dullenkopf 32] E. Zintl und W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem.* **B16** (1932) 183